

Л.П.ПЛЮСНИНА

## Минералогенезис и правило ступеней Оствальда в самоорганизующихся геологических системах

*Рассмотрено проявление правила ступеней Оствальда в геологических системах на примере ряда реакций в метаморфических и гидротермальных системах по экспериментальным данным. Впервые описана кристаллизация промежуточного смектита при ступенчатом замещении эпидот-хлоритовой ассоциации амфибол-клинопироксеновой в диапазоне 500–750°C. Экспериментальное исследование системы  $Mn-O_2-H_2O$  установило влияние фазовых переходов оксидов и гидроксидов Mn на растворимость платины. В другой более сложной системе:  $Na-Ca-Mg-Fe-Al-Si-Au-S-Cl-H_2O$  также отмечено совпадение максимума по растворимости золота с периодом формирования промежуточного гипса. Таким образом, правило ступеней является отражением процессов самоорганизации неустойчивых систем.*

**Mineralogenesis and Ostwald rule of steps in self-organizing systems.** L.P.PLYUSNINA (Far East Geological Institute, FEB RAS, Vladivostok).

*Effect of Ostwald rule of steps in geologic systems is discussed on some examples of metamorphic and hydrothermal reactions on the basis of experimental data. Crystallization of intermediate smectite in the process of stepped transformation of epidote-chlorite assemblage to amphibole-clinopyroxene one at heating up to 750°C is described for the first time. Essential influence of phase transformations of Mn-oxides and hydroxides on platinum solubility is revealed in  $Mn-O_2-H_2O$  system. Coincidence between maximal gold solubility and temporal period of intermediate gypsum formation is also shown for  $Na-Ca-Mg-Fe-Al-Si-Au-S-Cl-H_2O$  system. Thus, Ostwald's rule of steps is the evidence of self-organization of non-equilibrium geologic systems.*

В начале XX в. нобелевский лауреат Фридрих Оствальд на основании изучения кинетики химических реакций сформулировал правило ступеней, согласно которому при фазовых переходах сначала образуются менее устойчивые модификации, т.е. процесс идет по ступеням [10]. Это правило реализуется также и в ходе минеральных превращений, поскольку минералы представляют собой твердые химические соединения конкретного состава и структуры. Тем не менее в геологической литературе сведения о проявлениях правила ступеней крайне скудны. Подавляющая часть геологических систем представляет собой систему с химическим взаимодействием, приводящим к возникновению полиминеральных ассоциаций. В геологии, как ни в одной другой естественной науке, мы имеем дело со следствиями, т.е. с изучением конечных продуктов геологических процессов. Между тем большой круг явлений, моделирующих природное минералообразование, имеет четкие количественные и качественные характеристики. Последние могут быть получены с достоверностью только в ходе экспериментальных исследований, поскольку все известные фазовые переходы воспроизводятся экспериментально [1]. Эксперимент обеспечивает определенность и наглядность результатов, используемых непосредственно в минералогии и геохимии. В этом отношении особенно результативными являются кинетические серии опытов, позволяющие устанавливать временные (темпоральные) ряды фазовых переходов.

ПЛЮСНИНА Лаура Павловна – доктор геолого-минералогических наук (Дальневосточный геологический институт ДВО РАН, Владивосток).

Многолетнее экспериментальное моделирование минеральных реакций гидратации, дегидратации и гидролиза позволило установить проявление правила ступеней во всех случаях при переходе от неравновесных условий к равновесию в широком температурном диапазоне от 200 до 750°C [6–8]. Подтверждением универсальности правила ступеней в процессе минералогенеза служат приведенные ниже примеры его проявления в реакциях с участием силикатов, оксидов, гидрооксидов и сульфатов.

При экспериментальной калибровке пироксен-амфиболового геотермометра был осуществлен синтез сосуществующих клинопироксенов (Cr) и амфиболов (Am) из низкотемпературной полиминеральной ассоциации: эпидот  $\text{Ca}_2\text{FeAl}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}\text{OH}$  + хлорит  $(\text{Mg}, \text{Fe})_5\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_8$  + альбит  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$  + кальцит  $\text{CaCO}_3$  + кварц  $\text{SiO}_2$ , метастабильной при высоких параметрах температуры (550–800°C) и давления (2–5 кбар) [9]. Выбор этой ассоциации был обусловлен тем, что обычный синтез Am и Cr из исходных гелевых смесей и стехиометрической смеси окислов приводил к кристаллизации чрезвычайно мелких микрокристаллов (до 3 мкм), не пригодных для их микрозондового анализа. Кроме того, значительная часть исходного вещества оставалась нераскристаллизованной. Применение исходной полиминеральной ассоциации для синтеза сосуществующих клинопироксенов и амфиболов в поле устойчивости последних позволило получить достаточно крупные – до 200 мкм в длину и 5–10 мкм в поперечнике – призматические кристаллы Cr и Am. Микрозондовый анализ последних в локальных точках был использован в дальнейшем для изучения кинетики кристаллизации фаз. Обычно кинетические процессы кристаллогенеза включают следующие стадии: растворение исходных метастабильных фаз, зарождение кристаллов новообразованных фаз, рост этих кристаллов и диффузионный массоперенос вещества [1]. При этом чем более метастабильны фазы, тем быстрее они растворяются, чем выше температуры в поле синтеза Cr и Am, тем быстрее в продуктах опытов исчезает хлорит. Вещество, освобождающееся при растворении метастабильных фаз, поступает на увеличение размера кристаллов новообразованных Cr и Am.

Выполненная серия кинетических опытов длительностью от 5 до 30 сут позволила зафиксировать появление промежуточных метастабильных фаз. Во всех коротких опытах на рентгенограммах присутствуют смешаннослойные силикаты хлорит-монтмориллонитового состава (сметкита) с типичными для них рефлексами: 15,0–12,28; 4,98; 3,21; 2,92 Å и т.д. Их кристаллизация является следствием преобразования структуры исходного хлорита: 7 Å → 14 Å → 15 Å (сметкит). В первую очередь в продуктах опытов исчезает хлорит, затем происходит трансформация метастабильных сметкитовых структур, играющих роль матричных, в двухслойные цепочки состава  $[(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{11}]_n$ . В результате образуются тонкопризматические кристаллы амфиболового габитуса, состав которых близок к сметкитам: низкое содержание Na и Ca, высокое содержание Si, Mg и Fe (MgO – 9,14; FeO – 17,67;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 10,8;  $\text{SiO}_2$  – 51,20; CaO – 0,93;  $\text{Na}_2\text{O}$  – 0,33 вес. %). Метастабильный характер образования сметкита подтверждается резким сокращением его количества с увеличением длительности опытов. Обычно при наличии сметкита в продуктах опытов отсутствуют кристаллы клинопироксенов, количество которых возрастает при повторной перекристаллизации за счет явного сокращения амфиболовых кристаллов. В опытах при 750°C наблюдается полный переход амфиболов в ассоциацию клинопироксен + плагиоклаз. Это позволяет предположить, что росту кристаллов Cr предшествует образование амфиболовых структур. В целом устанавливается следующая последовательность кристаллизации фаз: хлорит → сметкит → амфибол → амфибол + клинопироксен → клинопироксен.

Обобщенные составы новообразований по данным микрозондового анализа могут быть выражены формулами: сметкиты –  $\text{Ca}_{0,0-0,12}(\text{Mg}, \text{Fe})_{1,0-1,30}(\text{Al}_{2,62}\text{Si}_{3,38})\text{O}_{9,09}\text{OH}_{2,91}2\text{H}_2\text{O}$ , амфиболы –  $\text{Na}_{0-0,67}\text{Ca}_{1,60-1,86}(\text{Mg}, \text{Fe})_{4,9-5,19}\text{Al}_{0,2-1,8}\text{Si}_{6,3-7,9}\text{O}_{22}(\text{OH})_2$ , клинопироксены –  $\text{Na}_{0,07}\text{Ca}_{0,8-2,0}(\text{Mg}, \text{Fe})_{0,9}\text{Al}_{0,0-0,2}\text{Si}_{1,86-1,97}\text{O}_6$ . Как видим, все перечисленные фазы имеют переменный состав в зависимости от температуры их кристаллизации. Микроанализ показал, что составы Cr и Am сдвигаются в более магниальную область с ростом температуры

в соответствии с правилом ступеней Оствальда, согласно которому метастабильные фазы переходят в стабильные через промежуточные ступени метастабильных форм. Кинетическая сущность правила ступеней сводится к тому, что образуются те составы из возможных, энергия формирования зародышей которых ниже, а скорость кристаллизации соответственно выше. Таким преимуществом обладают наиболее железистые составы Am и Ср из возможных для данного состава системы. Таким образом, экспериментально установлена последовательная кристаллизация фаз с переходом от смешаннослойных более примитивных структурных форм к более совершенным со сдвоенными и ординарными цепочками тетраэдров. Механизм кристаллизации состоит в топотактической перестройке слоистых силикатов в смешаннослойные метастабильные формы и преобразовании этих неупорядоченных структур в амфиболы и клинопироксены. Разнообразные смектиты состава гидрослюда–монтмориллонит, хлорит–монтмориллонит широко развиты в мезозойско-кайнозойских осадках окраин Тихого океана, где вследствие слабого проявления низкотемпературного метаморфизма эти неупорядоченные формы могут сохраняться в течение длительного геологического времени [4].

Далее в связи с обнаружением в осадочном субстрате Тихого океана железо-марганцевых конкреций и корок с повышенным содержанием платины изучена растворимость Pt в хлоридных растворах, взаимодействующих с оксидами марганца:  $\text{MnO}-\text{Mn}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Mn}_3\text{O}_4-\text{Mn}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3-\text{MnO}_2$ . Методика и экспериментальные результаты описаны ранее [6]. Целью данного сообщения является анализ кинетики кристаллизации промежуточных метастабильных гидроксидов Mn в процессе самопроизвольного окисления  $\text{Mn}^{2+}$ .

Оказалось, что при температурах ниже  $400^\circ\text{C}$  MnO не стабилен и трансформируется в  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  (гаусманит) через ступени образования промежуточных гидроксидов Mn переменной валентности. Кинетика этого перехода изучена на изотермах  $200^\circ\text{C}$  и  $300^\circ\text{C}$ . В зависимости от экспозиции опытов при  $200^\circ\text{C}$  в воде и растворах  $1 \text{ M NaCl}$ ,  $0,1 \text{ M HCl}$  наблюдается следующая смена фаз:  $\text{MnO} \rightarrow \beta\text{-MnOOH}$  – фейткнехтит +  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  (9 сут)  $\rightarrow \text{Mn}(\text{OH})_2$  – пирохроит +  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  (15 сут)  $\rightarrow \text{Mn}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$  – кемпит +  $\beta\text{-MnOOH}$  +  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  (30 сут)  $\rightarrow \text{Mn}_3\text{O}_4$  (60 сут). На изотерме  $300^\circ\text{C}$  отмечена аналогичная смена минеральных ассоциаций с той лишь разницей, что переход интермедиатов в гаусманит происходит быстрее и завершается за более короткий срок – в течение 15 сут при выполнении опытов в платиновых ампулах. В золотых ампулах окисление  $\text{Mn}^{2+} \rightarrow \text{Mn}^{3+}$  происходит гораздо дольше, что свидетельствует о каталитическом эффекте платины на окислительные процессы [6].

Отсутствие гидроксидов Mn в длительных опытах отражает промежуточный характер их кристаллизации в неравновесных условиях. В изученной системе была обнаружена взаимосвязь между спонтанной эволюцией интермедиатов Mn и концентрацией Pt в сосуществующих растворах (рис. 1, 2). Сравнение кинетических кривых растворения Pt показывает, что пик максимума концентрации Pt совпадает с периодом кристаллизации промежуточных гидроксидов Mn. При переходе последних в устойчивый гаусманит резко падает растворимость Pt, и в продуктах опытов рентгеновским методом установлено присутствие микроглобулей платины, видимых под микроскопом. Соосаждение кристаллической платины является следствием резкого снижения растворимости Pt в условиях равновесия.

При  $400^\circ\text{C}$  MnO стабилен и появление новообразований гидроксидов Mn не наблюдается. Это отражается на характере кинетической кривой растворения Pt в виде отсутствия каких-либо экстремумов (рис. 3). В опытах с буферными смесями  $\text{MnO}-\text{Mn}_3\text{O}_4$  и  $\text{Fe}_3\text{O}_4-\text{Fe}_2\text{O}_3$  (магнетит–гематит), задающими идентичный окислительно-восстановительный потенциал [2], наблюдается совпадение кинетических кривых растворения платины в пределах точности анализа платины, что подтверждает достижение в опытах равновесной концентрации Pt<sub>ақ</sub>.

Согласно теории фазовых превращений растворение исходных и генерация зародышей новых фаз, в том числе и интермедиатов типа  $\beta\text{-MnOOH}$ ,  $\text{Mn}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Mn}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ , ведет к

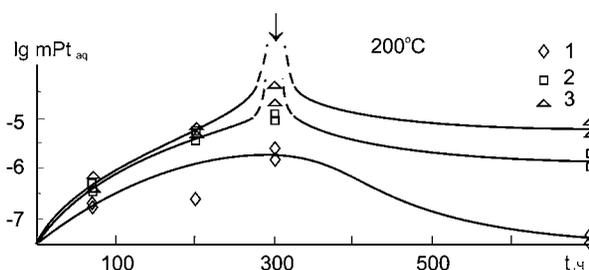


Рис. 1. Кинетические кривые растворения платины (моль Pt на 1 кг раствора) при 200°C: 1) вода, 2) раствор 1 М NaCl, 3) раствор 0,1 М HCl. Стрелкой, как и на рис. 2, показано выпадение Pt из раствора в условиях экстремума, совпадающего с кристаллизацией гидроксидов Mn (кооперативный эффект)

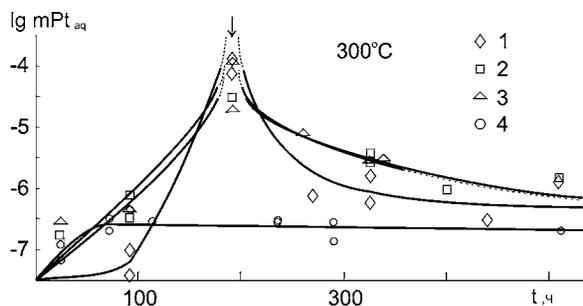


Рис. 2. Кинетические кривые растворения Pt при 300°C: 1) вода, 2) 1 М NaCl, 3) 0,1 М HCl, 4) для сравнения показано отсутствие экстремума на кинетической кривой в опытах с буфером  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Fe}_2\text{O}_3$

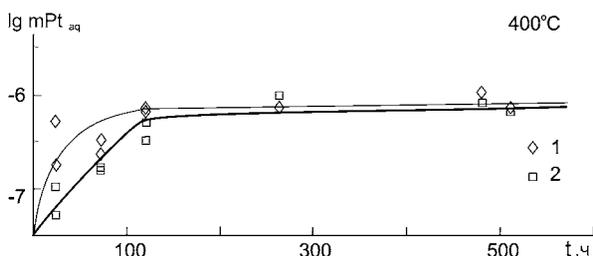


Рис. 3. Кинетические кривые растворения платины в воде на изотерме 400°C при отсутствии в продуктах опытов промежуточных метастабильных фаз; использованы буферные ассоциации: 1)  $\text{MnO-Mn}_3\text{O}_4$ , 2)  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Fe}_2\text{O}_3$

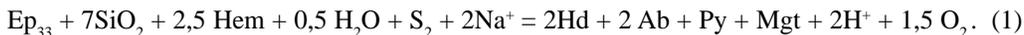
Со и Pt на марганцевых корках также может быть описан с позиций неравновесной термодинамики самоорганизующихся систем.

Другой пример проявления саморегуляции в термодинамически неравновесных системах был получен в ходе экспериментального изучения растворимости золота в хлоридных растворах, взаимодействующих с эпидот-пироксеновыми скарнами [7]. Эксперименты выполнены ампульно-автоклавым методом при 300 и 400°C и  $P_{\text{общ}} = 1$  кбар. Источником золота служили стенки ампул, в которые загружали хлоридный раствор (1 М NaCl, 1 М NaCl + 0,001 М HCl, 1 М NaCl + 0,001 М NaOH) и навеску (200 мг). В состав последней входила

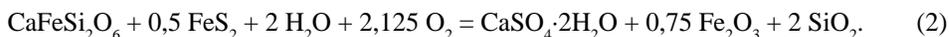
увеличению удельной поверхности кристаллов и, как следствие, к росту суммарной поверхностной энергии. Флюидизация такого тонкодисперсного субстрата способствует эволюции химически высокоактивной системы, склонной к бифуркации [5]. Эту особенность наглядно иллюстрируют приведенные кинетические кривые (рис. 1, 2). Совпадение кристаллизационной волны по Mn фазам с концентрационной для Pt в растворах отражает проявление кооперативного (эмерджентного) эффекта в самоорганизующейся системе с соподчинением одних макропеременных другим [11].

Полученные данные позволяют описать механизм концентрирования платины и других металлов при участии соединений Mn в процессе ступенчатой кристаллизации промежуточных гидроксидов согласно правилу ступеней Оствальда. В приложении к природным условиям необходимо отметить, что продолжительность существования интермедиатов Mn увеличивается с понижением температуры. Так, при 25°C экспериментальный цикл окисления MnO составил 17 мес [13], а при 300°C он завершается всего за 15 сут. В связи с широким распространением в природе метастабильных гидроксидов Mn, которые могут сосуществовать с морской водой длительное время, была предложена модель неравновесного образования различных форм Mn на океанском субстрате [13]. Известный феномен концентрирования

полиминеральная ассоциация: эпидот  $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{FeSi}_3\text{O}_{12}\text{OH}$  (Ep), геденбергит  $\text{CaFeSi}_2\text{O}_6$  (Hd), кварц  $\text{SiO}_2$ , гематит  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (Hem), магнетит  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (Mgt), пирит  $\text{FeS}_2$  (Py). Данная ассоциация является буферной, так как определяет кислотность среды, летучесть кислорода и серы согласно реакции:



Реакция (1) описывает замещение эпидот-кварцевой ассоциации геденбергит-альбитовой по мере роста температуры и щелочности среды. Оказалось, что при  $300^\circ\text{C}$  Hd неустойчив, что ведет его к интенсивному растворению и повышению активности Ca в растворе. В результате происходит спонтанная кристаллизация гипса  $\text{Ca}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  по реакции:



Гипс диагностируется в продуктах опытов рентгеновским методом по главным отражениям: 7,56; 4,23; 3,05 и 2,68 Å. Реакция (2) определяет нижнюю границу устойчивости геденбергита в растворах, содержащих серу. Проведение кинетических опытов с ассоциацией, включающей гипс, показало,

что он является промежуточной метастабильной фазой, которая при увеличении длительности опытов более 40 сут замещается ангидритом  $\text{CaSO}_4$ . Последний идентифицирован рентгеновским методом по межплоскостным расстояниям: 3,78; 3,50; 2,85; 2,32; 2,21 и 2,08 Å. Замещение геденбергита ангидритом с понижением температуры описано в природных фумарольных ассоциациях влк. Кудрявый, о-в Итуруп [3]. Анализ закаленных экспериментальных растворов на содержание в них золота обнаружил увеличение растворимости Au в

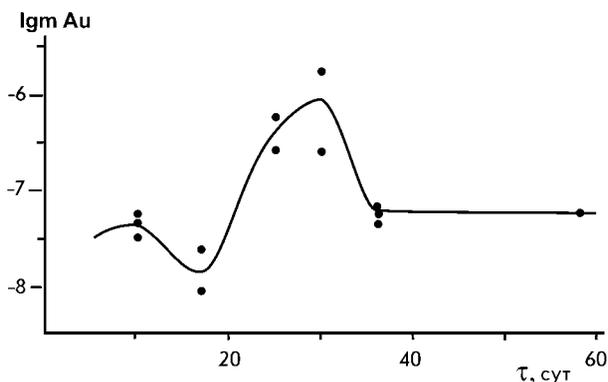


Рис. 4. Кинетическая кривая растворения золота в растворе 1 М  $\text{NaCl} + 0,001 \text{M NaOH}$  ( $300^\circ\text{C}$  /1кбар) в присутствии пирит-гематит-магнетитового буфера и при кристаллизации промежуточного метастабильного гипса

период неравновесной кристаллизации гипса. Этому процессу соответствует появление экстремума на кинетической кривой как следствие кооперативного эффекта (рис. 4).

Кооперативный эффект совмещения кристаллизационной волны с концентрационной в растворах в ходе неравновесной кристаллизации промежуточных фаз является признаком самоорганизующейся системы [5]. Описанный синергетический эффект способствует существенному повышению концентрации рудных компонентов в минералообразующих растворах и появлению рудных скоплений на инверсионных барьерах.

Таким образом, экспериментально установлено проявление правила ступеней Оствальда в процессе неравновесной кристаллизации силикатов, оксидов, гидроксидов и сульфатов в широком температурном диапазоне от  $200$  до  $750^\circ\text{C}$ . Это свидетельствует об универсальности его проявления в процессах минералообразования. Наличие неустойчивых интермедиатов отражает низкую степень синергетичности геологических систем, отличительной чертой которых является стремление к равновесному состоянию, характеризующему минимумом свободной энергии.

Обобщая все сказанное выше, необходимо отметить, что процессы самоорганизации и саморегуляции геологических систем максимально проявляются в неравновесных условиях, отражением которых является кристаллизация метастабильных промежуточных

фаз. Данные процессы являются объектом исследования для синергетики, изучающей закономерности образования упорядоченных пространственно-временных структур. Экспериментально установленный кооперативный эффект изменения состава твердых фаз и физико-химических параметров сосуществующих с ними растворов показывает, что система эволюционирует как единое целое. В настоящее время синергетика получила широкое развитие в физике, химии, биологии, геологии и даже в общественных науках [5]. В качестве эпилога хочется привести фрагмент выступления Г.Хакена на симпозиуме по синергетике в Берлине [12]: «Синергетику можно рассматривать как форум, на котором ученые разных дисциплин встретились друг с другом для того, чтобы обменяться своими идеями, как справиться с большими системами». Геологические системы несомненно являются наиболее масштабными, имеющими длительную историю развития и потому наиболее сложными для описания процессов их саморегуляции.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Гликин А.Э. Полимнерально-метасоматический кристаллогенез. СПб.: Изд-во журн. «Нева», 2004. 320 с.
2. Граменицкий Е.Н., Котельников А.Р., Батанова А.М., Щекина Т.И., Плечов П.Ю. Экспериментальная и техническая петрология. М.: Науч. мир, 2000. 418 с.
3. Коржинский М.А., Ткаченко С.И., Бочарников Р.Е., Шмулович К.И. Магматическая дегазация и минералообразование на вулкане Кудрявый // Экспериментальное и теоретическое моделирование процессов минералообразования. М.: Наука, 1998. С. 143-168.
4. Курносов В.Б. Глинистые осадки главных структурных элементов окраин Тихого океана. М.: Наука, 1982. 226 с.
5. Летников Ф.А. Синергетика геологических систем. Новосибирск: Наука, 1992. 230 с.
6. Плюснина Л.П. Влияние фазовых переходов в системе  $Mn-O_2-H_2O$  на растворимость платины и золота при 200–400°C и 1 кбар // Геохимия. 2002. № 1. С. 80-86.
7. Плюснина Л.П., Лихойдов Г.Г., Ханчук А.И. Растворимость золота в хлоридных гидротермальных растворах, взаимодействующих с эпидот-пироксеновыми скарнами // Докл. АН. 2005. Т. 405, № 1. С. 67-71.
8. Плюснина Л.П. Экспериментальная калибровка клинопироксен-амфиболового геотермометра // Докл. АН. 1985. Т. 280, № 3. С. 723-726.
9. Плюснина Л.П. Экспериментальное исследование метаморфизма базитов. М.: Наука, 1983. 157 с.
10. Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия. М.: Высш. шк., 1988. 490 с.
11. Хакен Г. Синергетика. М.: Мир, 1980. 404 с.
12. Haken H. Some introductory remarks on sinergetics // Intern. Symp. on Synergetics. Berlin, 1984. P. 1-3.
13. Hem J.D., Lind C.J. Nonequilibrium models for predicting forms of precipitated manganese oxides // Geochim. Cosmochim. Acta. 1983. Vol. 47. P. 2037-2046.