

**СТРУКТУРНЫЕ ПРЕОБРАЗОВАНИЯ СИЛИКАТОВ И ПОВЕДЕНИЕ
КАТИОНОВ В МЕТАСОМАТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ
(НА ПРИМЕРЕ КИСЛОТНОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ)**

Е.В. Рахов

Институт геологии и геохимии Уральского отделения РАН

620151, Екатеринбург, Почтовый пер., 7

E-mail: rakhov@igg.uran.ru

Поступила в редакцию 21 февраля 2003 г.

Статья посвящена выяснению зависимости поведения некоторых химических элементов от характера преобразований породообразующих силикатов в процессе эволюции гидротермальной системы. В ходе формирования метасоматической зональности происходят закономерные трансформации кристаллических решеток, сопровождающие замещения одних силикатов другими. Для кислотной стадии метасоматоза трансформации заключаются в конденсации силикатного аниона, основной способ которой – полимеризация. Результатом этого процесса является усадка пространства, вмещающего катионы, вследствие чего от внешних зон метасоматических колонок к внутренним происходит постепенное вытеснение катионов за пределы кристаллической решетки. Поведение катионов, неспособных к внедрению в решетку путем ионного обмена, определяется направленными перегруппировками кремнекислородных тетраэдров, в то время как направление ионообменных реакций задается химической активностью компонентов в гидротермальном растворе. Ионный обмен, обеспечивающий привнос компонентов в минеральную систему, становится возможным благодаря появлению слоистых кристаллических структур, развивающихся по менее конденсированным структурам. Спецификой трансформаций силикатов объясняется вынос большинства катионов в кислотную стадию метасоматоза.

Ключевые слова: *метасоматоз, кислотное выщелачивание, миграция химических элементов, кристаллохимические особенности.*

**STRUCTURAL TRANSFORMATIONS OF SILICATES AND
BEHAVIOR OF CATIONS IN METASOMATIC PROCESSES
(AFTER THE EXAMPLE OF ACID LEACHING)**

E.V. Rakhov

Institute of Geology and Geochemistry of the Academy Sciences of Russia

This article is dedicated to clearing up of some chemical elements behavior dependence on rock-forming silicates conversions character across hydrothermal system evolution. During a forming of metasomatic zoning appropriate transformations of crystal lattices take place, attending substitutions between silicates. Acid stage transformations consist of silicate anion condensation that has a polymerization as the main mechanism. An outcome of such process is shrinkage of cations containing space, in consequence of which cations are being ejected beyond crystal lattice along the direction from external to internal zones of metasomatic columns. Directed silica-oxygen tetrahedra regrouping determines a behavior of cations unable to strike into lattice by means of ion exchange. On the other hand, the direction of ion exchange reactions is set by chemical activity of components within hydrothermal fluid. Ion exchange that provides a carrying in different elements becomes possible owing to appearance of foliated crystal structures developing from weakly condensed structures. Silicate transformations specificity explains majority of cations bearing-out during acid stage.

Key words: *metasomatism, acid leaching, migration of chemical elements, crystal chemistry features.*

Введение

Классическая теория метасоматоза [Коржинский, 1955] в качестве основного предмета исследований рассматривает смену минеральных парагенезисов вследствие внешнего физико-химического воздействия на горные породы. Причины реакций, приводящих к изменениям минерального состава пород, состоят в том, что некоторые минералы или минеральные ассоциации при внешнем воздействии становятся неустойчивыми в пользу устойчивости других минералов и ассоциаций.

Известно, что метасоматические процессы, с одной стороны, обуславливают формирование закономерной зональности в горных породах; с другой стороны, в ходе этих процессов происходят изменения свойств многих компонентов минеральных систем, такие как переход из инертного состояния в подвижное и наоборот, привнос одних и вынос других компонентов. При этом для одной зоны метасоматической колонки определенный компонент является подвижным, для другой же он может быть инертным, т.е. между минеральным составом различных зон и поведением в их пределах различных компонентов существует взаимосвязь.

Общепризнанными методами анализа парагенезисов минералов служат построение фазовых диаграмм и диаграмм «состав-парагенезис» на основе эмпирических данных, а также термодинамические расчеты минеральных равновесий. Нет никакого сомнения в том, что они универсальны и достаточно чувствительны для установления закономерностей развития многокомпонентных систем. В то же время эти методы не раскрывают природу взаимосвязи минеральных замещений и изменений в поведении компонентов. Перестройки кристаллических структур, происходящие при замещениях одних минералов другими, вызывают закономерные изменения кристаллохимических свойств минералов, вследствие чего появляются новые структуры, обладающие, в сравнении с предшествующими структурами, большей или меньшей емкостью в отношении определенных ионов. При этом химические элементы, входившие в состав исходной ассоциации, становятся неспособны к вхождению в структуру новообразованных минералов, в то время как элементы, не входившие в предыдущий парагенезис, начинают связываться во вновь возникающих минералах. Такими взаимоотношениями хими-

ческих элементов и кристаллических структур различного типа обусловлено осаждение компонентов (связывание в минералах) или их вытеснение в гидротермальный раствор.

В то время как взаимодействия минералов и ионов определяются свойствами кристаллических структур и химических элементов, фактором, определяющим общую направленность явлений фазовых переходов и минеральных замещений при метасоматозе, является стремление минеральной системы к минимизации свободной энергии. Изменения горных пород, происходящие при метасоматозе, напрямую связаны с энергетикой химических связей, претерпевающих реорганизацию при воздействии внешних физико-химических факторов. Энергетическая организация минералов, образующих парагенетические ассоциации, в свою очередь, обусловлена индивидуальными характеристиками химических элементов (строением атома, способностью к образованию связи определенного типа) и кристаллохимической спецификой кристаллических решеток.

Исходя из сказанного, нам представляется, что изучение связи поведения химических элементов с закономерными структурными трансформациями, происходящими при метасоматических процессах и подчиняющимися всеобщему принципу энергетической выгоды, представляет определенный научный интерес. В настоящей работе делается попытка такого исследования. При этом преобразования структур породообразующих минералов рассматриваются как реакция горной породы на изменение внешних условий.

Установление равновесия между исходной породой и флюидом, на которое направлен метасоматический процесс, по сути является результатом взаимодействия субстрата и активной среды. Поэтому при изучении метасоматоза необходимо оценивать не только воздействие флюида на породу, но и влияние самой преобразующейся породы на флюид и гидротермальную систему в целом. Зависимость свойств флюида от состава пород уже рассматривалась в литературе [Сазонов и др., 1999] на примере формирования гумбеитов и березитов в результате работы одного и того же гидротермального раствора. В качестве рефлекса на изменение РТХ-параметров среды в горной породе происходят определенные трансформации кристаллических решеток породообразующих минералов, провоцирующие, в свою очередь, изменение миграционных характеристик компонентов системы.

Поскольку наибольшим распространением в околорудно измененных породах пользуются силикаты, основное внимание в настоящей работе уделено именно этим минералам. Дополнительным аргументом в пользу такого выбора служит существование структурной взаимосвязи между силикатами различных парагенезисов, слагающих одну метасоматическую колонку. Итак, в данной статье рассматривается зависимость поведения некоторых катионов от преобразований порообразующих силикатов, имеющих место в ходе развития метасоматической зональности.

Структурная наследственность силикатов в метасоматических колонках

Любой инфильтрационный метасоматический процесс, протекающий в породах силикатного состава, можно представить в виде серии замещений одних силикатных минералов другими (последовательные реакции по Д.С. Коржинскому), и строение метасоматических колонок служит хорошей тому демонстрацией. Так, колонка березитизации риолитов имеет следующий вид [Сазонов, 1984]:

- риолит (внешняя зона);
- серицит-калишпат-альбит-кварцевый метасоматит;
- серицит-альбит-кварцевый метасоматит;
- серицит-кварцевый метасоматит;
- кварцевый метасоматит (внутренняя зона).

При возникновении такой зональности в направлении от внешней зоны колонки к внутренней происходят серии параллельных замещений типа плагиоклаз→альбит→серицит→кварц, биотит→серицит→кварц и калишпат→серицит→кварц.

Колонка лиственизации серпентинитов:

- серпентинит (внешняя зона);
- серпентин-талък-карбонатный метасоматит;
- талък-карбонатный метасоматит;
- кварц-карбонатный метасоматит;
- фуксит-кварц-карбонатный метасоматит;
- кварц-карбонатный метасоматит (внутренняя зона).

Параллельные замещения в направлении от внешней зоны к внутренней здесь образуют серию (оливин→) серпентин→талък→кварц. Подобным образом организованы и замещения, свойственные многим другим метасоматитам

кислотной стадии: эпидот→хлорит→серицит; пироксен→амфибол→талък и т. п. Помимо последовательных реакций между силикатами этих метасоматитов происходят различные параллельные ($A \rightarrow B$; $C \rightarrow D$; $A \rightarrow D$) замещения.

Все указанные замещения, как последовательные, так и параллельные, обладают общей чертой – сохранением “силикатной основы” минералов исходных пород. Существенная часть вещества возникающих вновь силикатов сложена кремнеземом. В отличие от метасоматических силикатов, являющихся “наследниками” субстрата, вещественную основу других минералов метасоматического генезиса, таких как карбонаты, сульфиды и др., составляют компоненты, привносимые гидротермальными растворами (CO_2 , S). Кроме того, прослеживается зависимость образования несиликатных минералов от преобразований унаследованных силикатов. Так, появление магнезита во внешней зоне колонки лиственизации серпентинитов синхронно оталькованию серпентина, а дальнейшее увеличение количества этого карбоната вызывается полным вытеснением Mg из кремнекислородной основы при замещении талъка кварцем. Аналогично во внешней зоне колонки березитизации диоритов первое появление карбоната сопутствует серицитизации или хлоритизации эпидота. Связывание CO_2 в твердых соединениях становится возможным при высвобождении катионов, вызываемом конденсацией силикатного аниона. Поэтому реакции замещения можно подразделить на основные, при которых анионная основа сложена инертными компонентами, и побочные, сопровождающиеся осаждением (связыванием) подвижных компонентов. В этом плане одним из возможных способов интерпретации смены минеральных парагенезисов при метасоматозе может быть изучение “силикатных” реакций замещения.

Различные типы реакций замещения силикатов при метасоматозе

Оценивая преобразования кристаллических структур силикатов, происходящие при основных замещениях, нетрудно заметить, что среди последних выделяются ионообменные реакции, такие как мусковитизация (серицитизация) биотита и альбитизация плагиоклаза, и реакции, сопровождающиеся изменением кремнекислородного мотива – оталькование серпентина, тре-

молитизация диопсида, серицитизация или хлоритизация эпидота, а также замещение пироксена, амфибола, талька и серицита кварцем.

Основной способ перестройки анионной основы структуры силикатов – объединение кремнекислородных тетраэдров через общие атомы кислорода, или, другими словами, полимеризация поликремниевой кислоты, вызывающая постепенное увеличение соотношения Si:O с каждой последующей ступенью перегруппировки тетраэдров. В сериях последовательных замещений, содержащих реакции с перестройкой структуры, кремнекислородный мотив каждого нового силиката является очередной ступенью перегруппировки мотива предшествующего силиката, поэтому полимеризация в метасоматитах кислотной стадии происходит в направлении от внешних к внутренним зонам колонок. Структурный смысл этого процесса заключается в смене обособленных кремнекислородных группировок островных силикатов бесконечными в одном направлении цепочками тетраэдров в пироксенах и аналогичными сдвоенными цепочками в амфиболах, которые далее сменяются двумерными слоями тетраэдров в листовых силикатах, преобразующимися в итоге в трехмерный каркас в модификациях кремнезема [Брэгг и др., 1967]. Поэтому во внутренних зонах метасоматических колонок, соответствующих наибольшей степени полимеризации, в большинстве случаев преобладает кварц.

Помимо поведения силикатного аниона существует еще одна отличительная черта между ионообменными замещениями и замещениями со сменой мотива структуры – это различие энергетических уровней, на которых происходят данные преобразования. При ионообменных реакциях без изменения кремнекислородного мотива катионы, служащие “наполнителями” структуры в силикатах, относительно легко выщелачиваются и внедряются. Здесь ионные замещения осуществляются посредством принудительного внедрения/вытеснения катионов и ход этих реакций диктуется прежде всего химическими параметрами воздействующего на породу флюида. Возможность вытеснения/внедрения ионов при условии сохранности кремнекислородной основы структуры обусловлена тем, что энергия кремнекислородной связи всегда превосходит энергию любой другой катион-кислородной связи. Энергетических затрат системы, обеспечива-

ющих ионный обмен, недостаточно для разрыва кремнекислородных связей, поддерживающих целостность структуры. Реакции со сменой мотива могут протекать только при более значительном расходе энергии и поэтому вызывают полную перестройку кристаллической структуры. Ионные замены здесь “привязаны” к актам перегруппировки кремнекислородных тетраэдров, что указывает на взаимосвязь между этими изменениями, существование которой будет обосновано ниже.

Дестабилизирующее воздействие, определяющееся РТХ-параметрами системы, нарушает связи, поддерживающие определенную конфигурацию аниона, вызывая упомянутую перестройку кремнекислородной основы. Направление этой перегруппировки при метасоматозе кислотной стадии задается стремлением тетраэдров к объединению, т.е. к конденсации силикатного аниона, которая находит отражение в увеличении отношения количества тетраэдрических кремния и алюминия (катионы Т) к тетраэдрическому кислороду и к нететраэдрическим катионам М.

Рассмотрим некоторые наиболее типичные замещения, свойственные метасоматозу кислотной стадии (см. таблицу). В верхней части таблицы приведены замещения, идущие с полимеризацией кремнекислородной основы и, следовательно, сопровождающиеся ростом соотношений Т:О и Т:М. В последовательных сериях подобных реакций, таких как пироксен → амфибол → тальк → кварц, или оливин → серпентин → тальк → кварц, возрастание указанных соотношений можно интерпретировать как тенденцию к постепенному вытеснению катионов из кремнекислородной основы структуры. Так, тремолитизация диопсида приводит к вытеснению из структуры определенного количества Са и встраиванию атомов Mg дополнительно к имеющимся; последующее оталькование тремолита проходит с удалением Са и очередным добавлением катиона с меньшим радиусом – Mg; заключительное замещение талька кварцем демонстрирует полное вытеснение нететраэдрических катионов из системы кремнекислородных тетраэдров.

Следует обратить внимание на то, что в реакциях такого типа изменения соотношений Т:О и Т:М взаимозависимы: увеличение первого всегда сопровождается увеличением второго и наоборот (рис. 1). При этом изменение значения Т:О является отражением стремления

Замещения силикатов в кислотную стадию метасоматоза

Схема замещения	T:O	T:M
эпидот → хлорит $\text{Ca}_2(\text{Al,Fe})\text{Al}_2\text{SiO}_4 \cdot \text{Si}_2\text{O}_7(\text{O,OH}) \rightarrow (\text{Mg,Al,Fe})_6(\text{Si,Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$	0,27 → 0,4	0,6 → 0,67
эпидот → серицит $\text{Ca}_2(\text{Al,Fe})\text{Al}_2\text{SiO}_4 \cdot \text{Si}_2\text{O}_7(\text{O,OH}) \rightarrow \text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$	0,27 → 0,4	0,6 → 1,33
диопсид → тремолит $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6 \rightarrow \text{Ca}_2\text{Mg}_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$	0,33 → 0,36	1,0 → 1,14
тремолит → тальк $\text{Ca}_2\text{Mg}_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Mg}_3(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2$	0,36 → 0,4	1,14 → 1,33
диопсид → кварц $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6 \rightarrow \text{SiO}_2$	0,33 → 0,5	1,0 → *
актинолит → кварц $\text{Ca}_2(\text{Mg,Fe}^{+2})_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{SiO}_2$	0,36 → 0,5	1,14 → *
тальк → кварц $\text{Mg}_3(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2 \rightarrow \text{SiO}_2$	0,4 → 0,5	1,33 → *
серицит → кварц $\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2 \rightarrow \text{SiO}_2$	0,4 → 0,5	1,33 → *
каолинит → кварц $\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4 \rightarrow \text{SiO}_2$	0,4 → 0,5	1,0 → *
альбит → серицит $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 \rightarrow \text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$	0,5 → 0,4	4,0 → 1,33
плагноклаз → хлорит $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \rightarrow (\text{Mg,Al,Fe})_6(\text{Si,Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$	0,5 → 0,4	2,0 → 0,67
плагноклаз → эпидот $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \rightarrow \text{Ca}_2(\text{Al,Fe})\text{Al}_2\text{SiO}_4 \cdot \text{Si}_2\text{O}_7(\text{O,OH})$	0,5 → 0,27	2,0 → 0,6
диопсид → хлорит $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6 \rightarrow (\text{Mg,Al,Fe})_6(\text{Si,Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$	0,33 → 0,4	1,0 → 0,67
зеленая роговая обманка → хлорит $\text{NaCa}_2(\text{Mg,Fe})_4(\text{Al,Fe})([\text{SiAl}]_8\text{O}_{22})(\text{OH})_2 \rightarrow (\text{Mg,Al,Fe})_6(\text{Si,Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$	0,36 → 0,4	1,0 → 0,67
актинолит → хлорит $\text{Ca}_2(\text{Mg,Fe}^{+2})_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2 \rightarrow (\text{Mg,Al,Fe})_6(\text{Si,Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$	0,36 → 0,4	1,14 → 0,67
плагноклаз → альбит $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \rightarrow \text{NaAlSi}_3\text{O}_8$	0,5 → 0,5	2,0 → 4,0
биотит → серицит $\text{K}(\text{Mg,Fe})_3(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2 \rightarrow \text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$	0,4 → 0,4	1,0 → 1,33
биотит → хлорит $\text{K}(\text{Mg,Fe})_3(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2 \rightarrow (\text{Mg,Al,Fe})_6(\text{Si,Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$	0,4 → 0,4	1,0 → 0,67
хлорит → серицит $(\text{Mg,Al,Fe})_6(\text{Si,Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8 \rightarrow \text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$	0,4 → 0,4	0,67 → 1,33
серицит → каолинит $\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$	0,4 → 0,4	1,33 → 1,0
хлорит → каолинит $(\text{Mg,Al,Fe})_6(\text{Si,Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8 \rightarrow \text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$	0,4 → 0,4	0,67 → 1,0
серпентин → тальк $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \rightarrow \text{Mg}_3(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2$	0,4 → 0,4	0,67 → 1,33

Примечание. Т – тетраэдрические катионы (Si, Al), М – нететраэдрические катионы. В соотношении Т:О учитывается только тетраэдрический кислород. * – удаление катиона.

аниона к полимеризации, а Т:М – стремления кристаллической структуры силикатов к вытеснению главных (нететраэдрических) катионов. Поскольку тенденция к полимеризации обусловлена энергетическими причинами, можно утверждать, что ими же обусловлен и вынос катионов из минералов.

В средней части таблицы представлены замещения с перестройкой основного мотива структуры, нарушающие тенденцию роста соотношений Т:О и Т:М. В отличие от реакций, протекающих с полимеризацией аниона, здесь взаимной зависимости указанных соотношений не наблюдается (рис. 2). Это замещения, эдуктом в которых выступают полевые шпаты, либо замещения с хлоритом в виде продукта. Замечено, что последних в средней части таблицы довольно много. Вероятно, образование хлорита сопровождается структурным эффектом, несовместимым с указанной тенденцией. Возможная причина этого – появление бруситового и талькового слоев в структуре и их расположение относительно кремнекислородных сеток. Любые не изоструктурные замещения полевых шпатов, такие как серицитизация или эпидотизация, всегда связаны с разрывом звеньев трехмерного каркаса из четырехсвязанных тетраэдров, что может происходить только с деполимеризацией основы структуры.

В нижней части таблицы перечислены некоторые замещения, проходящие путем

ионообменных реакций. Поскольку смены мотива структуры здесь не происходит, следует полагать, что катионные перестановки в подобных реакциях зависят от концентрации тех или иных ионов в воздействующем на горную породу активном растворе. Сохранность кремнекислородного мотива при этом объясняет отсутствие закономерностей в изменениях отношения количества тетраэдрических катионов (Si, Al) к основным катионам и к тетраэдрическому кислороду. Эти закономерности, как было показано выше, имеют место там, где происходит направленная перестройка силикатного аниона.

Факторы полимеризации кремнекислородной основы силикатов

Среди возможных факторов, провоцирующих полимеризацию силикатного аниона, следует выделять электростатические и энергетические. По мере возрастания числа сочленений между кремнекислородными тетраэдрами происходит снижение формального заряда, приходящегося на один тетраэдр, а валентность концевых атомов кислорода, превращающихся в мостиковые, нейтрализуется [Либау, 1988]. В электростатическом смысле такие преобразования означают приближение к балансу зарядов в структуре. Напомним, что структуры модификаций кремнезема электронейтральны.

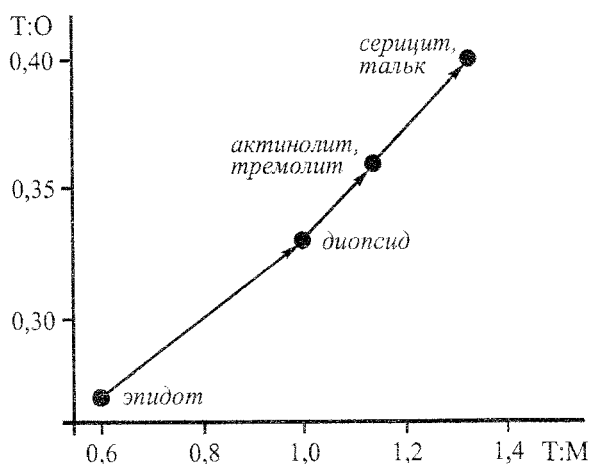


Рис. 1. Изменения соотношений Т:О и Т:М в реакциях, протекающих с полимеризацией силикатного аниона (Т – тетраэдрический катион, О – тетраэдрический кислород, М – главный катион).

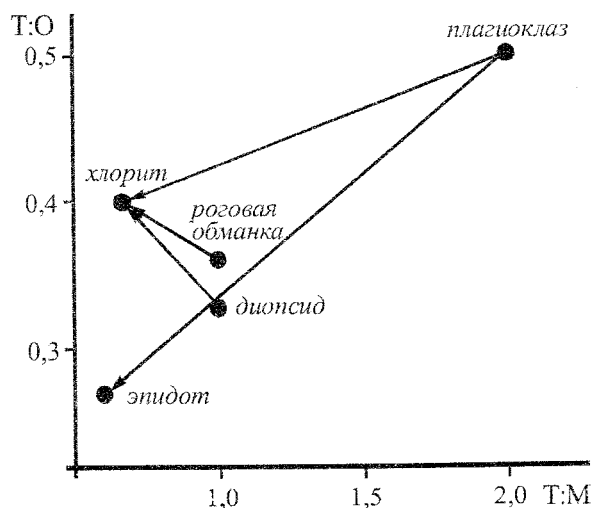


Рис. 2. Изменения соотношений Т:О и Т:М в реакциях, протекающих с деполимеризацией силикатного аниона.

Энергетическим фактором полимеризации является тенденция реорганизуемой кристаллической структуры к минимизации внутренней энергии. Полимеризация кремнекислоты представляет собой, помимо всего прочего, возникновение цепей типа $-Si-O-Si-O-$. Из всех возможных вариантов связи кремния с соседними атомами связь $Si-O$ характеризуется наибольшей энергией. Эффект полимеризации заключается в увеличении числа энергетически наиболее выгодных связей на единицу объема кристаллической решетки.

Снижение энергетического уровня минеральной системы [Лебедев, 1957], на которое направлены метасоматические процессы кислотной стадии, проявляется в отчетливом увеличении содержания минералов со все более конденсированными структурами в направлении от внешних к внутренним зонам метасоматических колонок. Конечным результатом гидротермальной проработки в большинстве случаев является возникновение существенно кварцевых пород. В качестве примера назовем формацию вторичных кварцитов, березит-лиственитовую, кварц-серицитовую, джаспероидную, аргиллизитовую формации [Сазонов, 1998].

Для выяснения доли участия каждого из трех основных параметров (РТХ) гидротермальной системы в создании условий, благоприятствующих конденсации кремнекислородной основы силикатов, следует упомянуть некоторые структурные закономерности, свойственные этим соединениям. Для данного состава уменьшение температуры или увеличение давления вызывает возрастание плотности элементарной ячейки n_1 (n_1 – число тетраэдров $[TO_4]$ в ячейке); при однонаправленном изменении Р и Т n_1 возрастает с уменьшением размера нететраэдрического катиона М и/или температуры [Либау, 1988]. Судя по всему, такие правила применимы и к процессам возникновения метасоматической зональности, с той лишь оговоркой, что в отношении катионов М причина и следствие меняются местами: смена больших катионов на меньшие (уменьшение ионного радиуса) обуславливается увеличением n_1 .

Увеличение давления для структур силикатов имеет последствия, противоположные тем, что свойственны увеличению температуры. Обращаясь за примером к явлениям прогрессивного метаморфизма, обратим внимание на то, что в результате действия направленного давления в горных породах появляются стресс-

минералы с плотной структурой – кианит, ставролит, слюды. Кварц также следует отнести к этой группе минералов, так как он типичен даже для высокобарических минеральных парагенезисов. Наоборот, увеличение температуры приводит к разуплотнению структур силикатов и к смещению равновесия влево в реакциях типа калиевый полевой шпат + андалузит \rightleftharpoons мусковит + кварц и калиевый полевой шпат + кордиерит \rightleftharpoons биотит + мусковит + кварц.

Невысокие значения давления (максимум 3 кб) при метасоматозе кислотной стадии [Сазонов и др., 1991], а также относительное постоянство или разнонаправленные вариации этого параметра, имеющие место при развитии метасоматитов конкретной формации, дают повод полагать, что определяющим фактором для направленных трансформаций кристаллических структур служит снижение температуры. Как известно, все метасоматические колонки кислотной стадии развиваются на фоне снижающейся температуры [Омельяненко, 1972; Сазонов и др., 1991]. Кроме того, на это указывает рост степени гидратированности силикатов в таких сериях замещения как, например, калиевый полевой шпат \rightarrow мусковит \rightarrow каолинит или диопсид \rightarrow актинолит \rightarrow хлорит.

Иллюстрацией влияния температуры и давления на ход последовательных преобразований силикатов может служить схема термодинамической устойчивости минеральных разновидностей карбонатных пород (рис. 3). Как следует из этой схемы, наиболее высокотемпературной является ассоциация форстерита с кальцитом; понижение температуры ведет к неустойчивости этого парагенезиса и возникновению ассоциации диопсида с доломитом; в среднетемпературных фациях диопсид вытесняется тремолитом; дальнейшее понижение температуры ведет к появлению талька [Маракушев, 1973].

Следующая диаграмма (рис. 4) составлена на основе данных предыдущей (рис. 3). Зависимость трансформаций силикатов от температуры проявляется достаточно отчетливо: смена минеральных парагенезисов на фоне снижающейся температуры происходит при увеличении соотношений Т:О и Т:М. Расположение полей устойчивости этих парагенезисов в поле диаграммы (см. рис. 3) и углы наклона линий равновесия позволяют утверждать, что изменение давления существенного влияния на рассматриваемые преобразования минералов не оказывает.

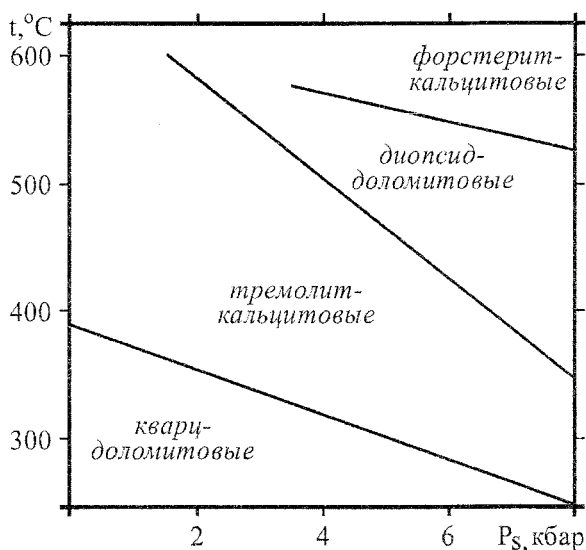


Рис. 3. Термодинамическая устойчивость минеральных разновидностей мраморов при умеренном давлении летучих компонентов. По данным [Маракушев, 1973].

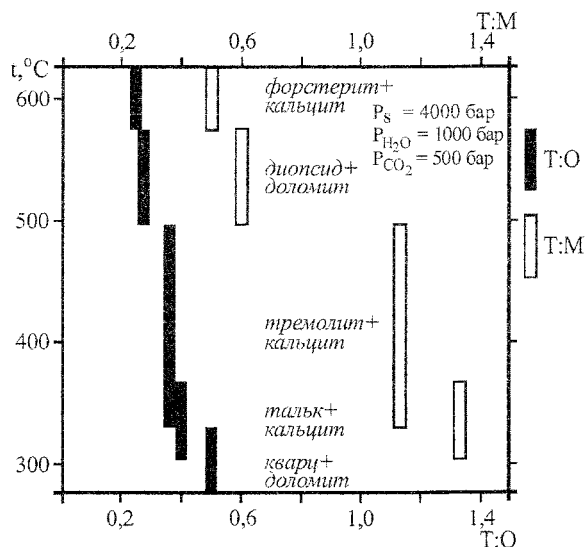


Рис. 4. Зависимость значений Т:О и Т:М силикатов от температуры. Температурный интервал талек-кальцитового парагенезиса показан условно, т.к. положение этой ассоциации на исходной диаграмме (рис. 3) не обозначено.

Постепенное понижение температуры в ходе развития гидротермального процесса кислотной стадии благоприятствует ступенчатой конденсации силикатного аниона. Однако следует особо отметить следующее обстоятельство. Для указанных закономерностей трансформаций силикатной основы существуют некоторые ограничения. Конденсация “работает” только в условиях постепенно снижающейся температуры, что свойственно средне- и низкотемпературному метасоматозу. В этом смысле становится целесообразным подразделение метасоматоза на прогрессивный и регрессивный [Коржинский, 1948]. Прогрессивный метасоматоз как смена менее высокотемпературных минеральных ассоциаций на более высокотемпературные протекает с изменениями структур силикатов, обратными конденсации: в раннюю щелочную стадию замещения одних силикатов другими сопровождаются деполимеризацией и, следовательно, разуплотнением структур. В качестве образца приведем замещения, типичные для высокотемпературного метасоматоза, такие как волластонит→эпидот и амфибол→калиевый полевой шпат.

Необходимым условием “запуска” трансформации кремнекислородного мотива является дестабилизация кристаллической структуры

силикатов. Принимая во внимание особенности поведения температуры и давления в кислотную стадию, мы полагаем, что это условие обеспечивается химической активностью гидротермального раствора, одна из основных функций которого – разрыв химических связей в кристаллических решетках минералов.

Влияние структурных преобразований силикатов на поведение катионов при метасоматозе

Реализацию стремления структуры к максимальной степени конденсации силикатного аниона иллюстрирует не только изменение количественных соотношений атомов, но и постепенное снижение объема, занятого нететраэдрическими катионами: в указанных последовательных замещениях слева направо уменьшается ионный радиус катионов, что логически завершается исчезновением последних в конечном продукте полимеризации – кварце. Другими словами, каждая ступень полимеризации сопровождается уменьшением пространства, предоставляемого катионам кремнекислородной основой. Результат полимеризации – это объемный эффект, заключающийся в усадке межанионного пространства и отражающийся

в последовательности катионных замен: в направлении от внешней к внутренней зоне метасоматической колонки большие катионы сменяются все меньшими вплоть до их полного удаления из тетраэдрического каркаса. Яркий тому пример – упомянутая серия последовательных замещений, эдуктом в которой выступает пироксен, а конечным продуктом – кварц.

Исходя из сказанного выше, мы полагаем, что в реакциях со сменой основного мотива (верхняя часть таблицы) характер катионных перестановок определяется поведением кремнекислородной основы. “Правом выбора” здесь обладает именно силикатный анион, катионы же лишь подстраиваются под вновь возникающие позиции при его очередной трансформации.

Особых пояснений требует относительная “легкость” ионного обмена между слоистыми силикатами. Наиболее важны в этом плане следующие обстоятельства. При переходе силикатов к слоистым структурам координация главных катионов возрастает до восьмерной и большей, что означает ослабление химических связей с системой кремнекислородных тетраэдров и облегчает выщелачивание и принудительное внедрение. Попадание катиона в межслоевое пространство можно расценивать как его выведение из плотного окружения тетраэдров. Степень изолированности катионов возрастает при переходах от островных структур к цепочечным и ленточным и далее к слоистым. Аргументом в пользу справедливости такой точки зрения служит электронейтральность кремнекислородных пакетов в слюдах. В противоположность слоистым, в островных структурах изолированными (обособленными) являются тетраэдры. Таким образом, замещения одних силикатов другими в кислотную стадию метасоматоза проходят со своеобразной пространственной “катион-анионной дифференциацией”, представляющей реализацию стремления силикатного аниона к выведению за свои пределы катионов, что способствует вытеснению последних в раствор.

Чем же в таком случае объясняется возможность ионного обмена в полевых шпатах? Дело в том, что помимо указанной тенденции к обособлению аниона в ходе рассматриваемых замещений, действует еще один фактор, благоприятствующий выщелачиванию и принудительному внедрению катионов без смены кремнекислородного мотива. Речь идет о том, что конкретному типу замещений свойственно уча-

стие определенной группы катионов. Так, в замещении по ионообменному механизму выщелачиванию и внедрению подвержены большие малозарядные катионы с высокой поляризуемостью – так называемые “мягкие” катионы, такие как Na^+ , K^+ , Ca^{2+} . Возможность выщелачивания и внедрения таких катионов в структуру силикатов по ионообменному механизму обусловлена именно их индивидуальными свойствами, т.е. строением атома. Встраивание в структуру и вынос из нее путем ионного обмена “жестких” катионов – малых многозарядных слабополяризуемых катионов типа Mg^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} – затруднено.

Ф. Либау [1988] указывает на следующие различия между упомянутыми группами катионов. У “мягких” катионов не наблюдается отчетливой тенденции к образованию координационных полиэдров конкретного типа, вместо этого они занимают любую позицию, предоставляемую силикатным анионом; “жесткие” же катионы образуют прочные трудно деформируемые полиэдры MO_n , к которым силикатные анионы вынуждены приспособлять свою форму путем поворота кремнекислородных тетраэдров, искажения тетраэдров и/или изменения валентных углов Si-O-Si. В противоположность этому “мягкие” катионы “вписываются” почти в любую структурную позицию и не вызывают дополнительных пространственных напряжений в силикатном анионе.

Таковыми особенностями объясняется затрудненность или невозможность внедрения “жестких” катионов в силикатный анион, которое свойственно “мягким” катионам. Замены и удаления “жестких” катионов происходят только в ходе замещений, сопровождающихся сменой кремнекислородного мотива, вызывающей полную реорганизацию структуры силикатов.

Следствия принадлежности рассмотренных выше групп катионов к различным типам метасоматических замещений, на наш взгляд, весьма существенные. Они заключаются в том, что поведение “мягких” катионов в кислотную стадию метасоматоза во многом определяется РТХ-параметрами флюида, в то время как преимущественным влиянием на миграционные характеристики “жестких” катионов обладает совокупность процессов перестройки кремнекислородной основы породообразующих силикатов. Физико-химические параметры среды в этом случае имеют косвенное значение, являясь лишь факторами дестабилизации для ассо-

циации силикатных минералов. Другими словами, подвижность/инертность “мягких” катионов зависит в основном от флюида, а “жестких” – от участвующих в гидротермальном процессе горных пород.

Указанная последовательность смены больших катионов на меньшие с последующим полным удалением из каркаса в направлении к внутренней зоне колонки – следствие объемного эффекта полимеризации, заключающегося в уплотнении силикатного аниона. С повышением плотности каркаса устойчивость структуры силикатов повышается [Либау, 1988], в связи с чем обсуждаемые замещения со сменой мотива следует расценивать как преобразования, направленные на увеличение устойчивости минеральных ассоциаций, контактирующих с агрессивными растворами, оказывающими дестабилизирующее воздействие на горную породу. Напомним, что кварц (конечный член ступенчатой полимеризации) устойчив в широком диапазоне РТХ-параметров, в отличие от большинства силикатов. Поэтому замены и удаления “жестких” катионов в определенном смысле подчинены стремлением минерально-геохимической системы ко все более устойчивому состоянию.

Заключение

Трансформации кремнекислородной основы силикатов играют двойственную роль в развитии метасоматической зональности. В-первых, каждый новый акт полимеризации силикатного аниона вызывает частичный или полный “выброс” катиона (окварцевание талька или каолинита, оталькование актинолита, серицитизация эпидота), который при этом оказывается в растворе в виде свободного иона и/или связывается в несиликатных соединениях. Во-вторых, указанные трансформации, как причина упомянутой выше “катион-анионной дифференциации”, открывают путь ионообменным реакциям, оказывающим, в свою очередь, значительное влияние на ход геохимических процессов при метасоматозе. Так, вследствие полимеризации силикатного аниона низкоконденсированных структур типа эпидота или тремолита, возникают слоистые структуры, межпакетное (изолированное) расположение катионов в которых способствует ионообменным реакциям. Данные обстоятельства хорошо объясняют такие факты как вынос магния, алюминия и железа при лиственитизации серпентинитов (Al и Fe, вхо-

дя в структуру талька в виде изоморфной примеси, высвобождаются при замещении этого минерала кварцем), привнос калия при березитизации диоритов. Вынос кальция, имеющий место при формировании большинства колонок кислотной стадии, обусловлен усадкой кремнекислородной основы в ходе хлоритизации эпидота, оталькования диопсида и т.п.

Явления альбитизации плагиоклаза и серицитизации альбита позволяют почувствовать различие энергетических уровней ионообменных и “трансформационных” замещений. Альбитизация плагиоклаза – показатель активности натрия в растворе. До тех пор, пока среди метасоматических минералов присутствует плагиоклаз – минерал, благоприятствующий ионному обмену, натрий способен влиять на развитие минеральной ассоциации и, следовательно, привносится. Как только дестабилизирующие факторы достигают значений, достаточных для начала расплывания силикатного аниона полевого шпата, активность этого элемента отменяется вступающей в силу перегруппировкой кремнекислородных тетраэдров: проявляется упомянутая выше тенденция к отторжению катионов, в первую очередь наиболее крупных (альбит → серицит), обуславливающая в результате вынос натрия из колонки. В связи с этим вполне справедливо говорить о существовании приоритета трансформаций структуры силикатов в воздействии на ход геохимического процесса, в противоположность активным концентрациям компонента в растворе.

Рассмотренные особенности поведения компонентов относятся к кислотной стадии, а следовательно, характеризуют регрессивную ветвь метасоматоза. Что касается прогрессивной ветви, то здесь, в свете высказываемой в настоящей работе точки зрения, также прослеживаются некоторые геохимические закономерности. Становление известковых скарнов, в ходе которого структуры силикатов деполимеризуются и разуплотняются, характеризуется привносом щелочных металлов и железа [Коржинский, 1955]. Последнее обстоятельство вместе с уже приведенными фактами свидетельствуют в пользу того, что метасоматические процессы регрессивной ветви направлены на отторжение (вынос) катионов, а прогрессивной – на насыщение структур силикатов катионами.

Итак, поведение того или иного электроположительного элемента в гидротермальном процессе во многом связано с закономерностями

ми трансформаций кристаллических структур главных породообразующих минералов – силикатов. При этом привнос определенного элемента в ту или иную зону метасоматической колонки, как правило, становится возможным с появлением способных к ионному обмену кристаллических структур, развивающихся по структурам, которым участие в ионообменных реакциях не свойственно. Вынос происходит прежде всего по причине уменьшения объема пространства, предоставляемого кремнекислородной основой конкретным катионам, что в конечном итоге приводит к удалению последних, как это происходит при образовании кварца.

Список литературы

- Брэгг У.Л., Кларингбулл Г.Ф.* Структура минералов. М.: Мир, 1967. 390 с.
- Коржинский Д.С.* Петрология Турьинских скарновых месторождений меди. М.: Изд-во АН СССР, 1948. 156 с.
- Коржинский Д.С.* Очерк метасоматических процессов // Основные проблемы в учении о магматогенных рудных месторождениях. М.: Изд-во АН СССР, 1955. С. 332–452.
- Лебедев В.И.* Основы энергетического анализа геохимических процессов. Л.: Изд-во ЛГУ, 1957. 344 с.
- Либау Ф.* Структурная химия силикатов. М.: Мир, 1988. 410 с.
- Маракушев А.А.* Петрология метаморфических горных пород. М.: Изд-во МГУ, 1973. 323 с.
- Омельяненко Б.И.* К вопросу о формациях и фациях низкотемпературных окорудных метасоматитов // Труды I Международного геохимического конгресса. М., 1972. Т. III. Книга 1. С. 393–418.
- Сазонов В.Н.* Березит-лиственитовая формация и сопутствующее ей оруденение. Свердловск: УНЦ АН СССР, 1984. 208 с.
- Сазонов В.Н.* Золотопродуктивные метасоматические формации подвижных поясов. Екатеринбург: ИГГ УрО РАН, 1998. 181 с.
- Сазонов В.Н., Мурзин В.В., Григорьев Н.А., Гладковский Б.А.* Эндогенное оруденение девонского андезитоидного вулканоплутонического комплекса (Урал). Свердловск: УрО РАН, 1991. 184 с.
- Сазонов В.Н., Огородников В.Н., Коротеев В.А., Поленов Ю.А.* Месторождения золота Урала. Екатеринбург: ИГГ УрО РАН, УГГГА, 1999. 570 с.

Рецензент доктор геол.-мин. наук А.И. Грабежес