

ПЕТРОГРАФИЯ

С. И. БЕНЕСЛАВСКИЙ

**НЕКОТОРЫЕ ПРИЧИНЫ НЕПОЛНОЙ ВЫЩЕЛАЧИВАЕМОСТИ
ГИББСИТОВЫХ БОКСИТОВ**

(Представлено академиком Д. В. Наливкиным 11 II 1954)

Известно, что при применении гидрохимического метода для получения окиси алюминия из бокситов выщелачивание производится при различных температурах применительно к разным минеральным формам глинозема. Так, гиббсит выщелачивается при 105°, бемит при 190° и диаспор при 215—225°. Свободная кристаллическая α -окись алюминия — корунд — не выщелачивается совсем.

Изучение выщелачиваемости гиббситовых бокситов некоторых месторождений показало, что извлечение глинозема из многих проб при 105° значительно ниже, чем это возможно по расчету. Химический состав и выщелачиваемость при температуре 105° указаны в табл. 1. По своему минералогическому и химическому составу эти пробы в общем не отличаются друг от друга и представлены гиббситом, каолинитом, кварцем, гематитом, гетитом, гидрогетитом, ильменитом, рутилом и скрытокристаллическим или коллоидным веществом. Основная часть вещества изотропна, только отдельные комочки обнаруживают слабую анизотропию. Его оптические свойства характеризуются только показателем преломления. Остальные оптические константы анизотропных комочков не определяются ввиду их крайне незначительных размеров.

Таблица 1

Химический состав и выщелачиваемость при температуре 105° бокситов некоторых месторождений гиббситового типа

№ пробы	Районы месторождений	Содержание в %									Извлечение Al_2O_3	
		п. п. п.	Al_2O_3	SiO_2	Fe_2O_3	TiO_2	CaO	MgO	P_2O_5	Σ	расч.	факт.
1	Украина	21,40	40,19	8,70	26,85	2,90	0,05	0,03	0,11	100,19	81,67	57,00
2	"	21,00	57,10	5,70	32,00	2,50	сл.	0,43	0,09	98,39	87,00	58,20
3	Средн. Урал	20,00	35,00	6,40	31,60	5,60	0,18	не опр.	0,23	99,01	84,48	80,00
4	"	18,92	31,95	4,40	34,60	4,98	0,03	0,18	не опр.	94,87	88,17	85,70
5	Сибирь	21,40	39,80	9,60	23,20	5,40	0,40	0,09	0,11	99,91	79,50	74,80
6	"	14,00	39,40	2,80	39,90	2,60	сл.	0,35	не опр.	98,15	93,90	61,50
7	Сев. Казахстан	23,70	46,68	3,50	23,10	2,35	0,38	0,22	0,22	100,15	93,60	85,60

Показатель преломления вещества колеблется в широких пределах. Выделяются три интервала, в которые укладываются его значения: 1,560—1,572; 1,618—1,660; 1,690—1,740. Наиболее часто встречаются комочки с показателем преломления 1,560—1,572 и наиболее редко с 1,690—1,740.

Установлено, что существует зависимость между показателем преломления вещества и его удельным весом. Вещество с показателем преломления 1,560—1,572 имеет $d \cong 2,75$; вещество с показателем преломления 1,618—1,660 концентрируется во фракции с $d \cong 3,00$ и вещество с показателем преломления 1,690—1,740 — во фракции с $3,32 < d < 3,98$.

Количественное значение отдельных фракций этого вещества в бокситах различных месторождений разное. Вещество с $d = 2,75$ с показателем преломления 1,560—1,572 присутствует в бокситах всех месторождений. Две другие фракции вещества могут присутствовать вместе, но со значительным преобладанием более легкой и более низко преломляющей, или же наблюдается только тяжелая фракция с высоким показателем преломления. Рентгеноструктурный анализ, произведенный М. С. Белецким, показал, что вещество с показателем преломления 1,560—1,572 имеет кристаллическую решетку гиббсита, иногда с несколько увеличенным параметром и необычной интенсивностью некоторых интерференционных линий по сравнению с данными таблиц. Это свидетельствует о присутствии в гиббсите какого-то твердого раствора.

На рентгенограммах фракций с $d \cong 3,00$ и показателем преломления 1,618—1,660 отмечаются линии бемита, сильно завуалированные интенсивным фоном от рентгеноаморфной фазы. Судя по измененным интенсивностям линий, кристаллическая решетка бемита находится в неравновесном состоянии. Рентгеноструктурный анализ вещества с показателем преломления 1,690—1,740 показал, что оно почти во всех случаях имеет решетку корунда. Иногда на рентгенограммах получаются слабые линии, соответствующие линиям искаженной решетки гиббсита и решетки диаспора. Наличие в бокситах гиббситового типа бемита и, возможно, диаспора, а также безводной окиси алюминия обычно можно установить расчетным путем, как, например, в пробе № 2 табл. 1. При пересчете химических анализов гиббситовых бокситов на минералогический состав часто обнаруживается недостаток воды для связывания окиси алюминия в гиббсит. Это давно отмечалось многими исследователями. Е. В. Рожкова и М. В. Соболева ⁽⁴⁾ высказывали предположение о существовании наряду с гиббситом минерала гидрата глинозема, содержащего менее трех и более одной молекулы воды. В. И. Лучицкий ⁽³⁾ считал, что имеется дигидрат глинозема, который он назвал каменскитом. А. К. Гладковский и А. К. Шарова ⁽²⁾ сообщили об установлении ими четырех новых минералов гидроокиси алюминия, содержащих от 0,1 до 3 молекул воды.

При пересчете автором 1106 химических анализов боксита одного из месторождений установлено, что в 487 анализах имеется несоответствие между количествами глинозема и конституционной воды (п.п.п.) для образования гиббсита. При этом не учитывалась вода, входящая в состав минералов гидроокиси железа и водных алюмосиликатов. Количество глинозема, связанного в гиббсит, составляет в среднем 77%, а связанного в минералы, содержащие менее трех молекул воды, 23% от всего количества глинозема. Естественно, что недостаток воды в анализе для связывания глинозема в гиббсит наиболее отчетливо проявляется при присутствии в боксите безводной окиси алюминия — корунда, как, например, проба № 6 в табл. 1.

На присутствие корунда в гиббситовых бокситах впервые указала К. Ф. Терентьева ⁽⁵⁾, обнаружившая этот минерал в одном из северо-казахстанских месторождений. Автором этой статьи совместно с А. М. Дмитриевой корунд установлен в ряде месторождений бокситов гиббситового типа. Корунд, как правило, приурочен к бобовинам и почти всегда наблюдается в их центральной части. Это мелкодисперсное вещество зеленовато-бурого цвета, почти не действующее на поляризованный свет, с глубокими морщинками усыхания — септариями, с показателем преломления 1,710—1,730. Химического анализа чистого корунда из бокситов у нас не имеется ввиду практической невозможности отделить его

К статье С. И. Бенеславского, стр. 1077

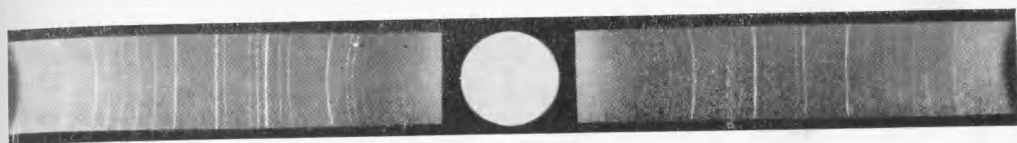


Рис. 3

К статье М. Я. Субботина, стр. 1097

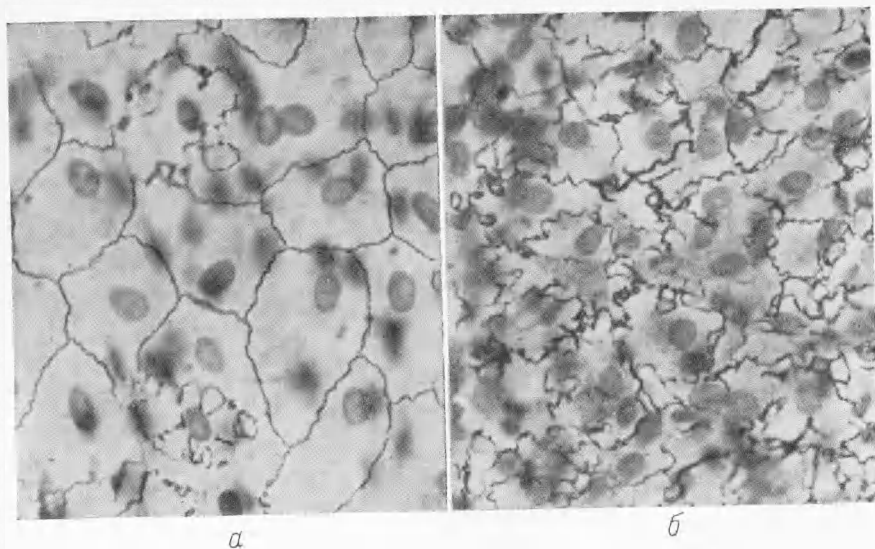


Рис. 1

от тесно ассоциирующегося с ним гиббсита и минералов с близким к нему удельным весом — рутила, ильменита и циркона. Химические анализы корундовых фракций приведены в табл. 2.

Таблица 2

Уд. вес фракций		Содержание в %					
		п. п. п.	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	Σ
>3,32	3,32	4,01	61,73	5,27	10,04	18,41	99,46
	<3,98	4,10	73,08	5,39	8,52	5,47	96,35
	3,98	1,83	58,49	1,48	11,95	25,72	99,47

Термический анализ фракций (см. рис. 1 и 2), проведенный методами нагревания и обезвоживания, показал, что в них присутствует небольшое количество гиббсита, который не смог быть отделен от корунда ни центрифугированием, ни 4-часовым кипячением в крепкой соляной кислоте. Рентгеновский анализ показывает ясную структуру курунда (см. рис. 3).

Присутствие в бокситах гиббситового типа моногидратов глинозема и корунда подтверждается результатами выщелачивания при температурах 150, 205 и 225° (ср. табл. 1 и 3).

Корундовая фракция также была подвергнута выщелачиванию при температурах 105, 190 и 230°. При этом выщелачиваемость оказалась: при 105° 0,56%, при 190° 78,70% и при 230°—79,00%.

Растворимость корундовой фракции, имеющей в своем составе до 0,2 молекул воды на содержащийся в ней глинозем, при температуре 105° подтверждает, что во фракции присутствует гиббсит, не обнару-

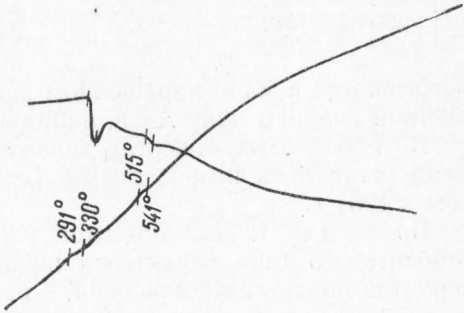


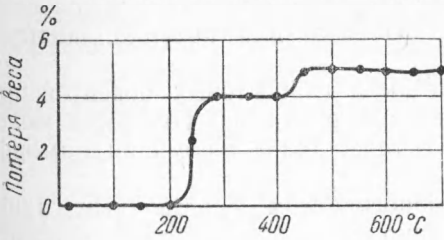
Рис. 1

живаемый микроскопически. Растворимость корунда при 190°, т. е. при температуре растворения в щелочах бемита, свидетельствует о том, что мы имеем дело с мутабильной формой, не обладающей в полной мере свойствами корунда. Только 21% глинозема из состава фракции, не растворяющейся при 230°, соответствует всем показателям корунда.

Совместное присутствие в бокситах гиббсита и бемита известно во

многих месторождениях СССР, Европы и Америки. По представлениям некоторых геологов, такой парагенезис объясняется приуроченностью этих месторождений к геосинклиналям (СССР, Франция, Венгрия) или их значительной древностью (палеозой — северо-запад СССР). Многие исследователи (1, 7, 8) присутствие в бокситах моногидратов глинозема считают признаком их метаморфизма. Ю. К. Горецкий (1) полагает, что в процессе динамометаморфизма трехводный глинозем «частично дегидратируется и переходит в моногидратную форму». На значение давления и температуры в изменениях гиббсита в бемит, в конечном счете последнего в диаспор указывает Хардер (7).

Рис. 2



В. И. Лучицкий ⁽³⁾ писал: «характерна связь различных типов бокситов с геологическим возрастом и тектоническими условиями. Гиббситы приурочены к мезозойским отложениям (Средний Урал, Акмолинск, Салаир и др.), гиббит-бемиты к каменноугольным (Тихвин) бемит-диаспориты к девонским и силурийским (Южный и Северный Урал).

Таблица 3

Выщелачивание проб бокситов гиббситового типа при 150, 205 и 225°

№ п/п проб	Т-ра опы-та в °	Извлечение глинозема в %	
		расч.	факт.
1	150	81,67	72,50
	225	81,67	81,50
2	150	87,00	71,30
3	205	84,48	85,30
5	150	79,5	75,6
6	190	93,9	84,13
	205	93,9	87,33
7	225	93,9	90,41
	190	93,6	91,9

встречаются в мало нарушенном районе области Карст, а в сильно нарушенном верхнем мелу Альп, например, известны бемитовые бокситы».

В гиббситовых бокситах моногидраты глинозема до последнего времени оставались неизвестными. Бемит в них впервые был описан автором в 1951 г.

Выводы. 1. Для бокситов месторождений СССР так называемого гиббситового типа характерен парагенезис гиббсита и бемита. Вполне вероятно присутствие диаспора, в настоящее время обнаруженного только в виде твердого раствора рентгеноструктурным методом. В этих же бокситах обычно присутствуют сингенетический корунд и аморфная окись алюминия.

2. Наличие в бокситах моногидратов глинозема не обязательно является следствием метаморфизма. Возможно прямое образование бемита и, вероятно, диаспора за счет старения алюмогеля в условиях нормальных температуры и давления. Образование корунда, видимо, также обязано этому процессу.

3. Причиной неполной выщелачиваемости гиббситовых бокситов при температуре 105° является присутствие в них различных количеств моногидрата глинозема, в основном бемита, а также окиси алюминия в аморфном виде и в форме корунда.

Соотношение между тригидратом, моногидратом и безводным глиноземом в гиббситовых бокситах непостоянно и зависит от степени кристаллизации первичного вещества, которое, в свою очередь, зависит от условий микросреды отложения и диагенеза.

Поступило
11 XII 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Ю. К. Горецкий, Тр. ВИМС, № 1 (1948). ² А. К. Гладковский, А. К. Шарова, ДАН, 88, № 1 (1953). ³ В. И. Лучицкий, Вопросы минералогии, геохимии и петрографии, Изд. АН СССР, 1946. ⁴ Е. В. Рожкова, М. В. Соболева, Тр. Инст. мин. сырья, 10, Бокситы, 1, 2, 1936. ⁵ К. Ф. Терентьева, Тр. ВИМС, № 2 (1948). ⁶ E. Haberfelner, Berg- und Hüttenmann Monatshefte, 96, No. 4 (1951). ⁷ E. Harder, Bull. Geol. of America, 60, May (1949). ⁸ A. Laparent, C. R., 229, No. 18 (1949). ⁹ J. de Weisse, Les bauxites de l'Europe centrale (Province dinarique et Hongrie), Lausanne, 1948.