

# ГЕОХИМИЯ И МЕХАНИЗМ ОСНОВНОГО АКТА ЛАТЕРИТНОГО ПРОЦЕССА

В. А. ТЕНЯКОВ

(V.A. TENYAKOV)

*La géochimie et le mécanisme de l'acte de base du processus latéritique.*

В настоящее время у подавляющего большинства исследователей нет сомнений в том, что только латеритный процесс может быть признан ответственным за формирование бокситового вещества и, таким образом, бокситы — это сугубо гипергенные и притом зонально-климатические образования.

Сегодня общепризнано, что основными факторами латеритного процесса являются обилие и интенсивный режим дренирующих вод, повышенная температура среды. Часто среди факторов латеритизации называют также живое вещество или продукты его жизнедеятельности, отмирания или преобразования. Ясно, что все названные факторы прямо или косвенно определяются климатом, тектоническим режимом области латеритизации, характером исходных, материнских пород, а также геоморфологической и ландшафтной обстановками. Однако, ведущим фактором процесса латеритизации следует, безусловно, считать только воду, поскольку — как будет показано далее — только это химическое соединение обеспечивает течение всех тех реакций, которые составляют существо латеритного процесса и, кроме того, параллельно, она — вода — выполняет роль транспортирующей среды для удаления из коры выветривания щелочных, щелочно-земельных элементов и кремния. Роль органической субстанции на первой, но важнейшей стадии латеритного процесса — на стадии гидролитического разложения алюмосиликатных пород, — по всей вероятности, не велика, ибо как следует из многих частных и обобщающих работ последних лет и, прежде всего, работ Г. Башелье (Bachelier, 1960), В. М. Фридланда (1964), Ж. Трикара (Tricart, 1965), Ф. Дюшофура (1970), и наших личных наблюдений в Западной Африке, Сингапуре и Австралии (Теняков, Акаемов, 1972; Щеглов, Теняков, 1972; Теняков, 1974), во-первых, подавляющая часть возникающих во влажных тропиках органических веществ, благодаря совокупному действию микроорганизмов почв и высокой температуры, исключительно быстро разрушается и минерализуется до  $H_2O$  и  $CO_2$ , и, во-вторых, большая часть их сосредоточена только в самых верхних, собственно, почвенных горизонтах латеритных кор выветривания и далеко не достигает зон интенсивного гидролитического разложения алюмосиликатных пород. В этой связи главная сила «атаки» почвенных, органических кислот приходится на уже практически «зрелую» часть латеритного профиля, сложенную гидроокисными минералами алюминия, железа и, отчасти, каолинитом. В этой зоне, особенно при переотложении бокситового материала, роль почвенных, органических кислот существенна и многообразна, но это не предмет нашего сегодняшнего внимания.

Поскольку главным актом латеритного процесса является разделение Al и Si, рассмотрим с ранее никогда не анализировавшихся квантово-химических особенностей алюминия и кремния сам физико-химический механизм ир дифференциации при взаимодействии алюмосиликатов с водой и водными растворами, поскольку очевидно, что причину их разделения следует, безусловно, искать в различии энергетики, кинетики и характера продуктов гидролиза связей Al-O и Si-O.

Как известно, нейтральный атом алюминия в основном состоянии имеет электронное строение  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p$ , в то время как кремния —  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$ . Отсюда типичная степень их окисления характеризуется, соответственно, 3+ и 4+. Среди других квантово-химических свойств Al (III) и Si (IV) следует отметить их ионные радиусы — 0,57 Å и 0,39 Å, соответственно (по Белову и Бокию) и сродство к электрону: Al (III) — 0,6 эв; Si (IV) — 1,63 эв. Значение электроотрицательности (по Полингу) равно 1,5 для Al (III) и 1,8 для Si (IV). Больший чем у кремния размер иона и меньший заряд заметно отличает Al (III) от Si (IV) и по величине плотности поверхностного заряда. Таким образом, заряды ядер алюминия и кремния не полностью экранируются собственными электронными уровнями, однако, степень скомпенсированности заряда ядра Al (III) заметно выше, чем Si (IV). Это обстоятельство оказывается принципиальным и во многом предопределяет особенности поведения алюминия и кремния в химических реакциях.

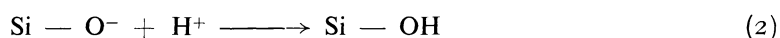
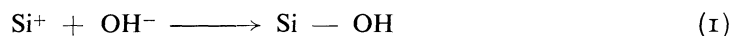
Важным следствием нескомпенсированности зарядов ядер алюминия и кремния является способность атомов Al (III) и Si (IV) вступать в химические реакции с образованием дополнительных донорноакцепторных связей за счет привлечения электронов от пигандов на свои незаполненные  $\alpha$ -орбитали. При этом происходит образование высококоординированных комплексов, энергетическая скомпенсированность центрального иона в которых более высокая, чем в составе алюмосиликатного каркаса. Отсюда очевидно, что состояние атомов алюминия и кремния в алюмосиликатных каркасах главных породообразующих минералов в координационном положении 4, несмотря на окружение из четырех атомов кислорода со значительной величиной электроотрицательности, не отвечает условиям максимальной энергетической скомпенсированности зарядов их ядер.

Таким образом, атомы алюминия и кремния в составе алюмосиликатов способны вступать в дополнительные химические связи, однако способности эти у них заметно различны: кремний, в силу более значительной нескомпенсированности заряда своего ядра способен, при прочих равных условиях, вступать в химические реакции легче, чем алюминий.

Рассмотрим теперь с учетом вышепоказанного механизмы и формы взаимодействия алюмосиликатных каркасов с водой и разделения алюминия и кремния в процессе латеритизации.

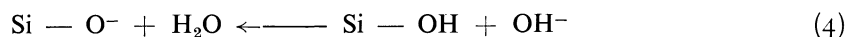
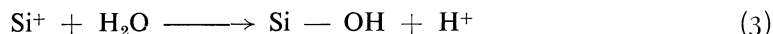
На самом первом этапе взаимодействия алюмосиликатных каркасов с водой и ее ионизированными частями —  $H^+$  и  $OH^-$  ионами — происходит энергетически и структурно выгодный обмен K, Na, Ca и Mg решеток на протон ( $H^+$ ). Это явление с полным правом может быть названо гипергенным протонным метасоматозом и, очевидно, что именно оно в первую очередь ответственно за создание при этом в интерстициальных поровых и промывных водах щелочной реакции.

Установление функциональной связи «растворимость кремнезема-ионное произведение воды» (Ганеев, Румянцев, 1969; Ганеев, Пахомов, 1970) показало, что, во-первых, механизм перехода, в частности  $SiO_2$  в растворенное состояние вероятнее всего связан с процессами гидролитического расщепления типа гидролиза соли, и, во-вторых, химически активной частью воды при взаимодействии с твердой  $SiO_2$  является диссоциированная часть воды и, отсюда, величина растворимости  $SiO_2$  определяется активностью ионов  $H^+$  и  $OH^-$ . Таким образом, схема взаимодействия поверхности  $SiO_2$  с  $H_2O$  должна иметь вид:

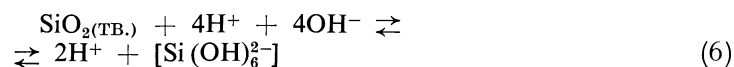
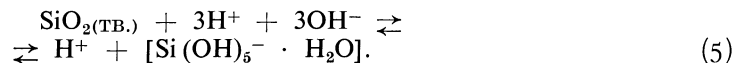


Однако, в связи с незначительной при стандартных условиях константой диссоциации  $H_2O$ , гидроксילирование поверхности  $SiO_2$  будет происходить

также и за счет диссоциации  $H_2O$  при попадании молекул воды в поле действия нескомпенсированных в энергетическом отношении атомов Si и O :



Именно таков механизм отторжения от алюмосиликатных кристаллических решеток в раствор легкорастворимых в воде силикатных комплексов  $Si(OH)_5^- \cdot H_2O$  и  $Si(OH)_6^{2-}$  —



которые правильнее всего рассматривать как анионы кремневых кислородсодержащих кислот. Следует лишь заметить, что комплекс  $Si(OH)_6^{2-}$  должен возникать в более щелочных условиях (вероятно  $> pH\ 8,5$ ), чем комплекс  $Si(OH)_5^- \cdot H_2O$ .

В процессе растворения кварца часть отторгающегося в раствор кремния может (и будет) находиться так же и в форме нейтральных мономерных молекул ортокремниевой кислоты —  $[Si(OH)_4 \cdot (H_2O)_2]$ , как это указывалось ранее рядом исследователей.

Наиболее вероятной первой формой существования алюминия при гидролизе связей Al-O алюмосиликатов должен быть также относительно легко растворимый комплексный ион  $Al(OH)_4^- \cdot 2H_2O$ . Ранее (Ганеев, Теняков, 1971), на основании, в частности, результатов исследования спектров комбинационного рассеяния алюминатных ионов, мы предполагали что это должен быть ион  $AlO(OH)_2^-$ . Быстрая самопроизвольная эволюция этого комплексного иона в щелочных условиях среды гидролиза сначала до  $Al(OH)_4^-$  и далее, путем полимеризации до комплекса  $[Al_6(OH)_{24}]^{6-}$ , приводит — как мы отмечали в вышеуказанной работе к появлению плохо растворимых частиц примерно такого же состава, что, как видно, дает начало формированию в латеритных корках выветривания минералов гиббситового структурного мотива. Шести координационное положение алюминия в комплексе  $Al(OH)_4^- \cdot 2H_2O$  и именно такой состав и структура первого соединения, возникающего при гидролизе связи Al-O, нам представляется сегодня более отвечающими описанным квантово-химическим свойствам алюминия и многим физико-химическим исследованиям «алюминатных систем» и теоретическим расчетом. В более щелочных условиях ( $> pH\ 9,5$ ) этот комплекс теряет две ориентированных молекулы воды и остается в растворенном состоянии. При падении щелочности этот комплекс также теряет воду, однако, за счет его полимеризации до структурного мотива  $[Al_6(OH)_{24}]^{6-}$ .

Таким образом, разделение в латеритном процессе Al и Si происходит в силу их сугубо имманентных квантово-химических особенностей, реализующихся в присутствии воды в различной кинетике гидролиза связей Al-O и Si-O и образовании, с одной стороны, легко растворимых и удаляемых с промывными водами силикатных комплексов  $Si(OH)_5^- \cdot H_2O$  и  $Si(OH)_6^{2-}$  и, с другой, — закреплении алюминия в формирующихся остаточных продуктах выветривания в конечном счете в форме гиббсита.

Из только что рассмотренных данных вытекают два довольно существенных вывода : во-первых, тот, что алюминий на самых первых этапах гидролиза, образуя достаточно растворимый ион  $Al(OH)_4^-$ , заметно подвижен и, следовательно, может в определенных количествах перемещаться по профилю выветривания и даже выноситься за его пределы, и, во-вторых, что он должен закрепляться в формирующейся латеритной коре выветривания преимущественно в форме гиббсита. Надо отметить, что оба эти вывода сегодня полностью подтверждаются и мы фиксируем по изоволюметрическим данным довольно интенсивную миграцию алюминия по профилю коры выветривания (Лажуани и Бонифа, 1959; Михайлов, 1969 и др.), а в последние годы (Бронева, Иванов и др., 1970) — и даже за ее пределами, а также существенно гиббситовый состав всех структурных элювиальных бокситов (конечно, если их минеральный состав не изменен более поздними процессами).

Весь процесс гидролитического разложения K, Na, Ca, Mg — содержащих алюмосиликатных пород и формирования собственно латеритной, «структурой» коры выветривания происходит, как теперь понятно, принципиально в щелочной среде, при pH 9,0-7,5 — но, благодаря постепенному истощению «резерва» щелочных и щелочно-земельных элементов и «затуханию» «расходования» протонов ( $H^+$ ), при постепенном падении щелочности вплоть до слабо кислых значений pH. В этом отношении, но с известной долей условности, можно говорить о первой, «щелочной» и о второй, «кислой» стадиях развития собственно латеритного процесса.

Несколько отличным образом должен развиваться процесс латеритизации алюмосиликатных пород с небольшим содержанием или вовсе лишенных щелочных или щелочно-земельных элементов, например, каолиновых глин. Здесь «коррозия» силоксанных связей Al-O, Si-O не оказывается предваренной и подготовленной предшествующим энергетическим и пространственным «ослаблением» решетки (в связи с выносом щелочных и щелочноземельных элементов), и поэтому гидролитический процесс в этом случае, во-первых, идет гораздо труднее и медленнее, и, во-вторых, он обнаруживает существенно иной режим изменения щелочно-кислотного показателя по мере развития процесса. Сдвиг соотношения  $H^+/OH^- \cdot H_2O$  при этом начинается сразу же с «расходования» гидроксильных групп на «коррозию» силоксанных связей. Иначе говоря, немедленно возникают «кислые условия». В этом случае pH среды изменяется теперь уже от нейтральных значений до слабо или даже кислых величин (pH 5,5-3,5 и, возможно, даже ниже).

Дальнейшее преобразование первичного бокситового вещества, перераспределение по профилю выветривания Al, Fe и отчасти, Ti, и его переотложение осуществляется преимущественно в кислой и нейтральной средах (pH  $\sim$  7,0-3,0), в основном, терригенным путем, но при достаточно заметной роли истинных и истинно-коллоидальных растворов, что прямо подтверждается теперь уже многочисленными наблюдениями над структурами и текстурами переотложенных, осадочных бокситов во влажно-тропических областях Земли. Лишь начиная с этого этапа, роль живого вещества, органических, почвенных кислот становится существенной, что и отражается на щелочно-кислотном показателе.

Однако, благодаря данным, полученным в самые последние годы (Броновой, Иванов и др., 1970), становится очевидным, что весьма часто кислые среды верхних частей собственно латеритных профилей, да и сложнопостроенных латерит-бокситовых покровов, создаются не только прямым присутствием почвенных, органических кислот, а главным образом продуктом их разрушения, минерализации —  $CO_2$ , угольной кислотой. Этот факт следует считать весьма важным, так как он дает несколько другое освещение проблеме роли внутрикомплексных, хелатных соединений при химической деградации элювиальных бокситов и переотложений бокситового вещества.

Прямые наблюдения автора в Западной Африке (Гвинея) и в Австралии (месторождения Дарлинг Рейндж, Мосс Велли, Вейпа, Гоув, Митчелл Плато и др.) подтверждают достаточно интенсивное и заметное вертикальное и латериальное перемещения, в частности, Al и Fe, а также иногда к остаточное накопление последнего в самых верхних, поверхностных горизонтах, где под влиянием частично почвенных органических кислот, а частично метеорных вод, приобретающих кислую реакцию за счет растворившейся в них углекислоты, происходит довольно интенсивный вынос алюминия в более низкие горизонты кор выветривания. Железо закрепляется в этой верхней зоне, по-видимому, главным образом, в связи с тем, что его выносу препятствует высокий окислительно-восстановительный потенциал господствующих здесь условий. В последнем случае, весьма часто и возникают те широкоизвестные теперь в пределах и элювиальных, и осадочных месторождений бокситов влажных тропиков поверхностные железистые пористые скопления-панцири, за которыми сегодня закрепился не совсем удачный и часто весьма широкопонижаемый французский термин «кирас» (*cuirasse*). Правда, здесь следует отметить, что проблема образования «кирас» в только что рассмотренном смысле и «кирас», возникающих в условиях все более и более аридизирующегося климата в условиях саванн, — как своего рода тоже зональных продуктов-проблема требующая самостоятельного и серьезного рассмотрения.

# ЛИТЕРАТУРА

1. Бронева В. А., Иванов В. А., Ким Ю. А., Куликова Г. В., Михайлов Б. М., Покровский В. С., Сафонова О. Ф., Селиверстов Ю. П., Некоторые вопросы формирования и развития латеритных покровов на Либерийском щите (Западная Африка). Сов. геол., № 9, 1970.
2. Ганеев И. Г., Румянцев Н. В., Некоторые свойства  $H_2O$  при повышенных давлениях и температурах. Геохимия, № 7, 1969.
3. Ганеев И. Г., Пахомов В. И., О механизме растворимости кварца в чистой воде в широком диапазоне температур и давлений. Докл. АН СССР, т. 191, № 2, 1970.
4. Ганеев И. Г., Теняков В. А., К геохимии алюминия в зоне энергичного гидrolитического разложения алюмосиликатов в корях выветривания. Докл. АН СССР, т. 196, № 6, 1971.
5. Дюшофур Ф., Основы почвоведения. Эволюция почв. Изд. «Прогресс», М., 1970.
6. Лажуани Ж. П., Бонифа М., Долериты бассейна реки Конкуре и их латеритизация (Гвинея, Западная Африка). В сб. «Вопросы геологии и минералогии бокситов», изд. «Мир», М., 1959.
7. Михайлов Б. М., Геология и полезные ископаемые западных районов Либерийского щита. Изд. «Недра», М., 1969.
8. Теняков В. А., Акаемов С. Т., «Латеритные коры выветривания» Гвинеи. Некоторые принципиальные вопросы геологии и возраста. Докл. АН СССР, т. 202, № 5, 1972.
9. Теняков В. А., Геохимия бокситообразовательного процесса. Тр. 1 международного геохим. конгресса, изд. «Наука», М., 1974 (в печати).
10. Фридланд В. М., Почвы и коры выветривания влажных тропиков (на примере Северного Вьетнама). Изд. «Наука», М., 1964.
11. Щеглов А. Д., Теняков В. А., Месторождения бокситов Австралии. ОНТИ ВИЭМС, М., 1972.
12. Bachelier G. Sur l'orientation différente des processus d'humidification dans les sols bruns tempérés et les sols ferrallitiques des régions équatoriales. Agronomie tropicale, XV, n.3, 1960, pp. 320, 324.
13. Tricard J. Le modelé des régions chaudes — forêts et savanes. Traité de géomorphologie, 5, S.E.D.E.S., Paris, 1965.

*Ministry of Geology of the U.S.S.R.  
Bolchaya Gruzinskaya ul. 4/6, 123242 Moscow (U.R.S.S.)*