

Л. Я. Кабанова, В. Е. Еремяшев, С. А. Садыков

**ПОВЕДЕНИЕ ВОДЫ В СТЕКЛЕ ИЗ ПЕРЛИТОВОГО
ТРАХИРИОЛИТА КИЗИЛЬСКОЙ СВИТЫ
МАГНИТОГОРСКОЙ ЗОНЫ ЮЖНОГО УРАЛА**

L. Ya. Kabanova, V. E. Eremiashev, S. A. Sadykov

**THE WATER BEHAVIOUR IN PERLITE OF KIZIL SUITE
(MAGNITOGORSK ZONE, SOUTH URAL)**

The sample of the glass from the flow of the perlitic trachyrhyolite of Kizil suite ($C_1v_2-v_3$) Magnitogorsk Zone, South Ural had been studied by optical method and microprobe analysis as well IR-spectroscopy methods. It is established, that this flow was the product of the viscous aquiferous melt of the rhyolitic composition. The cooling resulted to the formation of glass, which it contain about 0.3 % H_2O in the form of hydroxide of groups. The following interaction of the glass with the water resulted to the saturation of the water in the molecule form, that was accompanied by the formation of chalcedony and zeolites. The district fluidal texture had been conditioned the irregular distribution of oxide of iron in different parts of the flow.

Методами оптического, рентгеновского, микронзондового, термического анализа и инфракрасной спектроскопии исследован образец стекла из потока перлитового трахириолита кизильской свиты ($C_1 v_2-v_3$) Магнитогорской зоны Южного Урала. Установлено, что данный поток представляет собой внедрившийся вязкий маловодный расплав риолитового состава, остывание которого привело к образованию стекла, содержащего менее 0.3 % воды в форме гидроксильных групп и частично раскристаллизованного полевым шпатом и кварцем. Последующее взаимодействие образовавшегося стекла с водой привело к его насыщению водой в основном в молекулярной форме, которое сопровождалось образованием халцедона и цеолитов. Отчетливо выраженная флюидальность обусловлена неравномерным распределением окисла железа в разных частях потока, связанным с действием воды в процессе вторичной гидратации стекла.

Введение

На восточном берегу заводского пруда в г. Магнитогорске к юго-западу от высоты 480.5 м наблюдаются выходы риолитов, трахириолитов и трахидацитов кизильской свиты ($C_{1v_2-v_3}$), представленные чередованием маломощных лавовых потоков, лавовых брекчий и туфов. Кислые вулканиты раннего карбона в пределах Магнитогорского рудного поля были изучены и описаны Д. Н. Салиховым и др. [5].

Среди этих пород нами был обнаружен выход трахириолитов мощностью 5—10 см, сложенный розовато-коричневыми перлитами с отчетливо проявленной флюидальностью, подчеркнутой неодинаковой окраской разных участков потока.

С целью изучения причин, приведших к появлению ярко выраженных разноокрашенных зон и роли воды в этом процессе было проведено исследование структуры и состава породы, слагающей поток, поведения воды и железа.

Методы исследования

Образцы трахириолита были исследованы методами оптического, рентгеновского, традиционного химического, микронзондового анализа и инфракрасной спектроскопии. Рентгеновские порошкограммы получены на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3. Инфракрасные спектры стекол были зарегистрированы на спектрометрах Specord 75IR в области $400\text{—}1400\text{ см}^{-1}$ и Specord 61NIR в области $4000\text{—}8000\text{ см}^{-1}$. Образцы стекол были приготовлены по стандартным методикам: в виде спиртовой суспензии для средней области ИК спектра и в виде отшлифованных и отполированных с двух сторон пластинок — для ближней ИК области. Термогравиметрические измерения были проведены на дериватографе Q-1500. Микронзондовые исследования выполнены на рентгеновском микроанализаторе JСХА-733.

Результаты исследования и их обсуждение

В результате исследования установлено, что состав стекла соответствует трахириолитовому, но меняется в разных точках от чистого SiO_2 до состава щелочного алюмосиликата, что соответствует дифференциации вещества при частичной раскристаллизации (таблица).

Микрозондовый и химический анализ вещества из различных участков потока

| Компонент | Содержание компонентов, вес. % | | | | | |
|--------------------------------|--------------------------------|-------|-------|-------|--------|--------|
| | 1* | 2* | 3* | 4* | 5** | 6** |
| SiO ₂ | 99.82 | 97.55 | 98.90 | 82.27 | 79.82 | 95.80 |
| Al ₂ O ₃ | 0.17 | 1.05 | 0.13 | 12.02 | 10.28 | 1.08 |
| TiO ₂ | 0.03 | - | 0.02 | 0.08 | 0.16 | <0.05 |
| MgO | - | 0.01 | - | 0.02 | 0.15 | 0.16 |
| CaO | 0.08 | 0.18 | 0.06 | 0.47 | 0.60 | 0.51 |
| Fe ₂ O ₃ | н/о | н/о | н/о | н/о | 0.52 | 0.33 |
| FeO | 0.03 | 0.47 | 0.06 | 0.22 | 0.70 | 0.38 |
| Na ₂ O | 0.08 | 0.13 | 0.07 | 2.63 | 4.35 | 0.34 |
| K ₂ O | 0.04 | 0.09 | 0.04 | 2.16 | 2.50 | 0.17 |
| MnO | - | 0.01 | - | 0.02 | <0.05 | <0.05 |
| H ₂ O ⁺ | н/о | н/о | н/о | н/о | 0.83 | 0.91 |
| H ₂ O ⁻ | н/о | н/о | н/о | н/о | 0.17 | 0.10 |
| п. п. п. | н/о | н/о | н/о | н/о | 1.00 | 1.01 |
| P ₂ O ₅ | н/о | н/о | н/о | н/о | 0.07 | 0.05 |
| Сумма | 100.5 | 99.04 | 99.48 | 99.89 | 100.00 | 100.26 |

Примечание: * — микрозондовый анализ

** — «мокрая» химия

Изучение поперечного разреза потока позволило установить, что верхняя часть потока представляет собой лавовую корку мощностью 1.5—2.0, реже 2.5 см, которая имеет розовато-белую окраску и состоит из уплощенных шариков размером от 1—2 мм до 2 см в диаметре с отчетливо проявленной перлитовой отдельностью. В пределах этой части наблюдаются серо-розовые плотные сферолиты шарообразной формы размером от долей мм до 1 см, с беловатой наружной корочкой и флюидалностью, совпадающей с флюидалностью породы и проходящей через них без изменения направления. Сферолиты образуют обособленные тела разного размера, с отчетливо проявленным радиально-лучистым строением, а в более крупных индивидах — зонально-концентрическим (рис. 1). Сложены интенсивно пелитизированными калиево-натриевыми полевыми шпатами, низкотемпературным кристобалитом и кварцем и покрыты буроватой корочкой, представленной охристыми микроскоплениями.

Сферолиты и межсферолитовое пространство как правило несут следы интенсивного изменения, связанного с превращением первичного стекла в микрогранобластовый агрегат кварца,

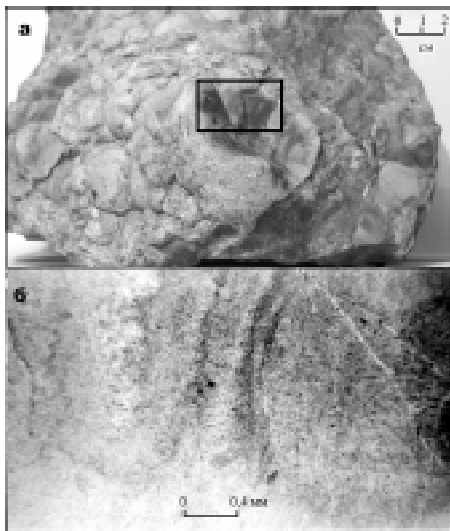
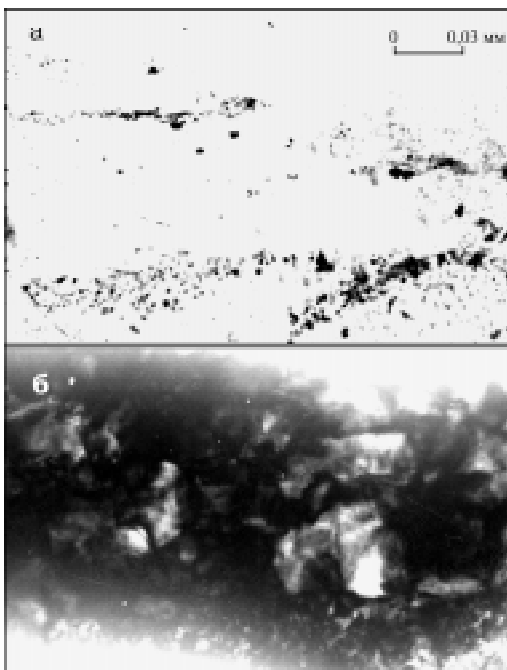


Рис. 1. Крупный сферолит с элементами концентрически зонального сложения. Межсферолитовое пространство раскристаллизовано с образованием кварц-серицит-альбитового агрегата.

а — общий вид, б — фрагмент строения выделенной зоны в параллельных николях

Рис. 2. Сферолиты, частично замещенные кварц-халцедоновым агрегатом, флюиальность не нарушена сферолитами.

а — в параллельных николях, б — при скрещенных николях.



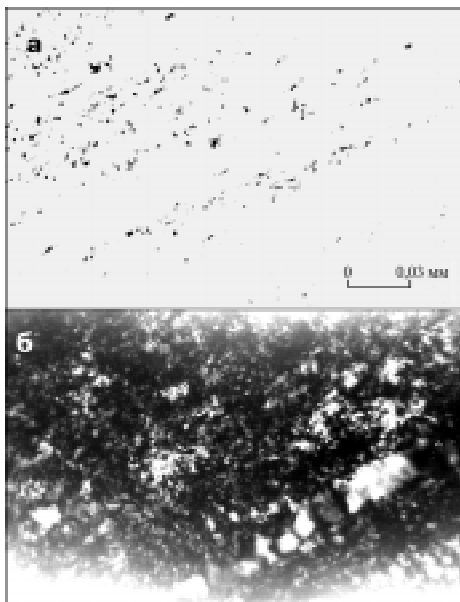


Рис. 3. Измененные сферолиты, замещенные кварц-халцедон-альбитовым агрегатом. В основной массе пустотки и жилки выполнены кварцем, халцедоном и цеолитом (натролитом).

а — в параллельных николях, б — при скрещенных николях

полевого шпата, микрочешуек серицита и железистых охристых частичек (рис. 2). В некоторых случаях сферолиты и концентрически-зональные обособления сложены халцедоном и низкотемпературным кварцем (рис. 3).

Между верхней и центральной частями потока наблюдается отчетливая прослойка тонкофлюидального трахириолита, сложенного чередующимися полосками мощностью 0.1—2 мм и окрашенными в светло и темно-коричневый цвет. Мы предполагаем, что первично эта граница представляла собой пенистый слой, который был замещен кварцем, халцедоном и цеолитом (натролитом, $Np-Ng = 0.010—0.012$, $2v = 58—60^\circ$). Подобное замещение наблюдается в пустотках линзообразной и жилоподобной формы (рис. 4)

Центральная часть потока представляет собой тонкополосчатую лаву, сложенную отдельными линзами риолитового состава с чередующимися разноокрашенными слоями, ориентированными согласно флюидальности (рис. 5).

В ИК спектрах вещества из светлых участков центральной части потока основная полоса колебаний с максимумом $1050—1080\text{ см}^{-1}$ и плечом около 1400 см^{-1} разрешена на отдельные

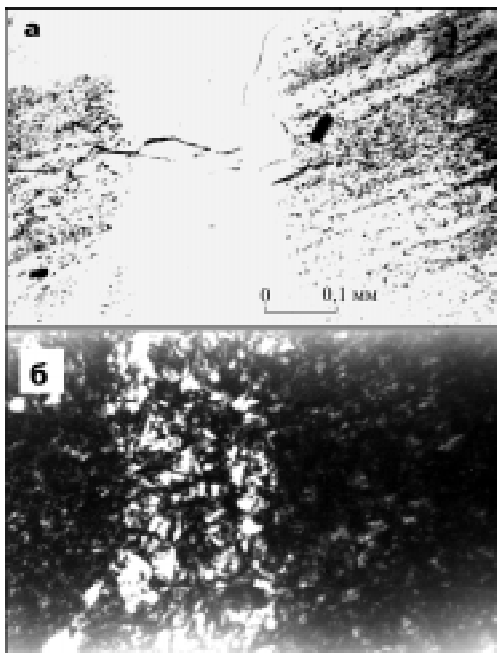


Рис. 4. Тонко-
флюидальный риолит.
В центре — жилка,
выполненная кварц-
халцедоновым агрега-
том с цеолитом.

а — в параллельных
николах, б — при скре-
щенных николях

полосы 1050 , 1080 и 1170 см^{-1} , что связано с присутствием низко-
температурного кварца и халцедона [4] (рис. 6). Согласно [3] по-
глощение в этой области спектра обусловлено антисим-
метричными валентными колебаниями связей Si-O-Si(Al) . По-
глощение в области $750\text{--}800\text{ см}^{-1}$ обусловлено симметричными
валентными колебаниями связей Si-O-Si в кварце.

Рентгеновское изучение этого же вещества (рис. 7) позво-
лило установить, что светлые участки потока полностью раскры-
сталлизованы и представлены кварцем и полевыми шпатами. В
результате оптического изучения установлено, что кроме того
присутствуют пелитизированный полевой шпат (0.001 мм) и се-
рицит.

В ИК спектрах вещества из темных зон центральной части
потока основная полоса представлена одним широким пиком, с не-
большим плечом 1150 см^{-1} , что характерно для стекла (см. рис. 6).
Отсутствие в спектрах вещества из темных зон полос в области
 $900\text{--}950\text{ см}^{-1}$, где в силикатных стеклах наблюдаются колебания
немостиковых связей Si-O свидетельствует о том, что структура

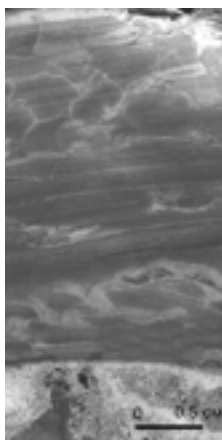


Рис. 5. Поперечный разрез центральной части потока.

слагающего его стекла представляет собой высокополимеризованную силикатную сетку. По данным рентгеновского исследования темные участки потока представлены стеклом, содержащим небольшую долю кристаллитов кварца и полевого шпата (рис. 7), которые, как показало оптическое изучение представлены микропорфировыми выделениями плагиоклаза лейстовидной формы размером 0.2×0.01 мм с простыми или полисинтетическими двойниками (рис. 8). В некоторых микрофенокристаллах плагиоклаза наблюдаются каплевидные и амёбовидные включения риолитового стекла.

Анализ микроскопических включений рудного минерала в бурых полосках центральной зоны потока показал, что они представлены окислами железа. По данным химического анализа содержание железа крайне низкое. Профильное микрозондовое исследование показало, что оно распределено неравномерно и размер микровключений железа не превышает 40 мкм, что и определяет микрополосчатую разноокрашенную структуру потока. Анализ концентрационных кривых, полученных на участке поперечного разреза потока по-

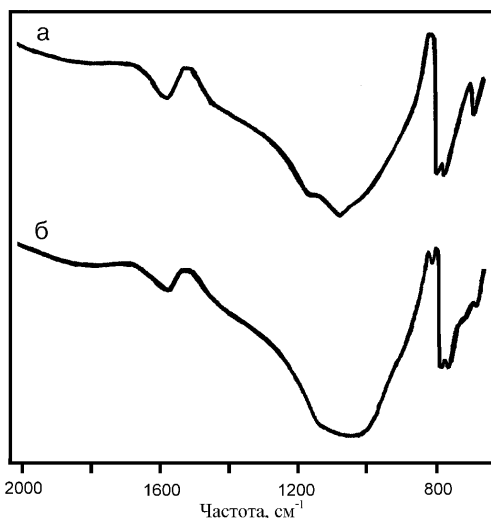


Рис. 6. ИК спектр вещества трахириолитового потока:
а — из светлой зоны;
б — из темной зоны

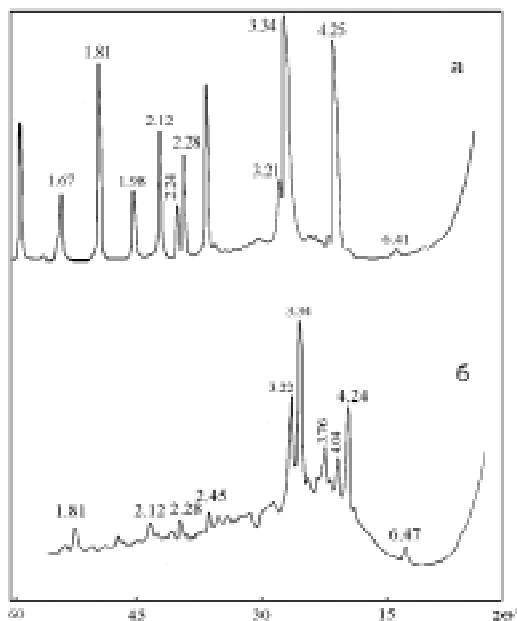


Рис. 7. Рентгенограмма вещества трахириолитового потока:
 а — из светлой зоны;
 б — из темной зоны

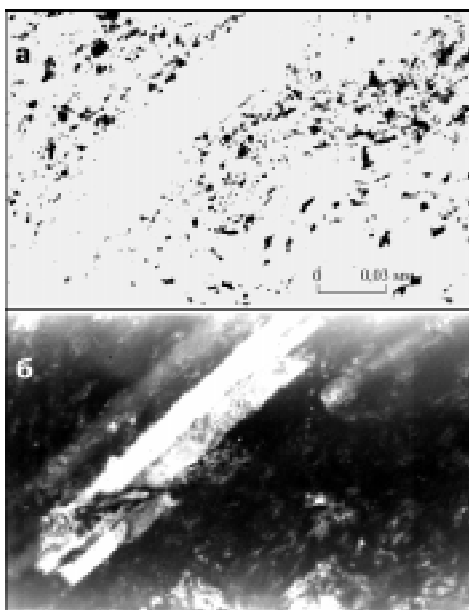


Рис. 8. Микролит плагиоклаза в сферолитовом перлитовом риолите:
 а — в параллельных николях, б — при скрещенных николях

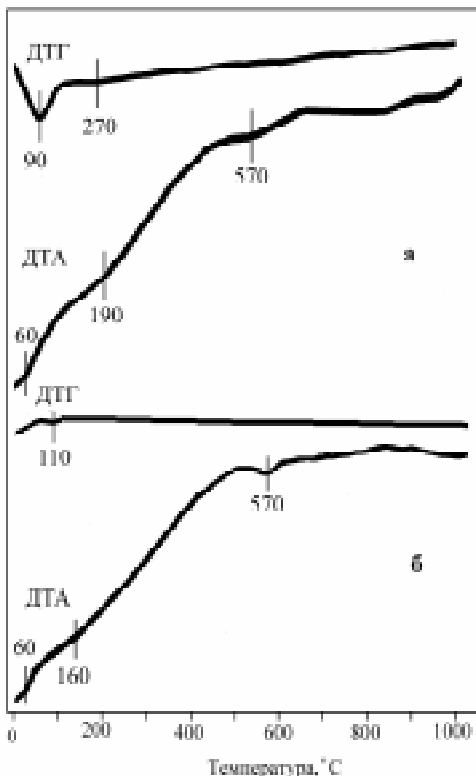


Рис. 9. Термограмма вещества трахириолитового потока:
 а — из светлой зоны;
 б — из темной зоны

зволлил установить, что в светлых зонах, раскристаллизованных низкотемпературным кварцем, халцедоном и полевым шпатом железо отсутствует. На контакте этих зон со стеклом, содержащим небольшую долю кристаллитов кварца и полевого шпата фиксируется повышенное содержание железа. Такое поведение железа связано с его миграцией

при образовании зоны измененного стекла [1]. Однако мы не исключаем другой причины перераспределения железа, связанной с действием воды, которая, проникая в стекло по каналам и трещинам способствует выносу кремния, что приводит к появлению зон и параллельных цепочек, состоящих из сферолитов не нарушенных флюиальностью и сложенных халцедоном и кварцем.

В подошве потока шлакоподобные породы содержат глобулы трахириолитов, образование которых, по-нашему мнению, связано с воздействием высокой температуры потока на ниже залегающие породы во время изливания.

Отчетливая флюиальность всего потока показывает, что он сформировался из первоначального пластичного, текучего материала, который обладал высокой вязкостью, что вызвало гофрирование слоев. На высокую вязкость первоначального расплава указывает тот факт, что в местах вклинивания потоков наблюдаются флюиальные текстуры турбулентного течения.

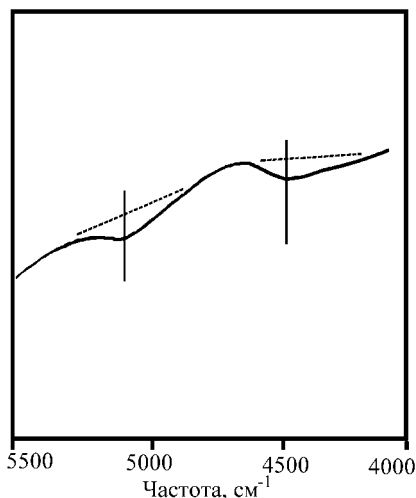


Рис. 10. ИК спектр в ближней области вещества из темной зоны трахириолитового потока.

Поведение воды в потоке характеризуется рядом особенностей. Так содержание воды, определенное методом Пенфильда меняется в пределах от 0.5 до 1.0 %. При этом светлые участки содержат меньшее количество воды, чем темные. На кривой ДТА термограммы зарегистрированы пики, соответствующие

эндозффектам, связанным с выделением поверхностной (60 °С) и конституционной молекулярной (160 °С) воды, а также полиморфного превращения кварца (рис. 9). Пики выделения воды на кривых ДТА и ДТГ размытые и неярко выраженные, что связано с низким ее содержанием и нечеткой структурной позицией в стекле. Потеря веса соответствует содержанию воды, определенным методом Пенфильда (табл., колонки 5, 6).

Изучение поведения воды методом ИК спектроскопии в ближней области позволило установить, что вода в породе находится в двух формах: в молекулярном виде и в виде гидроксильных групп (Al–OH или Si–OH), так как в спектре присутствуют полосы 4500 и 5200 см⁻¹, отнесенные к колебаниям составной частоты (рис. 10) [7]. Отношение концентраций воды в обеих формах, определенное по интенсивности полос 4500 и 5200 см⁻¹ с использованием коэффициентов молярного поглощения для стекол риолитового состава [6] равно 3, что соответствует содержанию в стекле из темной зоны 0.85 вес. % воды в молекулярной форме и 0.27 вес. % воды в форме гидроксильных групп. С использованием методики определения доли первичной и вторичной воды в стеклах риолитового состава [2] установлено, что в данном стекле вся вода в молекулярной форме является вторичной. Однако, учитывая присутствие в потоке вторичного халцедона, не исключено, что и часть воды в гидроксильной форме связана с ним и тоже является вторичной. Таким

образом первичное стекло содержало менее 0.3 вес. % воды в форме гидроксильных групп.

Выводы

Анализ результатов исследования позволяет нам сделать вывод о том, что данный поток представляет собой внедрившийся вязкий маловодный расплав риолитового состава, остывание которого привело к образованию стекла, содержащего менее 0.3 % воды в форме гидроксильных групп и частично раскристаллизованного полевым шпатом и кварцем. Последующее взаимодействие образовавшегося стекла с водой привело к его насыщению водой в основном в молекулярной форме, которое сопровождалось образованием халцедона и цеолитов. Отчетливо выраженная флюидальность связана с неравномерным распределением окисла железа в разных частях потока, связанным с действием воды в процессе вторичной гидратации стекла.

Литература

1. *Борисовский С. Е.* Изучение микрохимической неоднородности кислых водосодержащих стекол методом локального рентгеноспектрального анализа // Перлиты. М., Наука, 1981. С. 140—152.
2. *Быков В. Н., Наседкин В. В., Анфилогов В. Н., Еремяшев В. Е.* Вода в вулканических стеклах: Исследование методом инфракрасной спектроскопии // Геохимия. 1999. № 3. С. 263—268.
3. *Лазарев А. Н.* Колебательные спектры силикатов. Л. Наука, 1968. 347 с.
4. *Плюснина И. И.* Инфракрасные спектры силикатов. Изд. МГУ, 1967. 190 с.
5. *Салихов Д. Н., Яркова А. В.* Нижнекаменноугольный вулканизм Магнитогорского мегасинклинория. Уфа: БНЦ УрО РАН, 1992. 138 с.
6. *Davis K. M., Agarwal A., Tomozava M., Hirao K.* Quantitative infrared spectroscopic measurement of hydroxyl concentrations in silica glass // Journal of Non-Crystalline Solids, 1996. V. 203. P. 27—36.
7. *Stolper E. M.* Water in silicate glasses: An infrared spectroscopic study // Contrib. Mineral. Petrol. 1982. V. 81. P. 1—17.