

УДК 549.086

БИОГЕННОЕ РАСТВОРЕНИЕ КВАРЦА В ПРОЦЕССЕ ОБРАЗОВАНИЯ ЛАТЕРИТНЫХ БОКСИТОВ (ПО РЕЗУЛЬТАТАМ ЭЛЕКТРОННО-МИКРОСКОПИЧЕСКОГО ИЗУЧЕНИЯ)

А. Д. Слукин¹, Н. М. Боева^{1,*}, Е. А. Жегалло², академик РАН Н. С. Бортников¹

Поступило 08.05.2018 г.

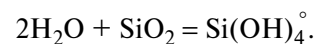
Впервые проведено систематическое изучение под электронным микроскопом форм полного выветривания кварца в латеритных бокситах на кондалитах и аллювиальных отложениях Индии. Промонстрированы облик растворяющихся индивидуумов, слагающих кристаллы кварца, и их перманентная связь с обильными биоминеральными плёнками, превратившимися в щётки кристаллов гиббсита $\text{Al}(\text{OH})_3$. Растворимость кварца обусловлена его уникальными пьезоэлектрическими свойствами, аномальным расширением при инверсии, особенностями климата и интенсивным воздействием биохимического фактора (органических остатков, бактерий, биоплёнок и т.д.).

Ключевые слова: латеритные бокситы, биогенное растворение кварца, фигуры роста, сканирующая электронная микроскопия.

DOI: <https://doi.org/10.31857/S0869-56524862228-232>

Латеритные бокситы концентрируются в самой верхней части земной коры, в наибольшей степени насыщенной живыми организмами, роль которых в процессах экзогенного рудообразования недооценена. Бокситы образуются при выветривании алюмосиликатных пород; в некоторых из них содержание кварца достигает 35–50%, а общее количество SiO_2 75–80%. В лучших же сортах бокситов содержания SiO_2 в целом и кварца в частности падают до нуля. Причина растворения и почти полного исчезновения кварца на первый взгляд может показаться парадоксальной. Ранее в литературе преобладало мнение о высокой химической устойчивости кварца против действующих на него природных агентов. В то же время многие отечественные и зарубежные авторы отмечают примеры растворения кварцевых зёрен и замещения их гиббситом $\text{Al}(\text{OH})_3$ [1]. Основную роль при этом играют микробиальные сообщества, которые повсеместно присутствуют в верхней зоне коры выветривания [2]. Растворимость кварца зависит от pH среды и от температуры. При низких температурах кварц кинетически не-

реакционноспособен и редко осаждается или растворяется в существенных количествах. В ходе выветривания кремний переходит в ионные растворы, а при их концентрации — в гель, способный мигрировать, особенно под защитой органических коллоидов. Экспериментальные исследования подтвердили, что кварц растворяется даже в нейтральной среде, если раствор насыщен органическими соединениями. Реакция растворения кварца может быть записана как



Эта реакция сохраняет атом Si в тетраэдрической координации. По мере того, как дождевая вода пронизывает породы, обильно обогащённые биотой, поверхность частиц кварца становится всё более и более заряженной из-за ионизации комплекса Si–O, так как происходит образование отрицательно заряженных частиц $\text{SiO}(\text{OH})_3^-$ и $\text{SiO}_2(\text{OH})_2^{2-}$. В таком виде кремнезём достаточно просто выносится из породы [3].

Опубликованные ранее фотографии реликтов растворённого кварца были получены под световым микроскопом при сравнительно малом увеличении и давали слабое представление о морфологии исходных зёрен и продуктах их растворения. Между тем именно морфология продуктов растворения даёт

¹Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии Российской Академии наук, Москва

²Палеонтологический институт им. А.А. Борисяка Российской Академии наук, Москва

*E-mail: boeva@igem.ru

наиболее достоверную информацию о сути изучаемых явлений [3].

Формы растворения кварца были изучены нами с помощью сканирующих электронных микроскопов JSM-5610LV (“JEOL Ltd.”, Япония) с ЭДС-спектрометром INCA-450, CamScan-4 (“Cambridge”) и TESCAN VEGA IХMU (“Tescan”).

Объектами изучения явились самые мощные латеритные профили на кварц-мусковит-полевошпатовых сланцах (месторождение Центральное на Чадобецком поднятии, Сибирская платформа), на гранитах (плато Падувар, штат Карнатака, Индия), на кондалитах (месторождения Панчпатмали, Саппарла и Гудем, Восточные Гаты, Индия) и на аллювиальных отложениях (Малабарское побережье, штат Керала, Индия). Эти профили включают дезинтегрированную материнскую породу, сапролит, боксит и собственно латерит [4]. Сапролиты сложены галлуазитом $Al_4[Si_4O_{10}][OH] \cdot 4H_2O$ и каолинитом $Al_4[Si_4O_{10}][OH]_8$. Бокситы состоят из гиббсита, гематита Fe_2O_3 , гётита $\alpha-FeO(OH)$ и кварца. Латериты содержат гиббсит, каолинит, галлуазит и обогащены гематитом. При бокситизации мелкозернистых кварц-мусковит-полевошпатовых сланцев кварц исчезает полностью, но частично сохраняется в бокситах на крупнозернистых породах: кондалитах и аллювиальных отложениях.

Мощность латеритного профиля на кондалитах (месторождение Саппарла) достигает 150 м, каолинов 100 м и бокситов 54 м. Кондалиты — архейские средне- и крупнозернистые метаморфические породы, содержащие (в мас.%): кварц 15–50; гранат (альмандин) 8–36; силлиманит 9–18; ортоклаз 4–19; ильменит, рутил и графит 1–2. В бокситах силлиманит и ортоклаз замещены гиббситом (60–90%), альмандин — гиббситом и гематитом (5–30%). В них сохраняются ильменит, графит и рутил (до 4%). Мелкие зёрна кварца растворены полностью, а на их месте возникли поры, повторяющие формы исчезнувших зёрен. Реликтовые зёрна кварца имеют неправильные формы со сглаженными углами и размеры до 2 мм (рис. 1). Их поверхность чётко скульптурирована: грани призмы прорезаны глубокой штриховкой, а грани ромбоэдров густо покрыты пирамидками и ямками травления. Все поры и реликты растворяющихся зёрен кварца окаймлены биоминеральными плёнками, раскристаллизованными в гиббсит. Они состоят из микробных клеток, минеральных частиц, воды и внеклеточного полимерного органического вещества [5]. Биоминеральная плёнка вокруг зерна кварца (рис. 1) имеет состав (мас.%): CO_2 69,57; Al_2O_3 17,14; FeO 4,27; H_2O 9,9.

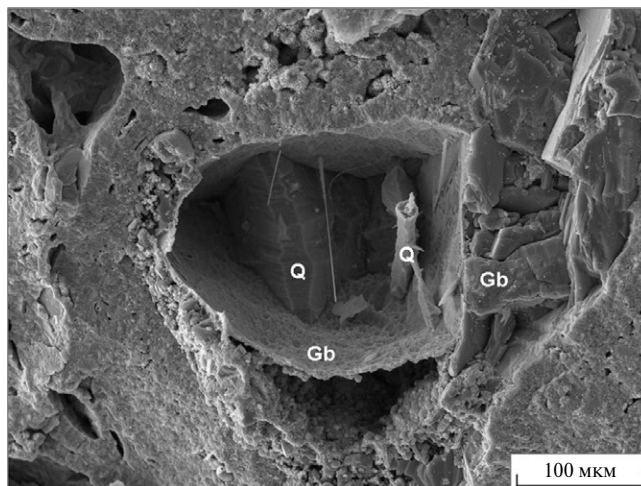


Рис. 1. Макроморфология реликтов растворения кварцевых зёрен Q, окружённая шётками кристаллов гиббсита Gb в латеритизированных кондалитах (Панчпатмали, Индия, СЭМ).

Состав гиббсита отличается высокой чистотой и отвечает теоретическому (мас.%): Al_2O_3 65,35; H_2O 34,65 (Al 34,60%). Ясно проявлена определённая концентрация биоплёнок именно вокруг кварцевых зёрен. Только вокруг них мы наблюдали две, три, четыре конгруэнтные оболочки, состоящие из биоминеральных плёнок, которые фиксировали последовательное растворение минерала.

Латеритные профили на аллювиальных отложениях Малабарского побережья образовались после периодических вертикальных движений земной коры, подъёма этих территорий и расчленения их поверхности речной сетью. В них зёрна кварца менее 200 мкм растворены, а возникшие на их месте поры плотно окаймлены биоминеральными плёнками, раскристаллизованными в гиббсит (подобно изображённым на рис. 1). Зёрна крупнее 0,5 мм разбиты трещинами, сильно корродированы и растворены. По нашим наблюдениям, характерной особенностью этих объектов является высокое содержание органических остатков в субстрате и, как следствие, самое обильное развитие биоминеральных плёнок вокруг каждого кварцевого зерна.

Особый интерес представляет макроморфология растворяющихся зёрен кварца. На свежем кристалле кварца слабо или отчётливо видны скульптуры его граней: параллельная штриховка на гранях призмы и пирамидки-холмики, пирамидки-ямки и вицинали на гранях главных ромбоэдров. В результате природного травления грани ромбоэдров r и z приобрели сложную бугристую поверхность, состоящую из множества пирамидок (рис. 2). Грани призмы состоят из плоскопараллельных террас, или ярусов, сложенных

ромбоэдрами толщиной 0,7 мкм с промежутками между ними менее 5 мкм. Выходы этих террас на поверхности призмы контрастно проявляются в виде штриховки и ступенчатых пирамидок-ямок. Биоминеральные плёнки, обволакивая кварц, покрывают и грани пирамидок-ямок. После полного растворения кварца они сохраняются в виде слепков и становятся доступными для наблюдения не только снаружи, но и изнутри. Они являются великолепными негативными отпечатками поверхности протравленных зёрен кварца; поэтому ямки травления на них отражаются как возвышающиеся тригональные и тетрагональные пирамиды, а тоннели выступают как полые тетрагональные призмы (рис. 2).

Внутри каверн в частично растворившихся кристаллах кварца были обнаружены своего рода останцы растворения (рис. 3). Они имеют чёткие геометрические формы сложно скомбинированных три-, тетра- и гексагональных призм и пирамид, ориентированных наклонно и почти перпендикулярно друг к другу. Останцы состоят из чистого кварца, многие из них покрыты кристаллами гиббсита. На поверхности граней призм чётко проявлена поперечная штриховка. Считается, что отсутствие ямок травления свидетельствует о небольшой ретикулярной плотности растворяющегося кристалла [6]. Останцы растворения испещрены ямками травления, что позволяет предположить, что они являются реликтами самых плотных участков кристаллов.

Наблюдения над множеством зёрен показали, что растворение происходит с поверхности призмы и пирамид ромбоэдров и изнутри кристаллов кварца. В результате этих суммарных воздействий внутри кристалла образуется полость, поверхности гравитируются и скульптурируются, пирамида понижается

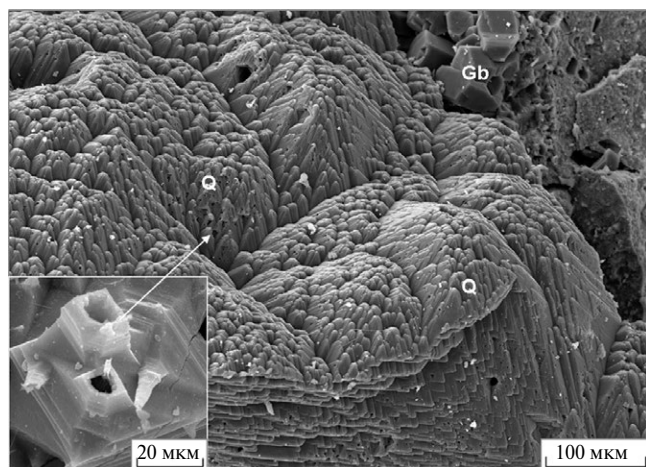


Рис. 2. Морфология реликтов растворения кварца (СЭМ).

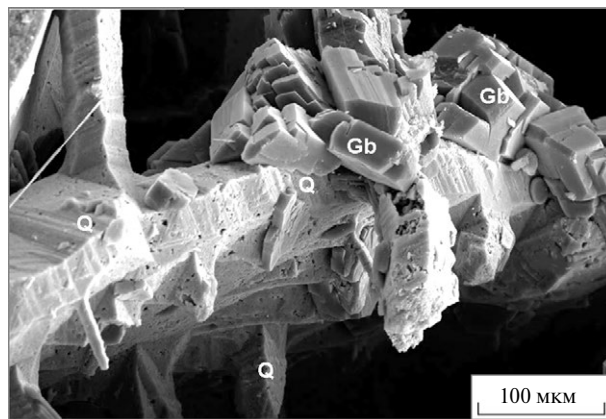


Рис. 3. Останцы растворения как реликты отдельных индивидуумов в ойкокристаллах кварца (СЭМ).

и на месте её вершины возникает отверстие (рис. 4). Часто в таких отверстиях растут кристаллы гиббсита.

Считается общепризнанным и доказанным, что растворимость кварца повышена в щелочных условиях реакции среды [3]. В бокситоносном профиле значения рН изменяются от кислых (3–4,5) в почве и латерите, через нейтральные (5–6,8) в боксите и сапролите, до щелочных (8–9 и более) на границе со свежими породами. В течение года значения рН меняются. Дожди имеют слабокислую реакцию, но, пронизывая растительный покров и почву, обогащённую биотой, они становятся более кислыми. Это обусловлено насыщением метеорных вод органическими веществами [8]. В сезон муссонных дождей вся толща выветривающихся пород пропитывается водой, что создаёт исключительно благоприятную среду для развития биоплёнок [5]. В изученных бокситах главным минералом является гиббсит. Он обладает амфотерными свойствами: устойчивый в нейтральной обстановке, он растворяется в кислой и в щелочной средах. Как свидетельствуют наши снимки, гиббсит содержится внутри растворяющихся зёрен кварца и неоднократно облекает их плотными биоминеральными щётками. Таким образом, гиббсит является самым надёжным естественным индикатором нейтральности среды в бокситах и в микролокальных условиях растворения кварца.

Результаты проведённых исследований свидетельствуют, что высокая растворимость кварца в процессе латеритизации обусловлена совокупностью ряда факторов внешнего воздействия и его уникальных свойств. К первым относятся высокая среднемесячная температура (35–48°C), фотосинтез, накопление биоты, а также обильные муссонные дожди (до 3290 мм/год). Исключительно важную роль играет ежегодное чередование полного насыщения

водой выветривающихся пород и их осушения в течение жаркого сухого сезона. Биота механически, биологически и химически активно воздействует на минеральный субстрат и способствует перманентному развитию биоплёнок [9–11].

Благодаря своим уникальным свойствам, кварц занимает особое место среди породообразующих минералов. Ещё Анри Ле Шателье установил, что кристаллы кварца состоят из большого количества спутанных отдельных индивидуумов. Новейшими исследованиями подтверждается структурная неоднородность кристаллов кварца, заключающаяся в комбинации кристаллитов различных порядков и демпферных зон, не содержащих кристаллиты [12]. Наши исследования показали, что именно в продуктах латеритизации самым наглядным образом вскрывается облик отдельных индивидуумов в кристаллах кварца (рис. 3). Огромную роль играет его совершенно аномальное расширение при охлаждении высокотемпературных пород (например, кондалитов гранулитовой фации: 750–1000 °С), которое происходит при инверсии кварца, когда гексагональная модификация ниже 573±2 °С переходит в тригональные кристаллы. При этом во всех точках происходит внезапное увеличение размеров и разница расширений соседних частей производит такие внутренние напряжения, которые достаточны, чтобы вызвать растрескивание кристалла [13].

Аномальное расширение кварца позволяет объяснить тот факт, что по своим петрофизическим свойствам он обладает высочайшей способностью к развитию трещиноватости ещё до начала выветривания. В поверхностных условиях в нём возникают трещины, составляющие 4,5% объёма зерна, в то время как в других породообразующих минералах —

менее 2% [14]. Благодаря пьезоэлектрическим свойствам, поверхность кварца имеет повышенную адсорбционную способность, и при соприкосновении с атмосферой она легко гидратируется и адсорбирует газы, пары и дисперсные частицы, что способствует бурному развитию биоплёнок [5]. Наши наблюдения под электронным микроскопом позволяют заключить, что все зёрна кварца обьяты биоминеральными плёнками, и в их окружении кварц растворяется, кремнезём выносится, и образуются пустоты: поры и каверны. Их появление и развитие способствует ускорению фильтрации вод и оказывает ещё большее влияние на растворение кварца, чем предшествующие ямки растворения [15]. Биоминеральные плёнки превращаются в щётки гиббсита. Алюмосиликаты замещаются пористыми псевдоморфозами гиббсита с примесью каолинита, гётита, гематита. В этих условиях образуются высококачественные гиббситовые бокситы, экономически наиболее благоприятные для переработки и извлечения алюминия.

Источник финансирования. Работа выполнена при финансовой поддержке госзадания ИГЕМ РАН № 0136–2018–0025.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Schellmann W. Home — an Introduction in Laterite. 2014. <http://www.laterite.de/index.html>
2. Иваилов П. В. Биогеохимия внутрипочвенного выветривания. М.: Наука, 1993. 380 с.
3. Brady P.V., Walther J.V. // Chem. Geol. 1990. № 82. P. 253–264.
4. Bortnikov N.C., Bugelskiy Yu.Yu., Slukin A.D., Novikov V.M., Piloian G.O. // Geol. Ore Deposits. 2011. № 53. P. 435–446.
5. Слукин А.Д., Бортников Н.С., Жухлистов А.П. и др. // Новые данные о минералах. 2015. № 50. С. 50–61.
6. Бактериальная палеонтология / Под ред. А.Ю. Розанова. М.: ПИН РАН, 2002. 188 с.
7. Pye K., Mazzullo J. // J. Sedimentary Res. Sect. A: Sedimentary, Petrol. and Processes. 1994. V. A64. P. 500–507.
8. Bennett P.C., Molcer M.E., Siegel D.I., Hassett J.P. // Geochim. Cosmochim. Acta. 1988. V. 52. P. 1521–1530.
9. Dunning J.D., Petrovski D., Schuyler J., Owens A. // J. Geophys. Res. 1984. V. 89. P. 4115–4123.
10. Слукин А.Д., Бортников Н.С., Жегалло Е.А. и др. // ДАН. 2014. Т. 458. № 5. С. 572–577.

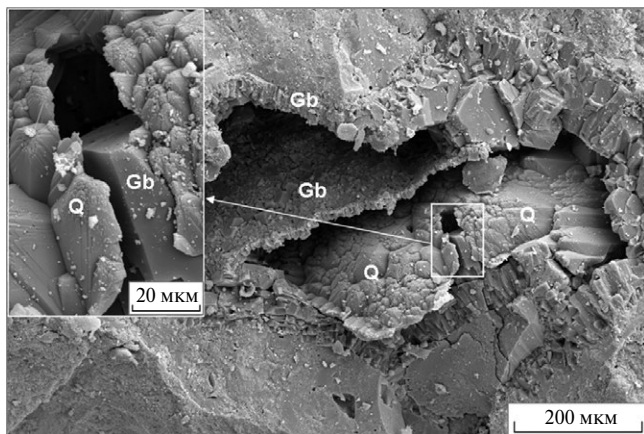


Рис. 4. Растворённая и выположенная вершина пирамиды кварца в окружении биоминеральных щёток кристаллов гиббсита, Индия (СЭМ).

11. *Slukin A.D., Bortnikov N.S., Zhegallo E.A., et al.* In: *Biogenic-Abiogenic Interactions in Natural and Anthropogenic Systems. Lecture Notes in Earth System Sciences.* Switzerland: Springer, 2016. P. 67–74.
12. *Раков Л.Т., Щипцов В.В., Дубинчук В.Т., Скамницкая Л.С.* // Тр. Карел. науч. центра РАН. 2015. № 7. С. 164–180.
13. *Козлова О.Г.* Рост и морфология кристаллов. М.: Изд-во МГУ, 1980. 368 с.
14. *Winkler E.M.* // *Canad. J. Earth Sci.* 1980. V. 17. № 7. P. 956–957.
15. *Anbeek Ch., Breemen N. van., Meijer E.L., Plas L. van der.* // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1994. V. 58. P. 4601–4613.

BIOGENIC DISSOLUTION OF QUARTZ IN LATERITE BAUXITES (BY RESULTS OF ELECTRON-MICROSCOPIC STUDY)

A. D. Slukin¹, N. M. Boeva¹, E. A. Zhegallo², Academician of the RAS N. S. Bortnikov¹

¹*Institute of Geology of Ore Deposits, Petrography, Mineralogy and Geochemistry of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation*

²*Borisyak Paleontological Institute of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation*

Received May 8, 2018

For the first time carried out a systematic study under an electron microscope forms of a complete weathering of quartz in lateritic bauxites on khondalite and alluvial deposits of India. Demonstrated the appearance of dissolving individuals composing the quartz crystals, and their permanent connection with the abundant biomineral films, turned into a druses crystals of gibbsite – Al(OH)₃. The solubility of quartz is due to its unique piezoelectric properties, abnormal expansion in inversion, the characteristics of the climate and the intense impact of the biochemical factor (organic residues, bacteria, biofilms, etc.)

Keywords: laterite bauxite, biogenic quartz dissolution, growth figures, scanning electron microscopy.