

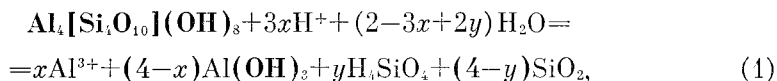
В. А. БРОНЕВОЙ, В. А. КОПЕЙКИН, В. А. ТЕНЯКОВ

**ОСНОВНЫЕ МИНЕРАЛЬНЫЕ ПАРАГЕНЕЗЫ БОКСИТОНОСНЫХ
КОР ВЫВЕТРИВАНИЯ И НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ
ТЕОРИИ БОКСИТООБРАЗОВАНИЯ**

(Представлено академиком А. В. Сидоренко 27 III 1975)

Появившиеся в последнее время более точные и, что особенно важно, взаимно согласованные термодинамические константы для ионов и твердых фаз, содержащих алюминий и (или) кремний (¹⁻³), позволяют уточнить некоторые вопросы геохимии этих элементов в процессах выветривания и на этой основе по-новому описать ряд основных процессов минералообразования зоны гипергенеза*.

Для каолинитового литомаржа (или зон ресилификации) и псевдоморфных бокситов латеритных кор выветривания обычны парагенез гиббсит-каолинит (в расчет не принимались железосодержащие минералы и пр.). Реже в этих образованиях совместно с каолинитом отмечается кварц или опал. Взаимоотношение всех этих фаз друг с другом и с раствором, содержащим переменные количества Al и Si при различных pH, можно описать следующей реакцией (шрифтом выделены твердые фазы):



где x и y — независимые переменные, изменяющиеся от 0 до 4 в соответствии со стехиометрией каолинита. Этой реакции достаточно для анализа взаимоотношений твердых фаз и раствора, так как по $a_{\text{Al}^{3+}}$ и $a_{\text{H}_4\text{SiO}_4}$ легко определить суммарную равновесную активность Al и Si в растворах при конкретных pH.

Анализируя все возможные взаимоотношения каолинита с раствором при условии, что конечными продуктами могут быть только гиббсит, кварц или опал, можно выделить четыре группы вариантов изменения каолинита: 1) каолинит → раствор, 2) каолинит → раствор + гиббсит, 3) каолинит → раствор + кварц (или опал), 4) каолинит → раствор + гиббсит + кварц (или опал).

Каждому из вариантов соответствует реакция, легко выводимая из реакции (1) путем подстановки конкретных значений x и y . Решение этих реакций при конкретном значении pH раствора позволяет вывести уравнения реакций и на их основе построить диаграммы, иллюстрирующие условия равновесия каолинита с раствором и указанными выше твердыми фазами. Для pH 5 такая диаграмма приведена на рис. 1, А. На рис. 1, Б–Г приведены аналогичные диаграммы для тех случаев, когда вместо стабильного, в условиях зоны гипергенеза гиббсита, появляется бемит или $\text{Al}(\text{OH})_3$ аморфн, а вместо кварца — опал.

Что же дает общий анализ всех построенных диаграмм?

Прежде всего, получает еще одно подтверждение вывод о том, что стабильной формой гидроокиси алюминия в условиях гипергенеза должен быть

* Полное изложение расчетов и рассуждений приведено в специальной статье авторов (⁶).

гиббсит. При метасоматических реакциях замещения в обстановке энергичного гидролиза алюмосиликатов, когда в максимальной степени реализуется равновесный процесс, этот минерал должен быть не только стабильной формой гидроокиси алюминия, но первой и единственной формой в данной группе минералов ⁽⁴⁾.

Образование других минеральных форм гидроокиси алюминия (бемит, $\text{Al}(\text{OH})_3$ аморфн.) подавляется относительно высоким на этой стадии выветривания содержанием в коровых растворах SiO_2 ($\gg 0,1$ мг/л), которая при

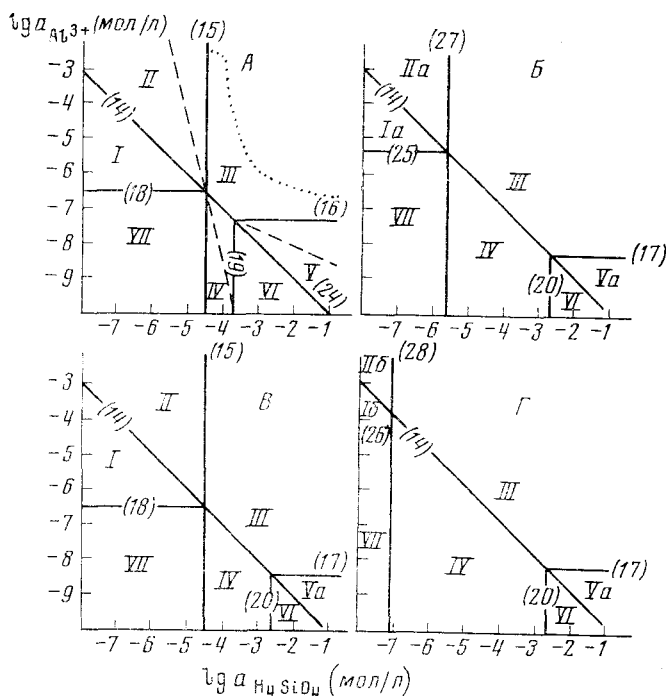


Рис. 1. Диаграммы полей стабильности при pH 5 систем гиббсит — каолинит — кварц (А), бемит — каолинит — опал (В), гиббсит — каолинит — опал (В) и $\text{Al}(\text{OH})_3$ аморфн. — каолинит — опал (Г). I — поле стабильного гиббсита; Ia и Ib — поля, соответственно, метастабильного бемита и $\text{Al}(\text{OH})_3$ аморфн.; II — поле стабильного гиббсита и метастабильного каолинита; IIa и IIb — поля, соответственно, метастабильного бемита и $\text{Al}(\text{OH})_3$ аморфн.; III — поле стабильного каолинита; IV — поле метастабильного каолинита по отношению к раствору; V — поле стабильного кварца и метастабильного каолинита; Va — поле метастабильного опала; VI — поле стабильного кварца, VII — поле стабильного раствора

этом интенсивно выносятся ⁽⁴⁾. В этой же связи становятся ясными и условия, при которых в классических латеритных корах выветривания должен (может) возникать бемит: относительно высокое содержание в коровых растворах алюминия и низкое — кремния ($< 0,1$ мг/л SiO_2). Это условие должно реализовываться к моменту максимального снижения выноса кремния и при дренировании метеорными водами уже зрелых псевдоморфных бокситов. При еще более контрастных соотношениях в растворе алюминия и кремния может идти формирование $\text{Al}(\text{OH})_3$ аморфн. Изложенные выводы вполне удовлетворительно согласуются с имеющимися наблюдениями, в частности в Западной Африке (Гвинея), по бемитизации и гелификации псевдоморфных и переотложенных бокситов ^(5, 7).

Наконец, получает ясное объяснение давно и хорошо известный факт отсутствия в латеритных бокситоносных корах выветривания новообразованного кварца или опала. Как следует из диаграмм (рис. 1), это могло бы иметь место лишь при крайне низких концентрациях алюминия в коровых

растворах ($<0,005$ мг/л Al_2O_3). Напомним, что эти концентрации ниже даже тех количеств алюминия, которые свойственны обычным пресным водам.

Рассмотрим теперь основные закономерности, характеризующие изменение полей стабильности каолинита и гиббсита при изменении pH растворов.

Для того чтобы яснее иллюстрировать изменения полей устойчивости, на диаграммах (рис. 2) нанесены только поля стабильного существования

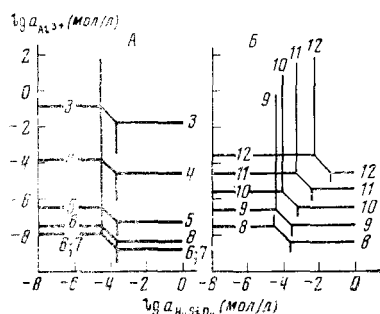


Рис. 2

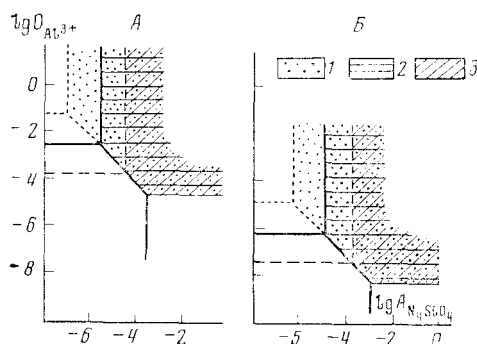


Рис. 3

Рис. 2. Диаграммы полей стабильности системы гиббсит — каолинит — кварц — раствор: А — при $\text{pH} \leq 8$, В — при $\text{pH} \geq 8$. (значения pH показаны на диаграммах)

Рис. 3. Диаграммы полей стабильности каолинита при равновесии с $\text{Al}(\text{OH})_3$ аморфн. (1), с бемитом, (2) и гиббситом (3). А — кислая среда, В — щелочная среда

рассматриваемых минералов при конкретных pH. Из диаграмм вытекают следующие выводы. Во-первых, поля устойчивости всех рассматриваемых минералов зависят при прочих равных условиях от концентрации Al и Si в растворе, несмотря на то что гиббсит не содержит в своей структуре Si, а кварц — Al (это связано с тем, что в рассматриваемом парагенезе участвует каолинит, содержащий оба элемента). Во-вторых, наиболее обширно поле стабильности каолинита при pH 6,7, когда и алюминий, и кремний обладают минимальной растворимостью. В-третьих, изменение полей стабильности всех рассматриваемых минералов в зависимости от изменения pH подразделяется на две группы: первая свойственна растворам с $\text{pH} \geq 8$, вторая — с $\text{pH} \leq 8$. При изменении pH от 8 и ниже границы полей стабильности всех рассматриваемых минералов определяются только изменением концентраций Al в растворе (рис. 2А). В более щелочной области эти границы зависят от изменения концентраций обоих элементов (рис. 2В). При анализе диаграмм А и В прежде всего бросается в глаза существенное различие в характеристиках поля стабильности каолинита. На диаграмме В это поле при любых значениях $\text{pH} > 8$ располагается субсимметрично относительно оси координат, и, следовательно, соотношение возможных концентраций Al и Si в растворе примерно отвечает соотношению этих элементов в структуре каолинита. Совершенно иная закономерность свойственна полю стабильного каолинита при $\text{pH} < 8$ (см. рис. 2А). Здесь по мере роста кислотности среды поле стабильного каолинита все более резко сдвигается в область высоких концентраций Al при постоянстве концентраций Si. Соответственно, в пределах поля стабильности каолинита в кислых средах соотношение Al и Si в растворах изменяется в сторону резкого увеличения концентраций алюминия. С какого-то момента такое соотношение Al и Si не сможет удовлетворять стехиометрии каолинита, и этот минерал вынужден будет заместиться каким-то другим минералом с большим насыщением алюминием по отношению к кремнию, по со структурой, близкой к каоли-

ниту. В качестве таких минералов можно предполагать высокоглиноземистые шамозиты (бертьерин и др.), хлориты и др.

Одновременно с вероятным формированием в кислых средах более высокоглиноземистых, чем каолинит, алюмосиликатных минералов, должны происходить изменения и в составе минералов чисто глиноземистых. Увеличение активности Al при постоянной активности Si должно стимулировать образование более высокоглиноземистых или более растворимых, чем гиббсит, фаз — бемита, диаспора или аморфной гидроокиси алюминия. Рассмотрим, как изменяются диаграммы, приведенные выше, в случае формирования не гиббсита, а бемита или $Al(OH)_3$ аморфн в кислой и щелочной средах.

В случае кислых сред (рис. 3А) появление вместо гиббсита бемита или, тем более $Al(OH)_3$ аморфн, резко сдвигает границы поля стабильности каолинита в область ультравысокоглиноземистых растворов, еще более, чем в случае формирования гиббсита, утрируя асимметрию поля каолинита по отношению к осям диаграммы. Вероятность появления высокоглиноземистых алюмосиликатов должна резко возрастать. В связи с этим основными парагенезисами должны стать ассоциации типа бемит — шамозит и подобные им, а не гиббсит — каолинит.

В случае щелочных сред (рис. 3Б) появление бемита и даже $Al(OH)_3$ аморфн расширяет поле стабильности каолинита в более высокоглиноземистую область, но одновременно, в связи с высокой активностью кремния, поле стабильности каолинита в целом остается субсимметричным по отношению к осям координат. Поэтому в щелочных средах бемитоносных латеритов бемит-шамозитовая ассоциация должна играть подчиненную роль, а основным должен быть бемит-каолинитовый парагенез. Важно отметить, что в этом случае вместо каолинитового литомаржа должен в идеале развиваться гидрослюдистый или слюдистый литомарж, сложенный высокоглиноземистыми представителями этих групп минералов.

Таким образом, впервые появляется возможность обосновать причины появления гиббсит-каолинитовых, бемит-каолинитовых и бемит-шамозитовых парагенезов латеритных бокситов. А это, в свою очередь, позволяет понять специфику минерального состава и строения древнейших латеритов (девон — карбон) и их закономерное положение в общем эволюционном ряду развития бокситообразования в истории Земли.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт минерального сырья
Москва

Поступило
19 II 1975

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Г. Б. Наумов, Б. Н. Рыженко, И. Л. Ходаковский, Справочник термодинамических величин (для геологов), М., Атомиздат, 1971. ² А. Г. Волосов, И. Л. Ходаковский, Б. Н. Рыженко, Геохимия, № 5 (1972). ³ О. Л. Кусков, Геохимия, № 3 (1973). ⁴ В. А. Теляков, I.C.S.O.B.A., 3-e Congr. Intern., Nice, 1973. ⁵ В. А. Бронева, В. А. Иванов и др., Сов. геол., № 9 (1970). ⁶ В. А. Бронева, В. А. Копейкин, В. А. Теляков, Новые данные по геологии бокситов, в. 3. М., 1975. ⁷ С. Т. Акаемов, Генетические типы и условия образования бокситов Западной Африки (на примере Гвинеи), Автореферат канд. дисс., Воронеж, 1972.