

МИКРОМОРФОЛОГИЯ И ГЕНЕТИЧЕСКИЕ ВЗАИМООТНОШЕНИЯ ГЛАВНЫХ ГИПЕРГЕННЫХ МИНЕРАЛОВ БОКСИТОНОСНЫХ ЛАТЕРИТНЫХ ПРОФИЛЕЙ (ПО РЕЗУЛЬТАТАМ ЭЛЕКТРОННО-МИКРОСКОПИЧЕСКОГО ИЗУЧЕНИЯ)

А.Д. Слукин, Н.С. Бортников, А.П. Жухлистов, А.В. Мохов, Н.М. Боева
Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии (ИГЕМ), РАН, Москва, boeva@igem.ru

Е.А. Жегалло, Л.В. Зайцева
Палеонтологический институт им. А.А.Борисяка (ПИИ), РАН, Москва, ezheg@paleo.ru

В статье представлены результаты систематического изучения под электронным микроскопом кристалломорфологии гипергенных минералов позднемезозойских и кайнозойских бокситоносных кор выветривания Сибири, Индии, Гвинеи и Бразилии. Прослежен весь генетический ряд главных породообразующих минералов латеритных профилей от материнских алюмосиликатов до конечных продуктов выветривания, включая аллофан, монтмориллонит, галлузит, каолинит, гиббсит, нордстрандит и последовательные переходы между ними. В палеозойских бокситах Русской платформы описана морфология бёмита, в метаморфизованных эоценовых бокситах Индии — бёмита и диаспора, а в позднепротерозойских наждаках Монголии — корунда. Продемонстрирована морфология продуктов взаимодействия косной материи и биоты: растений, роющих организмов, бактерий и биопленок, представленных в виде совершенных кристаллов гиббсита и гематита. Публикуемые материалы являются фундаментальными для познания процессов латеритизации и гипергенного минералообразования.

В статье 8 рисунков, список литературы из 34 названий.

Ключевые слова: латерит, аллофан, монтмориллонит, галлузит, каолинит, гиббсит, нордстрандит, бёмит, диаспор, корунд.

Продукты латеритного выветривания обычно выглядят как невзрачные горные породы: обломочные, глинистые, охристые, шлакообразные и тому подобные. Их основная масса состоит из аморфных и скрытокристаллических минералов, невидимых невооруженным глазом; и только местами среди бокситов заметны кристаллики гиббсита. Кора выветривания (КВ) является самым мощным концентратором микро- и наноразмерных частиц, поэтому диагностика гипергенных минералов представляется одной из самых трудоемких задач в геологии (Бортников и др., 2011). До недавнего времени точная диагностика осуществлялась с помощью комплекса методов: термического, рентгеновского, химического, световой микроскопии, инфракрасной спектроскопии и других, но ни один из них не давал возможности увидеть и визуально идентифицировать минерал. Как известно, наибольшее количество информации об окружающем мире исследователь получает благодаря зрительным наблюдениям. Применение сканирующих электронных микроскопов (СЭМ) позволило увидеть кристалломорфологию богатейшего пестрого микромира КВ и обнаружить парадоксальную красоту и совершенство слагающих его кристаллов. Более того, стало возможным увидеть то, что ранее только предполагалось: биоморфо-

зы — овеществленные следы активного и пассивного участия организмов в образовании гипергенных минералов (Вернадский, 1934; Слукин и др., 1986; 2013; 2014; Школьник и др., 2004; Новиков и др., 2013; Slukin *et al.*, 1989; 2014). Помимо желания изучить разнообразные морфологические особенности каждого из гипергенных минералов, мы стремились выявить характер их взаимоотношений между собой и с материнскими минералами. С этой целью в латеритных профилях были прослежены формы нахождения и характер изменения главных породообразующих гипергенных минералов: аллофана, монтмориллонита, галлузита, каолинита, гиббсита.

По поводу происхождения бокситоносного латеритного профиля существуют, по крайней мере, две точки зрения. Согласно одной из них, он представляет собой геохимическую колонку, формирование которой начинается с дезинтеграции материнской породы, за которой следуют процессы выщелачивания и гидратации (образования зон аллофана, гидрослюд, монтмориллонита), гидролиза (образования зон галлузита, каолинита и гётита) и конечного гидролиза и окисления (образования зоны гиббсита и гематита, т.е. боксита и латерита). Зоны развиваются постепенно сверху вниз, и верхние зоны последо-

вательно замещают нижние. Таким образом, каждый из перечисленных гипергенных минералов представляет собой в профиле продукт определенной стадии развития. Согласно другой точке зрения, все зоны зарождаются одновременно на всю глубину уже сформировавшейся системы трещин, и каждый из гипергенных минералов развивается по свежему материнскому минералу. Исходя из постулата, что формирующиеся коры выветривания (КВ) постоянно подвергаются частичной денудации, продукты которой местами аккумулируются в окружающих их депрессиях, можно сделать вывод, что история развития профиля КВ, его минеральной зональности «записана» в синхронных отложениях. Для проверки такого предположения необходимы полигоны, на которых сохранились реликты полного латеритного профиля и ассоциирующихся с ним осадочных месторождений. Для построения генетических моделей не хватало одного из важнейших звеньев — морфологии нано- и микроминеральных частиц, слагающих зоны профиля, и морфологии переходных веществ на границах этих зон. Наша работа была направлена на исследование именно этих звеньев.

Объекты, материалы и методы

Объектами изучения явились продукты выветривания, составляющие латеритные профили различного возраста. Большинство из них расположено в современном тропическом поясе Земли, с которым связаны крупнейшие промышленные месторождения бокситов Индии, Гвинеи и Бразилии. Считается, что в современных тропиках процессы латеритизации начались в меловом периоде и продолжают до сих пор. Кроме того, были изучены древние бокситы, образовавшиеся в условиях палеотропиков. На Сибирской платформе к ним относится ряд месторождений и проявлений поздне мелового-палеогенового возраста (Слукин, 1973; Слукин, Домбровская, 1979). В пределах Воронежской антеклизы исследовались бокситы позднедевонского и раннекаменноугольного возраста. Дополнительно были изучены метаморфизованные латеритные и осадочные наждаки и бокситы Алагульского месторождения Монголии, возраст которого относится к позднему протерозою.

Материалами для исследования служили образцы пород и минералов, собранные авторами и Ф.В. Чухровым (Бразилия) из всех зон латеритного профиля и на их границах. Особое внимание уделялось минеральным веще-

ствам в аморфном, скрыто- и яснокристаллическом состоянии. Для анализов материал отбирался вручную, визуальное в наиболее чистом виде, отвечающему моно- или биминеральному составу, что свойственно коллоидным выделениям.

В предыдущие годы образцы пород и минералов этих объектов были изучены с помощью оптических, термических и рентгеновских методов, ИКС, спектрального, микрозондового и химического анализов (Слукин, 1991,). В публикуемой статье приведены результаты новейших усовершенствованных методов и электронной микроскопии: просвечивающий электронный микроскоп JEM-2100 («JEOL», Япония) при ускоряющем напряжении 200 кВ с приставкой для рентгеновского энергодисперсионного анализа X-Max («Oxford Instruments», Великобритания), сканирующие электронные микроскопы JSM-5610LV («JEOL Ltd.», Япония) с ЭДС INCA-450, CamScan-4 («Cambridge») и TESCAN VEGA ПХМУ («Tescan»).

Главные гипергенные минералы латеритного профиля

Описание минералов дается в последовательности, свойственной зональному латеритному профилю КВ алюмосиликатных пород: снизу, от свежих материнских пород, вверх, вплоть до почвенного покрова. Определение очередности появления первых минеральных веществ в процессе выветривания является трудоемкой задачей. По мере развития и совершенствования высокоразрешающей электронной микроскопии обнаруживается, что образованию известных глинистых минералов предшествовали плохо упорядоченные гидратированные силикатные фазы в виде ультратонких — 200–250Å, концентрических форм на поверхности полевых шпатов (Keller, 1985; Tazaki, 1986). Мы рассмотрим главные гипергенные породообразующие минералы, формирующие зоны, мощность которых измеряется метрами, десятками и, в некоторых случаях, сотнями метров.

Аллофан

Аллофан определяют как рентгеноаморфный гель, состоящий в различных пропорциях из SiO_2 , Al_2O_3 и H_2O , которые могут образовывать полностью гомогенный твердый раствор (Nemecz, 1981). Обычно химическую формулу аллофана пишут: $(\text{SiO}_2)_x \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot y\text{H}_2\text{O}$. К нему относят и серию гидроалюмосиликатных глин с молярным отношением

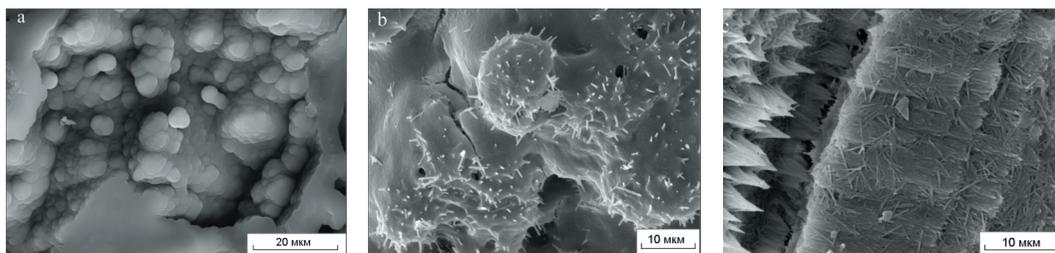


Рис. 1. Морфология аллофана и галлаузита (СЭМ): а – аллофан, бассейн р. Мая, Сибирь; б – переход аллофана в галлаузит, там же; с – псевдоморфоза волокнистого галлаузита по нефелину, Енисейский кряж.

Al/Si = 1.0–2.0 (Wada, 1989). Минерал широко распространен в КВ, развиваясь по исходным алюмосиликатам и осаждаясь из растворов в нижних частях профиля (Okumura, 1985). Образование аллофана из растворов наблюдалось нами в свежевырытых разведочных канавах в бассейне р. Мая в юго-восточной части Сибирской платформы (Слуккин, Живцов, 1975). Здесь на глубине более трех метров в КВ высокоглиноземных аргилитов лахандинской свиты высачивались белые сметанообразные растворы, из которых при высыхании выделялись бесцветные прозрачные и белые порошковатые массы. В них были диагностированы участки чистого аллофана и его смеси с галлаузитом, каолинитом и гиббситом. В КВ аллофан образует обильные стекловидные растворы, а также окрашенные (белые, желтые и черные) скопления в форме слоев, натеков и сложных комбинаций сферических тел, разбитых концентрическими и ортогональными трещинами.

Аллофан рентгеноаморфен. В поляризованном свете изотропен, показатель преломления $n = 1.483 \pm 0.001$. ИКС отражает очень широкую полосу 3410 см^{-1} . Термограмма имеет широкий эндотермический пик с максимумом при 160°C и резкий экзотермический пик при 989°C . Химический состав четырех образцов чистого минерала из бассейна р. Мая обнаружил (в мас.%): SiO_2 22.50–24.00; Al_2O_3 34.62–37.82; Fe_2O_3 0.18–0.59; CaO 1.14–2.06; CO_2 1.50–2.68; H_2O –22.21–25.61; H_2O^+ 12.41–13.01; $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} = 0.05–0.08$.

При стократном увеличении поверхность аллофана выглядит ровной и гладкой, но при больших увеличениях под СЭМ на ней видны бугорки, сферы и полусферы (рис. 1а). В выветрелых кондалитах Индии под световым микроскопом в шлифах видно, что аллофан имеет концентрическую структуру. Величина его сфер составляет 3.5–5.0 нм (Wada, 1989). Во всех профилях Сибири, Индии, Гвинеи и Бразилии был установлен переход аллофана в галлаузит (рис. 1б).

Галлаузит

Галлаузит – $\text{Al}_2[\text{Si}_2\text{O}_5][\text{OH}]_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, или $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. В КВ он образует, подобно аллофану, натечные фарфоровидные массы, а также тонковолокнистые пушистые агрегаты на гранях алюмосиликатов, выполняет поры и каверны. Его показатели преломления колеблются от 1.483 до 1.540. Термические кривые отражают три четких пика: два эндотермических с максимумами при $83–114^\circ\text{C}$ и $533–551^\circ\text{C}$ и экзотермический при $992–994^\circ\text{C}$. Дебаеграммы имеют характерные рефлексы: 9.83; 7.43; 4.39; 2.559 и 1.48Å . Химический состав двух образцов минерала (р. Мая и Енисейский кряж, соответственно) (в мас.%): SiO_2 40.39–41.70; Al_2O_3 37.40–40.90; Fe_2O_3 0.22–0.42; CaO 0.07–0.83; H_2O^- 3.70–4.01; H_2O^+ 13.26–15.33; $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} = 0.09–0.34$.

Под СЭМ в образцах обнаружено, что при полном выветривании материнского субстрата галлаузит образует фантастические псевдоморфозы по нефелину (Татарский массив, Енисейский кряж; острова Лос, Гвинея; Посус-ди-Калдас, Бразилия) и по силиманиту (Саппарла, Панчпатмали и другие месторождения Восточных Гат, Индия). Нефелин превращается в плотные асбестовидные выделения волокнистого галлаузита (рис. 1с). Подобные псевдоморфозы свойственны и галлаузиту, но чаще возникают сложные коралловидные скопления трубчатых кристаллов галлаузита (Slukin *et al.*, 1989).

Мы обнаружили массовое образование трубчатых кристаллов галлаузита в выветрелых кондалитах Индии (Slukin *et al.*, 1989). Длина трубок достигает 15 мкм, внешний диаметр составляет 0.75 мкм, внутренний – 0.18 мкм (рис. 2а). Трубки покрыты многочисленными сферическими биоморфозами гематита, наследующими формы железобактерий *Gallionella* и *Leptothrix* (Чухров и др., 1975). Дальнейшие изменения выражаются в появлении тонких гексагональных табличек каолинита, облекающих трубки (рис. 2б), затем полном замещении каолинитом, распаде

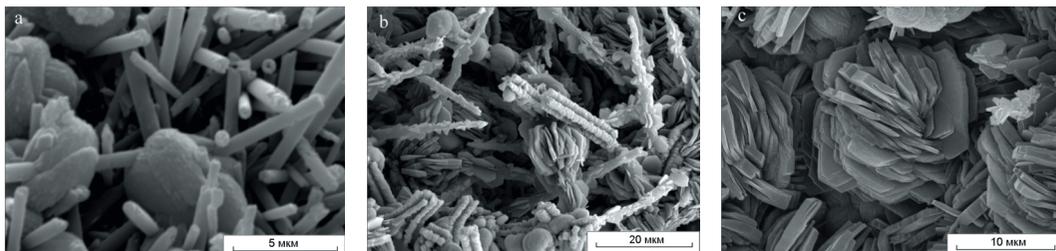


Рис. 2. Микроморфология галуазита и каолинита (СЭМ): а – трубчатые кристаллы галуазита, биоморфозы гематита; б – развитие гексагональных табличчатых кристаллов каолинита по трубочкам галуазита; с – то же, дельта: «розы» кристаллов каолинита, Панчпатмала, Индия.

трубок и образовании «каменных цветов» (рис. 2с). Роящиеся организмы, прокладывая тоннели в гибситизированных кондалитах и кварцевых жилках, в частности, в образцах из Индии, оставили после себя в кварце слизи и фекалии, которые были минерализованы, превратившись в галуазит или в его смесь с гематитом.

В более древних бокситах и каолинах галуазит является обычным и наиболее частым вторичным минералом. Его волокнистые или трубчатые кристаллы покрывают поверхность каолинита и гиббсита в мел-палеогеновых бокситах Чадобецкого поднятия (Сибирь), каолинита, гиббсита и бёмита – в девонских и каменноугольных бокситах Воронежской антеклизы, каолинита, бёмита и диаспора – в эоценовых метаморфизованных бокситах штата Джамму и Кашмир (Индия), диаспора и корунда – в протерозойских метаморфизованных бокситах Монголии.

Монтмориллонит

Монтмориллонит – $(\text{Na,Ca})(\text{Al,Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Состав минерала колеблется в широких пределах, что связано с наследованием состава материнских пород, высокими сорбционными свойствами и гигроскопичностью. Он встречается в КВ многих алюмосиликатных пород, но особенно мощные зоны слагает в КВ основных пород; базальтов и долеритов. Известно, что смектиты способны в

больших количествах поглощать воду и набухать. Благодаря этому, в КВ создаются временные геохимические барьеры, и формируются железистый латеритный покров и обеленные горизонты бокситов и каолинов (Слукин, 1983; Слукин и др., 2006).

Монтмориллонит находится в плотных глинистых породах, в которых он псевдоморфно замещает силикаты и алюмосиликаты, выполняет поры и образует жилки, проникающие в соседние горизонты. Цвет монтмориллонита белый, зеленый, бурый. Он мягок, полупрозрачен, сильно гигроскопичен. Показатели преломления ниже 1.510, двупреломление – около 0.018. На кривых ДТА отражается три эндотермических пика: при 180, 300 и 880°C. На рентгенограммах имеются характерные рефлекссы: 16.8; 4.49; 2.58 и 1.499Å. Химический состав образца наиболее чистого минерала из КВ кварц-мусковит-полевошпатового сланца Центрального месторождения Чадобецкого поднятия соответствует ферримонтмориллониту (в мас.%): SiO_2 43.64; TiO_2 0.18; Al_2O_3 13.20; Fe_2O_3 19.22; MgO 1.46; CaO 1.83; K_2O 0.23. H_2O^- 11.87; H_2O^+ 6.69; п.п.п. 1.86.

Монтмориллонит, как и другие минералы группы смектитов, относится к наноматериалам (Schoonheydt, 2002). Хотя длина и ширина его индивидуальных пластинок достигает нескольких десятков и сотен нанометров, их толщина составляет всего 0.96 – 1.50 нм; точная величина зависит от числа адсорбирован-

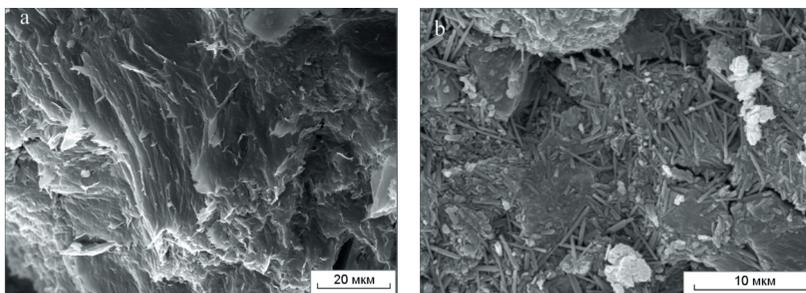


Рис. 3. Микроморфология монтмориллонита и галуазита (СЭМ): а – монтмориллонит; б – частичные и полные псевдоморфозы трубчатого галуазита по монтмориллониту, Центральное, Чадобецкое поднятие, Сибирь.

ных слоев воды. Под СЭМ монтмориллонит выглядит как плотная стопка тончайших чешуек, по краям которых развиваются завихрения, напоминающие волны (рис. 3а). Изменения минерала выражаются в появлении трещин дегидратации, распаде чешуек и постепенном массовом замещении трубчатых кристаллами галлуазита (рис. 3б).

Каолинит

Каолинит $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ — один из главных гипергенных минералов КВ. Мощность его горизонтов достигает 400 м (Слукин, 1973; 1991,). Каолинит является наиболее распространенным и обычным материнским минералом для гиббсита и бёмита в бокситах (Slukin, 1985).

Каолинит образует псевдоморфозы по всем алюмосиликатам и выполняет прожилки. Первые отличаются высокой пористостью, в псевдоморфозах по крупным кристаллам флогопита обнаружены даже каверны с микросталактитами гиббсита (Слукин, 1991,). Вторые сложены плотным фарфоровидным каолинитом. Свойства минерала заметно различаются в зависимости от состава субстрата и размерности его кристаллов. Плотные и крупнокристаллические разности имеют показатели преломления выше на 0.003–0.006, чем псевдоморфные. Кривые нагревания каолинита по флогопиту (Чадобецкое поднятие) имеют три эффекта: два эндотермических с примерными максимумами при 100 и 550°C и один экзотермический ниже 1000°C. На кривых дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) хорошо фиксируются следы участия органического вещества (биоты) в продуктах выветривания. Кривые ДСК имеют соответствующие пики при 527–543°C и при 991–999°C и слабо наклонную линию между ними. Кривые каолинита из минерализованных фекалий в ходах роющих организмов и минерализованных биопленок в латеритах Чадобецкого поднятия отличаются понижением температур этих пиков до 503 и 903°C и появлением между ними выположенного экзoeffекта (Боева и др., 2013). На рентгенограммах базопинакоида каолинизированного флогопита имеются два пика со значениями $d(\text{Å})$: 3.57 и 7.13, что отвечает хорошо упорядоченному каолиниту (Nemesz, 1981). На порошкограммах к ним добавляются пики: 4.36; 4.18; 4.13; 2.34Å и другие. Химический состав минерала в псевдоморфозах (мас.%): SiO_2 45.15; TiO_2 0.10; Al_2O_3 39.65; Fe_2O_3 0.40; MgO 0.00; CaO 0.00; Na_2O 0.01; K_2O 0.02; H_2O 0.29; H_2O^+ 14.31; P_2O_5 0.04;

Nb_2O_5 0.08; F 0.23. Состав хорошо упорядоченных каолинитов стабилен, но они могут включать реликтовые минералы, например, рутил.

Морфология кристаллов каолинита довольно разнообразна (Keller, 1978; Keller *et al.*, 1981). Они имеют вид изометричных и сильно удлинённых, ровных или зазубренных, гексагональных пластинок в псевдоморфозах по флогопиту и ромбовидных кристаллов по полевым шпатам. Кристаллы часто образуют сростки червеобразных подисинтетических двойников по (001). Наблюдения за изменением галлуазита позволило установить постепенное расщепление его трубчатых кристаллов на гексагональные пластины каолинита с длиной базопинакоида 12 мкм и высотой 0.5 мкм (рис. 2с). Каолинит также подвергается коррозии и растворению. Его червеобразные сростки расщепляются, между пластинок и по всей поверхности развиваются кристаллы гиббсита (рис. 4а). То же происходит и с псевдоморфозами каолинита. Как видно на рисунке 4б, кристаллы гиббсита растут послойно между корродированных пластинок каолинита.

Гиббсит

Гиббсит $\text{Al}(\text{OH})_3$ — главный минерал алюминия в современных и мел-палеогеновых латеритных бокситах, развитых по кислым и щелочным породам; на основных породах он находится в тесной смеси с бёмитом. Гиббсит образуется в окислительной среде при значениях pH, близких к нейтральным. Гиббситовые бокситы достигают мощности около 20 м на щелочных породах и до 54 м — на кондалитах Восточных Гат, Индия. Эти руды отличаются высокой пористостью и хорошей водопроницаемостью. В них спорадически распространены участки крупнокристаллического (размером до 1 мм) гиббсита, плотные фарфоровидные скопления скрытокристаллического гиббсита и охристые выделения гематита. В бокситах рассеяны зерна кварца, в разной степени растворённые и окаймлённые отслоившимися биопленками и щётками кристаллов гиббсита.

Гиббсит моноклинный. До применения СЭМ облик его кристаллов был мало изучен. Минерал диагностируется с помощью термического анализа. На кривых ДТА хорошо окристаллизованного гиббсита фиксируются три эндотермических пика: первый, слабый, при 250°C, второй, глубокий, при 340–348°C и третий, слабый, при 513°C. Скрытокристаллические разности гиббсита имеет только

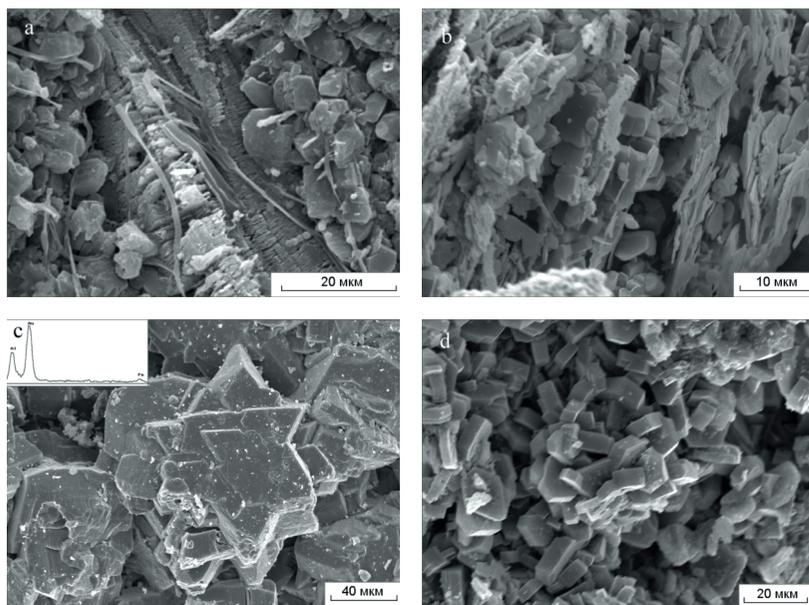


Рис. 4. Переходы каолинита в гибсит (СЭМ): а – растворяющийся червеобразный сросток кристаллов каолинита и новообразованный гибсит с органическими остатками, зона педотурбации латерита, Центральное, Чагобецкое поднятие, Сибирь; б – межслоевое замещение каолинизированного силлиманита гибситом, В. Гаты, Индия; с – гибсит в матрике латерита и его состав (СЭМ); д – морфология гибсита в матрике боксита, Гвинея.

второй пик, смещенный до 325°C . На рентгенограммах имеется самый интенсивный базальный рефлекс 4.79\AA . ИК-спектры гибсита обладают характерными полосами поглощения при 3620 , 3530 , 3450 и дуплетом $3400 - 3380\text{ см}^{-1}$. Химический состав восьми образцов из латеритизированных кондалитов Восточных Гат, Индия (мас.%): SiO_2 $0.00 - 0.64$; TiO_2 $0.00 - 3.00$; Al_2O_3 $62.27 - 66.16$; Fe_2O_3 $0.13 - 2.58$; MgO 0.00 ; CaO 0.00 ; Na_2O $0.00 - 0.04$; K_2O $0.00 - 0.02$; H_2O $- 0.28 - 1.12$; H_2O^+ $31.61 - 34.56$; P_2O_5 $0.00 - 0.45$. Состав крупных кристаллов гибсита наиболее чист, но они могут включать реликтовые минералы: рутил и титаномagnetит. Колломорфные выделения гибсита сорбируют титан (3% TiO_2 и более), а также заметные количества Mg , Cu , U , Th и других элементов (Слукин, 1991).

Микроморфология гибсита очень разнообразна. В условиях современных тропиков его первые кристаллы, образующиеся на поверхности растворяющихся полевых шпатов, выкристаллизовываются из корродированных аморфных пленок. Они имеют вид слегка удлинённых гексагональных табличек, плотно соприкасающихся между собой гранями по (001) и ориентированных перпендикулярно к поверхности силлиманита и полевых шпатов. В нижней части бокситового горизонта развивались кристаллические агрегаты, в которых хорошо различаются сложные двойники и тройники (рис. 4с). Реже встречаются участки матрикса, сложенные изометрическими идиоморфными кристаллами в виде гексагональных табличек с дли-

ной базопинакоида 20 мкм и толщиной 3 мкм (рис. 4д). В порах и кавернах образуются друзы и щетки гексагональных столбчатых призм, остроконечных и усеченных пирамидальных и дипирамидальных кристаллов, высота которых в $5 - 7$ раз превышает длину пинакоида. Сужаясь к вершине, псевдогексагональные пирамиды становятся пятигранными и трехгранными (рис. 5а). На верхних пинакоидах усеченных пирамид сохраняются фигуры роста и растворения в виде искаженных треугольников и полумесяцев (рис. 5б). Поверхность кристаллов многообразна: гладкая; с грубой параллельной штриховкой на гранях пирамид, обусловленной неравномерными выступами граней a и m полисинтетических двойников по (001) ; с тонкой разнонаправленной штриховкой на базопинакоидах – следами сложенных двойников; с полусферой на вершинах пирамид, что свойственно формам, образовавшимся в системе: пар – жидкость – кристалл (рис. 5с). Особый интерес представляет морфология гибсита в зоне биологической педотурбации латеритного профиля (Слукин и др., 2014). Эта зона охватывает верхние 100 см профиля КВ и является областью активного взаимодействия минералов и органического вещества. Последнее является производным биоты, то есть живых макроорганизмов (земляных червей, термитов, муравьев, нематодов и др.), микроорганизмов (бактерий, микобактерий и др.), корней растений и мертвой органической материи, или мортмассы (от обломков растений до хорошо гумифицированного вещества).

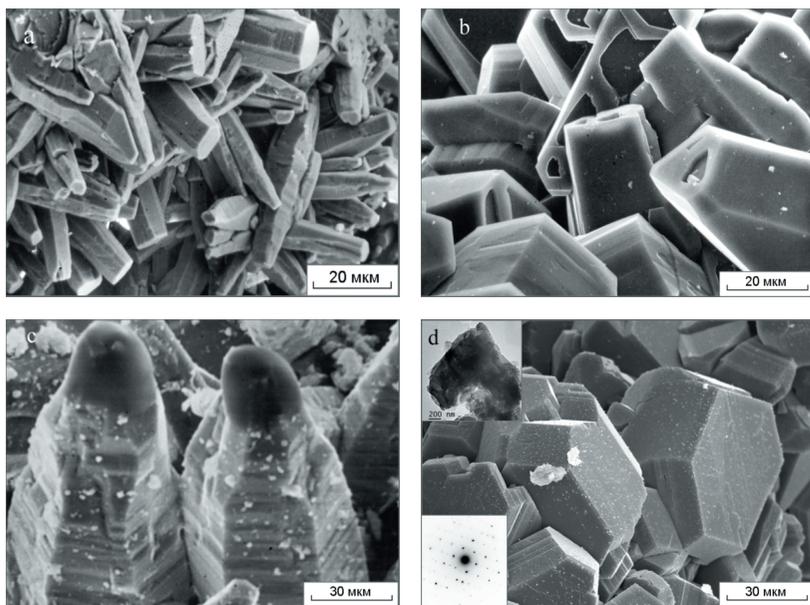


Рис. 5. Микроморфология кристаллов гиббсита в латеритных бокситах: а – пучки кристаллов в кавернах (СЭМ); б – фигуры роста кристаллов (СЭМ), Центральное, Чадобецкое поднятие, Сибирь; с – кристаллы гиббсита с полусферической вершиной (СЭМ), Гвинея; д – сложные двойники гиббсита в ходах червей (СЭМ), частица гиббсита и его электронограмма (ПЭМ), Центральное, Чадобецкое поднятие, Сибирь.

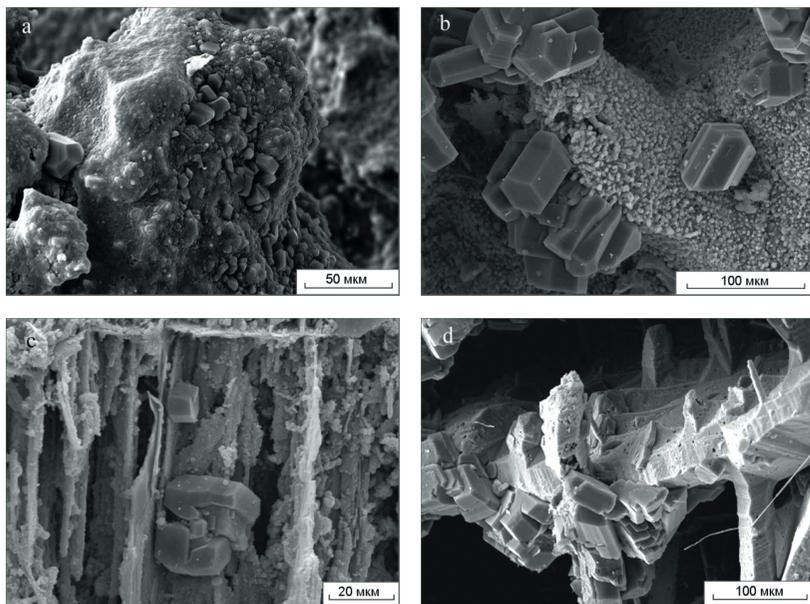


Рис. 6. Ассоциация гиббсита с другими минералами в латеритных бокситах (СЭМ): а – биопленка, перекристаллизованная в гиббсит, Индия; б – минерализованные фекалии и биопленка, простые и сложные двойники гиббсита, Индия; с – кристаллы гиббсита и гематитовый скелет – псевдоморфоза по железистому алюмосиликату, Бразилия; д – сложные двойники гиббсита на скелетных останцах растворившегося кварца, Индия.

Поверхность латеритов скрыта под покровом трав, кустарников, деревьев и войлокоподобной пленки, сплетенной гифами грибов и корневыми волосками. В теснейшем симбиозе с ними бурно развиваются микроорганизмы, сохранившиеся в виде обильных биоморфов в латеритных месторождениях бокситов (Школьник и др., 2004). Широко распространено мнение, что роющая фауна производит только механическое воздействие на горные породы, выражающееся в перемалывании, истирании и разделении микрочас-

тиц (Theng, 2008). Результаты нашего изучения показали, что роль роющих макроорганизмов этим не ограничивается. Оказалось, что они являются участниками и мощными катализаторами биогеохимических реакций. Здесь вся порода перемолота роющими организмами, пропитана биохимически активными веществами и насыщена биопленками. В результате этой деятельности в матриксе не сохранилось ни одного целого кристалла. В ходах червей фекалии и биопленки были перекристаллизованы и превратились в протя-

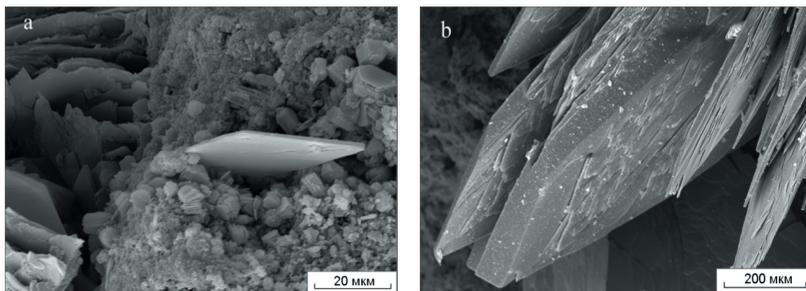


Рис. 7. Нордстрандит (СЭМ): а – ромбовидный кристалл нордстрандита среди растворяющихся расщепленных кристаллов гиббсита; б – груза кристаллов нордстрандита, Сибирь.

женные друзы совершенных изометрических толстотаблитчатых кристаллов гиббсита толщиной до 30 мкм и размером пинакоида до 60 мкм (рис. 5d). Пронизывающие зону биопленки раскристаллизованы не равномерно, и в них образовались таблитчатые кристаллы величиной до 1–30 мкм (рис. 6a, b).

В ассоциации с гиббситом могут находиться гематит и кварц. Гематит образует каркасные псевдоморфозы по Fe-содержащим алюмосиликатам, в которых размещаются кристаллы гиббсита (рис. 6c). В матрице боксита в изобилии рассеяны биоморфозы гематита (Школьник и др., 2004; Новиков и др., 2013; Слукин и др., 2013; Slukin, 1985; Slukin *et al.*, 1989; 2014). Мелкозернистый кварц полностью растворяется уже в зоне калинизации (Никитина, 1968; Слукин, 1973). Крупнозернистый кварц частично сохраняется во всем профиле. Широко распространено мнение о невозможности образования гиббсита в присутствии кварца (Clarke, 1973). Наши наблюдения показывают, что кварц интенсивно растворяется. Его зерна покрыты биопленками, перекристаллизованными в сплошные щетки кристаллов гиббсита. Кварц постепенно исчезает, оставляя после себя пустоты, окаймленные этими щетками. После некоторых зерен сохраняются скелетные останцы растворения, усеянные кристаллами гиббсита (рис. 6d). Присутствие биоты в зоне педотурбации играет огромную биохимическую роль. Особенно ярко это проявлено в случаях биологического и биохимического воздействия на кварц роющих организмов, которые смачивают кварц своей слизью и просверливают в нем туннели.

Гиббсит стабилен в латеритах до момента изменения геохимических условий. При смене нейтральной обстановки на слабую щелочную гиббсит растворяется и перекристаллизовывается в нордстрандит.

Нордстрандит

Нордстрандит $Al(OH)_3$ был обнаружен нами в западной части Сибирской платформы в

бокситов Нижнеподсопочного проявления и на останцах траппового плато Дабаан и Майгунна, на которых сохранились реликты латеритизированных долеритов. Они подверглись слабому заболачиванию, и в них создавалась восстановительная обстановка. Снимки под СЭМ показывают, что гиббсит корродируется, растворяется и расслаивается на тонкие пластинки подобно вермикулиту при прокаливании. Нордстрандит выкристаллизовывается из массы расслаивающихся кристаллов гиббсита размером 5–10 мкм. Он находится в виде одиночных ромбических кристаллов с развитой гранью пинакоида со стороны ромба 30 мкм и толщиной 1 мкм (рис. 7a) и радиально-лучистых друз тонко- и толстотаблитчатых ромбовидных кристаллов длиной до 2 мм и толщиной отдельных пинакоидов до 100 мкм (рис. 7b). Минерал прозрачный, бесцветный или белого цвета с перламутровым блеском. Показатели преломления: $n_g = 1.595$; $n_p = 1.578$; $n_g - n_p = 0.017$. Угол погасания 32° . На дифрактограммах имеется четкий базальный рефлекс 4.79\AA . Местами минерал покрыт красной пленкой и множеством гифов микрогрибов, превратившихся в гематит. Среди растворяющегося гиббсита нордстрандит выделяется свежестью, цельностью и совершенством своих кристаллов. На кривой ДСК фиксируется очень слабый прогиб около 120°C и глубокий узкий эндотермический пик с максимумом при 324.6°C , то есть, по сравнению с аналогичным пиком крупнокристаллического гиббсита, он смещен на $15\text{--}18^\circ\text{C}$ в область низких температур. По энергодисперсионному спектру в составе минерала обнаружены Al и ничтожная примесь Fe.

Бёмит, диаспор и корунд

Бёмит $AlO(OH)$ находится в бокситах в латеритных профилях на базальтах и долеритах Индии и Гвинеи. Эти бокситы отличаются плотной скрытокристаллической текстурой. Бёмит и гиббсит образуют в них тесную однородную смесь. Поры и каверны в этих бокси-

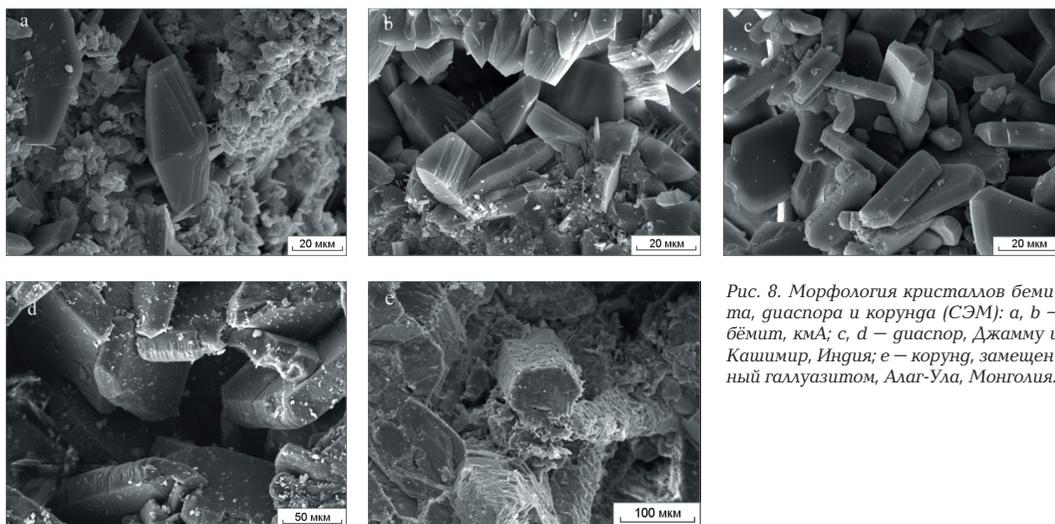


Рис. 8. Морфология кристаллов бёмита, диаспора и корунда (СЭМ): а, б – бёмит, кмА; с, d – диаспор, Джамму и Кашмир, Индия; е – корунд, замещенный галуазитом, Алаг-Ула, Монголия.

тах выполнены микродрузами кристалликов гиббсита, но мономинеральных выделений бёмита нигде встретить не удалось.

Крупные кристаллы бёмита были известны в нижнеюрских отложениях Северного Кавказа, в каменноугольных и девонских латеритах Курской магнитной аномалии и Тимана (Никитина, 1968). Под поляризационным микроскопом было установлено, что такие кристаллы достигают размера 0.1 мм, имеют чечевицеобразную форму, и на них хорошо развиты грани дипирамид. В шлифах дипирамиды имеют характерный вид ромбов. Полученные нами под электронным микроскопом снимки показывают, что кристаллы бёмита имеют ромбо-дипирамидальный облик, причем пирамиды часто усеченные (рис. 8а, б).

Бёмит и диаспор образуют тесную скрытокристаллическую смесь в эоценовых бокситах месторождений Джангалгали, Салал и других (штат Джамму и Кашмир, Индия), подвергшихся динамометаморфизму при формировании Гималаев (Бортников и др., 2014). В них также не удалось обнаружить кристаллы бёмита, но обломки латеритизированных базальтов оказались сложными идиоморфными кристаллами диаспора.

Диаспор $AlOON$ – полиморфная разновидность бёмита – находится в виде табличчатых (размером 120 x 100 x 25 мкм и 30 x 10 x 5 мкм), столбчатых и игольчатых кристаллов (рис. 8с). На поверхности кристалла видно множество хорошо развитых граней, которые, по аналогии с опубликованными формами, идентифицированы как грани *b*, *m*, *s*, *e*, *k*, реже *α* (Минералы, 1967). На гранях *e* многих кристаллов имеются характерные попереч-

ные рубчатые полосы (рис. 8d). Химический состав (мас.%) одного из обломков: SiO_2 0.90; TiO_2 2.25; Al_2O_3 82.01; Fe_2O_3 0.71; Na_2O 0.02; K_2O 0.04; H_2O^+ 14.56; S 0.05.

Алагульское месторождение в Монголии сложено позднепротерозойскими осадочными бокситами, претерпевшими региональный метаморфизм, по разным определениям, 550 – 850 млн. лет назад. Оно протягивается на 13.5 км. В его разрезе выделяются пласты и линзы диаспоровых бокситов, подстилаемых хлоритовыми сланцами, и местами, останцы латеритов, метаморфизованных в корундиты (Слукин, 1991₂). Химический состав диаспора (мас.%) : SiO_2 0.28; TiO_2 сл.; Al_2O_3 84.65; Fe_2O_3 0.66; Na_2O 0.01; K_2O 0.01; H_2O^+ 14.54; и корунда: SiO_2 2.45; TiO_2 0.82; Al_2O_3 94.59; Fe_2O_3 0.57; H_2O^- 0.19; H_2O^+ 1.55. Обращает на себя внимание наличие в составе корунда кремнезема и воды, связанное с присутствием галуазита, заместившего с поверхности кристаллы корунда в ходе пострудной истории (рис. 8е). На снимке видно, что в основной массе породы корунд находится в форме шестигранных призм. В жилах, секущих породу, корунд образует подобные призмы и дипирамиды.

Заключение

Результаты электронно-микроскопического изучения главных гипергенных минералов генетического ряда бокситоносного латеритного профиля имеют важное значение для познания продуктов и процессов латеритизации. Полученные снимки демонстрируют микроморфологию главных гипергенных минералов, совершенство их форм и последовательность замещений в профиле. Прове-

денное исследование позволяет сделать следующие выводы:

Электронно-микроскопические снимки демонстрируют стадийный механизм развития главных гипергенных минералов латеритного профиля. Каждый из них проходит стадию зарождения, существования и растворения. Однако конец существования одного минерала дает начало другому. В мощных латеритных профилях, являющихся источником промышленных концентраций бокситов, прослежена вся генетическая цепь превращений эндогенных алюмосиликатов в аллофан, затем, в зависимости от состава материнской породы, в монтмориллонит и/или галлузит, каолинит и гиббсит. Эти выводы сделаны с учетом истории геологического развития каждого месторождения, включая тектонику, геоморфологию, палеоклимат, и сравнительного анализа минерального состава латеритных профилей и коррелятных отложений. Реликты свежих пород в сформировавшемся профиле, так называемые пряники, в условиях латеритизации проходят такие же стадии изменения или прямые превращения алюмосиликатов в гиббсит, но, по нашим наблюдениям, с участием биопленок. Особое место в генетическом ряду минеральных превращений латеритного профиля занимают каолинит и гиббсит. Наши наблюдения опровергают широко распространенное мнение о каолините как конечном продукте выветривания и документально дополняют результаты незавершенных исследований В.И. Вернадского (Vernadski, 1922) о возможности разложения каолинита. Каолинит необратимо растворяется в процессе латеритизации, теряет кремнезем и превращается в гиббсит. Гиббсит имеет разнообразные формы. Простейшие псевдогексагональные пластинки свойственны псевдоморфозам по алюмосиликатам и биопленкам, в кавернах и ходах роющих организмов он образует сложные полисинтетические двойники и тройники. Fe-содержащие алюмосиликаты в латеритах превращаются в причудливые гематитовые каркасы, в которых располагаются кристаллы гиббсита. Нами обнаружено, что в латеритах зерна кварца многократно облекаются биопленками, которые превращаются в сплошные щетки кристаллов гиббсита.

Гиббсит в латеритах современных тропиков является единственным или главным рудообразующим минералом. В мел-палеогеновых латеритах Сибири, не захороненных под более молодыми отложениями, он сохраняется при резком изменении климата до настоящего времени, лишь местами замещаясь гал-

лузитом. В локальных захоронениях при слабом увеличении pH кристаллы гиббсита расщеплялись на пинакоиды, растворялись и из них росли ромбоэдрические кристаллы нордстрандита.

Бёмит образовался в переменных окислительно-восстановительных условиях как современных, так и каменноугольных и девонских тропиков. Идиоморфные ромбо-дипирамидальные кристаллы присущи более древним бокситам. Диаспор и корунд слагают метаморфизованные бокситы эоценового и позднепротерозойского возраста, где они образуют идиоморфные кристаллы размером до 1 – 3 см. В ходе пострудных изменений они замещаются галлузитом.

Авторы благодарны бывшему директору Минералогического музея им. А.Е. Ферсмана профессору М.И. Новгородовой, своими советами и конкретной помощью способствовавшей проведению экспедиционных работ в бассейне р. Мая в юго-восточной части Сибирской платформы.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ №№ 13-05-00765а, 13-04-00933а, госзадания ИГЕМ РАН № 0136-2014-0004.

Литература

- Боева Н.М., Бочарникова Ю.И., Наседкин В.В., Белоусов П.Е. Термический анализ – экспресс-метод оценки качественных и количественных характеристик природных и синтезированных органоглин // Российские нанотехнологии. **2013**. Т. 8. № 3 – 4. С. 33 – 36.
- Бортников Н.С., Бугельский Ю.Ю., Слукин А.Д., Новиков В.М., Пилоян Г.О. Основные аспекты учения о рудоносных корях выветривания в XXI веке // Геол. рудн. месторожд. **2011**. Т. 53. № 6. С. 491 – 505.
- Бортников Н.С., Слукин А.Д., Боева Н.М., Жегалло Е.А. Бёмит-диаспоровые бокситы провинции Джамму, Индия, как продукты переотложения латеритных кор выветривания различных горных пород // Вестн. Воронежского госуд. Ун-та. Сер. Геол. **2014**. № 2. С. 23 – 31.
- Вернадский В.И. Очерки геохимии. М.-Л.-Грозный-Новосибирск: Горгеонефтеиздат. **1934**. 382 с.
- Минералы. Справочник. Т. 2. Вып. 3. М.: Наука. **1967**. 677 с.
- Никитина А.П. Древняя кора выветривания кристаллического фундамента Воронежской антеклизы и ее бокситоносность. М.: Наука. **1968**. 160 с.

- Новиков В.М., Бортников Н.С., Боева Н.М., Слукин А.Д., Жегалло Е.А., Жухлистов А.П., Соболева С.В. Роль биоты в накоплении и преобразовании оксидов и гидроксидов железа в корах выветривания // Осадочные бассейны, седиментационные и постседиментационные процессы в геологической истории. Мат. VII Всерос. литологического совещ. (Новосибирск, 28–31 октября 2013 г.). Новосибирск : ИНГГ СО РАН. **2013**. Т. II. С. 321–326.
- Слукин А.Д. Коры выветривания и бокситы Чадобецкого поднятия. М.: Наука. **1973**. 126 с.
- Слукин А.Д. Взаимоотношение и последовательность формирования латеритных кор выветривания и бокситоносных отложений // Кора выветривания. М.: Наука. **1978**. Вып. 16. С. 122–131.
- Слукин А.Д. Белые латеритные бокситы как продукт сезонных изменений окислительных и восстановительных условий в процессе выветривания // Докл. АН СССР. **1983**. Т. 272. № 1. С. 166–170.
- Слукин А.Д. Коры выветривания и бокситы древних азиатских платформ. Дис. на соиск. уч. ст. доктора г.-м. н. М.: ИГЕМ. **1991**, 510 с.
- Слукин А.Д. Реликты докембрийских латеритных бокситов на Алагульском месторождении в Монголии // Докл. АН СССР. **1991**, Т. 317. № 1. С. 173–176.
- Слукин А.Д., Живцов Д.А. Гиббсит-галлаузит-аллофановая минерализация в бассейне р. Мая // Проблемы генезиса бокситов. М.: Наука. **1975**. С. 193–201.
- Слукин А.Д., Домбровская Ж.В. Коры выветривания и бокситы Сибирской платформы. М.: Наука. **1979**. 118 с.
- Слукин А.Д., Киреев Ф.А., Беляев В.И., Звезгинская Л.В. Некоторые результаты изучения латеритных продуктов выветривания под сканирующим электронным микроскопом // Кора выветривания. **1986**. Вып. 19. С. 86–90.
- Слукин А.Д., Бугельский Ю.Ю., Новиков В.М. Кора выветривания как система геохимических барьеров // Всерос. конф. «Геохимия биосферы». М.: Наука. **2006**. С. 333–335.
- Слукин А.Д., Бортников Н.С., Новиков В.М., Жегалло Е.А., Боева Н.М., Школьник Э.Л. Биоминералы латеритных кор выветривания как продукты жизнедеятельности ископаемых организмов // Органическая минералогия. Мат. IV Рос. совещ. с межд. уч. Черноголовка. ИПФХ РАН. **2013**. С. 139–142.
- Слукин А.Д., Бортников Н.С., Жегалло Е.А., Жухлистов А.П., Боева Н.М. Гиббсит и каолинит в зоне биологической педотурбации латеритного профиля: разные судьбы (на примере месторождений Сибири, Индии, Гвинеи и Бразилии) // Докл. РАН. **2014**. Т. 458. С. 572–577.
- Чухров Ф.В., Ермилова Л.П., Балашова В.В., Чуриков В.С., Горшков А.Н., Жухлистов А.П., Сидоренко О.В., Звягин Б.Б., Молева В.А., Унанова О.Г. Окислы железа – продукты молодых геологических процессов // Гипергенные окислы железа в геологических процессах. М.: Наука. **1975**. С. 91–111.
- Школьник Э.Л., Жегалло Е.А., Богатырев Б.А., Бугельский Ю.Ю., Слукин А.Д., Новиков В.М., Еганов Э.А., Георгиевский В.В., Жуков В.В., Мыскин В.И., Одокий Б.Н. Биоморфные структуры в бокситах (по результатам электронно-микроскопического изучения). М.: Эслан. **2004**. 184 с.
- Clarke O.M. Geochemistry of gibbsite in lateritic soils and bauxite deposits // I.C.S.O.B.A. 3 Congress International. Nice. **1973**. P. 271–277.
- Keller W.D. Kaolinization of feldspar as displayed in scanning electron micrographs // Geology. **1978**. Vol. 6. № 3. P. 184–188.
- Keller W.D. The nascence of clay minerals // Clays and clay minerals. **1985**. Vol. 33. № 3. P. 161–172.
- Keller W.D., Reichelt M., Neuzil J. Morphology of kaolinite weathered from a non-feldspatic mica-phyllite // Clay minerals. **1981**. Vol. 16. № 3. P. 289–296.
- Nemecz E. Clay minerals. Akademiai Kiado (publishing house of the Hungarian. Academy of Sciences). Budapest. **1981**. 547 p.
- Okumura Sh. Neof ormation of allophane and gibbsite from plagioclase during weathering of gabbro // J. Geosci. Osaka City Univ. **1985**. Vol. 28. P. 85–105.
- Schoonheydt R.A. Smectite-type clay minerals as nanomaterials // Clays and clay minerals. **2002**. Vol. 50. № 4. P. 411–420.
- Slukin A.D. Role of kaolinite in the formation of bauxite // 5th Meeting of the European Clay Groups. Prague. 1983. Praha: Univerzita Karlova. **1985**. P. 359–363.
- Slukin A.D., Boyarskaya R.V., Nandi A.K. Mineralogy of lateritic products and bauxites of khondalites, Eastern Ghats, India // Weathering; its Products and Deposits. Vol. II. Products – Deposits – Geotechnics. Athens. Theophrastus Publications, S.A. Zographou. **1989**. P. 101–112.
- Slukin A.D., Bortnikov N.S., Zhegallo E.A., Zhukhlistov A.P., Zaytseva L.V., Boeva N.M.

- Biominalization in bauxitic laterites of modern- and paleotropics of Earth // V Int. Symp. Biogenic-abiogenic interactions in natural and antropogenic systems – 2014. Saint Petersburg: VVM Publishing Ltd. **2014**. P. 90–91.
- Theng B.K.G.* Clay-organic interactions // Encyclopedia of Soil Science / Chesworth W., ed. Berlin-Heidelberg-N.Y.: Springer. **2008**. P. 144–150.
- Tazaki K.* Observation of primitive clay precursors during microcline weathering // Contrib. Mineral. Petrology. **1986**. Vol. 92. № 1. P. 86–88.
- Wada K.* Allophane and imogolite // Minerals in Soil Environments / Second edition / Dixon J.B., Weed S.B. (eds). Madison. WI: Soil Science Society of America. **1989**. P. 1051–1087.
- Vernadski W.I.* Sur le probleme de la decomposition du kaolinit par les organisms // Comptes Rendus Acad. Sci.175. Paris. **1922**. P. 450–452 (на фр. яз.).