

ГЕОЛОГИЯ
МЕСТОРОЖДЕНИЙ
РЕДКИХ
ЭЛЕМЕНТОВ

ВЫПУСК



РЕДКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ
В БОКСИТАХ

ГОСГЕОЛТЕХИЗДАТ

МИНИСТЕРСТВО ГЕОЛОГИИ И ОХРАНЫ НЕДР СССР
ВСЕСОЮЗНЫЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ
МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ (ВИМС)

ГЕОЛОГИЯ МЕСТОРОЖДЕНИЙ РЕДКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

Выпуск 6

РЕДКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ В БОКСИТАХ

К. Ф. Терентьева



ГОСУДАРСТВЕННОЕ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО
ЛИТЕРАТУРЫ ПО ГЕОЛОГИИ И ОХРАНЕ НЕДР
МОСКВА 1959

Редакционная коллегия:

А. И. Гинзбург (гл. редактор), И. И. Малышев, Г. Г. Родионов,
И. С. Степанов, П. А. Трохачев, В. П. Фагутов, Н. А. Хрущов,
Ю. Л. Черносивов, И. В. Шманенков, В. В. Щербина,
М. А. Эйгелес

Редактор выпуска А. И. Гинзбург

ОГЛАВЛЕНИЕ

	Стр.
Введение	3
Редкие элементы, входящие в состав бокситов	5
Количественное содержание редких элементов	8
Количественное содержание элементов, присутствующих в рас- сеянном состоянии	8
Количественное содержание элементов, входящих в состав мине- ралов, образующих в бокситах стяжения	13
Концентрация в бокситах редких элементов	15
Концентрация редких элементов в бокситах по отношению к их среднему содержанию в породах дорудного фундамента и в раз- вившейся на них коре выветривания	16
Концентрация редких элементов в бокситах по отношению к сред- нему содержанию их в земной коре	19
Концентрация редких элементов в различных литологических раз- новидностях бокситов, во фракциях бокситов различного удель- ного веса, в различных породах рудного пласта и т. д.	22
Концентрация редких элементов в связи с различными процессами вторичного изменения бокситов (эпигенез, гидротермальный ме- таморфизм и выветривание)	26
Некоторые геохимические особенности редких элементов и их пове- дение в бокситах	27
Форма нахождения элементов-примесей в бокситах	35
Условия накопления элементов-примесей	38
Боксит как возможное сырье на некоторые редкие элементы (Старо- стина, К. Ф. Терентьева, И. В. Шманенков)	41
Основные выводы	46
Литература	47

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время наблюдается значительный рост потребления редких элементов в самых разнообразных отраслях промышленности. В связи с этим возникает необходимость в выявлении новых типов сырья для их получения. С этой точки зрения заслуживают серьезного внимания месторождения бокситов, в которых, помимо основных пороодообразующих элементов, содержатся различные редкие элементы — литий, бериллий, скандий, галлий, германий, цирконий, ванадий, ниобий. Содержание этих элементов в бокситах ничтожное, поэтому они могут быть извлечены только попутно, в процессе технологической переработки боксита на алюминий.

К перечисленным элементам следует отнести также титан, неизменно присутствующий в боксите всех месторождений без исключения, но не являющийся редким элементом.

Наряду с элементами, представляющими интерес для попутного извлечения из бокситов, в них также присутствуют элементы-примеси, загрязняющие металл и снижающие его качество. К таким элементам относятся в первую очередь медь, цинк и свинец.

Таким образом, изучение редких элементов в бокситах различных месторождений приобретает в настоящее время большое практическое значение, поскольку может выявить среди них такие, которые по количественному содержанию и распространенности могут представить интерес для попутной добычи. Изучение форм нахождения элементов в боксите может определить поведение их в технологическом процессе получения алюминия.

Изучение редких элементов в бокситах представляет также большой интерес, поскольку во многих случаях помогает решению ряда генетических вопросов. Так, например, некоторые редкие элементы или определенные их сочетания, встречающиеся в бокситах, могут служить индикаторами пород, являвшихся источником глинозема для формировавшегося месторождения. Другие из накапливающихся элементов могут являться показателями геохимических условий образования месторождения и т. д. Такие элементы в бокситах, как бериллий, свинец, литий, а также серебро, золото и др., могут отражать специфические

металлогенические особенности тех провинций, в которых предполагаются месторождения.

К сожалению, в зарубежной и советской литературе по бокситам эти вопросы почти не затрагиваются. В появляющихся в последнее время работах приводятся лишь отрывочные данные по содержанию рассматриваемых элементов в бокситах.

Очень большой и интересный материал по содержанию редких элементов в бокситах и сопутствующих им породах на примере месторождений Венгрии опубликован в двух статьях Д. Бардоши [Bardossy, 1955, 1957]. Геохимические вопросы в этой работе, к сожалению, совершенно не затрагиваются. В минералого-петрографическом очерке, посвященном бокситовым месторождениям уезда Гун в провинции Хунань в Китае, А. Шюллером [Schüller, 1957] приводятся сведения о количественном содержании в них редких элементов.

Наиболее интересной является работа по элементам-примесям в бокситах Арканзасских месторождений (США), опубликованная Маккензи Гордоном и К. Мюрата [Gordon, Murata, 1952]. В результате проведенных исследований авторы устанавливают в бокситах промышленное содержание ниобия и приводят интересные выводы по геохимии рассматриваемых элементов.

К. Краускопф, рассматривая в сводной работе по осадочным месторождениям редких металлов содержание их в бокситах и форму нахождения, ссылается в основном только на упомянутую выше работу американских авторов [Краускопф, 1958].

В 1958 г. опубликованы некоторые данные Всесоюзного алюминиево-магниевого института по содержанию редких элементов в бокситах и соображения о форме их нахождения [Бенеславский, 1958].

Большой материал по элементам-примесям был получен в ВИМС в результате проведенных специальных исследований. Изучено было количественное содержание микроэлементов в месторождениях бокситов различного возраста и генетического типа, а также в различных литологических разновидностях боксита, в различных минералах, во фракциях различного удельного веса и т. д.

В предлагаемой работе рассматривается состав элементов-примесей в бокситах различных отечественных и некоторых зарубежных месторождений, их количественное содержание, закономерности распределения, форма нахождения, а также условия их накопления. В заключительном разделе работы рассматривается вопрос о бокситах как одном из видов сырья на некоторые редкие элементы.

РЕДКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ, ВХОДЯЩИЕ В СОСТАВ БОКСИТОВ

Вхождение различных редких элементов в состав бокситов определяется в значительной мере химико-минералогическими особенностями последних.

Химический и минералогический состав боксита достаточно сложный. Как известно, помимо алюминия в бокситах в том или ином количестве присутствуют Fe^{3+} , Fe^{2+} , Si. В виде постоянной примеси в бокситы входит титан в количестве нескольких процентов (2—4%, иногда и выше). Спорадически обнаруживаются в изменчивых количествах кальций, магний, калий, натрий, сера, фосфор.

Алюминий находится в боксите в форме трехгидрата глинозема — гидраргиллита или гиббсита $Al(OH)_3$ и моногидрата — бёмита $AlO(OH)$ или диаспора $HAIO_2$, реже в форме безводной окиси Al_2O_3 — корунда.

Кремний может фиксироваться в кварце, реже в опале, главным же образом в минералах группы каолинита, дисперсных гидрослюд и лептохлоритов, а также в хлорите, хлоритоиде, мусковите и пирофиллите.

Железо в форме Fe^{3+} входит в состав гематита, гётита, гидрогематита, а в форме Fe^{2+} — сидерита, пирита, хлорита и хлоритоида.

Титан входит в состав следующих минералов: 1) легко наблюдаемых под микроскопом акцессорных минералов (рутила, ильменита, сфена, лейкоксена, анатаза); 2) тонкодисперсных рутила и анатаза (возможно, брукита) и 3) новообразованных мельчайших игольчатых кристалликов рутила.

Из других акцессорных минералов широко распространен в бокситах циркон, редко встречаются турмалин, роговые обманки, кварц, альбит, олигоклаз, микроклин. В виде единичных зерен обнаруживаются эпидот, дистен, гранат, апатит.

Кальций фиксируется в кальците, гипсе, апатите и в хрупких слюдах типа маргарита. Магний входит обычно в состав хлоритов и лептохлоритов, а калий — в состав слюд, широко распространенных в бокситах некоторых месторождений.

В бокситах также нередко встречаются сульфиды, главным образом пирит, реже и в незначительных количествах халькопирит, сфалерит, ковеллин, халькозин. Часто в бокситах обнаруживается органическое вещество.

Редкие элементы могут попадать в бокситы, как и во все другие осадочные породы, несколькими различными путями: 1) могут являться составной частью терригенных остаточных наиболее устойчивых минералов, находящихся в виде обломков кристаллов или преимущественно в тонкодисперсном состоянии; 2) могут входить в состав боксита вследствие соосаждения с алюминием и железом — основными химическими компонентами боксита; 3) некоторые редкие элементы могут изоморфно замещать алюминий в гидраргиллите, диаспоре и бёмите, а также замещать железо в гематите, гётите и гидрогематите; 4) могут являться изоморфной примесью в кристаллических решётках перечисленных выше минералов, распространенных в бокситах (слюды, хлоритов, сульфидов и т. д.); 5) могут быть связаны с органическим веществом и 6) могут находиться в бокситах в сорбированном состоянии.

С терригенными минералами бокситов (цирконом, рутилом, анатазом, сфеном, ильменитом) связаны цирконий и титан, а также те микроэлементы, которые входят в решетки этих минералов как изоморфные примеси.

С алюминием возможно соосаждение тех микроэлементов, которые близки к алюминию по величине своих ионных потенциалов. По данным В. М. Гольдшмидта, к группе элементов-гидролизатов, образующих нерастворимые гидраты окисей, наряду с алюминием относятся элементы со средней величиной ионных потенциалов, колеблющейся от 3 до 6. К таким элементам относятся:

Ионные потенциалы по Гольдшмидту	Sc ³⁺	Fe ³⁺	V ³⁺	Zr ⁴⁺	Cr ³⁺	Ga ³⁺	Al ³⁺	Sn ⁴⁺	Be ²⁺	Ti ⁴⁺
Ионные потенциалы по Арсену .	3,6	4,5	4,6	4,6	4,7	4,7	5,2	5,4	4,9	5,9
	3,7	4,7	4,0	5,1	4,8	4,7	5,9	4,6	5,8	5,9

Как видно из этих данных, совместно с алюминием будут осаждаться в первую очередь скандий, титан, бериллий, олово, цирконий, далее галлий, железо, хром, ванадий и скандий.

Сильные щелочи и сильные основания, к которым относятся элементы с низкими ионными потенциалами (от 0,5 до 3), легко гидратируются в водной среде, образуют устойчивые растворы и совместно с элементами-гидролизатами не осаждаются. Такими элементами являются: Rb, K, Na, Li, Ba, Sr, Ca, Mn²⁺, Fe²⁺, Co²⁺, Cu²⁺, Zn, Ni.

Легко могут переходить в раствор элементы, способные образовывать комплексные анионы, в частности: V⁵⁺, Nb⁵⁺, Cr⁶⁺, Mo⁴⁺, Si⁴⁺, P⁵⁺, B³⁺.

Состав микроэлементов, присутствующих в боксите в виде изоморфных примесей в решетках остаточных или новообразованных минералов, определяется прежде всего составом и структурой этих минералов. Известно, например, что в решетку мусковита изоморфно могут входить свинец, германий, рубидий; в решетку магнезиальных, магнезиально-железистых и железистых силикатов — цинк, олово, хром, никель; в решетку сульфидов — кобальт, никель и т. д.

Микроэлементами, легко соединяющимися с органическим веществом, являются V, U, P, Ge, TR, отчасти Mo.

Рассмотрев в общих чертах теоретически возможный состав редких элементов в бокситах, перейдем к рассмотрению имеющегося фактического материала.

Элементы-примеси в бокситах зарубежных месторождений наиболее подробно изучены М. Гордоном и К. Ж. Мюрата на примере Арканзасских месторождений и Д. Бардоши на примере месторождений Венгрии. Некоторые данные имеются по бокситам китайского месторождения Цзыбо в провинции Шаньдун [Чжи Чжен, 1956] и месторождений уезда Гун в провинции Хунань [Schüller, 1957]. Большой фактический материал имеется и по отдельным месторождениям СССР.

Как известно, в пределах Советского Союза находятся самые разнообразные месторождения бокситов, различающиеся по генетическому типу, по возрасту, по характеру и степени метаморфизма, а также по петрографическому составу пород, слагающих возвышенные части дорудного рельефа, и являвшиеся, по-видимому, в период бокситообразования областями сноса. В связи с этим изучение редких элементов производилось автором в бокситах мезо-кайнозойских и нижнекаменноугольных платформенных месторождений, а также верхне, средне- и нижнедевонских и синийских геосинклинальных месторождений. Указанные месторождения приурочены к следующим породам:

1) ультраосновным, 2) основным; 3) метаморфическим сланцам и гнейсам, 4) гидраргиллитизированной коре выветривания кристаллических сланцев, 5) к толщам осадочных отложений, представленных сланцами и песчаниками, песчанистыми и известковистыми глинами и песчано-глинистыми и доломитизированными известняками.

По имеющимся в настоящее время данным, в боксите присутствуют следующие элементы-примеси: литий, медь, серебро, золото, бериллий, цинк, стронций, кадмий, барий, скандий, редкие земли¹, бор, галлий, титан, германий, цирконий, олово, гафний, свинец, фосфор, ванадий, ниобий, сурьма, висмут, хром, молибден, марганец, кобальт, никель.

Таким образом, в боксите, помимо элементов-гидролизатов (бериллий, галлий, титан, цирконий, олово, гафний, ванадий,

¹ Спектральным анализом обычно обнаруживают Y, Yb, La.

хром, марганец), входящих в состав боксита, что легко объясняется совместным осаждением их с алюминием, присутствует ряд сильных щелочей и сильных оснований (литий, медь, цинк, стронций, кадмий, барий, редкие земли, висмут, никель), а также элементов, способных образовывать комплексные анионы (фосфор, молибден и ниобий).

КОЛИЧЕСТВЕННОЕ СОДЕРЖАНИЕ РЕДКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

Редкие элементы находятся в боксите обычно в очень небольших количествах, преимущественно в рассеянном состоянии. Однако в отдельных случаях, оставаясь в рассеянном состоянии, они могут образовать и более значительные концентрации. Некоторые из элементов (стронций, барий, фосфор, уран) концентрируются в боксите только в случае, когда входят в состав минералов, встречающихся в бокситах в виде своеобразных стяжений.

Количественное содержание элементов, присутствующих в рассеянном состоянии

Данных о количественном содержании элементов-примесей в бокситах в литературе приведено сравнительно мало, причем большей частью они получены методами спектрального анализа.

В сводной работе К. К. Ранкама и Т. Сахама [Rankama, Sahama, 1950] приводятся данные по количественному содержанию в бокситах: ванадия (0,04%), хрома (0,25%), никеля (0,03—0,018%), кобальта (0,03%), циркония (0,05—0,09%), олова (0,0072%), лития (0,0005%), бериллия (0,00018—0,0036%), галлия (0,002%).

Средняя концентрация галлия в бокситах по Гольдшмидту и Петерсу 22,2 г/т, или 0,00222%, а по Э. Эйнеке [Eineske, 1907] 10^{-3} — 10^{-2} %. В диаспоровых породах Лангезундефюрда (Норвегия) содержание галлия поднимается до 10^{-1} %.

Согласно данным А. Делианиса [Delyanis, 1937], содержание галлия в бокситах одного из месторождений Греции достигает 272 г/т, или 0,0272%.

Содержание редких элементов в бокситах и бокситовых глинах месторождений Арканзас (США) показано [по данным Гордона и Мюрата, 1952] в табл. 1.

В табл. 2 показано среднее содержание редких элементов (по данным спектральных анализов) в различных литологических разновидностях бокситов месторождений Венгрии и среднее для всего рудного тела [Д. Бардашши, 1955].

По данным Д. Бардашши [1955], на отдельных месторождениях содержание рассмотренных выше элементов колеблется следующим образом: количество окиси галлия на месторождении Нирад достигает 0,084%, на остальных месторождениях не

превышает 0,013—0,019%, наиболее же часто это содержание составляет 0,003—0,005%. Количество окиси бериллия изменяется иногда от 0,001 до 0,003%, чаще составляет 0,0002—0,0006% и

Таблица 1
Содержание элементов-примесей в бокситах и бокситовых глинах месторождений Арканзас, США (в %)

Элементы	Боксит и бокситовая глина (14 образцов)		
	максимальное	минимальное	среднее
Ti	1,8	0,2	1,06
Zr	0,2	0,08	0,13
Mn	0,4	0,05	0,12
Ca	0,3	0,03	0,12
Nb	0,1	0,02	0,05
Mg	0,1	0,002	0,037
Sr	0,09	0,0004	0,019
Ba	0,1	0,0009	0,017
Y	0,04	0,004	0,015
Cr	0,03	0,002	0,011
La	0,03	—	0,01
V	0,02	0,004	0,0092
Ga	0,01	0,005	0,0086
B	0,009	—	0,0031
Mo	0,005	—	0,0018
Cu	0,003	—	0,0014
Sc	0,001	0,0004	0,00069
Pb	0,007	—	0,00067
Ni	0,005	—	0,00064
Be	0,002	—	0,00022
Co	0,002	—	0,00014

Таблица 2
Редкие элементы в различных литологических разновидностях бокситов месторождений Венгрии (в %)

Элементы	Образцы			
	Серый пиритизированный боксит, верхняя зона	Коричневато-красный боксит с желтыми пятнами	Коричневато-красный боксит, средняя зона	Рудное тело, среднее содержание
Ge	—	0,00017	0,00011	0,00014
Ga	0,0210	0,0155	0,0122	0,01517
Zr	0,0354	0,033	0,031	0,032
Be	0,00025	0,0003	0,0005	0,0004
Ni	0,0098	0,0154	0,0314	0,023
Sr	0,007	0,0336	0,059	0,042
Co	0,003	0,013	0,0031	0,024
Li	0,010	0,0146	0,0196	0,0166

только на месторождении Гант достигает 0,012%. Содержание окиси лития не превышает 0,09% (Надхаршана), чаще составляет около 0,03—0,02%. Ниобий присутствует в боксите всех

месторождений, количество его не превышает при пересчете на пятиокись 0,075% (месторождение Халимба). Максимальное содержание трехокси молибдена 0,01%, чаще количество последней измеряется сотыми и тысячными долями процента. Самое высокое содержание В₂O₃ (0,09%) наблюдается на месторождении Сец, наиболее же часто оно составляет 0,04—0,01%.

Содержание рассматриваемых элементов в бокситах главных месторождений Союза, по данным спектральных и химических анализов, показано в табл. 3. Здесь же приводятся кларки

Таблица 3

Содержание редких элементов в бокситах главных месторождений Советского Союза (в %)

Элементы	По данным 428 спектральных анализов		По данным химических анализов			Кларк в земной коре
	минимальное содержание	максимальное содержание	количество химических анализов	минимальное содержание	максимальное содержание	
Mn	0,001	1,00	59	0,016	0,947	0,09
Ni	0,001	0,1	39	0,003	0,085	0,008
Co	0,001	0,01	24	0,003	0,072	0,003
V	0,001	0,01	39	0,002	0,65	0,015
Cr	0,001	1,00	89	0,001	1,70	0,02
Mo	0,0001	0,001	—	—	—	0,0003
Zr	0,001	0,1	—	—	—	0,02
Hf	0,001	0,01	—	—	—	0,00005
Nb	0,001	0,01	—	—	—	0,001
Cu	0,01	0,1	19	0,0016	0,03	0,01
Pb	0,01	0,1	26	0,001	0,10	1,6·10 ⁻³
Ag	0,001	—	—	—	—	1,6·10 ⁻⁶
Sb	—	—	—	—	—	—
Bi	0,001	—	—	—	—	—
Zn	0,01	—	19	0,01	0,1	0,005
Cd	—	—	—	—	—	—
Sn	0,001	—	—	—	—	0,0007
Ge	0,001	—	3	0,0002	—	0,0007
Ga	0,001	0,01	30	0,0008	0,012	0,0015
Be	0,0001	0,001	—	—	—	0,0006
Sc	0,001	0,01	5	0,0048	0,009	0,0003
TR	0,01	—	—	—	—	0,0065
Li	0,01	0,1	10	0,01	—	5,5 ¹⁰

рассматриваемых элементов земной коры, по данным А. П. Виноградова [1949].

Элементы	Содержание (в %)
Ti	Выше 1
Mn, Cr	0,001—1
Ni, Zr, Cu, Pb, Li	0,001—0,1
Co, V, Hf, Ga, Sc, Zn, TR	0,001—0,01
Mo, Sn, Ge, Be	Около 0,001

Как видно из приведенных данных, колебание в содержании почти всех элементов довольно значительно.

От 0,001 до 1% колеблется в бокситах количественное содержание марганца и хрома, от тысячных до десятых долей про-

Таблица 4

Содержание элементов-примесей в бокситах месторождений, приуроченных к выступам доорудного фундамента, сложенного породами различного петрографического состава (в %)

Элементы	Содержание	Петрографический состав пород, слагающих выступы доорудного фундамента
Ti Li, Sr, P, Cr Zr, Nr, Co, Mn, Pb V, Mo, Cu, Zn, Ga, Be, Sc, TR Sn	Больше 1 1—0,1 0,1—0,01 0,001—0,01 0,001	Основные и ультраосновные магматические породы
Ti Cr P, Li, Sr Mn, V, Ni, Co, Cr, Zr, Cu, Ga, Pb, La, As, Zn Mo, Ag, Bi, Sn, Ge, Be, Y, Yb	Больше 1 1—0,1 0,1—0,01 0,01—0,001 Меньше 0,001	Порфиновые андезиты базальтового состава, туфогенные песчаники с покровами диабазов, порфиритов и гиалопилитов
Ti Mn Pb, P, Li Ni, Co, V, Cr, Mo, Zn, Cu, Ge, TR Sn, Ge, Be	Больше 1 1—0,1 0,1—0,01 0,01—0,001 Меньше 0,001	Сланцы и песчаники
Ti Mn, Pb, Li, Sr, P Ni, Co, V, Cr, Zr, Cu, Zn, Ga, Sc, Ag, Bi, TR Sn, Ge, Be	Больше 1 0,1—0,01 0,01—0,001 Меньше 0,001	Сланцы, туфогенные песчаники, эффузивы
Ti Mn, Ni, Co, V, Zr, Cu, Pb, Li, Sr, Ba Cr, Ag, Zn, Ga, Sc, TR Mo, Sn, Be	Больше 1 0,1—0,01 0,01—0,001 Меньше 0,001	Песчанистые и известковистые глины
Ti Zr, Sr, Ba Li, Zn, V, Sr, Ba Mo, Sn, Be, Cr, Ga, Cu, Pb, Nb, Mn, Ni, Co	Больше 1 1—0,1 0,1—0,01 0,01—0,001	Песчано-глинистые и доломитизированные известняки
Ti V, Cr, Zr, Pb, Zn Mn, Ni, Co, Hf, Ga, Li, Cu, Be, Se, TR	Больше 1 0,1—0,01 0,01—0,001	Гнейсы и метаморфические хлоритовые сланцы

цента — содержание никеля, циркония, меди, свинца, цинка, скандия и от тысячных до сотых долей процента содержание кобальта, ванадия, гафния, галлия, скандия и редких земель. Не превышает 0,001% содержание молибдена, олова, германия, бериллия. Содержание титана всегда выше 1%.

В табл. 4 и 5 [по данным автора] показано содержание редких элементов в бокситах месторождений, отличающихся по петрографическому составу пород, слагающих выступы дорудного фундамента (в первой — по данным спектральных, во второй — по данным химических анализов, всего использовано 420 анализов). Из данных таблиц видно, что количественное содержание

Содержание редких элементов в бокситах

Элементы	Состав пород, слагающих					
	серпентиниты		андезиты и порфири- ты с покр. диабазами		сланцы и песчаники	
	от—до	среднее	от—до	среднее	от—до	среднее
Mn	0,021—0,08	0,05	0,008—0,94	0,165	0,006—0,15	0,048
V	0,014—0,032	0,22	0,011—0,039	0,022	0,008—0,12	0,029
Zr	—	—	—	—	—	—
Cr	0,06—1,96	0,40	0,004—0,035	0,015	0,004—0,02	0,011
Ni	0,02—0,08	0,03	0,009—0,065	0,034	0,009—0,065	0,034
Co	0,008—0,018	0,005	0,008—0,041	0,019	0,008—0,041	0,019
Zn	0,04—0,05	0,04	0,02—0,10	0,040	0,02—0,10	0,040
Cu	—	—	0,005—0,03	0,014	0,005—0,03	0,014
Pb	0,03—0,10	0,058	0,01—0,06	0,013	0,01—0,06	0,013
P	0,047—0,36	0,15	0,12—0,81	0,21	1,75—0,29	0,62
Ga	—	—	0,004	—	0,004	—

некоторых из этих элементов значительно колеблется на месторождениях различного типа. Так, хром в бокситах месторождений, приуроченных к ультраосновным породам, присутствует в количестве от 1 до 0,1%, а в бокситах месторождений, приуроченных к осадочным породам — в количестве от 0,01 до 0,001%. Содержание никеля в первом случае составляет 0,1—0,01%, а во всех остальных 0,01—0,001%.

В первом случае, кроме того, наблюдаются повышенные количества кобальта и ванадия.

Повышенное содержание лития наблюдается на двух месторождениях совершенно различного типа. Одно из этих месторождений приурочено к ультраосновным породам, другое — к песчаным и известковым глинам. Однако не на всех месторождениях, приуроченных к основным породам, наблюдается концентрация лития, на некоторых из них он почти полностью отсутствует.

Свинец в бокситах некоторых месторождений также содержится в повышенных количествах. Подобное явление наблюдается на месторождениях, связанных с ультраосновными породами (серпентинитами) или с песчаными и известковыми глинами. Заметно повышенным является содержание циркония только на тех месторождениях, в районе которых развиты песчано-глинистые породы. Ниобий, как это видно на примере Арканзасских месторождений, в повышенном количестве содержится в бокситах, приуроченных к нефелиновым сиенитам.

Количественное содержание рассматриваемых элементов колеблется не только на месторождениях различного типа, но и

месторождений различного типа (в %)

Таблица 5

выступы дорудного фундамента

песчаные и известковые глины		глины и доломитовые известняки		гнейсы и метаморфические сланцы		
от—до	среднее	от—до	среднее	от—до	среднее	Кларк в земной коре
0,02—0,18	0,053	—	—	0,009—0,021	0,033	0,09
0,002—0,12	0,043	—	—	0,015—0,014	0,013	0,015
0,2—0,8	0,05	—	—	—	—	0,02
0,00—0,064	0,013	0,002—0,03	0,024	0,008—0,22	0,013	0,02
0,01—0,04	0,018	—	—	0,008—0,02	0,013	0,008
0,01—0,078	0,031	—	—	0,00—0,013	0,004	0,003
Следы—0,04	0,016	—	—	—	—	0,005
0,0—0,01	0,006	Следы—0,01	0,003	—	—	0,01
0,0—0,05	0,02	0,0016—0,02	0,01	—	—	1,6·10 ⁻³
0,008—0,068	0,06	0,02—0,094	—	0,04—0,04	0,04	0,08
0,025—0,006	—	—	—	0,0008—0,012	0,0038	0,5·10 ⁻³

в пределах одного типа, на каждом отдельном месторождении. Как видно из табл. 5, содержание, например, ванадия в месторождениях, приуроченных к сланцам и песчаникам, изменяется в пределах от 0,008 до 0,12%, хрома от 0,004 до 0,02%, кобальта от 0,008 до 0,041% и т. д. Такие же колебания наблюдаются и в содержании других элементов.

Количественное содержание элементов, входящих в состав минералов, образующих в бокситах стяжения

В бокситах некоторых платформенных месторождений встречаются стяжения, желваки, сложенные своеобразными минералами, в состав которых входит чаще всего барий, стронций, фосфор, реже уран.

Барий фиксируется в барите, образующем крупнокристаллические агрегаты, заполняющие пустоты в боксите или замещающие основную его массу. Подобные образования широко распро-

странены на одном из изученных нижнекаменноугольных месторождений платформенного типа. Имеются указания на присутствие подобных образований в бокситах Арканзаса.

На указанном нижнекаменноугольном месторождении сам боксит, в котором включены стяжения, не содержит бария. Этот элемент не обнаруживается ни спектральными, ни химическими анализами. В стяжениях же содержание окиси бария достигает 57,50% и SO_3 31,6%, что отвечает 89,10% сернокислого бария.

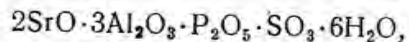
Элементы	Содержание (в %)	Элементы	Содержание (в %)
SiO_2	0,95	BaO	57,5
Al_2O_3	2,53	Mn	Слабое
TiO_2	0,04	S	0,000
Fe_2O_3	3,25	CO_2	1,8
FeO	0,20	Раствор SO_3	0,99
CaO	2,64	SO_3	31,6
MgO	0,08		
$K_2O + Na_2O$	0,06	Сумма	100,59

Помимо сернокислого бария, в стяжениях присутствует SiO_2 около 1%, Al_2O_3 2,53% и TiO_2 0,04%, кроме того, в них также содержится некоторое количество окиси кальция, которая связана в карбонат (CO_2 1,8%) и сульфат (SO_3 0,99%).

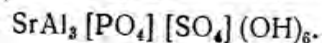
Стронций иногда накапливается в бокситах, входя в состав своеобразного минерала — водного алюмосульфосфата, названного О. М. Аншелесом и Н. И. Влодавцем тихвинитом. Весьма близкий по составу минерал обнаружен А. К. Гладковским, А. К. Шаровой и М. И. Луканиной на Соколовском месторождении на Среднем Урале.

Химический состав тихвинита следующий: SiO_2 0,56%; Al_2O_3 31,14%; TiO_2 0,16%; Fe_2O_3 2,25%; FeO не определялось; P_2O_5 18,05%; SO_3 8,47%; SrO 24,43%; H_2O (—) 12,54%, сумма 97,60%.

Формула этого минерала, согласно О. М. Аншелесу, следующая:



т. е. довольно близкая к формуле минерала сванбергита.



Накопление стронция наблюдается, кроме того, в отдельных участках бокситоносных отложений некоторых месторождений, тяготеющих к окраинным частям Чулымо-Енисейской впадины. Содержание стронция в бокситах этих месторождений изменяется от 0,061 до 0,15—0,33 и достигает 0,66%.

Породы рудного пласта	Содержание стронция (в %)
Глина бобовая сидеритизированная	0,061
бобовая	0,15—0,22
Бокситовая	0,26
Боксит рыхлый	0,22
Песчаная бокситовая	0,66
Боксит сидеритизированный	0,33

Стронций обычно ассоциируется с фосфором, в связи с чем можно предположить, что он входит в состав алюмофосфата стронция (гойяцита) $SrAl_3 [PO_4]_2 (OH)_5 \cdot H_2O$ и что между гойяцитом и сванбергитом (тихвинитом) существуют все взаимные переходы, т. е. анион $[PO_4]$ замещается $[SO_4](OH)$.

Фосфор на некоторых бокситовых месторождениях накапливается в виде указанных выше алюмосульфосфатов и алюмофосфатов стронция и фтор-апатита (образующего белые радиально-лучистые колломорфные агрегаты, инкрустирующие обломки боксита или выполняющие в нем полости) и в виде земных разностей, близких к фосфориту.

В Бразилии, в устье р. Пары, известен своеобразный фосфоритовый боксит, в котором содержание P_2O_5 доходит до 28,2%. Указаний на минеральную форму нахождения в боксите фосфора не имеется.

Ниже показано содержание фосфора в различных породах рудного пласта на одном из изученных месторождений.

Породы рудного пласта	Содержание фосфора (в %)
Глина бобовая	0,28—0,56
сидеритизированная	0,47
Бокситовая	0,55
Боксит рыхлый	0,55
Песчаная бокситовая	2,30
Боксит сидеритизированный	0,66

Уран в бокситах не относится к числу распространенных элементов, но в некоторых случаях обнаруживается в них. Так, например, А. Ф. Фредериксон [Frederickson, 1948] указывает, что спектральным анализом был обнаружен уран в керне боксита одного из месторождений США. Проверка β -счетчиком и сопоставление со стандартом показали в пробе, состоящей из гибсита, содержание U_3O_8 , равное 0,0002%.

По указанию В. Петрашека [Petraschek, 1956], в бокситах месторождения Гант (Венгрия) И. Киссом была установлена повышенная радиоактивность. В бокситах месторождения Лаусса (Австрия) А. Келером (Köhler)¹ впервые был найден карнотит. В бокситах месторождения Нижняя Лаусса (Австрия) Шубертом и Цубером установлено неравномерное распределение урана, в то время как в черных углистых сланцах, покрывающих бокситы, радиоактивность оказалась равномерно высокой.

КОНЦЕНТРАЦИЯ РЕДКИХ ЭЛЕМЕНТОВ В БОКСИТАХ

Для того чтобы установить, при каких условиях те или иные редкие элементы могут накапливаться в бокситах, рассмотрим их коэффициенты концентрации. Последние были определены как по отношению к среднему содержанию в породах района и

¹ По ссылкам в работе В. Петрашека [1956].

в развивавшейся на них коре выветривания, так и по отношению к среднему содержанию в земной коре.

Изучение коэффициентов концентрации на месторождениях различного типа позволяет выяснить поведение отдельных элементов в процессе выветривания пород различного петрографического состава.

Изучение коэффициентов концентрации по отношению к среднему содержанию в земной коре поможет выявить месторождения, где происходит более значительное накопление тех или иных редких элементов.

Рассмотрим, кроме того, в каких минеральных компонентах и в каких литологических разновидностях боксита (красных, т. е. окисленных, темно-серых и черных, т. е. обогащенных органическим веществом и пиритом и т. д.) накапливается в большей или меньшей степени тот или иной элемент. Таким образом можно будет судить о тех геохимических условиях, которые являются наиболее благоприятными для накопления различных элементов-примесей в бокситах.

На ряде примеров рассмотрим, наконец, роль процессов вторичного изменения бокситов в накоплении редких элементов.

Концентрация редких элементов в бокситах по отношению к их среднему содержанию в породах дорудного фундамента и в развившейся на них коре выветривания

Концентрация редких элементов изучалась Маккензи Гордоном и К. М. Мюрата [1952] в бокситах и бокситовых глинах Арканзаса (США), приуроченных к нефелиновым сиенитам. Эта концентрация определялась как отношение содержания каждого элемента в боксите и бокситовой глине к содержанию его в нефелиновом сиените (табл. 6).

Ниже рассматривается концентрация редких элементов в бокситах и бокситовых глинах мезо-кайнозойских месторождений Советского Союза, приуроченных к различным по составу породам, в частности к известнякам, прорваным интрузией амфиболитов, к габбро, к хлоритовым породам и сланцам.

Таблица 6

Концентрация элементов-примесей в боксите и бокситовой глине по сравнению с нефелиновым сиенитом
[По данным Гордона и Мюрата, 1952]

Элементы	Нефелиновый сиенит (среднее из 3 образцов)	Боксит и бокситовые глины (среднее из 4 образцов)	Коэффициент концентрации
Cr	0,0001	0,011	100
Cu	0,00017	0,0014	8
Ga	0,0020	0,0086	4,3
Nb	0,050	0,013	3,8

Элементы	Нефелиновый сиенит (среднее из 3 образцов)	Боксит и бокситовые глины (среднее из 4 образцов)	Коэффициент концентрации
Mo	0,0057	0,0018	3,2
Al	—	—	2,7
Zr	0,050	1,13	2,6
Ti	0,51	1,06	2,1
Sc	0,00033	0,00069	2,1
V	0,0047	0,092	2,0
Be	0,00017	0,00022	1,3
Mn	0,097	0,12	1,2
Y	0,013	0,015	2,2
Pb	0,00067	0,00067	1,0
Sr	0,027	0,019	0,7
La	0,030	0,010	0,3
Ba	0,071	0,017	0,2
Ca	1,01	0,12	0,1
Mg	0,38	0,37	0,1

Как видно из табл. 6, в бокситах, связанных с нефелиновыми сиенитами, значительно накапливаются хром, медь, галлий, ниобий, молибден, в меньшей степени цирконий, титан, скандий, ванадий, бериллий, марганец, иттрий. Остальные элементы, присутствовавшие в нефелиновом сиените, в бокситах не накапливаются.

В процессе выветривания амфиболита (рис. 1) в связи с выносом железа, кальция и магния происходит накопление в коре выветривания титана, циркония, меди, фосфора, олова, галлия, бериллия, свинца. Кобальт, ванадий, цинк, скандий, стронций, барий, марганец, никель, хром при этом выносятся.

В процессе выветривания из известняка (см. рис. 1) выносятся кальций, магний, железо, а в коре выветривания в значительных количествах накапливаются марганец, цинк, медь, цирконий, никель, свинец, в меньшей степени бериллий, кобальт, цинк, скандий и редкие земли.

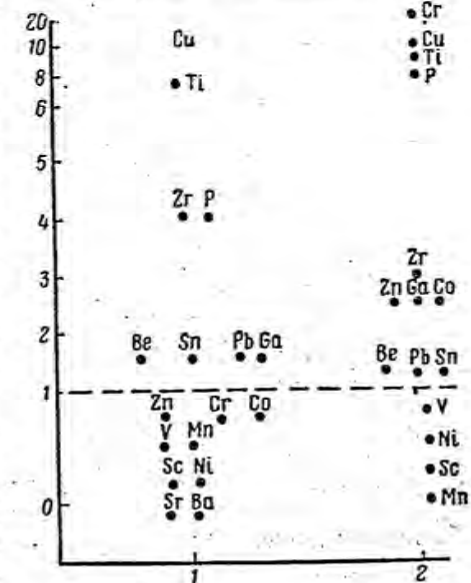


Рис. 1. Концентрация редких элементов в коре выветривания амфиболитов в приуроченных к ней бокситах
По вертикали: коэффициенты концентрации по отношению к амфиболу; по горизонтали: 1—кора выветривания; 2—боксит

В бокситах, связанных с амфиболитами и известняками, значительно накапливаются хром, титан, медь, фосфор, менее значительно — цирконий, галлий, цинк, кобальт, бериллий, свинец, олово. Остальные элементы не накапливаются.

В бокситовых глинах, помимо титана, наблюдается также накопление редких земель, меди, циркония и свинца. В меньших

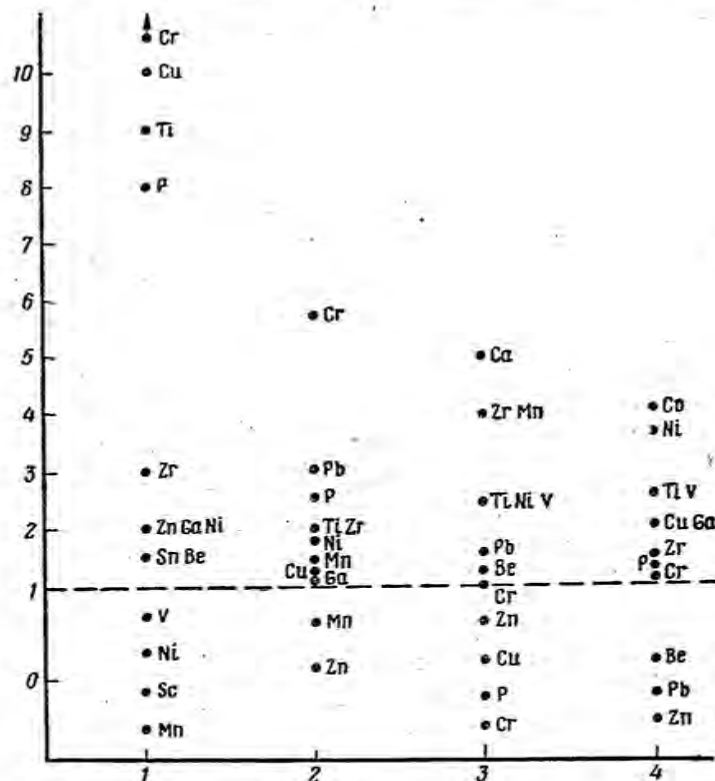


Рис. 2. Концентрация редких элементов в бокситах по отношению к содержанию их в породах-источниках

По вертикали: коэффициенты концентрации; по горизонтали: 1—амфиболит; 2—габбро; 3—хлорит; 4—сланцы метаморфизованные

количествах накапливаются скандий, ванадий, марганец, никель, стронций; фосфор в бокситовых глинах совершенно не накапливается (см. рис. 1).

Состав редких элементов в бокситовых отложениях отвечает суммарному составу элементов в амфиболите, известняке и коре выветривания, развитой на каждой из этих пород. Так, например, имеющиеся в породах рудного пласта редкие земли отсутствуют в амфиболите, но зато накапливаются в коре выветривания, развивающейся на известняках.

В породах рудного пласта на месторождениях в районе развития габбро наблюдается значительное накопление хрома и менее значительное свинца, титана, циркония, фосфора, галлия, меди. Цинк и марганец в этом случае в породах рудного пласта не накапливаются (рис. 2).

В районе развития выветрелых хлоритовых сланцев и хлоритовых пород в бокситах особенно значительно накапливаются цирконий, марганец, галлий, в меньшей степени — кобальт, никель, титан и ванадий. Хром, цинк, бериллий, фосфор в этом случае в бокситовых отложениях не накапливаются (см. рис. 2).

Таким образом, степень концентрации каждого отдельного редкого элемента в боксите зависит в первую очередь от петрографического состава пород-источников. Хром, например, концентрируется в бокситах обычно в случае, если вынос его происходил из амфиболитов. В меньших количествах хром концентрируется, если поступает в боксит из габбро, и совсем незначительно, если вынос его происходил из хлоритовых пород и сланцев. В отличие от хрома марганец и ванадий интенсивно концентрируются в бокситах именно в этом последнем случае.

Следует отметить, что некоторые элементы с небольшим ионным потенциалом, как, например, цинк, никель, свинец и медь, в бокситах концентрируются часто и притом нередко в значительных количествах, тогда как другие, такие как барий и стронций, как правило, в бокситах не фиксируются.

Концентрация редких элементов в бокситах по отношению к среднему содержанию их в земной коре

Были изучены коэффициенты концентрации редких элементов в бокситах по отношению к среднему содержанию в земной коре на семи месторождениях СССР, различающихся по генетическому типу (платформенные и геосинклинальные), возрасту, (мезо-кайнозойские, каменноугольные, девонские и синийские) и по петрографическому составу пород, слагающих выступ дорудного фундамента.

Из изученных месторождений платформенного типа одно месторождение мезо-кайнозойского возраста приурочено к гнейсам и метаморфическим хлоритовым сланцам (рис. 3, тип месторождения 1). Нижнекаменноугольные месторождения расположены в районе песчаных и известковистых глин в одном случае и песчано-глинистых и доломитизированных известняков — в другом (рис. 3, тип месторождения 2 и 3).

Из изученных геосинклинальных месторождений одно девонское месторождение приурочено к сланцам и песчаникам (рис. 3, тип месторождения 4); другое — к порфировым андезитами базальтового состава и туфогенным песчаникам с покровами диабазовых порфиритов и гялопилитов (рис. 3, тип месторожде-

ния 5); третья — к сланцам, туфогенным песчаникам и эффузивам (рис. 3, тип месторождения 6). Последнее месторождение интенсивно изменено гидротермальным метаморфизмом. Самое древнее из изученных месторождений — синийское, расположено в районе развития основных и ультраосновных пород (рис. 3, тип месторождения 7).

В бокситах изученных месторождений часть элементов присутствует в количествах ниже кларковых в земной коре. Другая часть элементов накапливается, но незначительно: коэффициенты концентрации близки единице (1,2—1,5 и т. д.). Наконец, третья часть элементов накапливается в существенных количествах. Коэффициент концентрации этих элементов 2—10 и больше (см. рис. 3). Комплекс элементов в каждой из этих трех групп на различных месторождениях различный. Одни и те же элементы на месторождениях одного типа не концентрируются, а на месторождениях другого типа концентрируются в значительных количествах. Примером подобных элементов могут служить цирконий, литий, хром.

Наиболее постоянный характер концентрации наблюдается у галлия и отчасти у бериллия. Коэффициент концентрации галлия обычно составляет 1,2—1,8 и только в одном случае в боксите месторождения, измененного гидротермальным метаморфизмом, достигает 3,5 (6 тип месторождения).

У бериллия наблюдаются близкие коэффициенты концентрации: 1,2—1,3 и только на одном месторождении он составляет 6.

Наиболее обширный комплекс значительно концентрирующихся элементов наблюдается на месторождениях типа 1, 3 и 7, т. е. приуроченных к гнейсам и метаморфическим хлоритовым сланцам, к песчанистым и известковистым глинам и серпентинитам. Наоборот, меньше всего редких элементов накапливается на месторождениях, приуроченных к древним сланцам и песчаникам, а также к порфиритовым андезитам и туфогенным песчаникам с покровами диабазов (4 и 5 тип месторождения).

Одни элементы значительно накапливаются в бокситах только отдельных месторождений, другие — всех или большей их части. На отдельных месторождениях значительные концентрации дают хром, никель, кобальт, цирконий. На всех месторождениях накапливается свинец, на большей части — литий и скандий.

Хром значительно накапливается (коэффициент концентрации 10 и 5) в бокситах на месторождениях, приуроченных к основным и ультраосновным породам, а также к метаморфическим сланцам и гнейсам. На месторождении в районе ультраосновных пород вместе с хромом накапливаются никель и кобальт.

Высокая концентрация циркония (коэффициент концентрации 14) наблюдается в бокситах месторождения, расположенного в районе развития осадочных песчано-глинистых толщ.

Накопление свинца и лития не связано с составом пород до-рудного фундамента. Концентрация свинца наблюдается в бок-

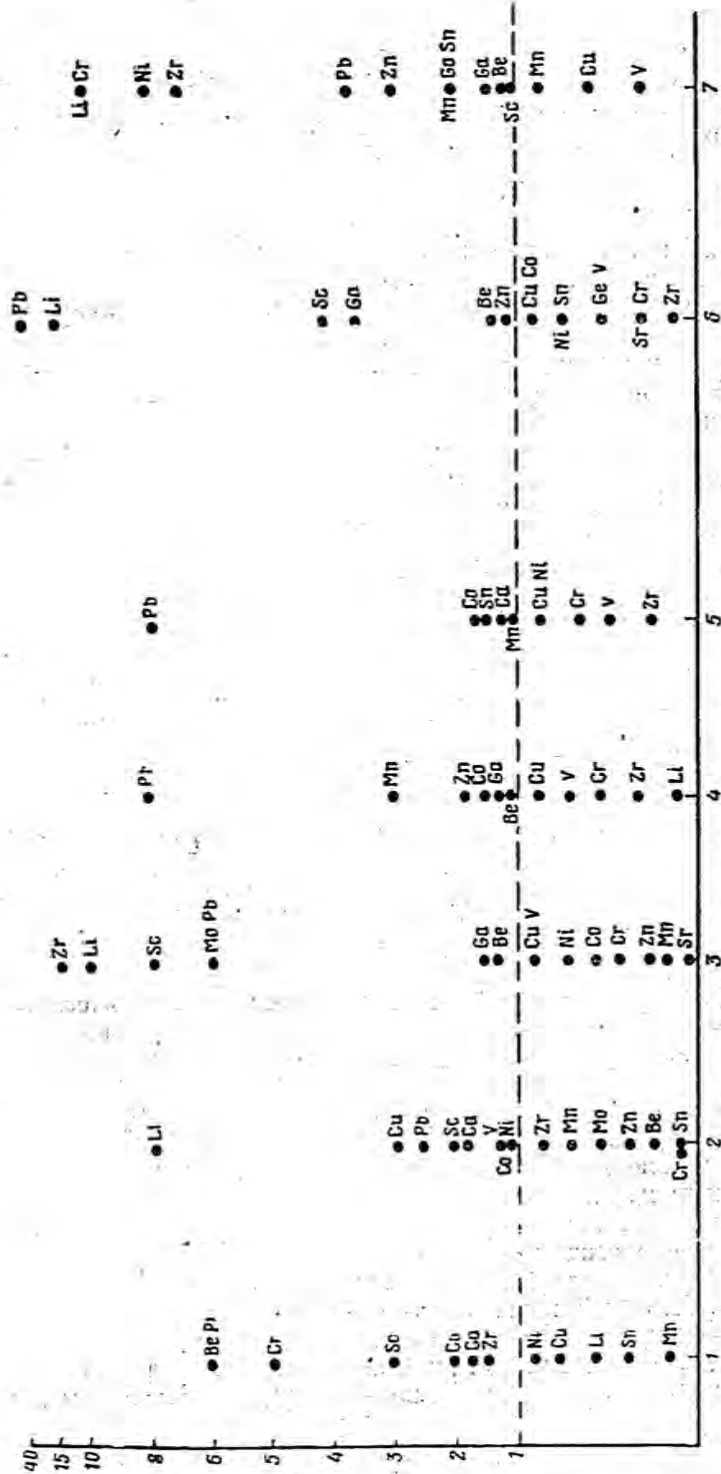


Рис. 3. Концентрация редких элементов в бокситах месторождений различного типа по отношению к кларковым содержаниям их в земной коре

По вертикали: коэффициенты концентрации; по горизонтали: типы месторождений по петрографическому составу пород-источников: 1—гнейсы и метаморфические сланцы; 2—песчанистые и известковистые глины; 3—песчаные глины и доломитизированные известняки; 4—сланцы и песчаники; 5—андезиты и диабазы; 6—сланцы, туфогенные песчаники и эффузивы; 7—основные и ультраосновные породы

ситах месторождений любого типа. Исключительно высокий кларк свинца (по данным 20 спектральных анализов) получается, кроме того, в бокситах гидротермально метаморфизованного месторождения, где свинец является явно привнесенным элементом. Также привнесенным элементом извне является он, очевидно, и на других месторождениях.

Литий значительно концентрируется на месторождениях различного типа, приуроченных к ультраосновным породам и к пещанистым и известковистым глинам.

Скандий на ряде месторождений концентрируется довольно существенно (коэффициенты концентрации 2, 3, 4). Наблюдается это на месторождениях, связанных с гнейсами и хлоритовыми сланцами в одном случае и с песчаными и известняково-доломитовыми глинами, а также с песчано-глинистыми и доломитизированными известняками в двух других. Концентрация скандия наблюдается, кроме того, в гидротермально метаморфизованных бокситах и содержащих в большом количестве хлориты и лептохлориты (рис. 3).

Такие элементы, как галлий, бериллий, ванадий, марганец и цинк, накапливаются на всех месторождениях независимо от состава пород-источников.

Таблица 7

Концентрация редких элементов в зависимости от состава пород

Концентрация значительная		Концентрация слабая
Зависит от состава породы	Не зависит от состава породы	Не зависит от состава породы
Cr, Ni, Co, Zr, Se	Li, Pb	Ga, Be, V, Mn, Zn

Концентрация редких элементов в различных литологических разновидностях бокситов, во фракциях бокситов различного удельного веса, в различных породах рудного пласта и т. д.

Различная концентрация того или иного элемента наблюдается не только в бокситах различных месторождений, но и в различных литологических разновидностях бокситов и в их различных минеральных компонентах.

Так, например, галлий, бериллий и отчасти олово накапливается в тех литологических разновидностях боксита, которые одновременно отличаются более высоким содержанием глинозема. Высокоглиноземистый вишнево-красный плотный боксит на одном из древних геосинклинальных месторождений содержит 0,01% галлия, в то время как низкокачественный микрослоистый содержит 0,001%. На другом (девонском) месторождении мало-

железистый диаспоровый боксит с 70% глинозема, образующий тонкую прослойку среди плотного вишнево-красного боксита, содержит более высокий процент галлия чем последний и т. д.

На этом же месторождении бериллий, как правило, приурочен к бокситам с относительно более высоким содержанием глинозема. На другом девонском месторождении этот элемент обнаружен был во всех образцах мелкобобового боксита, обычно более высокоглиноземистого.

Что касается олова, то на одном мезо-кайнозойском месторождении платформенного типа этот элемент неизменно присутствует во всех разновидностях боксита, которые отличаются здесь высоким содержанием глинозема.

Цирконий и титан ассоциируются в боксите преимущественно с минералами тяжелой фракции, как это видно из табл. 8.

Таблица 8

Состав и количественное содержание редких элементов во фракциях боксита с различным удельным весом

Процент по весу	Тяжелая фракция (уд. вес более 3)	Легкая фракция (уд. вес менее 3)
Много больше 1 1 и больше 0,1 0,01 0,001	Ti, Zr Zr, Hf, Cr Mn, Zr, V, Y, Li, Ba Ni, Co, Zn, Cd, Sc, La Bi, Sn, Ga	Mn, Pb, Cu Ti, Ba Mn, V, Cr, Cu, Pb, Zn, Yb Ni, Co, Zr, Ga, Sc

При разделении боксита одного из Тихвинских месторождений тяжелыми жидкостями на легкую (уд. вес менее 3,0) и тяжелую (уд. в. более 3,0) фракции основная масса циркония (1% и больше) обнаруживается в тяжелой фракции и лишь ничтожное его количество (0,001%) попадает в легкую фракцию. Наряду с цирконием в тяжелой фракции спектральным анализом обнаруживается гафний.

Возможно, что цирконий, обнаруживаемый в легкой фракции, входит в состав циркона, присутствующего в тонкодисперсном состоянии и захваченного такой же тонко-дисперсной частью более легкого бокситового вещества. Не исключена возможность, что какая-то незначительная его часть ассоциируется с минералами глинозема, так как в диаспоре и бёмите, выделенных из боксита после удаления железа, неизменно обнаруживается цирконий в сотых долях процента.

То же относится и к титану. Количество его, значительно превышающее 1%, концентрируется в тяжелой фракции и лишь 0,1% попадает в легкую фракцию.

Кроме титана и циркония, тяжелая фракция обогащена хромом, марганцем, ванадием, редкими землями. Небольшие коли-

чества почти всех этих элементов (в количестве 10^{-2} или $10^{-3}\%$) частично обнаруживаются спектральным анализом и в легкой фракции.

В эти фракции указанные элементы могут попадать как составная часть входящих сюда минералов глинозема или как чисто механическое загрязнение терригенными минералами при разделении порошка боксита тяжелыми жидкостями.

Хром ассоциируется не только с минералами тяжелой фракции.

На месторождении с сильно повышенным содержанием хрома наиболее высокие его количества (1% и выше) обнаруживаются в черном лептохлоритовом боксите.

В распределении марганца среди различных литологических разновидностей боксита также намечаются некоторые закономерности, а именно: повышенные количества марганца наблюдаются в подавляющем большинстве случаев в зеленых и зелено-серых хлоритовых разностях боксита. Марганец в количестве около 1% обнаруживается в голубовато-сером плотном боксите и в пяти образцах зеленого аллита с различных участков месторождения.

Повышенное содержание марганца на одном из изученных месторождений наблюдается также в гематитовидном вишнево-красном боксите, а на другом месторождении — в красном бобовом боксите. В то же время в черном углистом высокоглиноземистом боксите содержание марганца наиболее низкое.

Ванадий не накапливается в значительных количествах в бокситах, но в отдельных случаях обнаруживается в относительно более высоких концентрациях. Это наблюдается, как правило, в темно-серых, черно-бурых, обогащенных органическим веществом, разновидностях боксита.

Так, например, на одном из месторождений в красных разностях боксита с высоким содержанием глинозема ванадий составляет 0,007%, а в черном боксите с органическим веществом 0,043—0,022%. Повышенное содержание ванадия обнаруживается также в стяжениях пирита с органическим веществом, и если в боксите ванадия содержится 0,002—0,017%, то в стяжениях количество его увеличивается до 0,061 и 0,12%.

Молибден, встречающийся в боксите в единичных случаях, наиболее часто приурочивается к разностям боксита, обогащенным органическим веществом, сульфидами (пиритом) и песчанистым материалом.

С органическим веществом, а возможно и с сульфидами, ассоциируется также германий, обнаруженный пока только на некоторых месторождениях в единичных образцах серых или черных бокситов (обогащенных органическим веществом) или зелено-серых пиритизированных. Вместе с тем он обнаруживается и в красных разностях бокситов.

В бокситах с повышенным содержанием никеля максимальные его количества (0,08 и 0,09%) наблюдаются в разновидностях, обогащенных хлоритовым веществом.

Подметить какую-либо зависимость между количеством цинка и типом бокситов пока не удалось. Сопоставляя разновидности бокситов, в которых встречены различные количества кобальта, можно заметить, что более повышенное его содержание обнаруживается в образцах серого, темно-серого и черного цвета, т. е. в породах, обогащенных органическим веществом и пиритом. Такое содержание кобальта наблюдается, например, в сером боксите с тонкорассеянным пиритом или в черном и в темно-сером мелкобобовом боксите.

Медь в бокситах находится в тонкорассеянном состоянии и повышенных концентраций почти не дает. Несколько повышенное содержание ее наблюдается только в сильно пиритизированных разностях.

Устанавливается следующая закономерность в распределении иттрия, иттербия и лантана в различных породах рудного пласта. В красно-буром каменистом высокоглиноземистом бобовом боксите все эти элементы полностью отсутствуют, в глиноподобном белом боксите обнаруживается иттербий, в черной углистой пиритизированной глине имеются: лантан, иттрий, иттербий. Таким образом, эти элементы, очевидно, связаны с глинистыми и, главным образом, с углистыми веществами.

Накопление лития также преимущественно наблюдается в бокситовых глинах, аллитах, т. е. породах рудного пласта, содержащих глинистое вещество.

Таким образом, редкие элементы, накапливающиеся в бокситах, связаны с различными минеральными компонентами.

Элементы	Компоненты боксита
Ga, Be, Sn, (?)	Минералы глинозема
Mn, Cr	Минералы окис железа
Ti, Zr, Hf, Cr, Pb, V, Ni, Mn, Cu, Zn	Минералы тяжелой фракции
V, Ge, Mo (?), TR	Органическое вещество
Co, Pb, Zn, Ge, Mo, Cu	Сульфиды (пирит)
Cr, Ni, Mn, Sc	Лептохлориты и хлориты
Li, Y, Yb,	Слюдисто-глинистое вещество
Sc	Сидерит

Приуроченность некоторых редких элементов к окисным минералам железа (гематит), а также закисным (сидерит, лептохлорит, пирит) и к органическому веществу свидетельствует о том, что накопление этих элементов в бокситах осуществлялось в резко различных геохимических обстановках. Гематит мог образоваться только в окислительных условиях, а лептохлорит и хлорит — в восстановительных. Ассоциация пирита, сидерита, органического вещества характерна для болотных условий.

Концентрация редких элементов в связи с различными процессами вторичного изменения бокситов (эпигенез, гидротермальный метаморфизм и выветривание)

В бокситах некоторых месторождений широко распространены стяжения кальцита, кальцита вместе с пиритом и органическим веществом крупнокристаллического барита и т. д.

Состав и количественное содержание редких элементов в самих бокситах и находящихся в них стяжениях в известной мере различаются между собой.

Таблица 9

Содержание редких элементов в бокситах и в заключенных в них стяжениях

Содержание (в %)	Боксит	Стяжения	
		кальцитовые	кальцит-пиритовые
1 0,1 0,01 0,001	Ti Zr, Mn, V, Cr, Ni, Pb, Cu Ga	Cu Pb Ti, Mn, V, Ni Ga, Zr	Pb, Cu Ti Zr, Mn, V, Cr, Ni Ga

В табл. 9 показано, что в кальцитовом стяжении наблюдается более высокое содержание свинца (0,1%) и меди (1%). Еще выше содержание свинца в кальцит-пиритовом стяжении. Здесь не только медь, но и свинец содержатся в количестве одного процента.

Таблица 10

Содержание редких элементов в бокситах и в заключенных в них баритовых и кальцитовых крупнокристаллических стяжениях

Содержание (в %)	Боксит	Стяжения	
		баритовые	кальцитовые
1 0,1 0,01 0,001	Ti Mn, Cr, Li Zr, V, Ni, Pb, Cu Ga	Mn Cr, Ni, Pb, Cu, Ti Mn, V	Mn Ti, Cu, V

В баритовых стяжениях свинец и медь не накапливаются; то же самое наблюдается и в отдельных крупнокристаллических кальцитовых стяжениях с буро-черными марганцовистыми налетами (табл. 10). Титан в кальцитовых стяжениях обнаруживается в значительно меньших количествах (в сотых и тысячных долях процента), чем в боксите. Хром, цирконий, галлий, литий в стяжениях большей частью отсутствуют.

В бокситах месторождений гидротермально метаморфизованных не удалось подметить элементов, характерных для этого типа месторождений. Не удается подметить этого даже в хлоритидных породах, представляющих собой крайнюю степень гидротермального метаморфизма боксита. В гидротермальных прожилках, заполненных в основном кальцитом, хлоритом, хлоритомидом и большим количеством пирита, наблюдается повышенное содержание свинца и появление таких элементов, как висмут и серебро. В то время как в бокситах содержание свинца 0,01%, в прожилке оно достигает 1%. Выше уже было показано, что в бокситах на гидротермально измененном месторождении наблюдается значительная концентрация свинца, что несомненно связано с влиянием гидротермальных процессов.

Имеющийся в нашем распоряжении материал пока еще недостаточен для суждения о поведении редких элементов при выветривании боксита. Можно лишь указать, что выветривание боксита в гипергенных условиях приводит в ряде случаев к удалению некоторых элементов. Так, например, черный бобовый боксит со значительным содержанием лептохлоритового вещества при выветривании приобретает красный цвет в связи с образованием гематита за счет закисного железа лептохлорита. Сравнительное изучение черного боксита и образовавшейся на нем красной корки показывает, что при выветривании уменьшается количество марганца.

Наблюдается, кроме того, зависимость содержания никеля от степени выветрелости породы. Так, в пестроцветном боксите, представляющем собой продукт выветривания зеленого мелкобобового слоистого боксита, содержание никеля ниже, чем в свежей породе.

НЕКОТОРЫЕ ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ РЕДКИХ ЭЛЕМЕНТОВ И ИХ ПОВЕДЕНИЕ В БОКСИТАХ

Рассмотренный в предыдущей главе фактический материал, касающийся различных вопросов, связанных с накоплением редких элементов в бокситах, свидетельствует о значительной сложности этого процесса.

Типичные амфотерные элементы, способные легко гидролизываться из растворов и осаждаться в виде гидратов с минералами глинозема, в преобладающей своей части концентрируются в тяжелой фракции бокситов и лишь частично в легкой, где присутствуют минералы глинозема. С другой стороны, один и тот же элемент, обнаруживаясь в тяжелой и легкой фракциях, дает повышенные концентрации только в разностях бокситов, обогащенных лептохлоритовым или органическим веществом. Повышенные концентрации некоторых элементов обусловлены петрографи-

ческим составом пород, являвшихся источником этих элементов, концентрация других элементов не зависит от этого фактора. Кроме того, в бокситах накапливается ряд элементов, которые по своим химическим свойствам (сильные щелочи и основания) с гидратами глинозема и железа выпадают в осадок не могут.

Все это своеобразие накопления редких элементов в бокситах нельзя объяснить только их химическими свойствами. Необходимо учитывать геохимические особенности и обусловленную ими форму нахождения этих элементов. Рассмотрим последовательно с этой точки зрения элементы, накапливающиеся в бокситах.

Из элементов-гидролизатов, присутствующих в бокситах, наиболее типичными являются галлий, бериллий, цирконий, титан.

Галлий несомненно накапливается в бокситах путем соосаждения с алюминием, частично с железом, в виде гидратов окиси.

О близости галлия к алюминию свидетельствует несколько повышенное содержание этого элемента в разностях бокситов с высоким содержанием глинозема, а также приблизительно одинаковая концентрация его в бокситах месторождений различного типа. Среднее содержание галлия в земной коре $1,5 \cdot 10^{-3}$, а среднее содержание галлия в бокситах превышает это количество, но не больше, чем в 2 раза.

Бериллий также накапливается в бокситах. На основании близости ионных потенциалов бериллия (5,88) и алюминия (5,26), можно было ожидать (как это предположил В. М. Гольдшмидт), что пути миграции этих элементов в условиях поверхности земной коры должны быть сходными. В то же время А. Е. Ферсман [1939] указывал на возможность адсорбции бериллия глинистым веществом. По мнению А. А. Беуса [1956], имеющиеся аналитические данные о распространении бериллия в осадочных породах не подтверждают его связи с алюминием.

Действительно, как это показано выше, бокситы не отличаются значительным накоплением бериллия. В глинах обогащение бериллием иногда бывает весьма существенным. А. А. Беус приходит к выводу, что в концентрации бериллия главную роль играет адсорбция. Тем не менее неизменно обнаруживается тенденция к большей концентрации бериллия в бокситах с повышенным содержанием алюминия.

Цирконий. Кларк циркония в земной коре 0,02%. В бокситах содержание циркония измеряется сотыми долями процента (0,01—0,02 до 0,08%).

Цирконий относится к числу амфотерных элементов, способных гидролизываться подобно алюминию из растворов при pH 1—5 и выпадать в виде нерастворимых гидратов. Однако в природе цирконий распространен преимущественно в форме силиката циркония — минерала циркона. Трудная растворимость циркона исключает возможность гидролиза циркония, а следовательно, и накопления его в бокситах путем соосаждения с гидро-

тами алюминия. Отсюда становится понятным преимущественная приуроченность циркония в бокситах к минералам тяжелой фракции, где он несомненно присутствует в форме циркона.

Повышенное содержание циркония в бокситах месторождений, приуроченных к осадочным песчано-глинистым отложениям, как это отмечалось выше, объясняется повышенным содержанием циркония в глинах и особенно в песках (среднее содержание циркония в исходных породах составляет 0,015%, в глинах же оно достигает 0,1%, а в песках часто 0,5% и выше).

Цирконий, помимо образования собственных минералов, встречается в виде изоморфных примесей в различных минералах. При их выветривании цирконий может переходить в раствор и тут же гидролизываться вместе с алюминием. Именно этим можно объяснить постоянное присутствие некоторого незначительного количества циркония во всех минералах глинозема в боксите.

Согласно Фредериксону, некоторое количество циркония может присутствовать и в виде адсорбированных ионов [Frederickson, 1948].

Титан. Кларк титана в земной коре 0,6%. В боксите содержание титана измеряется 2—4%, иногда выше. Коэффициент концентрации 3—7 и 9. Титан, так же как и ранее рассмотренные амфотерные элементы, гидролизывается из растворов при pH 1—5 и выпадает в осадок. Однако образование растворимых солей титана, согласно А. П. Виноградову [1957], осуществляется лишь при очень значительной концентрации серной кислоты, что в природе может иметь место лишь в специфических условиях, как, например, в условиях сернокислотного выветривания.

Как известно, титан образует большое число самостоятельных минералов, среди которых ильменит ($FeTiO_3$), рутил (TiO_2) и сфен ($CaTiO [SiO_4]$) с вторичным лейкоксеном наиболее часто встречаются. Они находятся в виде акцессорных минералов в большом числе пород и при их выветривании без существенного изменения переходят в осадочные породы.

Значительная часть титана входит также в состав многих фемических минералов (титановые гранаты, биотит, авгит, амфиболы и др.).

При выветривании этих минералов титан легко переходит в раствор, но быстро гидролизывается и осаждается совместно с гидролизатами.

В то же время ильменит и рутил, как очень устойчивые минералы, сохраняются в коре выветривания в неизменном виде. При выветривании сфена титан переходит в раствор, и по мнению Фредериксона [Frederickson, 1948], вновь осаждается в форме брукита. Как полагает Фредериксон, титан в бокситах присутствует в виде сфена, ильменита, брукита и, вероятно, анатаза.

В последнее время работами, проведенными в ВИМС, установлено, что титан в бокситах присутствует главным образом

в виде зерен рутила и анатаза, находящихся в различном виде: 1) в форме обломков аксессуарных минералов первичных пород; 2) в виде тонкодисперсного вещества; 3) в форме новообразованных игольчатых кристаллов рутила.

Все эти минералы накапливаются в коре выветривания и в дальнейшем могут попасть в бокситы как механические примеси. В связи с этим в бокситах они будут составлять основную массу минералов тяжелой фракции.

Минералы титана являются носителями множества других элементов. Так, например, в сфене могут присутствовать ниобий, тантал, редкоземельные металлы (церий и итрий). Изоморфно входит в состав некоторых разновидностей рутила и ильменорутила Nb^{5+} совместно с Fe^{3+} . Нередко обнаруживается Cr^{3+} в рутиле, Mn встречается в ильмените. Количество Sn может достигать в рутиле 1,5%.

Хром. Кларк хрома в земной коре 0,02%. Коэффициенты концентрации хрома в бокситах различных месторождений значительно различаются между собой. Максимальная концентрация хрома наблюдается в бокситах месторождений, приуроченных к районам распространения ультраосновных пород, где коэффициенты концентрации достигают 10 и больше.

Как известно, хром встречается в природе главным образом в виде хромита и хромшпинелида. Кроме того, он встречается в рассеянном состоянии особенно часто в пироксенах и амфиболах. Большое количество хрома концентрируется в изверженных породах, причем преимущественно основного и ультраосновного характера.

Основная масса хрома в бокситах, как было показано выше, ассоциируется с минералами тяжелой фракции. Указаний на присутствие в них минералов хрома (хромшпинелидов, хромитов и др.) пока не имеется. Возможно, это объясняется трудностью диагностики этих минералов, особенно когда они находятся в дисперсном пылевидном состоянии. Тем не менее в шлифах и препаратах бокситов часто наблюдаются мельчайшие обломочки, просвечивающие буро-красным цветом, которые, возможно, представляют собой минералы этой группы.

С другой стороны, хром может изоморфно замещать железо в ряде других минералов. В то же время присутствие некоторого количества хрома в легкой фракции боксита, т. е. совместно с минералами глинозема, может свидетельствовать об изоморфном вхождении хрома в эти минералы или о сосаждении его вместе с алюминием.

Известно, что Cr^{3+} в гипергенных условиях (при выветривании) освобождается с образованием соединений, легко расщепляющихся гидролитически в кислых растворах и выпадающих в осадок в виде гидратов вместе с другими гидролизатами. В условиях высокого окислительно-восстановительного потенциала хром легко может образовать относительно легко растворимые

соли — хроматы. Повышенное содержание хрома на месторождении, приуроченном к серпентинитам, наблюдается в темно-серых и зеленовато-серых разностях боксита, обогащенных органическим и лептохлоритовым веществом, т. е. образовавшихся в резко восстановительных условиях.

Ванадий. Среднее содержание ванадия в земной коре 0,015%, среднее содержание ванадия в бокситах приблизительно в 2 раза больше.

Незначительная концентрация ванадия в бокситах связана, по-видимому, с тем обстоятельством, что этот элемент в гипергенных условиях легко окисляется и образует подвижный анион $[VO_4]^{3-}$, который может накапливаться в боксите только в случае образования солей, в результате нейтрализации ванадиевой кислоты алюминием, трехвалентным железом, свинцом, цинком, медью.

С другой стороны, ванадий обладает способностью образовывать малоподвижные комплексные соединения с органическим веществом. Вот почему углистый боксит, встречающийся иногда в виде небольших прослоек среди красного боксита на некоторых месторождениях геосинклинального типа, отличается обычно повышенным содержанием ванадия.

Известно, наконец, что ванадий накапливается в титано-магнетитах, в которых количество V_2O_5 нередко доходит до 1,5%, и в пироксенах. Приуроченностью ванадия к титановым минералам и обусловлено присутствие основной массы ванадия в тяжелой фракции боксита.

Ниобий. Кларк ниобия в земной коре 0,001%, в боксите встречается редко и в незначительных количествах.

В количествах, представляющих промышленный интерес, ниобий известен пока только в боксите Арканзасского месторождения (США), приуроченного к нефелиновым сиенитам. Количество ниобия в этом боксите колеблется от 0,02 до 0,1%, в среднем составляет 0,05%. Согласно предположениям М. Гордона и К. Ж. Мюрата, ниобий здесь замещает титан в некоторых минералах, находящихся в тяжелой фракции боксита, таких как анагаз, ильменит и рутил. Весьма вероятно, что он входит в состав кнопита, лопарита или пирохлора, типичных аксессуарных минералов щелочных пород.

Известно также присутствие ниобия в бокситах Венгрии в количествах от 0,003 до 0,1%.

В СССР пока не известны месторождения бокситов, приуроченных к нефелиновым сиенитам. Ниобий обнаружен был только на одном из изученных нами месторождений, связанном с древними осадочными толщами, сложенными алевролитами и глинами. На этом месторождении ниобий обнаруживается относительно часто в аллитах в количестве около 0,01%.

Форма нахождения ниобия в этих отложениях, так же как и в бокситах Арканзаса, не изучена. Можно предположить, что и

в этом случае он связан с минералами титана: Не исключена возможность, что ниобий может образовать коллоидные окислы типа $Nb_2O_5 \cdot nH_2O$, микроскопически не обнаруживаемые.

На основании почти неизменного отношения Nb к Al можно сделать вывод, что в некоторых бокситах часть ниобия сконцентрирована химическим путем.

Молибден. Кларк молибдена в земной коре 0,0003%. В бокситах молибден встречается относительно редко в тысячных, редко в десятитысячных долях процента, следовательно, содержание его в бокситах несколько превышает среднее содержание в земной коре. Приуроченность молибдена в бокситах к пиритизированным черным разностям объясняется резко выраженным сродством его к сере и органическому веществу. В виде MoO_2 молибден может до некоторой степени замещать TiO_2 в ильмените, титаномагнетите, в связи с чем молибден и обнаруживается иногда в тяжелой фракции боксита.

Фосфор. Кларк фосфора в земной коре 0,08%, а коэффициент концентрации в бокситах различных месторождений—1,3; 1,5; 2. В щелочных растворах образует ион $[PO_4]^{3-}$ и фиксируется в минералах типа $AlPO_4$, $FePO_4 \cdot 2H_2O$. С алюминием образует комплексные анионы, которые могут нейтрализоваться обычными катионами, например кальцием. Способность фосфора образовывать сложные комплексы с алюминием, очевидно, объясняется существованием в бокситах алюмофосфатов, а также алюмосульфатфосфатов стронция. В бокситах с резко повышенным содержанием фосфора, последний находится, по-видимому, в виде различных фосфатных минералов типа берлинита $AlPO_4$, варисцита $Al_4(OH)_3(PO_4)_3$ и др.

В гипергенных условиях фосфор, как известно, значительно накапливается в виде фосфата закиси железа (вивианита). Процесс образования этого минерала протекает при низком pH (около 3) и низком кислородном потенциале. Повышение pH ведет к растворению, а повышение кислородного потенциала — к постепенному окислению и переходу в соединения типа оксикерчнита.

Образование вивианита, таким образом, связано с болотным процессом, поэтому этот минерал накапливается обычно в торфяниках. В бокситах фосфор часто ассоциируется с сидеритами, также образующимися в болотных условиях. Отсюда следует, что накопление фосфора в боксите связывается с болотным процессом, накладывавшимся на процесс бокситообразования.

Никель. Кларк никеля в земной коре 0,008%. В бокситах некоторых месторождений коэффициенты концентрации колеблются в значительных пределах и могут достигать 7—8.

Никель входит в виде изоморфной примеси в серпентинит, оливин, хлорит и биотит.

При выветривании серпентинитовых пород никель образует различные гидросиликаты, в том числе и никелевые хлориты.

Как показали произведенные исследования, наиболее высокие содержания никеля обнаружены в разностях, богатых хлоритами и лептохлоритами.

Интересно отметить, что в красных разностях бокситов часть хлоритов изменена, железо в них присутствует в виде Fe^3 , а никель вынесен. В темно-серых, зеленовато-серых разностях боксита, не подвергавшихся интенсивным процессам окисления, после своего образования хлориты не разрушались, поэтому эти разности боксита на одном и том же месторождении отличаются повышенным (по сравнению с красной разностью) содержанием никеля.

Никель, наконец, может быть связан с сульфидами, в частности с включениями никельсодержащего пирита или пирротина.

Кобальт. Кларк кобальта в земной коре 0,003%. Коэффициент концентрации кобальта в боксите невысокий (1,5—2).

Кобальт обычно входит в состав сульфидов и сульфосолей. Так же, как и никель, концентрируется в ультраосновных породах в количестве 0,023%. Однако при выветривании последних кобальт не образует гидросиликатов. Он остается в растворах, легко отделяется от никеля и отлагается вместе с марганцем в кобальтовом виде.

В бокситах кобальт преимущественно ассоциируется с пиритом.

Медь. Среднее содержание меди в земной коре 0,01%. Содержание меди в боксите немного выше.

Распространена медь в бокситах очень широко. Наблюдавшиеся иногда на стенках трещин в бокситах выделения куприта, малахита, азурита и халькопирита позволило некоторым авторам объяснить образование этих минералов слабо выраженным гидротермальным метаморфизмом. Однако, как это было показано выше, содержание меди в гидротермальных прожилках не превышает обычного содержания этого элемента в бокситах (0,01%). По-видимому, некоторая часть меди, так же как и свинца и цинка, захватывается осадками-гидролизатами путем сорбции.

В бокситах, содержащих фосфор, медь может присутствовать в виде бирюзы — $CuAl_6(PO_4)_4(OH)_8 \cdot 5H_2O$.

Свинец. Кларк свинца в земной коре 0,0016%. Как сильное основание, свинец при выветривании легко извлекается из минералов, образуя устойчивые растворимые компоненты, как, например, карбонат. Тем не менее, свинец в боксите накапливается и довольно значительно: коэффициент концентрации его по отношению к среднему содержанию в земной коре достигает 10 и выше.

Как показали произведенные исследования, накопление свинца в бокситах непосредственно от состава пород, являющихся источниками, не зависит и, очевидно, обусловлено привнесением этого элемента извне.

Возможно, что накопление свинца в бокситах в некоторых случаях связано с наличием в более древних отложениях свинцового оруденения, откуда мог привноситься свинец. В районе, например, мезо-кайнозойского месторождения, где свинец накапливается в породах рудного пласта, в подстилающих осадочных отложениях карбона известно широко распространенное свинцовое оруденение, откуда, по-видимому, заимствовался свинец.

Накопление свинца в бокситах часто может быть обусловлено широким развитием гидротермального метаморфизма.

Стронций и барий. Кларк стронция и бария в земной коре 0,04 и 0,05%. В боксите они повсеместного распространения не имеют, особенно барий. Коэффициенты концентрации этих элементов лишь немного превышают единицу.

При выветривании первичных пород стронций и барий мигрируют, по-видимому, в форме бикарбонатов и хлоритов. В дальнейшем стронций может быть осажден как карбонат при понижении содержания углекислоты в растворах, несущих бикарбонат или как сульфат (вследствие действия серной кислоты или сернокислых солей на растворы стронция), а также как алюмофосфат или алюмосульфат.

Как известно, наиболее значительные содержания стронция наблюдаются в карбонатных породах (0,07%). Барий больше всего накапливается в глинистых сланцах, а также в осадочных железных и марганцевых рудах.

Более высокое содержание в глинах бария, по сравнению с содержанием стронция, объясняется обычно большим ионным радиусом и более низким ионным потенциалом бария, благодаря чему он более легко адсорбируется глинистым веществом и гидратами окиси железа и марганца.

Барий из растворов весьма легко осаждается в форме сульфата, в связи с повышением в окружающей среде концентрации сульфат-аниона.

Среди всех магматических пород нефелиновые сиениты отличаются наиболее высокими содержаниями бария и стронция. В связи с этим можно было бы ожидать, что наибольшие содержания этих элементов будут обнаружены в бокситах, связанных с нефелиновыми сиенитами, т. е. в бокситах месторождения Арканзас. Тем не менее, как показали исследования Гордона и Мюрата [Gordon, Murata, 1952], барий и стронций при выветривании нефелинового сиенита выносятся полностью, не накапливаясь совершенно в боксите.

В связи с этим можно предположить, что стронций и барий попадают в бокситы не из тех пород, которые служили источником глинозема для образующегося месторождения. Не случайным является тот факт, что месторождения боксита, в которых установлены подобные местные концентрации стронция и бария, приурочены к осадочным отложениям, образовавшимся в лагунах, заливах, прибрежных озерах, связанных с трансгрессиру-

ющим морем. В этих условиях стронций и барий могли поступать в бокситовый осадок из морской воды.

Скандий. Кларк концентрации скандия в земной коре 0,0006%. В бокситах он встречается в тысячных долях процента.

Геохимическая история скандия определяется прежде всего близостью его к двухвалентному железу и магнию (ионные радиусы Fe^{2+} и Sc^{3+} равны 0,83Å, по В. М. Гольдшмидту), что четко прослеживается и в осадочных породах. Накопление скандия в бокситах не связано с алюминием. В высококачественных богатых Al_2O_3 красных бокситах в некоторых месторождениях геосинклинального и платформенного типов скандий отсутствует полностью. Связь его с закисным железом несомненна, поскольку присутствие его наблюдается во всех сидеритизированных разностях бокситов и бокситовых глин, а также в бокситах некоторых геосинклинальных месторождений, обогащенных лептохлоритовым веществом.

Литий. Кларк лития в земной коре 0,0065%. Литий, как известно, весьма легко выносится из всех первичных литиевых минералов и совместно с натрием концентрируется в озерах и в морской воде. В бокситах литий распространен широко и даже накапливается иногда в количествах, превышающих кларковые. Среднее содержание лития в бокситах определяется цифрами порядка 10^{-2} реже 10^{-10} %. Так, например, в бокситах Венгрии среднее содержание лития определяется в 0,0166%, что превышает кларк примерно в 2,5 раза.

Повышенные концентрации лития в бокситах некоторых месторождений нельзя объяснить повышенной концентрацией этого элемента в исходных породах, так как на одном из изученных месторождений боксит с повышенным содержанием лития приурочен к серпентинитам, а на другом — к песчанистым и известковым глинам (см. рис. 3). Накопление лития на первом из указанных месторождений, по-видимому, связано с поступлением растворов, содержащих литий, из каких-то других источников. Действительно, в районе данного месторождения проходят коренные пегматитовые поля, характеризующиеся широким развитием сподуменовых пегматитов. Литий, выносимый водами из этих пегматитов, сорбировался скорее всего глинистым веществом боксита.

ФОРМА НАХОЖДЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ-ПРИМЕСЕЙ В БОКСИТАХ

Выше было показано, что накопление редких элементов в бокситах происходит самыми разнообразными путями. Можно наметить следующие главнейшие формы вхождения элементов-примесей в состав бокситов:

1. Совместное выпадение с алюминием и железом в осадок в форме гидроокиси в результате процесса гидролиза. Таким пу-

тем происходит накопление в бокситах элементов-гидролизатов и, в первую очередь, галлия и бериллия. Что же касается других элементов-гидролизатов, в частности титана, циркония, хрома и ванадия, то следует учитывать, что основная масса их содержится в первичных породах в форме нерастворимых акцессорных минералов (ильменит, рутил, циркон, хромит и др.). Поэтому титан, циркон, хром и ванадий могут переходить в раствор и гидролизаться совместно с гидроокисью алюминия в том случае, когда они входят в решетки минералов, легко разрушающихся при выветривании. Однако и в этом случае необходимо иметь в виду, что трехвалентные хром и ванадий в окислительных условиях легко окисляются, приобретают высшую степень валентности и дают анионы, способные образовать легко растворимые соединения. Поэтому концентрация хрома и ванадия этим путем в бокситах возможна только при резко восстановительных условиях. Следует также учитывать, что ванадий из растворов весьма легко поглощается органическим веществом, поэтому совместно осаждаться с гидроокисью железа, вероятно, не будет.

2. Изоморфное замещение алюминия и железа в основных породообразующих минералах бокситов. Наряду с сосаждением некоторые элементы способны изоморфно замещать алюминий и железо в главнейших породообразующих минералах. Так, галлий легко изоморфно замещает во всех минералах алюминий и может замещать трехвалентное железо; хром и титан также способны замещать Al и Fe^{3+} , в связи с чем вхождение в состав боксита галлия, хрома и титана частично может быть вызвано явлениями изоморфизма. Точно также появление в бокситах скандия связано с тем, что он легко изоморфно замещает двухвалентное железо.

Следует указать, что явления изоморфного замещения алюминия галлием, хромом и титаном и явления сосаждения их гидроокисей весьма тесно связаны друг с другом и в настоящее время отсутствуют реальные критерии, позволяющие однозначно решать, замещает ли галлий алюминий в бокситах или его появление связано с явлениями сосаждения.

3. Вхождение элементов-примесей в состав второстепенных компонентов бокситов. В состав второстепенных компонентов бокситов (лептохлориты, гидрослюды, глинистые минералы и др.) также входят многие элементы-примеси.

Так, в лептохлоритах бокситов часто фиксируется никель, в гидрослюдах — литий и т. д. В зависимости от содержания в бокситах этих компонентов и обогащенности последних указанными элементами-примесями находится содержание некоторых редких элементов в бокситах.

4. Механические примеси терригенных минералов в бокситах. В процессе бокситообразования при образовании гидроокисей алюминия и железа происходит также осаждение различных механических примесей, устойчивых к выветриванию терригенных

минералов, остаточных продуктов коры выветривания (циркона, рутила, ильменита, хромита, иногда монацита), а также продуктов их изменения (дисперсного анатаза, лейкоксена, дисперсного хромита и т. д.). Размеры зерен этих минералов могут быть различными — от нескольких миллиметров до совсем тонкодисперсных. Все эти минералы резко концентрируются в тяжелой фракции бокситов. Как показывают произведенные исследования, основная масса титана, циркония и хрома в бокситах несомненно связана с механической примесью терригенных минералов.

5. Изоморфные замещения в терригенных минералах, находящихся в бокситах. Одновременно с терригенными минералами в боксит поступает большое количество элементов, находящихся в них в виде изоморфной примеси. Так, например, все цирконы содержат какое-то количество гафния, почти все титановые минералы содержат изоморфные примеси ниобия и тантала, иногда олова, постоянной изоморфной примесью в ильменитах является марганец и т. д. В зависимости от состава терригенных компонентов в бокситах находится и состав примесей редких элементов.

6. Захват редких элементов органическими соединениями в бокситах. Необходимо учитывать, что органическое вещество в процессе бокситообразования легко адсорбирует некоторые элементы, а также образует с ними сложные комплексные соединения. Так, пятивалентный ванадий легко образует сложные органо-минеральные комплексы, в которых нередко присутствует и уран. С органическим веществом связан также германий и некоторые редкоземельные элементы. Следовательно, чем больше в бокситах будет присутствовать битумов и других органических соединений, тем выше в них будет содержание ванадия, урана, германия.

7. Адсорбция элементов-примесей гидроокислами алюминия, железа и глинистым веществом. Целый ряд элементов находится в бокситах в явно адсорбированном состоянии. Таковы ничтожные примеси меди, цинка, часто свинца, характерные почти для всех бокситовых месторождений.

8. Образование собственных минералов в процессе бокситообразования. Выше уже указывалось, что в бокситах иногда встречаются минералы-новообразования, возникшие в результате различных реакций в процессе бокситообразования. К таким минералам следует отнести все встречающиеся сульфаты (в частности, барит), некоторые алюмофосфаты стронция (например, тихвинит), возможно, некоторые игольчатые рутилы, анатазы и др.

9. Наложение гидротермальных процессов. Как было показано выше, с наложением на бокситы гидротермальных процессов связано появление в них ряда халькофильных элементов, из которых особо необходимо указать свинец, частично цинк, медь, селен, висмут, сурьму и др.

Форма нахождения элементов-примесей в бокситах суммирована в табл. 11.

Таблица 11

Форма нахождения	Элементы
Совместное осаждение с алюминием и железом и изоморфное их замещение	Ga, Be, Ti, Sn
а) совместное осаждение с алюминием и изоморфное его замещение	V, Zr, Cr, Mn ² , Ga
б) совместное осаждение с Fe ³ и изоморфное его замещение	Ni, Li, Sc
Вхождение (изоморфное) в состав второстепенных компонентов (лептохлоритов, хлоритов, гидрослюд, глинистых минералов, карбонатов)	Ti, Zr, Cr
Терригенные минералы	Hf, Nb, Mn, Sn, Cr, V
Изоморфные примеси в терригенных минералах	Ni, Co, Cu, Zn, Pb, Ag,
Вхождение в состав осадочных сульфидов (пирита)	Bi, Sb
Захват органическими соединениями	V, Ge, TR, Y, Mo
Адсорбция гидроокисями и глинистым веществом	Li, Cu, Sn, Y, Be
Образование самостоятельных минералов	Ba, Sr
а) сульфатов	Sr
б) алюмофосфатов	Pb, Zn, Cu, Ag, Bi, Sb,
Наложение гидротермальных процессов	Ge

Примечание. Особо выделены элементы, для которых данная форма нахождения является основной.

УСЛОВИЯ НАКОПЛЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ-ПРИМЕСЕЙ

Накопление редких элементов-примесей в бокситах представляет собой сложный процесс, тесно связанный с бокситообразованием.

Согласно представлениям Ю. К. Горецкого [Горецкий, 1958], бокситообразование осуществляется в несколько этапов, обусловленных в свою очередь геологической историей формирования региона.

Первым этапом этого процесса является образование коры выветривания. Под действием вод, содержащих CO₂ и органические кислоты, из выветривающихся пород выносятся щелочи и щелочные земли. Одновременно переходят в раствор и те редкие элементы, которые находятся в породообразующих минералах в виде изоморфных примесей. Поведение этих элементов в коре выветривания различно в зависимости от их свойств. Литий, медь, цинк, свинец, стронций, барий, кобальт, никель и др. образуют устойчивые растворы и выносятся из коры выветривания; в то же время галлий, бериллий, титан, цирконий гидролизуются из растворов при pH 1—5 и затем осаждаются вместе с глиноземом и железом в виде гидратов окиси.

Поведение трехвалентных хрома, ванадия и марганца определяется кислородным режимом окружающей их среды. В условиях резко повышенного окислительно-восстановительного потенциала эти элементы легко переходят в высшую валентность и в форме кислородных анионов образуют растворимые соли, выносимые природными растворами.

Тем не менее довольно значительная часть хрома, ванадия и, возможно, марганца все же гидролизуются и выпадают в осадок вместе с алюминием и железом, поскольку во всех минералах глинозема в бокситах присутствуют эти элементы.

В результате разрушения минералов вряд ли будет накапливаться фосфор. Скорее всего ион [PO₄]³⁻ будет выноситься из коры выветривания в виде растворимых солей. По-видимому, также будет вести себя и германий.

Одновременно в коре выветривания происходит накопление циркония и титана в форме циркона, рутила, анатаза и конечных продуктов выветривания ильменита: дисперсных рутила и анатаза. В коре выветривания ультраосновных пород накапливаются совместно с магнетитом и гематитом хромиты.

Вместе с указанными терригенными минералами в кору выветривания попадают ниобий, хром, ванадий, марганец, олово, гафний, изоморфно входящие в их кристаллические решетки.

Концентрация тех или иных редких элементов в продуктах коры выветривания определяется в значительной степени составом первичных пород, на которых развивается кора выветривания. В коре выветривания ультраосновных пород обычно происходит накопление хрома в ассоциации с никелем и кобальтом, нефелиновых сиенитов-ниобия, осадочных песчано-глинистых пород — циркония и т. д.

В коре выветривания происходит также образование некоторых новых минералов. Так, при выветривании основных и ультраосновных пород образуются, например, мелкочешуйчатые хлориты, часто содержащие никель. За счет перекристаллизации гидрата окиси титана, осевшего в результате гидролиза, образуются игольчатые кристаллики и коленчатые двойники рутила.

На следующем этапе бокситообразования в связи с постепенным погружением района и соответствующим повышением уровня грунтовых вод, во многих случаях начинается энергичное заболачивание местности. В этих условиях усиливается процесс разложения каолиновой коры выветривания, начавшийся еще на первом этапе, после удаления из нее щелочей и щелочных земель. Одновременно начинается вынос глинозема из гидроаргилитизированных участков коры выветривания и интенсивное накопление в отдельных участках гидратов окиси алюминия, железа и титана.

На этом этапе в резко восстановительных условиях в присутствии большого количества органического вещества накапливается ряд элементов, которые в условиях высокого окислительно-

восстановительного потенциала дают легко растворимые комплексные анионы. К таким элементам относятся ванадий, фосфор, германий. Ванадий задерживается органическим веществом или благодаря восстановлению его до V^{2+} или путем адсорбции.

Германий накапливается, по-видимому, частично путем адсорбции, а частично путем образования сложных соединений с органическим веществом. Образующиеся при сероводородном заражении сульфиды железа захватывают сульфиды кобальта, никеля, свинца, цинка, меди, молибдена и других халькофильных элементов.

В дальнейшем рудный материал, накопившийся в болотах, и продукты коры выветривания, содержащие в виде примесей редкие элементы, подвергаются массовому переотложению в прибрежной зоне трансгрессирующих водоемов.

Состав редких элементов, вынесенных из коры выветривания и фиксированных в бокситовом осадке, в дальнейшем мог усложниться за счет привноса некоторых других элементов, поступавших сюда извне. К этим элементам в первую очередь должны быть отнесены литий, свинец, стронций, барий.

Если в районе формировавшегося месторождения располагались месторождения или рудопроявления лития, свинца, цинка и др., то глинистое вещество бокситового осадка могло сортировать эти элементы, поступавшие в виде воднорастворимых соединений. Халькофильные элементы, кроме того, могли быть осаждены в виде сульфидов совместно с пиритом в осадках, обогащенных органическим веществом.

Накопление бокситового осадка при формировании месторождения могло происходить в заболоченных озерных водоемах, образовавшихся в условиях морской трансгрессии, на обширных пространствах в сторону континента от береговой линии. В этом случае глинистым веществом осадка могли сорбироваться стронций и барий. В резко восстановительной обстановке (в заболоченных водоемах), за счет процессов гниения органического вещества или жизнедеятельности сульфат-редуцирующих бактерий, в иле могли образоваться сульфиды, которые при смене восстановительных условий окислительными давали ионы SO_4 . Последние осаждали весь барий в виде сульфата. В болотных условиях мог также образоваться фосфор, который с алюминием легко образует комплексные анионы. В этих условиях стронций легко мог выпадать в виде нерастворимого осадка с комплексным анионом $[PO_4]^{3-}[AlO_3]^{5-}$ (алюмофосфаты, иногда алюмосульфосфаты).

Сформировавшиеся месторождения бокситов на протяжении всей своей последующей геологической истории претерпевают различные вторичные изменения, связанные с процессами диагенеза, эпигенеза, метаморфизма, выветривания и т. д. Несомненно, что эти процессы оказывают влияние также и на содержание

в бокситах редких элементов, форму их нахождения и т. д. К сожалению, эти вопросы далеко еще не изучены. На основании некоторых имеющихся данных можно лишь отметить следующее.

В результате диагенеза или раннего эпигенеза происходит концентрация бария и образование описанных выше стяжений барита, возникновение стяжений своеобразных алюмофосфатов и алюмосульфосфатов стронция (тихвинита, гояцита), стяжений кальцита с пиритом и органическим веществом. В связи с этими процессами наблюдается также обогащение свинца и меди во вторичных выделениях кальцита и пирита. В друзах и жеодах крупнокристаллического кальцита наблюдается иногда повышенная концентрация марганца.

Процессы гидротермального метаморфизма также оказывают свое влияние на накопление некоторых элементов в бокситах. Так, в результате наложения гидротермальных процессов происходит некоторое накопление свинца, кобальта и, по-видимому, иногда несколько повышается содержание германия.

Весьма значительные изменения в содержании рассматриваемых элементов, по-видимому, вызывают процессы выветривания, но, к сожалению, влияние их на изменение состава бокситов еще недостаточно изучено. Можно только отметить, что при выветривании бокситов, обогащенных лептохлоритовым и органическим веществом, наблюдается значительное уменьшение содержания никеля и марганца.

БОКСИТ КАК ВОЗМОЖНОЕ СЫРЬЕ НА НЕКОТОРЫЕ РЕДКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ

Как видно из всего изложенного выше, в бокситах присутствуют некоторые элементы, представляющие значительный интерес для современной промышленности. К числу таких элементов следует в первую очередь отнести галлий, германий, ниобий, бериллий, скандий.

Галлий очень широко распространен в бокситах всех изученных месторождений. Среднее содержание его в бокситах ряда месторождений Франции составляет 0,0025%, месторождений США — 0,028%, месторождений Венгрии — 0,0015% (по данным 20 спектральных анализов).

Данных по количественному содержанию германия в бокситах еще очень мало. Известно, что в бокситах Венгрии оно составляет 0,00014%. В бокситах отечественных месторождений содержание германия колеблется в пределах 0,0001—0,0002%. По данным спектральных анализов видно, что содержание германия в некоторых случаях слегка повышается, но закономерностей в распространении германия в бокситах установить пока не представляется возможным. Как будто намечается большая распространенность германия в бокситах, обога-

ценных органическим веществом, и на месторождениях, испытавших интенсивный гидротермальный метаморфизм.

Содержание ниобия в бокситах отдельных месторождений достигает 0,05% (по данным 14 анализов). Такая концентрация ниобия пока обнаружена только в США на Арканзасском месторождении, приуроченном к нефелиновым сиенитам. Подобные высокие содержания ниобия в бокситах, как указывают американские исследователи, изучавшие этот боксит, представляют первостепенный интерес, в связи с чем проводятся исследования по выработке методики попутного извлечения ниобия из бокситов.

Содержание бериллия в связи с очень низким кларком в земной коре в бокситах также незначительно. В бокситах Венгрии среднее содержание бериллия составляет 0,0004%.

Содержание скандия в сидеритизированных разностях боксита достигает 0,0042—0,0048 и даже 0,0080—0,0092%.

Говоря о боксите как о возможном типе руды на некоторые микроэлементы, нужно иметь в виду, что сырьем в данном случае служит не сам боксит, из-за незначительного содержания в нем этих элементов, а полупродукты и отходы производства алюминия. Именно отсюда добывается галлий, единственный из рассеянных элементов, для которого относительно давно разработана технология попутного получения из боксита.

Еще в тридцатых годах на глиноземном заводе в Сен-Луи, в штате Иллинойс (США) был изучен процесс извлечения галлия из раствора алюмината натрия, а в 1946 г. был окончательно разработан процесс получения металла высокой степени чистоты из раствора алюмината, получаемого в байеровском процессе. Эти оборотные растворы алюминатов широко используются в США для получения галлия наряду с отходами свинцово-цинкового производства, а во Франции еще с 1937 г. они являются основным сырьем для производства этого металла.

М. Бежа [Beja, 1952] на основании расчетов показывает, что если мировое производство алюминия в 1951 г. составляло около 1,5 млн. т, то теоретически при содержании в боксите галлия 25 г/т (или 0,0025%) из отходов этого производства можно извлечь более 37 т металлического галлия.

Е. Паппом, И. Ивешем и А. Хейей [1955] на образцах венгерского боксита, содержащих 0,0024—0,006% галлия, были проведены опыты по выделению металлического галлия из щелочных растворов при глиноземном производстве.

Таким образом, на любом заводе, работающем по способу Байера, раствор алюмината натрия представляет собой возможный источник получения галлия. Выделение галлия из этого раствора требует больших затрат вследствие низкой концентрации и сложности технологических операций. Тем не менее этот раствор является, по-видимому, наиболее важным потенциальным источником галлия, поскольку общее количество раствора алю-

мината натрия на указанных заводах составляет много миллионов литров [Вигнер и Гитаев, 1953].

Обследование продуктов и отходов алюминиевого завода показало, что при спекании боксита с содой и известью и многократном выщелачивании песка водой галлий, как и алюминий, переходит в раствор в виде галлата и алюмината натрия. Галлий, содержание которого в боксите составляло 0,001%, распределяется следующим образом среди полупродуктов: в красном шламе остается 0,001%, в белый шлам (объемистый остаток гидрата окиси) переходит 0,002—0,0027%. Более значительная часть галлия при этом остается во взвешенном состоянии с несевшей мутью $Al(OH)_3$ и затем концентрируется в осадке на фильтрах Прокша (0,007—0,02%). Осадок со стен карбонизаторов содержит 0,006—0,01% галлия: гидрат из содовых бачков содержит 0,0087% галлия. Промышленный интерес представляют только осадки со стен карбонизаторов и с фильтра Прокша.

При электролизе глинозема для получения алюминия и при электролитическом рафинировании алюминия галлий концентрируется в остаточном анодном сплаве. Этот сплав, содержащий около 0,2% галлия, может служить исходным сырьем для получения галлия.

Поведение германия в процессах переработки бокситов изучалось в Гиредмете К. М. Старостиной под руководством И. В. Шманенкова.

На основании химических свойств германия можно предположить следующее его поведение в процессе переработки бокситов по способу Байера.

При обработке боксита крепкими щелочными растворами (290 г/т) в автоклавах при температуре 205° может иметь место образование растворимых германатов натрия, переходящих в алюминатный раствор. Кроме того, германий может переходить в раствор вместе с образующимся силикатом натрия, растворимым в щелочных растворах.

Другая часть германия, связанная с кремнеземом в виде различных нерастворимых алюмосиликатов и кальциевых силикатов, переходит в красный шлам.

При разложении алюминатного раствора может происходить частичное выделение германия на поверхности образующейся гидроокиси алюминия, обладающей большой адсорбционной способностью. При последующей операции (прокалка гидроокиси) германий полностью переходит в глинозем.

Маточный раствор после выделения гидроокиси алюминия подвергается упарке для получения концентрированных оборотных растворов и кристаллизации для извлечения ванадия. При этом германий также может выделяться и переходить в осадки вместе с содой и ванадиевым шламом.

В условиях спекания боксита с содой и известняком при 1150—1200° германий может образовать германаты натрия,

большая же его часть переходит вместе с кремнеземом в двукальциевый силикат, алюмосиликат натрия или образует германаты кальция. В результате водного выщелачивания спека в раствор, наряду с алюминатом натрия, переходят и германаты натрия. Нерастворимые кальциевые алюмосиликаты и германаты выделяются в осадок — отвальный шлак.

При выщелачивании спека происходят вторичные реакции между двукальциевым силикатом и алюминатом натрия с образованием нерастворимого трехкальциевого гидроалюмината и гидроокси алюминия, что приводит к потере алюминия со шлаком, а также растворимого силиката натрия. Хотя эта реакция протекает медленно, она является источником загрязнения алюминатных растворов кремнеземом, с которым в раствор может переходить и германий.

При обескремнивании алюминатных растворов, заключающемся в образовании нерастворимого алюмосиликата (белого шлама), германий, связанный с кремнеземом, также выводится из раствора.

На последующих операциях процесса: разложении алюминатных растворов, прокатке гидроокси и выпарке маточных растворов, поведение германия аналогично описанному для способа Байера. Предположение о подобном поведении германия подтверждается результатами анализов продуктов и отходов глиноземного производства.

Для примера в табл. 12 приведен баланс распределения германия при производстве глинозема по способу Байера.

Таблица 12
Баланс распределения германия при производстве глинозема по способу Байера

Поступило германия		Получено германия	
статьи прихода	количество германия (в %)	статьи расхода	в % от общего количества германия, поступившего с боксита
Боксит	100	Красный шлак	59,00
		Глинозем	20,00
		Маточный раствор	5,11
		Ванадиевый шлак	0,43
		Сола	0,35
		Неучтенные	15,22
Итого . . .	100	Итого	100,11

Из приведенной таблицы следует, что около 60% германия, поступившего в производство с бокситом, переходит в красный шлак без заметного увеличения содержания германия. Остальное количество германия распределяется между гидратом, маточным раствором и ванадиевым шлаком, не концентрируясь ни в одном из них.

Таким образом, в качестве сырья для извлечения германия можно рассматривать только красный шлак.

Совершенно очевидно, что в процессе переработки боксита оборотными растворами едкого натра часть элементов (подобно галлию) будет вместе с алюминием переходить в алюминатный раствор (например, бериллий), другие будут оставаться в красном шламе. Поведение элементов в данном случае будет в значительной мере определяться их химическими свойствами и формой их нахождения в боксите. В первую очередь в красном шламе будут оставаться элементы, находящиеся в боксите в форме устойчивых, трудно растворимых минералов титана, циркония и др.

Известны опыты С. М. Ренки и Р. Г. Мира [1940] по концентрации титана, циркония, никеля, кобальта в процессе обогащения низкокачественного боксита арканзасских месторождений, доказавшие возможность извлечения концентратов титановых минералов с содержанием 29,7% окиси титана. Эти концентраты могли бы, как указывают авторы, найти применение в красочной промышленности в производстве титановых красящих веществ. Одновременно оказалось возможным получить низкокачественный концентрат циркона с содержанием 6,3% окиси циркона.

При обогащении одной из проб были получены побочные продукты, содержащие никель и кобальт. Анализ концентратов после обогащения на столах показал, что содержание никеля в них равно 0,08%, а кобальта 0,05%. Флотацией был получен концентрат с содержанием 4,93 Ni и 2,29% Co.

Эти исследования показали полную возможность получения из боксита фракции, значительно обогащенной титаном, цирконом и другими элементами. Несомненно, что с титаном будет концентрироваться и ниобий, в случае его нахождения в боксите, поскольку именно с титановыми минералами ассоциируется этот элемент.

Несомненно, что таким же путем возможно извлечение указанных элементов из красного шлама, где они будут находиться уже в повышенных концентрациях.

Таким образом, в настоящее время возникает необходимость в постановке специальных технологических исследований с целью выяснения возможности использования промежуточных продуктов и отходов производства алюминия (красного шлама) для попутного извлечения из них не только галлия, но и бериллия, германия, титана, циркония.

Одновременно должны проводиться работы по уточнению количественного содержания бериллия, германия и распространения этих элементов в бокситах главнейших промышленных месторождений Советского Союза.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. В состав бокситов различного генетического типа (платформенного или геосинклинального) и различного возраста входят одни и те же элементы: V, Cr, Mn, Co, Pb, Sn, Cu, Zn, Zr, Ga, Be, TR, Nb, Li, Mo, Ge, Sr, Ba, P, B, Ag, Sb, Bi, Cd, Au.

2. Повышенная концентрация отдельных редких элементов, наблюдающаяся иногда в боксите, обусловлена различными факторами, из которых главнейшими являются: а) петрографический состав древних пород, слагающих в период бокситообразования сушу, являвшуюся областью питания; б) фациальная обстановка формирования месторождения; в) поступление этих элементов извне, помимо области питания.

Петрографический состав древних пород, к которому приурочено месторождение, является основным фактором повышенной концентрации хрома, никеля, отчасти кобальта, ванадия, ниобия и циркония.

Хром в сочетании с никелем и кобальтом, иногда ванадием, являются элементами-индикаторами бокситов, образовавшихся за счет материала, поступившего из коры выветривания ультраосновных пород. Ниобий может служить элементом-индикатором бокситов, приуроченных к нефелиновым сиенитом, цирконий — элементом-индикатором боксита, приуроченного к песчано-глинистым породам.

Периодическое наложение болотного процесса на процесс бокситообразования обуславливает появление восстановительной обстановки и широкое развитие органических веществ, концентрирующих в себе ванадий, германий, частично молибден.

Накопление галлия, распространенного в бокситах чрезвычайно широко, как правило, не зависит ни от состава пород, являвшихся источником сноса вещества, ни от фациальной обстановки. Несколько более повышенное содержание его наблюдается в более высококачественном боксите. Аналогичным образом ведет себя и бериллий.

Германий наиболее широко распространен в черных и серых пиритизированных разностях бокситов, а также в бокситах интенсивно измененных гидротермальным метаморфизмом.

Скандий накапливается в связи с минералами закиси железа. Более повышенные содержания его устанавливаются в бокситах, обогащенных минералами закиси железа (сидерит, лептохлорит).

3. Форма нахождения редких элементов в бокситах различная. Одни из них входят в состав минералов глинозема (Ga, Be, Ti, Zr, V, Cr), другие — в состав минералов окиси железа (Ga, Cr, Mn) и закиси железа. Изоморфной примесью в гидрослюдах является литий. Основное количество титана и циркония в боксите присутствует в форме терригенных минералов рутила, анатаза и циркона. Вместе с ними, как изоморфные примеси, ассоциируются Hf, Cr, V, Mn, Sn, Nb. Ванадий и галлий образуют сложные соединения с органическим веществом и, может быть, сорбируются последним.

Такие элементы, как Co, Cu, Zn, Ag, Bi, Se, частично Ni и Pb, ассоциируются с пиритом. Стронций накапливается в боксите с фосфором и алюминием в виде алюмофосфатов, а барий — в виде барита.

4. Из всех элементов-примесей в бокситах наибольший практический интерес представляют Ga, Ge, Be, Li, Sc, V, Zr, Ti. Из них наиболее широко распространенными являются Ga, Be, V, Zr, Ti. Для германия пока удалось установить приуроченность к углистым пиритизированным разностям бокситов, а также к бокситам, испытавшим гидротермальный метаморфизм. Что касается скандия, то он обнаруживается в сидеритизированных и обогащенных лептохлоритовым веществом бокситах.

ЛИТЕРАТУРА

- Аншелес О. М., Влодавец Н. И. Стронциевый минерал из тихвинских бокситов. Зап. Рос. минер. об-ва, вып. 1—2, 2-я серия, 1927.
- Беус А. А. Геохимия бериллия. Геохимия, № 5, 1956.
- Боровик С. М., Лизунов Н. В., Шербина В. В. Галлий в минералах и рудах СССР. Изв. АН СССР, геол. серия, № 9, 1941.
- Бардоши Д. Новые данные по бокситовым месторождениям юго-западного склона Бакоия (Венгрия). Acta geol., N 3, 1955, f. 1—3.
- Бардоши Д. Геология бокситовых месторождений Венгрии. Изв. АН СССР, сер. геол., № 9, 1957.
- Бенеславский С. И. Галлий и ванадий в бокситах СУБР. Тр. Всес. алю.-магн. ин-та, № 33, 1951.
- Бенеславский С. И. Медь и цинк в бокситах СУБР. Тр. Всес. алю.-магн. ин-та, № 85, 1951.
- Бенеславский С. И. Минералогия осадочных бокситов. В кн.: «Бокситы, их минералогия и генезис». Изд. АН СССР, 1958.
- Вигнер Г. и Гитаев В. Галлий. Успехи химии, т. 12, вып. 1, 1953.
- Виноградов А. П. О причинах высокого содержания титана в бокситах. Изв. АН СССР, геол. сер., № 4, 1957.
- Виноградов А. П. Геохимия редких и рассеянных химических элементов в почвах. Изд. АН СССР, 1955.
- Коннов Л. П. К вопросу о бокситах Кундаджуазского месторождения в Южном Узбекистане. Докл. АН УзССР, № 4, 1957.
- Краускопф К. Осадочные месторождения металлов. В кн. «Проблемы рудных месторождений». Изд-во иностр. лит., 1958.

- Папп Е., Ивеш И., Хейя А. Содержание галлия в венгерских бокситах. Производство германия и галлия в капиталистических странах. Бюлл. научно-техн. информ. (Мин-во геол. и охр. недр СССР), № 1, 1957.
- Резник П. А., Миронова З. В. Цветные металлы, 1940, стр. 60.
- Сонгина О. А. Редкие металлы. Металлургиздат, 1955.
- Чухров Ф. В. К минералогии и геохимии бария в осадочных породах. Изв. АН СССР, сер. геол., № 3, 1937.
- Ahrens L. H. Ionic radii of the elements. Bull. Geol. Soc. Amer., v. 62, N 12, 1951, pt. 2.
- Beja M. Gallium. «Chimic et Industries», 1952, v. 67.
- Delyanis A. Der griechische Bauxit. Met. u. Erz. H. 11, 1937.
- Einecke E. Das Gallium Leipzig, 1917.
- Engelhardt W. Die Geochemie des Bariums. Chem. der Erde, 10, 1936.
- Frederickson A. The mineralogy of a drill core of Arkansas bauxite. Massach. Inst. Technol., Thes. Sci. Soc., 1947.
- Frederickson A. Mode of occurrence of titanium and zirconium in laterites. Amer. Miner., v. 33, 1948.
- Frederickson A. Some mechanisms for the fixation of uranium in certain sediments. «Science», v. 108, 1948.
- Goldschmidt V. M. Geochemistry (ed. by Alex. Muir), Oxford. Univ. press, 1954.
- Mackenzie Gordon J. R., Murata K. J. Minor elements in Arkansas bauxite. Econ. Geol., v. 47, N 2, 1952.
- Powell A. R. Germanium and gallium and their applications. Nature (L), vol. 174, N 4431, 1954.
- Rankama K. a. Sachama Th. G. Geochemistry, 1950.
- Schüller A. Mineralogie und Petrographie neuartiger Bauxite aus dem Gun-Distrikt Honan-provinz (China). Geologie, v. 6, 1957.
- Thompson A. P. Gallium. Rare metals Handbook, 1952.

ОПЕЧАТКИ

Страницы	Строка	Напечатано	Следует читать
6	13 снизу	по Арсену и являвшиеся Д. Бардашии веществом крупнокри- сталлического барита и т. д. сортировать Chimic Econ Rare	по Арсену и являвшихся Д. Бардошии веществом, крупнокри- сталлического барита и т. д. сорбировать Chimie Econ Rare
7.	26 сверху		
8	4, 5 снизу		
26.	6 сверху		
40	23 сверху	Chimic Econ Rare	Chimie Econ Rare
48	10 сверху		
	7 снизу		
	1 снизу		

Зак. 989/749

ГЕОЛОГИЯ МЕСТОРОЖДЕНИЙ РЕДКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

Выпуск 6

Редактор А. И. Гинзбург
Редактор-издательства Л. Г. Рожкова
Техн. редактор О. А. Гурова
Корректор Т. Ю. Шульц

Слано в набор 19/VI 1959 г.
Формат бумаги 60×92¹/₁₆.
Тираж 5000 экз.

Печ. л. 3.
Т-08967

Подписано в печать 25/VIII 1959 г.
Уч.-изд. л. 2,99.
Зак. 749.

Бум. л. 1,5
Цена 2 р. 10 к.

Картфабрика Госгеолтехиздат