

МИНЕРАЛОГИЯ

А. К. ГЛАДКОВСКИЙ и А. К. ШАРОВА

**К ВОПРОСУ О МИНЕРАЛОГИЧЕСКОМ СОСТАВЕ
НИЖНЕМЕЛОВЫХ БОКСИТОВ СССР**

(Представлено академиком Д. С. Белянкиным 4 I 1953)

Нижнемеловые бокситы СССР состоят из черных магнитных бобовин и скрепляющего их красновато-бурого немагнитного цемента. Бобовины и цемент различаются между собой химическим и минералогическим составом. Бобовины сложены, главным образом, маловодными гидратами глинозема, α -магнетитом и маггемитом, цемент — многоводными гидратами глинозема и гидрогематитом. Тонкодисперсный магнетит осадочного происхождения нами назван α -магнетитом. Минералы, присутствующие в бокситах в меньшем количестве по сравнению с упомянутыми минералами, например сидерит, каолинит, кварц и др., нами здесь не рассматриваются.

Присутствие маловодных соединений глинозема в бобовинах, а многоводных — в цементе устанавливается прежде всего химическим анализом. Отношение молекулярного количества воды к молекулярному количеству глинозема (обозначено в табл. 1 и 2 через n) в бобовинах меньше трех, часто меньше единицы, в цементе же оно равно трем или немного отличается от этой величины в ту или другую сторону. Теоретическое количество потери при прокаливании подсчитано, исходя из предположения, что все содержание глинозема по химическому анализу, за исключением некоторой его части, увязанной с кремнеземом и водой на каолинит, обусловлено наличием тригидратов глинозема. В наших образцах бокситов, при отсутствии органического вещества и при определении CO_2 , всю потерю при прокаливании принимаем за воду.

Гидраты глинозема имеют непостоянный состав. Среди них установлено четыре минерала: первый — $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0,1-0,6 \text{ H}_2\text{O}$; второй —

Таблица 1

Химический состав магнитной и немагнитной фракций бокситов (вес. %)

Компоненты	Образец 1		Образец 2	
	магн. (бобовины)	немагн. (цемент)	магн. (бобовины)	немагн. (цемент)
SiO_2 . . .	2,32	10,72	3,92	12,72
TiO_2 . . .	4,47	4,10	4,28	3,67
Al_2O_3 . . .	63,75	50,07	54,23	37,78
Fe_2O_3 . . .	12,73	4,28	20,34	4,94
FeO . . .	6,64	5,75	5,10	12,96
CaO . . .	не	не	0,53	0,43
MgO . . .	То же	То же	0,10	0,07
CO . . .	0,84	1,12	не	7,96
			опр.	
П.п.п.* . . .	7,35	22,09	9,72	18,84
	33,50	24,80	27,00	18,08
n	0,6	2,6	1,0	3,2

* В числителе — истинное содержание потери при прокаливании по химическому анализу, в знаменателе — теоретическое.

$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0,7-1,3 \text{ H}_2\text{O}$; третий — $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1,4-2,3 \text{ H}_2\text{O}$; четвертый — $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2,6-4 \text{ H}_2\text{O}$. Первые три минерала мы относим к маловодным, а четвертый — к многоводным гидратам глинозема.

Маловодные соединения глинозема и ассоциирующие с ними в бобовинах α -магнетит и маггемит при выветривании изменяются. Маловодные гидраты глинозема гидратируются и путем постепенных изменений превращаются в многоводные гидраты глинозема; α -магнетит переходит через промежуточный минерал маггемит в гематит, гидрогематит.

Метастабильные гидраты глинозема в процессе изменения последовательно проходят стадии в указанном выше порядке от первого к четвертому минералу. Только четвертый метастабильный минерал изменяется в стабильный гидрат глинозема (гидраргиллит). При выветривании черные магнитные бобовины делаются красновато-бурыми рыхлыми немагнитными. В таких выветрелых бокситах химические анализы бобовин и цемента указывают только на присутствие в них многоводных соединений глинозема.

Несмотря на то, что химические анализы магнитных фракций бокситов указывают на присутствие маловодных, а немагнитных фракций — многоводных гидратов глинозема, кривые нагревания фракций аналогичны. В обоих случаях наблюдается сильный эндотермический эффект при температуре $285-310^\circ$ и слабо выраженный эндотермический эффект при $510-535^\circ$. Такие эффекты, как известно, характерны для гидраргиллита.

Одинаковые термограммы магнитной и немагнитной фракций бокситов обусловлены тем, что маловодные гидраты глинозема, входящие в состав бобовин, отличаются от многоводных гидратов глинозема, слагающих цемент и отчасти бобовины, или меньшей величиной первого эндотермического эффекта (интервал $285-310^\circ$), или отсутствием второго эффекта (интервал $510-535^\circ$). В таком случае термограмма магнитной фракции, как смеси четырех мономинеральных фракций, будет похожа на термограмму цемента, состоящего из четвертой мономинеральной

Таблица 2

Химический состав мономинеральных фракций (вес. %)

Компоненты	I		II		III		IV	
SiO_2	3,96	4,86	3,47	5,89	5,52	7,80	3,94	2,80
Al_2O_3	83,97	74,36	62,35	65,90	53,08	57,40	52,40	57,43
FeO	0,36	2,92	6,49	2,16	1,08	1,47	1,83	0,73
Fe_2O_3	7,19	5,77	6,80	2,80	8,72	3,20	3,02	2,43
TiO_2	2,34	1,87	5,95	5,60	11,50	4,84	7,33	7,00
CO_2	0,20	0,88	3,32	1,48	0,60	1,36	1,10	0,88
П.п.п.	2,73	8,12	10,88	13,89	18,80	16,54	28,72	27,68
<i>n</i>	0,1	0,5	0,9	1,4	2,0	1,6	3,2	2,7

фракции (табл. 2). Следовательно, на основании результатов термоанализов бобовин и цемента можно придти к неправильному выводу, что бокситы сложены только тригидратами глинозема. К такому неправильному выводу на основании термоанализов приходили почти все исследователи нижнемеловых бокситов.

До сих пор разделение боксита на магнитную и немагнитную фракции и их независимое изучение не производилось. Отбор бобовин и их исследование практиковалось многими геологами. Так как в каменистых магнитных неветрелых бокситах отделить бобовины от цемента нельзя из-за прочного их срастания, то отбор бобовин производился из вывет-

Свойства тонкодисперсных минералов гидрата глинозема

Свойства	М и н е р а л			
	I	II	III	IV
Ср. уд. вес	3,41	3,40	2,77	2,40
Решетка	Ромбоэдрич.	Ромбоэдрич.	Ромбоэдрич.	Моноклинная
Эндотерм. эффект:				
а) 285—310°	Сл.	Сильн.	Сильн.	Сильн.
б) 510—535°	Нет	Нет	Сл.	Сл.
Цвет	Св.-сер. и бесцветн. с зеленоват. оттенком	Св.-сер. и бесцветн. с зеленоват. оттенком	Св.-сер. и бесцветн. с зеленоват. оттенком	Св.-сер. и бесцветн. с зеленоват. оттенком
Показатель преломления	1,700—1,721	1,631—1,670	1,600—1,621	1,573—1,578
Двупреломление	Сл. анизотр.	Сл. анизотр.	Сл. анизотр.	Сл. анизотр.

рельных бокситов. В последних, как указывалось выше, изначальный минералогический состав бобовин утерян.

Для выяснения минералогического состава образцы бокситов нами дробились по крупности зерна не более 0,3 мм. Дробленный материал освобождался от пыли путем просеивания через сито 0,01 мм. Пыль, образующаяся при дроблении за счет более мягкого немагнитного вещества цемента, покрывая поверхность более крупных частиц боксита, затрудняла его разделение на магнитную и немагнитную фракции.

Материал с размером частиц 0,01—0,3 мм делился магнитом на две фракции — магнитную и немагнитную. В магнитную фракцию отходило вещество бобовин, а в немагнитную — цемент. Магнитная фракция для окончательного очищения от немагнитной пыли промывалась в воде. Материал с размером частиц 0,01—0,3 мм обесцвечивался альдегидоспиртово-хлорированной смесью при подогревании.

Обесцвеченный материал фракций центрифугировался в тяжелых жидкостях на четыре более или менее мономинеральные фракции с удельным весом: I больше 3,2, II 2,85—3,2, III — 2,6—2,85, IV легче 2,6. В состав обесцвеченного магнитного вещества входят I, II и III фракции и ничтожно малое количество IV фракции. Обесцвеченное немагнитное вещество цемента бокситов представлено исключительно материалом IV мономинеральной фракции. В табл. 2 приводятся два наиболее характерных химических анализа каждой фракции.

Исследование под микроскопом в иммерсионных препаратах показало, что каждая из выделенных фракций сложена тонкодисперсным слабо анизотропным минералом. Химические формулы тонкодисперсных минералов гидрата глинозема, приведенные в начале статьи, подсчитаны на основании 10—15 химических анализов каждой из мономинеральных фракций. При установлении формул потерю при прокаливании прини-

Таблица 4

Расчет рентгенограмм маловодных гидратов глинозема

NN п/п	Интенсивн.	$d_{\text{экс.}}$ Å	NN п/п	Интенсивн.	$d_{\text{экс.}}$ Å
1	ср.	3,50	12	сильн.	1,39
2	сл.	2,83	13	"	1,36
3	сильн.	2,58	14	ср.	1,23
4	сл.	2,40	15	оч. сл.	1,19
5	сл.	2,30	16	"	1,14
6	оч. сильн.	2,08	17	"	1,13
7	оч. сл.	1,994	18	сл.	1,097
8	"	1,73	19	оч. сл.	1,07
9	оч. сильн.	1,61	20	ср.	1,04
10	оч. сл.	1,51	21	сл.	0,998
11	"	1,47			

мали за воду. Все количество кремнекислоты с соответствующими количествами глинозема и воды относили на каолинит, считая, что все фракции загрязнены этим весьма распространенным в бокситах минералом.

Таблица 5

Расчет рентгенограмм многоводных гидратов глинозема

№№ п/п	Интенсивн.	$d_{\text{экс.}}$, Å	№№ п/п	Интенсивн.	$d_{\text{экс.}}$, Å
1	оч. сильн.	4,85	16	ср.	1,74
2	сильн.	4,36	17	"	1,69
3	оч. сл.	3,34	18	оч. сильн.	1,64
4	"	3,16	19	оч. сл.	1,59
5	"	2,73	20	ср.	1,46
6	"	2,63	21	сл.	1,44
7	ср. сильн.	2,46	22	ср.(разм.)	1,407
8	"	2,38	23	оч. сл.	1,38
9	сл.	2,25	24	сл.	1,35
10	"	2,16	25	оч. сл.	1,31
11	ср.	2,02	26	сл.	1,24
12	"	1,99	27	оч. сл.	1,19
13	сл.	1,90	28	сл.	1,14
14	оч. сл.	1,85	29	"	1,12
15	ср.	1,80			

Остающиеся после этого глинозем и воду связывали в гидрат глинозема. Изоморфные элементы, которыми, вероятно, является некоторая часть кремния и титан, как недостаточно изученные, не учитывались. Примесями Fe_2O_3 , FeO и CO_2 , присутствие которых вызвано недостатком полным удалением гематита, гидрогематита и сидерита при обесцвечивании, пренебрегали. Свойства тонкодисперсных гидратов глинозема на основании изучения соответствующих мономинеральных фракций приведены в табл. 3.

Рентгенограммы Дебая получены в рентгеновских камерах РКД (производства Московского университета). Применялось неотфильтрованное (смешанное) излучение рентгеновской трубки с железным катодом. Экспозиция 10—15 час.*. Расчет рентгенограмм приведен в табл. 4 и 5.

Различный химический и минералогический состав бобовин и цемента показывает, что они образовались в разных физико-химических условиях. Бобовины это — гальки. В пользу высказанного взгляда, кроме разницы в химическом и минералогическом составе бобовин и цемента, говорят следующие факты: 1) слоистость в бокситах, вызванная сортировкой бобовин по величине; 2) наличие осколков бобовин; 3) присутствие брекчиевидных бокситов и бокситовых конгломератов. Бокситовые гальки, неправильно называемые бобовинами, были принесены к месту образования нижнемеловых бокситов.

Поступило
25 XI 1952

* Рентгеноструктурный анализ выполнен на кафедре физики твердого тела Уральского университета Ю. Д. Козмановым.