

С. А. КАШИК

## ВОЗМОЖНЫЙ МЕХАНИЗМ ФОРМИРОВАНИЯ МОНОГИДРАТОВ ОКИСИ АЛЮМИНИЯ В ГИПЕРГЕННЫХ УСЛОВИЯХ

(Представлено академиком Н. М. Страховым 1 VII 1972)

Главными минералами бокситов, как известно, являются три- и моногидраты окиси алюминия — гиббсит ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ), диаспор ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) и бемит ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ). При этом устанавливается некоторая определенная, хотя и не во всех случаях достаточно четко выраженная зависимость минерального состава бокситов от возраста месторождения и его тектонической позиции. В молодых осадочных толщах (мезозойских и кайнозойских), сформированных на стабильных участках платформ, преобладают бокситы гиббситового состава, тогда как в отложениях более древних (палеозойских) или же в породах, приуроченных к участкам с активным тектоническим режимом, доминируют бемитовые и диаспоровые разновидности бокситов <sup>(1)</sup>. Вместе с тем, моногидраты окиси алюминия нередко обнаруживаются в верхних горизонтах бокситовых месторождений тропического пояса <sup>(2)</sup> и довольно часто встречаются в молодых бокситопородных формациях платформ совместно с тригидратными формами <sup>(1, 3, 4)</sup>.

Еще более интересен факт присутствия корунда в некоторых мезокайнозойских бокситах, тяготеющего обычно к верхним зонам бокситовых залежей и образовавшегося в термодинамических условиях, близких к поверхностным <sup>(1, 5, 6)</sup>.

В большинстве случаев для объяснения кристаллизации моногидратных форм окиси алюминия и корунда в бокситах в качестве определяющих факторов, контролирующих этот процесс, привлекаются температура и давление. Считается, что образование бемита, диаспора и корунда может происходить только в условиях повышенных температур и давлений, существенно отличающихся от тех, при которых происходят процессы выветривания на земной поверхности <sup>(7, 8)</sup>. Подтверждение подобных взглядов обычно находят в экспериментальных работах по исследованию фазовых отношений в системе  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$  <sup>(9, 10)</sup>.

Не отрицая возможности минералообразования моногидратов глинозема и корунда под влиянием динамических напряжений, гидротерм и других факторов, способных изменять термодинамические условия, хотелось бы рассмотреть возможность формирования этих минералов в стандартных условиях (25° и 1 атм.) в результате дегидратации гиббсита.

При дегидратации гиббсита до бемита:



изменение стандартного изобарного потенциала реакции  $\Delta Z_R^0$  составляет 5,66 ккал/моль \*. Так как константа равновесия реакции  $K = P_{\text{H}_2\text{O}}^2$ , из соотношения

$$\Delta Z_R^0 = -RT \ln P_{\text{H}_2\text{O}}^2, \quad \text{или} \quad \ln P_{\text{H}_2\text{O}}^2 = -\Delta Z_R^0 / RT$$

(где  $P_{\text{H}_2\text{O}}$  — давление водяного пара при температуре  $T$ , °К), можно считать, что равновесие между тригидратом и продуктами его разложе-

\* Исходные термодинамические данные взяты из <sup>(13)</sup>, причем для гиббсита, диаспора и бемита вычислены средние значения.

ния устанавливается при давлении водяного пара 0,008414 атм. При значениях  $P_{\text{H}_2\text{O}}$ , превышающих эту величину, равновесие будет сдвигаться влево, в сторону образования гиббсита, и наоборот.

Как известно, давление насыщенного пара при 25° С составляет 0,03229 атм., таким образом мы можем вычислить относительную влажность или степень влажности, при которой гиббсит и бемит будут находиться в равновесии, по уравнению (<sup>11, 12</sup>)

$$f = \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P^0_{\text{H}_2\text{O}}} \cdot 100,$$

где  $P^0_{\text{H}_2\text{O}}$  — давление насыщенного пара при данной температуре. Для реакции (1) эта величина составляет 26,1%. Следовательно, в условиях, где влажность превышает 26,1% (при 25°) бемит становится неустойчивым и постепенно гидратируется до гиббсита. Более сухие условия ( $f < 26,1\%$ ) способствуют формированию бемита.

Аналогичные расчеты для диаспора и корунда дают соответственно значения относительной влажности 80 и 33,2%, а равновесие реакции дегидратации диаспора и бемита до корунда достигается при относительной влажности 53,45% (бемит — корунд) и 5,7% (диаспор — корунд).

Очевидно, что прежде чем перейти в безводную форму глинозема, гиббсит должен дегидратироваться до моногидрата. Первой моногидратной формой, которая образуется при понижении относительной влажности воздуха, является диаспор ( $f = 80\%$ ), переходящий в корунд при падении величины  $f$  до 5,7% (рис. 1). Таким образом, на фазовой диаграмме, иллюстрирующей соотношения различных форм глинозема в зависимости от относительной влажности воздуха при 25° устанавливаются только три стабильных минеральных фазы — гиббсит, диаспор и корунд. Моногидратная форма  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (бемит), вероятно, должна рассматриваться как метастабильная фаза, поскольку как при гидратации корунда, так и при дегидратации гиббсита в первую очередь образуется диаспор. Этот вывод хорошо согласуется с экспериментальными данными Кеннеди (<sup>14</sup>), который, пересмотрев соотношения в системе  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$ , пришел к заключению, что бемит метастабилен в природных условиях при всех температурах и давлениях, а диаспор является устойчивой фазой в равновесии с гиббситом. Подобные высказывания можно найти и в более поздней работе по экспериментальному исследованию системы  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$  (<sup>15</sup>).

Присутствие в бокситовых месторождениях всех рассматриваемых фаз одновременно можно объяснить только неравновесностью самого процесса минералообразования и, следовательно, метастабильностью отдельных минералов в условиях гипергенеза.

Несмотря на то что для полной дегидратации гиббсита требуется довольно большой перепад относительной влажности (от 80 до 6%), такая резкая смена условий в масштабах геологического времени, по всей вероят-

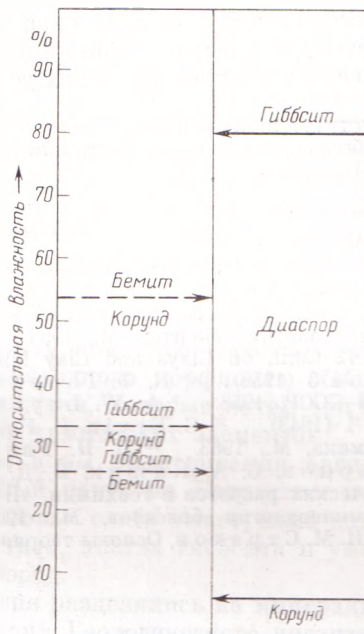


Рис. 1. Устойчивость гидратов окиси алюминия и корунда в зависимости от относительной влажности при температуре 25°. Штрихом показаны метастабильные равновесия

ности, могла иметь место. Даже за сравнительно короткий в геологическом отношении неогеновый период при сохранении одного и того же плана климатической зональности контуры отдельных зон не оставались постоянными. Как отмечает Н. М. Страхов<sup>(16)</sup>, в миоцене аридная зона в Европе располагалась значительно севернее современной. Резко контрастируют климатические условия двух соседних эпох — среднеюрской гумидной и верхнеюрской, ярко выраженной аридной. Аналогичные примеры можно привести и для других геологических периодов.

Безусловно, рассчитанные пределы устойчивого существования минералов глинозема в зависимости от относительной влажности воздуха нельзя считать абсолютно точными, поскольку термодинамические величины содержат определенные аналитические погрешности, а термохимические расчеты производились для идеальных стехиометрических составов. Поэтому положение линий равновесия на диаграмме может варьировать в пределах нескольких процентов относительной влажности. Вместе с тем, рассчитанная геохимическая модель дегидратации гиббсита, как нам кажется, показывает принципиальную возможность протекания этого процесса в термодинамических условиях земной поверхности.

Институт земной коры  
Сибирского отделения Академии наук СССР  
Иркутск

Поступило  
13 VII 1972

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Платформенные бокситы СССР, «Наука», 1971. <sup>2</sup> Е. Хардер, Происхождение бокситов, ИЛ, 1959. <sup>3</sup> В. Т. Аллен, Вопр. геологии и минералогии бокситов, М., 1964. <sup>4</sup> Ф. Р. Лоугиэн, П. Бэйлис, там же. <sup>5</sup> С. И. Бенеславский, Минералогия бокситов, М., 1963. <sup>6</sup> W. D. Keller, Clays and Clay Minerals. Proc. of 12 Conf. on Clays and Clay Minerals, N. Y., 1964. <sup>7</sup> С. Г. Вишняков, ДАН, 88, № 3 (1958). <sup>8</sup> К. Ф. Терентьева, Бокситы, их минералогия и генезис, Изд. АН СССР, 1958. <sup>9</sup> A. W. Laybengayer, R. S. Weisz, J. Am. Chem. Soc., 65, № 1 (1943). <sup>10</sup> G. Ervin, E. F. Osborn, J. Geol., 59, № 4 (1959). <sup>11</sup> Справочник химика, М., 1963. <sup>12</sup> П. Н. Тверской, Курс метеорологии, Л., 1962. <sup>13</sup> И. К. Карпов, С. А. Кашик, В. Д. Пампура, Константы веществ для термодинамических расчетов в геохимии, «Наука», 1968. <sup>14</sup> Д. К. Кеннеди, Вопр. геологии и минералогии бокситов, М., 1964. <sup>15</sup> У. С. Файф, Л. Х. Годвин, там же. <sup>16</sup> Н. М. Страхов, Основы теории литогенеза, 1. Изд. АН СССР, 1962.