

УДК 553.21

## ГИББСИТ И БЁМИТ В ЛАТЕРИТИЗИРОВАННЫХ КОРАХ ВЫВЕТРИВАНИЯ РАЗНОГО ВОЗРАСТА: ОСОБЕННОСТИ УСЛОВИЙ НАХОЖДЕНИЯ И ОБРАЗОВАНИЯ

© 2022 г. Н. М. Боева<sup>1,\*</sup>, М. А. Макарова<sup>1</sup>, Е. С. Шипилова<sup>1</sup>, А. Д. Слукин<sup>1</sup>, С. В. Соболева<sup>1</sup>,  
Е. А. Жегалло<sup>2</sup>, Л. В. Зайцева<sup>2</sup>, академик РАН Н. С. Бортников<sup>1</sup>

Поступило 15.01.2022 г.

После доработки 28.02.2022 г.

Принято к публикации 01.03.2022 г.

Основным источником алюминия являются бокситовые руды и их основные минеральные составляющие гиббсит  $Al(OH)_3$  и бёмит  $AlO(OH)$ , при различных способах разложения которых образуется глинозем  $Al_2O_3$ , электролитическим путем разлагаемый до чистого  $Al$ . Установлено, что гиббсит — главный и часто единственный минерал алюминия в латеритных бокситах мезозойского и кайнозойского возраста, представляющих большую часть мировых запасов. В латеритно-осадочных бокситах при латеритизации и реселификации осветленных водноосадочных континентальных отложений, а также обеленых коренных пород под этими отложениями, за счет избытка алюминия, преимущественно за счет привноса его сверху, в основном, образуется бёмит. В палеозойских латеритах преобладает бёмит. Образование моногидрата алюминия объясняется понижением окислительно-восстановительного потенциала.

*Ключевые слова:* боксит, гиббсит, бёмит, латеритизация

**DOI:** 10.31857/S2686739722060044

### ВВЕДЕНИЕ

До настоящего времени алюминий остается основным промышленно важным металлом в машиностроении, авиастроении, в производстве беспилотников, в строительной индустрии и в быту. В природе найдено 5 модификаций гидроксидов алюминия: диаспор  $AlO(OH)$ , бёмит  $AlO(OH)$ , гиббсит  $Al(OH)_3$ , байерит  $Al(OH)_3$ , нордстрандит  $Al(OH)_3$  и одна модификация оксида алюминия — корунд  $Al_2O_3$ . Главным сырьем для производства алюминия являются бокситовые руды. Переработка боксита в процессе Байера в значительной степени определяется природой боксита. Рудообразующими минералами в бокситах являются гиббсит и бёмит [1]. Наиболее реакционноспособным является гиббситовый боксит. Для переработки бёмитового боксита требуются более высокие температура и давление [2]. Для определения режимов работы перерабатывающих предприятий

важно изучение взаимоотношений и распространенность главных гидроксидов алюминия в бокситах.

Проблема условий образования бёмита и его временное, пространственное и количественное соотношение с гиббситом в бокситах остается до настоящего времени нерешенной. Существуют различные точки зрения, связанные с условиями их образования. Они зачастую прямо противоположные. Рассмотрим некоторые из них:

— Гиббсит является первичным минералом алюминия латеритных покровов, а образование бёмита происходит замещением гиббсита либо за счет прогрева активной солнечной радиацией в саванах [3] в самых верхних почвах и подпочвенных горизонтах разреза, либо за счет периодических пожаров (своего рода кальцинация гиббсита) [1].

— Гиббсит всегда формируется в латеритной трансформации по алюмосиликатным минералам материнских пород и затем может замещаться бёмитом при ремобилизации насыщенных алюминием растворов в нижних частях разреза, либо при смене условий на восстановительные с образованием наряду с бёмитом сидерита, пирита и др. [1].

<sup>1</sup>Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии Российской академии наук, Москва, Россия

<sup>2</sup>Палеонтологический институт им. А.А. Борисяка Российской академии наук, Москва, Россия

\*E-mail: boeva@igem.ru

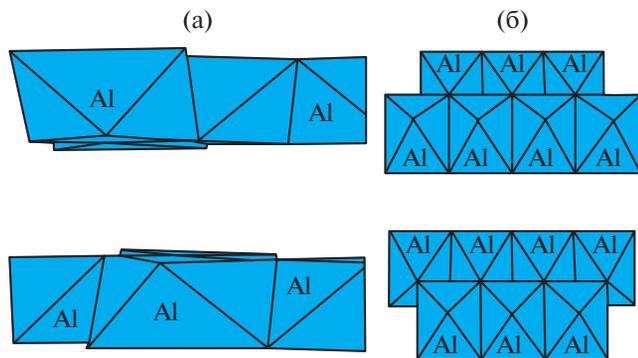


Рис. 1. Кристаллические структуры: (а) гиббсита и (б) бёмита.

– Образование бёмита происходит на уровне грунтовых вод в коре выветривания [4, 5], выше которого он позднее замещается гиббситом.

Гидроксиды алюминия являются предметом многочисленных исследований, в первую очередь экспериментального характера. Тем не менее механизм их образования изучен недостаточно. Гиббсит и бёмит являются основными глиноземсодержащими минералами бокситов. Гиббсит – промежуточный продукт в щелочных способах производства глинозема. Этот минерал – самое устойчивое соединение алюминия в природе. Химический состав:  $\text{Al}_2\text{O}_3$  65.4%,  $\text{H}_2\text{O}$  34.6%. В виде изоморфных примесей встречаются до 2%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , а также  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  – 0.006%. Гиббсит обладает амфотерными свойствами. Бёмит обычно дисперсен и находится в плохо окристаллизованной или скрытокристаллической форме. Теоретический химический состав минерала:  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 85%,  $\text{H}_2\text{O}$  – 15%, однако в бёмитовых бокситах всегда содержатся посторонние оксиды в пределах от 3 до 12%, постоянными из которых являются  $\text{TiO}_2$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Искусственно бёмит может быть получен обжигом гиббсита при  $330^\circ\text{C}$  или обработкой гиббсита водой или щелочным раствором при температуре выше  $130^\circ\text{C}$ , а также при старении аморфного гидроксида алюминия. Растворимость данного минерала в технологическом цикле зависит от его дисперсности и особенностей структуры [6].

Кристаллические структуры гиббсита и бёмита образованы слоями из соединенных ребрами октаэдров, в центрах которых находятся атомы Al в окружении групп OH. В структуре гиббсита и бёмита октаэдры заселены атомами Al только на 2/3, т.е. каждый третий октаэдр является вакантным. Структура гиббсита содержит одинарные октаэдрические слои, параллельные плоскости (001) и ограниченные с верхней и нижней стороны группами OH (рис. 1 а). Вследствие этого слои связаны между собой только слабыми ван-

дер-ваальсовыми силами, чем объясняются совершенная спайность по {001} и нестабильность структуры гиббсита. В структуре бёмита диоктаэдрические слои соединяются ребрами октаэдров в пары, образуя сэндвичи, связанные между собой довольно прочными водородными связями между атомами O и группами OH, вследствие чего структура бёмита значительно прочнее структуры гиббсита, хотя и сохраняет совершенную спайность по {001}. Гиббсит и бёмит устойчивы в обычных условиях, но переходят друг в друга при различных методах обработки.

Для перехода гиббсита в бёмит достаточно удалить из структуры одну молекулу воды по схеме  $\text{Al}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{AlO}(\text{OH}) + \text{H}_2\text{O}$ . В литературе приводятся несколько способов превращения гиббсита в бёмит. Дискуссионным остается вопрос, является ли этот процесс механизмом растворения и образования зародышей бёмита или твердофазным превращением. Обработка гиббсита раскаленным паром в течение 12 ч привела к его растворению и образованию мелких кристаллитов бёмита при  $165^\circ\text{C}$  [7]. При гидротермальной обработке гиббсита при температуре 200 и  $250^\circ\text{C}$  произошло образование волокнистых частичек бёмита в результате твердофазового превращения [8]. При гидротермальной обработке в водной суспензии мелких кристаллов синтетического гиббсита с добавлением уксусной кислоты или ацетата калия при температуре  $160^\circ\text{C}$  в течение 72–168 ч частицы гиббсита растворялись и на их месте образовывались кристаллы бёмита, в то время как в других частицах происходило одновременное растворение гиббсита и перекристаллизация гиббсита в бёмит на поверхности растворяющихся частиц гиббсита [9].

Благодаря сильным водородным связям между октаэдрическими слоями, структура бёмита обладает большой устойчивостью. Поэтому превращение бёмита в гиббсит становится затруднительным. Теоретически преобразование бёмита в гиббсит может происходить следующим образом:



Большинство исследователей предполагают кислые [4] условия образования бёмита. Но по данным экспериментальных исследований Ж. Педро и соавт. [10] бёмит образовался в более щелочных условиях, чем гиббсит. Также в карстовых бокситах часто бокситы имеют существенно бёмитовый состав.

Изучение состава и кристалломорфологии минералов глинозема из разновозрастных латеритных кор выветривания на примере месторождений Ниборасси и Сангареди в Гвинее, Центрального в Сибири и бокситов КМА в Центральной России является необходимым этапом в познании их минералогии и генезиса.

## КРАТКАЯ ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ПОЗИЦИЯ ОБЪЕКТОВ ИССЛЕДОВАНИЯ

*Месторождение Ниборасси* расположено на севере Гвинейской Республики. Территория приурочена к северной окраине платообразного поднятия Фута Джалон и представляет собой холмисто-грядовую эрозионно-денудационную равнину с останцами столовых возвышенностей. В региональном плане боваль находится в северной части впадины Туге. Она выполнена морскими терригенными отложениями верхнего рифея-венда, которые формируют здесь протерозойский этаж платформенного чехла Африканской древней платформы. На значительной части территории в терригенно-осадочные отложения внедрились магматические породы основного состава мезозойской трапповой формации, представленные долеритами, габбро-долеритами и габбро, которые образуют многоярусные силлы, реже дайки. Существенно алюмосиликатный состав материнского субстрата создает благоприятные предпосылки для образования в латеритных корах выветривания промышленных залежей бокситов.

*Центральное месторождение бокситов* расположено в юго-западной части древней Сибирской платформы на междуречье Ангары и Подкаменной Тунгуски. Месторождение приурочено к ядру брахиантиклинальной структуры, сложенной докембрийскими отложениями, представляющими собой сланцы различного состава, которые прорваны щелочными ультраосновными породами в виде штоков, даек, силлов, кимберлитовых трубок и тел карбонатитов. Все эти породы в мел-палеогенное время были латеритизированы, частично денудированы в прилегающие депрессии. Латеритные бокситы, образованные по кварцмусковит-полевошпатовым сланцам состоят из гиббсита (до 62%  $Al_2O_3$ ), гетита, гематита, маггемита, анатаза, каолинита, кварца [11].

*Месторождение Сангареди* расположено на северо-западе Гвинейской Республики. Оно приурочено к нижним частям северо-западного склона морфоструктуры Фута Джалон-Мандинго. Бокситы залегают в платформенном чехле в приосевой части крупной синклинали структуры Бове, ядро которой сложено терригенно-осадочными породами девона — свиты Фаро. В них внедрились силлы и дайки основных пород мезозойской трапповой формации. Коренные породы слагают нижние уровни месторождения и представлены в пределах бокситоносной части девонскими осадочно-терригенными отложениями. Верхние уровни месторождения сложены в основном осадочно-латеритными бокситами, образовавшимися по континентальным водно-осадочным отложениям серии Сангареди, претерпевших существенные изменения исходного состава (обеление—вынос железа) в глеевой геохимиче-

ской обстановке. Длительное латеритное выветривание, начиная с миоцена, привело к формированию мощного латеритного покрова, сформированного как по отложениям серии Сангареди, так и по коренным материнским породам, которые сплошным чехлом покрывали вершину и пологие склоны бовали Сангареди [12].

*Бокситы Курской магнитной аномалии (КМА)* связаны с палеозойской (позднетурнейской-ранневизейской) латеритной корой выветривания филлитовых сланцев, залегающих среди железистых кварцитов курской серии нижнего протерозоя. Кобы выветривания по джеспилитам представляют собой богатые железные руды и образуют крупные месторождения. Их бокситовые аналоги развиты преимущественно на участках распространения сланцев кварц-хлорит-серицитового состава. При частом чередовании материнских пород формируются железоалюминиевые руды. Кобы выветривания перекрыты осадочными отложениями карбона и мезо-кайнозоя общей мощностью от 400 и более метров [13].

## МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Было изучено более 100 образцов из разновозрастных бокситов: Центрального месторождения (Западная Сибирь), Ниборасси, Сангареди (Гвинея), Яковлевского (КМА, Центральная Россия). Исследования проводились с помощью сканирующих (СЭМ) CamScan 4 (“Cambridge”) и TESCAN VEGA IXMU (“Tescan”) микроскопов с энергодисперсионной приставкой (ЭДС). Рентгенофазовый анализ проводился на дифрактометре Ultima-IV фирмы “Rigaku” (Япония). Синхронный термический анализ (СТА) выполнялся на приборе (STA 449 F1 Jupiter “Netzsch”). Съемка производилась со скоростью  $10^\circ/\text{мин}$  в атмосфере Ar в тигельках с закрытыми крышками до температуры  $1050^\circ\text{C}$ . Масса навески составляла ~ 40 мг. Химический состав бокситов определен с использованием рентгенофлуоресцентного спектрометра Axios “RANalytical”.

## РЕЗУЛЬТАТЫ

*Рентгенофлуоресцентный анализ.* В табл. 1 приведены данные о среднем химическом составе бокситов четырех изученных месторождений. Содержания  $SiO_2$  находятся в диапазоне от 0.2 до 5.67 мас. %. Максимальное количество  $SiO_2$  отмечается на месторождении Ниборасси. Содержания  $TiO_2$  варьируют от 1.74 до 10.97 мас. %. В бокситах месторождений Сангареди и КМА наблюдается повышенное содержание  $Al_2O_3$  — от 48 до 89.95 мас. %, в отличие от месторождений Ниборасси и Центральное — от 41.23 до 57.86 мас. %.  $Fe_2O_3$  от 2.64 до 29.64 мас. %.  $Na_2O$  и  $K_2O$  находят-

Таблица 1. Химический состав бокситов

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	MnO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	ППП
Месторождение Ниборасси (Гвинея)											
от	1.84	40.58	1.97	23.46	0.01	0.27	0.023	0.02	0.02	0.11	17.58
до	5.67	47.90	2.52	29.64	0.05	0.30	0.068	0.04	0.06	0.12	25.15
ср	2.82	41.23	2.18	27.35	0.02	0.29	0.04	0.03	0.04	0.12	23.9
Месторождение Сангареди (Гвинея)											
от	0.2	55.23	2.19	2.6	0.02	0.24	0.019	0.01	0.03	0.09	24.43
до	1.5	89.95	5.9	12.3	0.06	0.31	0.054	0.03	0.06	0.13	30.92
ср	0.7	77.34	4.2	9.8	0.03	0.27	0.043	0.02	0.05	0.11	28.7
Месторождение Центральное (Россия)											
от	1.5	41.42	1.74	2.64	0.04	<0.10	0.008	0.02	0.03	0.18	22.3
до	1.8	48.88	10.97	16.32	0.49	<0.10	0.06	0.07	0.05	4.23	30.4
ср	1.6	45.58	6.76	8.9	0.24	<0.10	0.04	0.03	0.04	2.06	25.2
Курская магнитная аномалия (Россия)											
от	7	48	2.1	18	1.36	0.17	н.о.	0.1	0.34	–	11.3
до	12	65.78	4.5	28	1.64	0.21	н.о.	0.4	0.52	–	14.7
ср	11	50	2.8	26	1.52	0.19	н.о.	0.3	0.42	–	12.6

ся в примерно одинаковых диапазонах от 0.02 до 0.5 мас. %, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> от 0.11 до 4.23%.

Рентгенофазовый метод показал, что бёмит, гиббсит, гематит, гетит и каолинит являются основными минералами во всех образцах. Репрезентативная рентгенограмма показана на рис. 2. Гиббсит демонстрирует характерные отражения, наиболее важными и наиболее четко определенными из которых являются пики 4.83 и 4.37 Å, бёмит – 2.34, 1.84 Å.

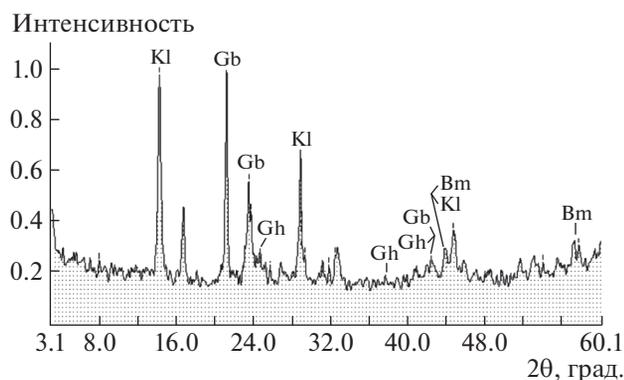


Рис. 2. Рентгенограмма боксита (Kl – каолинит, Gb – гиббсит, Gh – гетит, Bm – бёмит).

#### Синхронный термический анализ

При нагревании гиббсита в диапазоне температур 240–450°C на кривых дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) фиксируется эндотермический эффект, связанный с выделением основной массы конституционной воды из гиббсита. Одновременно с этим происходит частичное образование промежуточного продукта – бёмита. Дегидратация и разложение бёмита происходит при температуре 450–600°C, что отражается в эндотермическом эффекте на кривой ДСК в этом интервале. Экзотермический эффект в интервале температур 950–1200°C отвечает за фазовый переход  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (корунд) (рис. 3а). Поскольку известно, что в гиббсите содержится 34.6% H<sub>2</sub>O, то по термогравиметрической (ТГ) кривой определяем потерю массы при нагревании в интервале дегидратации и рассчитываем содержание гиббсита в породе по формуле:

$$C_T = 2.89 \times C_B,$$

где  $C_B$  – общая потеря массы при дегидратации гиббсита (в %),  $C_T$  – содержание гиббсита в образце (в %).

Бёмит диагностируется по наличию пика на кривых ДСК в интервале температур 500–650°C. В бёмите содержится 15% H<sub>2</sub>O. По ТГ-кривой определяем потерю массы, связанную с удалением

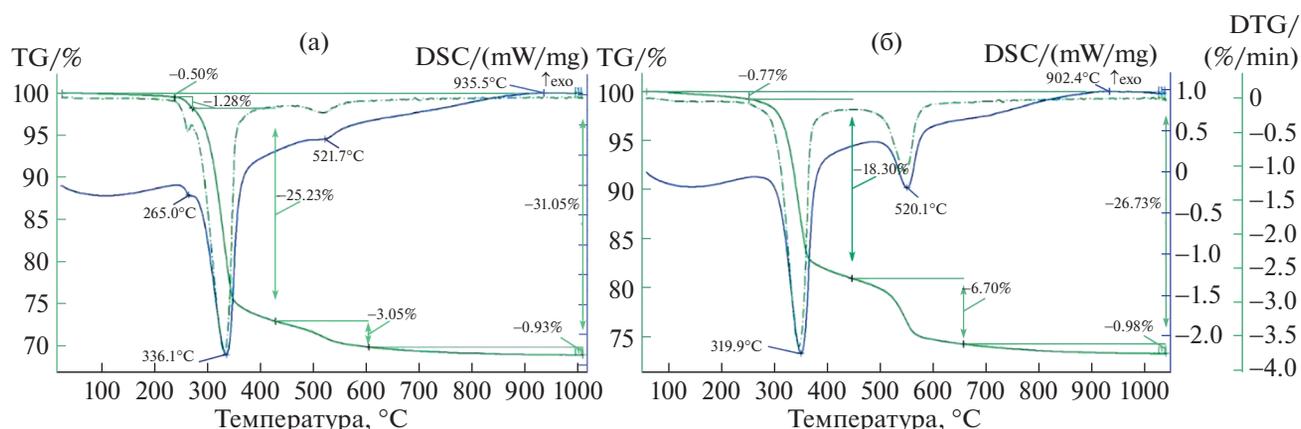
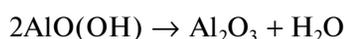


Рис. 3. Термограммы гиббсита (а), гиббсита и бёмита (б).

ем конституционной воды – 6.7% (рис. 3б). По аналогии с гиббситом рассчитывается содержание бёмита в породе. Реакция дегидратации бёмита следующая:



Минеральный состав и количественное соотношение гиббсита и бёмита в бокситах были определены сопоставлением трех методов анализа: рентгенофлуоресцентного, рентгенофазового и термического (табл. 2). Также для диагностики минералов использовалась сканирующая электронная микроскопия.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

При изучении разновозрастных бокситов было установлено, что типоморфные особенности главных породообразующих минералов бокситов напрямую связаны с условиями их образования.

*Месторождение Ниборасси.* Бокситы образовались *in situ* по терригенно-осадочным отложениям, интродуцированным магматическими породами основного состава мезозойской трапповой формации, представленные долеритами, габбро-долеритами и габбро. Существенно алюмосиликатный состав материнского субстрата создает

Таблица 2. Минеральный состав бокситов

	Гиббсит	Бёмит	Гётит	Гематит	Бертьерин
Месторождение Ниборасси (Гвинея)					
от	53.5	н.о.	7.52	16.5	
до	82.5	н.о.	10.04	27.6	
среднее	62.5	н.о.	8.8	18.3	
Месторождение Сангареди (Гвинея)					
от	45	4	2	2	
до	85	25	11	5	
среднее	62	8	6	4	
Месторождение Центральное (Россия)					
от	54	н.о.	19	2	
до	70	н.о.	42	8	
среднее	64	н.о.	29	4	
Курская магнитная аномалия, Белгородский район (Россия)					
от	15	35	13	5	7
до	40	53	19	10	15
среднее	20	44	15	5	11

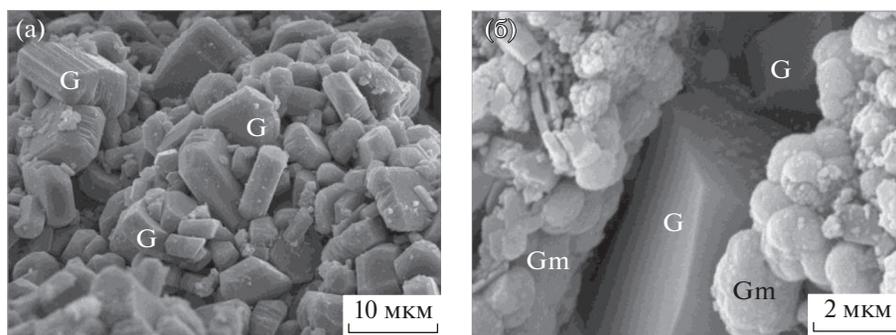


Рис. 4. Кристаллы гиббсита – G (а), гиббсита – G и гематита – Gm (б). СЭМ.

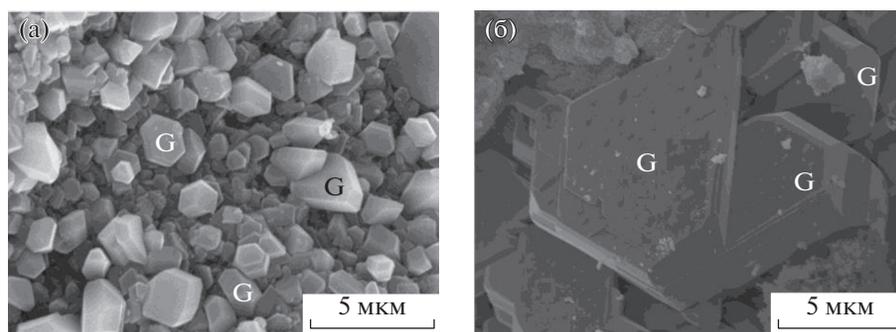


Рис. 5. Кристаллы гиббсита – G (а), двойники кристаллов гиббсита – G (б). СЭМ.

благоприятные предпосылки для образования на месторождении промышленных залежей бокситов. При латеритизации происходит вынос кварца и щелочей. В породах возникает пористость. Отличный дренаж и большое количество осадков при дальнейшей латеритизации приводят к образованию чисто гиббситовых бокситов. Независимо от типа материнского субстрата, латеритные бокситы на месторождении имеют классический профиль. В нижней части коры выветривания выделяется зона каолиновых глин, выше нее – горизонт железистых латеритов (переходная зона). Над породами переходной зоны залегают бокситы, в нижней части светлые, более высокоглиноземистые. Кристаллы гиббсита имеют удлиненную форму, размеры – от 2 до 10 мкм (рис. 4а). Выше по разрезу кристаллы гиббсита увеличиваются, содержание глинозема в боксите падает, а железа – увеличивается (рис. 4б).

Латеритные бокситы *in situ* содержат, в среднем, 40–42%  $Al_2O_3$  (табл. 1). В минеральном составе латеритных бокситов *in situ* по различному субстрату преобладает гиббсит (табл. 2). Содержание железистых минералов в них составляет 27–37%, при этом гематит обычно несколько преобладает над гётитом.

*Латериты Центрального месторождения* в течение десятков миллионов лет сохраняют свой

оригинальный химический и минеральный состав (табл. 1, 2) и идеальные поверхности кристаллов гиббсита [14]. Дезинтеграция горных пород возникает еще до начала выветривания. При выветривании кварц растворяется и выносится. Растворимость глинозема зависит от pH раствора, но в пределах значений pH, существующих при латеритном выветривании, глинозем мало растворим. Вследствие этого при выветривании алюминий остается на месте, псевдоморфно замещающая материнские минералы. Кроме того, он кристаллизуется на стенках трещин, каверн, в биоминеральных пленках и на их поверхности.

Химический состав бокситов тесно связан с минеральным и химическим составом материнских пород, а также с химическими процессами, сопровождавшими латеритизацию. Латеритные бокситы в общем характеризуются высоким содержанием  $Al_2O_3$  – 40–48 мас. % и  $TiO_2$  – до 11 мас. %. Повышенное содержание  $TiO_2$  объясняется тем, что в бокситообразовании принимают участие комплексы внедрившихся в сланцы щелочных и ультраосновных пород.

В нижней части профиля бокситов гиббсит имеет наиболее простые формы (рис. 5а). При латеритизации кристаллы гиббсита становятся толще за счет полисинтетического двойникования (рис. 5б).

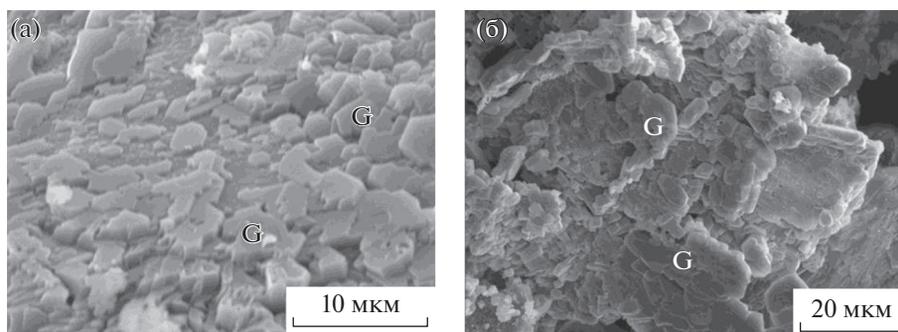


Рис. 6. Псевдоморфозы гиббсита – G по полевому шпату (а), по каолиниту (б). СЭМ.

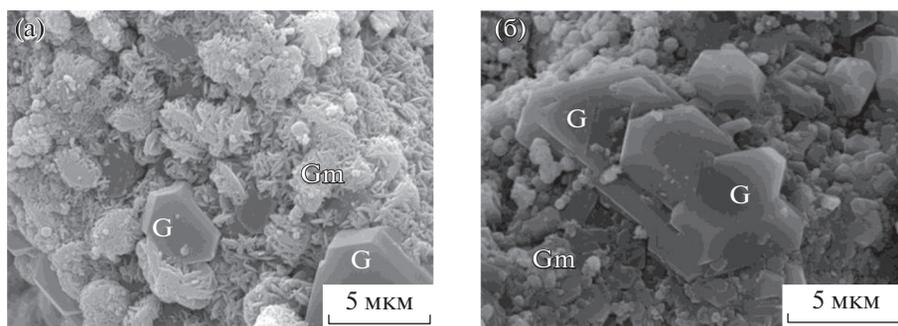


Рис. 7. Толстостолбчатые кристаллы гиббсита – G и гематита – Gm (а), сростки кристаллов гиббсита – G и гематита – Gm (б). СЭМ.

При выветривании полевых шпатов, большинство которых сами являются полисинтетическими двойниками, кристаллы гиббсита образуют цепь тонких гексагональных табличек, с базопинакоидом, конгруэнтно удлиненным вдоль двойниковых полосок (рис. 6а). При выветривании полисинтетических двойников каолинита таблички гиббсита также конгруэнтно развиваются между его пластинками и обрамляют их снаружи (рис. 6б).

В железистых алюмосиликатах при латеритизации происходит дифференциация Fe и Al с образованием гематита и сложных двойников толстотаблитчатых и призматических кристаллов гиббсита (рис. 7).

Бокситы Чадобецкого поднятия имеют гиббситовый состав. В процессе латеритизации гиббсит на Центральном месторождении также не превращается в моногидраты алюминия: бёмит или диаспор – факт, имеющий исключительно важное значение в решении дискуссионных вопросов о термодинамической устойчивости гидратов глинозема в условиях поверхности Земли [15–17].

*Месторождение Сангареди*, расположенное на северо-западе Гвинейской Республики, обладает уникальными по качеству бокситами. Как Центральное месторождение в Сибири, имеет лате-

ритно-осадочный генезис [18]. Однако, в отличие от сибирских бокситов, под осадочно-латеритными бокситами были выявлены особенные, с повышенным содержанием бёмита, бокситы *in situ*, образованные по коренным алюмосиликатным породам ложа серии Сангреди. Эти бокситы узнаются, прежде всего, по светлой окраске, гелеморфным и оолитовым структурам. Образование таких бокситов происходит под слоем светлых маложелезистых осадочно-латеритных бокситов по обеленным коренным породам за счет перераспределения вещества в профиле выветривания. Привнос глинозема происходит сверху, с фронтом просачивающихся поровых растворов, которые насыщены растворенными соединениями алюминия. В матриксе образуются пластинчатые кристаллы гиббсита, а в трещинах и кавернах – щетки и друзы длинностолбчатых минералов (рис. 8а). В свободных пространствах образуются крупные кристаллы гиббсита (рис. 8б) [19].

Осаждение гелей алюминия из пересыщенных поровых растворов приводит к пропитке и замещению каолиновых глин криптокристаллическим глиноземистым веществом (рис. 9а), способствующим образованию псевдоморфных кристаллов гиббсита (рис. 9б) с заметной ролью моногидратных (бёмитовых) форм (рис. 10а, 10б).

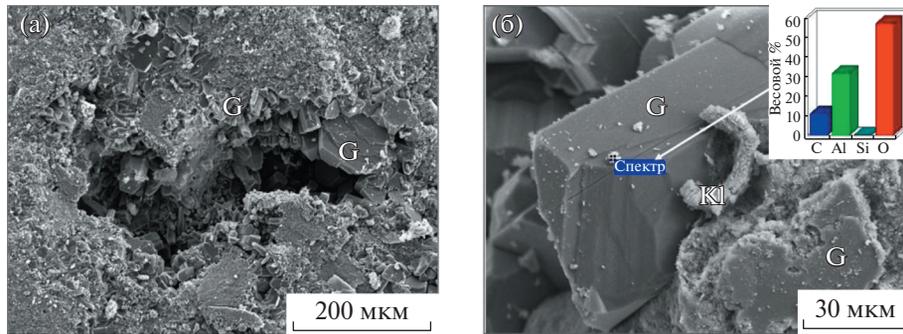


Рис. 8. Кристаллы гиббсита – G (а), кристаллы гиббсита и каолинита (Kl) – на врезке ЭДС гиббсита (б). СЭМ.

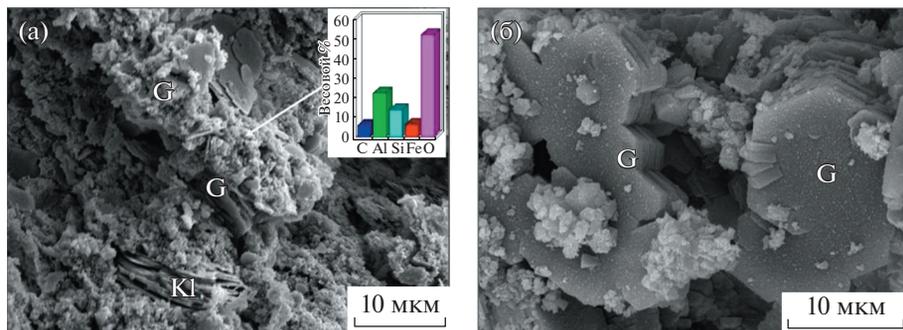


Рис. 9. Кристаллы гиббсита – G и каолинита – Kl – на врезке ЭДС каолинита (а), кристаллы гиббсита – G (б). СЭМ.

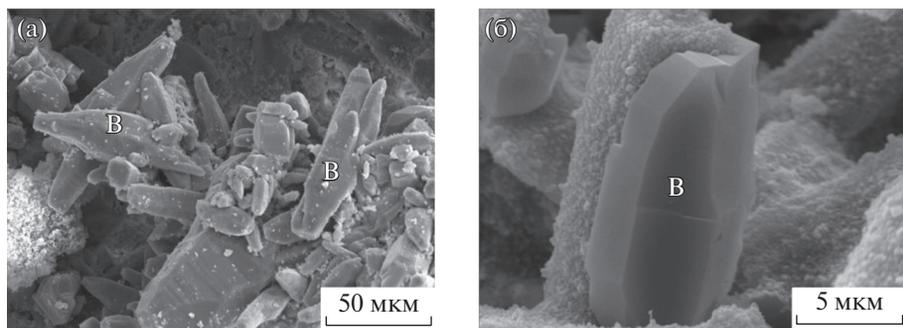


Рис. 10. Кристаллы бёмита – B (а), крупные кристаллы бёмита – B (б). СЭМ.

Осадочно-латеритные бокситы по отложениям серии Сангареди имеют наиболее высокое содержание общего глинозема – 53–65% и повышенное – моногидрата алюминия, варьирующее от 1.5 до 25%. В их минеральном составе преобладает гиббсит. Но в них, в отличие от классических латеритных, заметно повышено содержание бёмита – 4–11%, а в оолитизированных разновидностях до 26%.

*Бокситы КМА*, расположенные в Белгородском рудном районе, развиты на участках распространения кварц-хлорит-серицитовых сланцев. В позднеюрнойско-ранневизейское время обра-

зовались основные минералы бокситов – бёмит, гиббсит, бертьерин, оксиды железа (табл. 2). Латерит образуется непосредственно *in situ*. В условиях интенсивного выноса кремнезема и щелочей возникает пористость, которая способствует привнесу алюминия, железа и титана. Содержание  $Al_2O_3$  в бокситах выше, чем в других месторождениях бокситов. Именно из-за присутствия бёмита в бокситах наблюдается повышенное, по сравнению с чисто гиббситовыми бокситами, глинозема. Железо в значительной части присутствует в виде закиси, а не окиси. Отмечается низкое содержание  $TiO_2$  (табл. 1).

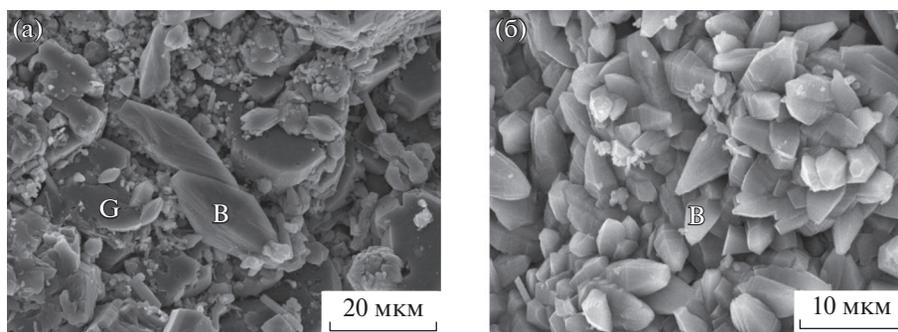


Рис. 11. Кристаллы бемита – В и гиббсита – G (а), кристаллы бёмита – В (б). СЭМ.

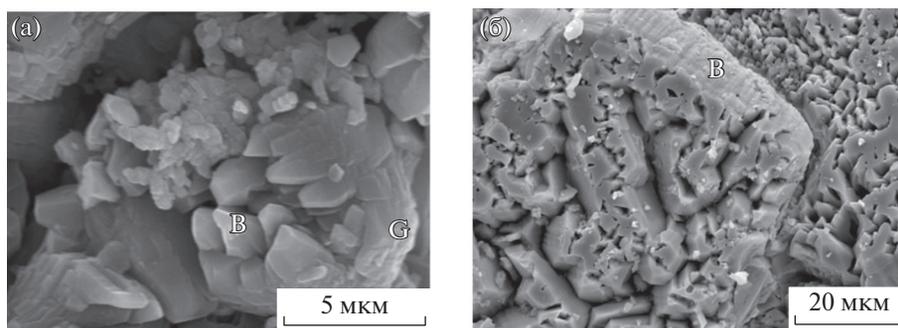


Рис. 12. Кристаллы бемита – В и гиббсита – G (а), кристаллы бёмита – В (б). СЭМ.

В местах интенсивно выраженной трещиноватости коренные породы приобретали оолитообразную, псевдобобовую форму. Вдоль зон интенсивного водообмена по каолинизированным серицитовым сланцам образовался гиббсит. В менее обводненных местах по коренному субстрату образовывались одновременно и гиббсит, и бёмит (рис. 11а). В начале процесса гелефикации происходило образование метаколлоидного бёмита, который впоследствии раскристаллизовывался. Кристаллы бёмита идиоморфны, собраны в дружи или щетки (рис. 11б).

Учитывая тот факт, что при замещении сланцев объем пород не меняется, а имеет микроплойчатую текстуру, можно предположить, что в образовании бёмита участвует глинозем, привнесенный из вышележащих пород [20]. В вышележащих толщах, при недостаточном поступлении воды, непосредственно по каолиниту образуется бёмит. Гиббсит в количественном отношении уступает бёмиту. После смены окислительной обстановки на восстановительную, кристаллы гиббсита теряют гидроксильные группы, приобретают губчатую форму, гиббсит преобразуется в бёмит. Псевдогексагональные кристаллы гиббсита почти полностью переходят в кристаллы бёмита (рис. 12а). Направление О–Н-связей образует зигзагообразную цепочку между слоями кислорода (рис. 12б). Это отражается на фигурах

растворения поверхностей кристалла гиббсита (рис. 12б).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Гиббсит – главный минерал алюминия в латеритных – *in situ* бокситах мезозойского и кайнозойского возраста, представляющих большую часть мировых запасов. В молодых корах выветривания латеритные бокситы на кислых породах состоят из гиббсита. Эти латериты отличаются хорошей проницаемостью. Пористость в них достигает 44%. Бокситы сложены крупнозернистым гиббситом. Его содержание в породе приближается к 98%.

Благоприятным генетическим типом для образования бёмитовых бокситов мезозойского и кайнозойского возраста являются *осадочно-латеритные* бокситы. В депрессиях происходит накопление осадков, в том числе, обогащенных бокситами, образованными *in situ*. Но для дальнейшей латеритизации на территории их развития длительное время должен сохраняться жаркий тропический климат. На Сибирской платформе изменение климата приостановило процессы латеритизации, именно поэтому бокситы месторождения Центрального не имеют такого развития, как бокситы месторождения Сангареди в Гвинее. Несмотря на сходные условия образова-

ния, на Центральном месторождении в латеритных бокситах практически отсутствует бёмит.

Образование бёмита на месторождении Сангареди происходит при латеритизации и реселификации осветленных водноосадочных континентальных отложений, а также обеленных коренных пород под этими отложениями. Избыток алюминия, преимущественно за счет привноса его сверху, является благоприятным фактором для образования бёмита в бокситах.

В палеозойских латеритах преобладает бёмит. Бокситы КМА образовались в результате промывного гидролиза [20]. Образование моногидрата алюминия объясняется понижением окислительно-восстановительного потенциала. В остаточных бокситах КМА гиббсит растворяется с образованием бёмита.

#### ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при финансовой поддержке госзадания ИГЕМ РАН № 121041500220-0, аналитические исследования проведены в ЦКП “ИГЕМ АНАЛИТИКА”

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Nikitina A.P.* Geology and Mineralogy of the Lateritic Bauxites of the East-European Platform // *Weathering; its products and deposits*. 1989. С. 3–25.
2. *Authier-Martin M., Forté G., Ostap S., See J.* The Mineralogy of Bauxite for Producing Smelter-grade Alumina // *Journal of the Minerals, Metals and Materials Society*. 2001. V. 53. P. 36–40.
3. *Синицын В.И.* Климат латерита и боксита. — Л. Недра, 1976. 152 с.
4. *Lapparent F.* Raisons géologiques de la formation des trois hydroxides d'aluminium naturels // *Congrès International des Mines*. 1935. T. 7. C. 375–381.
5. *Mamedov V.I., Boeva N.M., Makarova M.A., Shipilova E.S., Melnikov Ph.P.* The Problem of the Formation of Boehmite and Gibbsite in Bauxite-Bearing Lateritic Profiles // *Minerals*. 2022. № 12. 389. <https://doi.org/10.3390/min12030389>.
6. *Mehrotra S.P., Alex T.C., Greifzu G.* Rakesh Kumar Mechanical Activation of Gibbsite and Boehmite: New Findings and their Implications // *Trans. Indian Inst. Met.* 2016. V. 69(1). P. 51–59. <https://doi.org/10.1007/s12666-015-0633-6>
7. *Chenx B., Xua X., Chen Xi., Kong L.* Transformation Behavior of Gibbsite to Boehmite by Steam-assisted Synthesis // *Journal of Solid State Chemistry*. 2018. V. 265. P. 237–243.
8. *Панасюк Г.П., Белан В.Н., Ворошилов И.Л., Козерожец И.В.* Превращение гидраргиллит → бёмит // *Неорганические материалы*. 2010. Т. 46. № 7. С. 831–837.
9. *Filhoa R.W., Rochaa G.A., Montesb C.R., Vieira-Coelho A.C.* Synthesis and Characterization of Boehmites Obtained from Gibbsite in Presence of Different Environments // *Materials Research*. 2016. V. 19. № 3. P. 659–668.
10. *Pedro G., Berrier J., Tessier D.* Recherches experimental sur l'alteration des argiles dioctaedriques de type kaolinite et illite // *Bull. Groupe Francais Argiles Paris*. 1970. № 22. P. 29–50.
11. *Boeva N.M., Slukin A.D., Shipilova E.S., Makarova M.A., Balashov F.V., Zhegallo E.A., Zaytseva L.V., Bortnikov N.S.* Features of Morphology and Composition of Supergenic Minerals of Rare and Rare Earth Elements in Lateritized Bauxites of the Chadobets Uplift (Siberian Platform) // *Doklady Earth Sciences*. 2021. V. 500. P. 1. P. 720–727. <https://doi.org/10.1134/S1028334X21090038>
12. *Mamedov V.I., Makarova M.A., Boeva N.M., Vnuchkov D.A., Bortnikov N.S.* The World's Largest Fouta Djallon–Mandingo Bauxite Province (West Africa): Part II. Bauxite Distribution and Grade as Functions of Climate and Protolith Lithology // *Geology of Ore Deposits*. 2021. V. 63. № 6. P. 559–624. <https://doi.org/10.1134/S1075701521050044>
13. *Savko A.D., Ovchinnikova M.Yu., Boeva N.M.* Berthierine-Rich Bauxites in the Kursk Magnetic Anomaly (KMA) // *Lithology and Mineral Resources*. 2021. V. 56. № 1. P. 49–55. <https://doi.org/10.1134/S0024490221010089>
14. *Boeva N.M., Bortnikov N.S., Slukin A.D., Shipilova E.S., Makarova M.A., Melnikov Ph.P.* Biofilms and Biominerals in the Lateritic Weathering Crust as Exemplified by the Central Bauxite Deposit (Siberian Platform, Russia) // *Minerals*. 2021. № 11. 1184. <https://doi.org/10.3390/min11111184>
15. *Chesworth W.* The Stability of Gibbsite and Boehmite at the Surface of the Earth // *Clays and Clay minerals*. 1972. V. 20. P. 369–374.
16. *Peryea F.J., Kittrick J.A.* Relative Solubilities of Corundum, Gibbsite, Boehmite and Diaspor at Standart State Conditions // *Clays and clay minerals*. 1988. V. 36. P. 391–396.
17. *Hemingway B.S., Robie R.A., Apps J.A.* Revised Values for Thermodynamic Properties of Boehmite, AlO(OH), and Related Species and Phases in the System Al–H–O // *American Mineralogist*. 1991. V. 76. № 3, 4. P. 445–457.
18. *Mamedov V.I., Makarova M.A., Boeva N.M., Slukin A.D., Shipilova E.S., Bortnikov N.S.* The Main Processes and Stages in the Formation of the Unique Sangaredi Deposit of Bauxites (West Africa) // *Doklady Earth Sciences*. 2020. V. 492. P. 1. P 291–296. <https://doi.org/10.1134/S1028334X20050128>
19. *Макарова М.А., Мамедов В.И., Алехин Ю.В., Шунилова Е.С.* Уникальная роль поровых растворов при образовании бокситов в латеритных корах выветривания (Гвинейская Республика) // *ДАН. Серия Геохимия*. 2019. Т. 489. № 1. С. 60–64.
20. *Сиротин В.И.* Метасоматическая модель формирования визейского бокситоносного латеритного профиля КМА // *Вестн. ВГУ. Сер. геол.* 2000. № 9. С. 7–15.

## GIBBSITE AND BOEHMITE IN LATERITIZED WEATHERING CRUSTS OF DIFFERENT AGES: FEATURES OF THE CONDITIONS OF LOCATION AND FORMATION

N. M. Boeva<sup>a,#</sup>, M. A. Makarova<sup>a</sup>, E. S. Shipilova<sup>a</sup>, A. D. Slukin<sup>a</sup>, S. V. Soboleva<sup>a</sup>, E. A. Zhegallo<sup>b</sup>, L. V. Zaitseva<sup>b</sup>, and Academician of the RAS N. S. Bortnikov<sup>a</sup>

<sup>a</sup>*Institute of Geology of Ore Deposits, Petrography, Mineralogy and Geochemistry of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation*

<sup>b</sup>*A.A. Borisyak Paleontological Institute of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation*

<sup>#</sup>*E-mail: boeva@igem.ru*

The main source of aluminum is bauxite ores and their main mineral components gibbsite  $\text{Al}(\text{OH})_3$  and boehmite  $\text{AlO}(\text{OH})$ , with various decomposition methods which form alumina  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , electrolytically decomposed to pure Al. It has been established that gibbsite is the main and often the only aluminum mineral in laterite bauxites of Mesozoic and Cenozoic age, representing most of the world's reserves. In laterite-sedimentary bauxites, during lateritization and reselification of clarified water-sedimentary continental sediments, as well as bleached bedrock under these sediments, due to excess aluminum, mainly due to its introduction from above, boehmite is formed. Paleozoic laterites are dominated by boehmite. The formation of aluminum monohydrate is explained by a decrease in the redox potential.

*Keywords:* bauxite, gibbsite, boehmite, lateritization