

## **О СТАДИЙНОМ ХАРАКТЕРЕ ПОСТВУЛКАНИЧЕСКОГО ГИДРОТЕРМАЛЬНОГО ИЗМЕНЕНИЯ ПОРОД НА ПРИМЕРЕ АЛУНИТИЗАЦИИ**

В условиях областей современного вулканизма взаимодействие ультракислых растворов с окружающими породами сопровождается интенсивной мобилизацией породообразующих элементов и является определяющим фактором в формировании катионного состава этих растворов. Разрушение минералов кристаллических пород может быть представлено как процесс сдвига равновесия в системе кристаллическая порода — раствор в сторону понижения концентрации водородного иона в растворе ионами освобождающихся из пород элементов. Конечным результатом такого процесса является преобразование первичного магматического материала в зоны почти мономинеральных опалитов, широко развитых в областях современного вулканизма. Последнее обстоятельство лишний раз свидетельствует о высокой подвижности всех породообразующих элементов при взаимодействии пород с ультракислыми растворами. Однако возникает вопрос: все ли породообразующие элементы равнозначны по своей способности компенсировать кислотность растворов.

Установленная большим количеством анализов для ультракислых терм Курильской вулканической дуги в целом довольно четкая тенденция уменьшения роли алюминия с ростом суммарной концентрации щелочей щелочных земель (рис. 1), позволяет говорить о дифференцированной подвижности сильных и слабых оснований в поствулканическом процессе. Этот вывод в некоторой степени можно рассматривать как подтверждение одного из положений Д. С. Коржинского (1964), который, характеризуя прохождение волны кислотности через породы различной основности, отмечает, что при прохождении через основные породы кислоты быстро нейтрализуются, преимущественно за счет растворения Са пород, вследствие чего глинозем и окислы железа (как более слабые основания) растворению не подвергаются. Кислотность растворов, таким образом, прежде всего компенсируется более сильными основаниями (щелочи, щелочные земли), и только по мере их расходования все в большей степени привлекаются слабые основания (Fe, Al). В ходе времени представляется вероятной эволюция катионного состава ультракислых терм: с уменьшением концентраций сильных оснований должно иметь место обогащение растворов слабыми основаниями, в частности, алюминием.

Дифференцированная подвижность в поствулканическом процессе, по-видимому, имеет место и внутри выделенных групп компонентов, отличающихся своей основностью. Наличием такой подвижности при активном участии вторичного минералообразования и сорбции автор объясняет существенное обогащение калием подвергающихся гидротермальному изменению пород и установленный факт аномальных отношений K/Na в контактирующих с ними гидротермах.

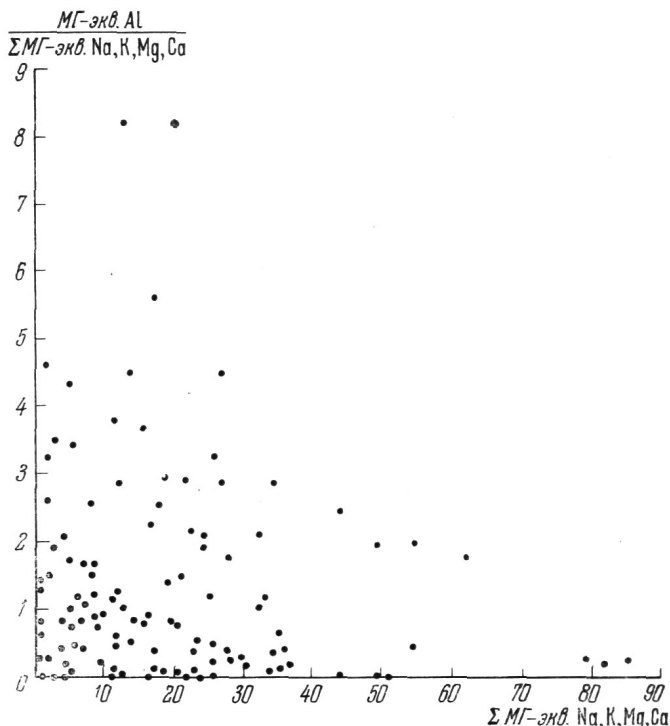


Рис. 1. Роль алюминия в формировании состава ультракислых растворов (Курильские острова) в зависимости от суммарной концентрации щелочей и щелочных земель

На вулканах Эбеко и Влодавца, например, в ряде термоводопроявлений содержание К превышает содержание Na не только в весовом, но и в эквивалентном выражении. Средняя величина весового отношения  $K/Na$  по результатам 42 химических анализов термальных вод составила 1,33. Характерно следующее распределение отношений:  $K/Na < 0,6$ —14,3%;  $0,6$ — $0,8$ —31%;  $0,8$ — $1$ —14,3%;  $> 1$ —40,4%. В петрохимическом отношении лавы вулканов Эбеко и Влодавца могут быть отнесены к обычным тихоокеанским известково-щелочным породам с высоким содержанием Ca и резким преобладанием  $Na_2O$  над  $K_2O$ . Отношение  $K_2O/Na_2O$  в лавах центрального конуса вулкана Эбеко по результатам 4 химических анализов варьирует от 0,4 до 0,6, составляя в среднем 0,5 (Родионова и др., 1963).

Следовательно, в 85,7% анализированных проб отношение  $K/Na$  в гидротермах вулканов Эбеко и Влодавца превышает соответствующее отношение в неизмененных лавах. Такое обогащение термальных вод К не может быть объяснено его избирательным выщелачиванием из первичных неизмененных пород. Известно, что миграционная способность К в коре выветривания гораздо меньше таковой для Na (Полынов, 1934, 1948; Goldschmidt, 1954). Нет оснований предполагать иное поведение этих элементов в условиях поверхностного гидротермального процесса, который в известной мере можно рассматривать как «ускоренное» фумарольное выветривание. Согласно экспериментальным данным С. И. Набоко и В. Г. Сильниченко (1960), после месячного воздействия на дацит сернокислого раствора с рН равным 2 содержание Na от всего количества перешедших в раствор компонентов составило 8,93%, в то время как содержание К—всего лишь 1,9%.

Необычно высокие отношения  $K/Na$  в ультракислых термах вулканов Эбеко и Влодавца автор склонен объяснять неравновесием их с богаты-

ми К гидротермальными продуктами (табл. 1), так как все «существенно калиевые» водопроявления приурочены к интенсивно измененным породам. В поверхностных и грунтовых водах, расположенных рядом с Эбеко вулканов Ветровой и Неожиданный, не проявляющих в настоящее время гидротермальной деятельности, вне зон развития измененных пород отношение К/Na очень мало (по результатам 3 анализов оно варьирует от 0,017 до 0,060, составляя в среднем 0,044).

Таблица 1

Химический состав гидротермально-измененных пород вулкана Эбеко  
Аналитик М. Н. Зорин

Компоненты				Компоненты			
	1	2	3		1	2	3
SiO <sub>2</sub>	51,78	56,83	54,58	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,03	0,06	0,05
TiO <sub>2</sub>	1,01	0,75	0,60	SO <sub>3</sub>	0,82	0,96	1,43
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14,19	11,97	7,92	Сэл.	3,92	7,48	15,65
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,26	1,97	1,64	Спир.	4,12	3,32	2,14
FeO	0,17	0,28	0,07	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> спир.	4,67	2,84	2,66
CaO	0,51	1,87	1,58	H <sub>2</sub> O	3,18	1,47	1,72
MgO	0,31	0,80	0,47	П. п. п.	11,59	7,31	7,58
MnO	0,01	0,02	0,01				
Na <sub>2</sub> O	0,70	0,90	0,70				
K <sub>2</sub> O	1,45	1,57	1,33	Сумма:	100,35	100,70	100,13

Примечания: 1 — пестрая глина с фузарольного поля ручья Лагерного и его притоков. 2—3 — пепел измененных пород, выброшенных газовой эксплозией в 1963 г.

В природных водах отношение щелочей и их общая концентрация испытывают значительные колебания в зависимости от типов вод, их общей минерализации (Валяшко, Годе, 1962; Zyka, 1957), но, как правило, содержание Na во много раз превосходит содержание K (Rankama, 1950; Mason, 1952; White, 1960). Это связано с высокой устойчивостью по отношению к выщелачиванию таких калиевых минералов, как мусковит (Разумова, 1956), а также (в большей степени) с резко выраженной способностью K к сорбции диспергированным материалом вследствие большой величины ионного радиуса и ионного потенциала этого элемента по сравнению с Na, а также большей его поляризуемости (Щербина, 1963). Энергия поглощения у K значительно выше, чем у Na и в связи с тем, что для K характерна гораздо меньшая величина энергии гидратации (Лебедев, 1957). Весьма характерно, что часть поглощенного K становится неспособной к обмену, фиксируется и может быть освобождена лишь в результате воздействия концентрированных сильных кислот (Levine, 1947). Учитывая сказанное, поведение щелочей при гидротермальном изменении пород в поствулканическом процессе мы представляем себе в следующем виде.

На первом, начальном этапе при взаимодействии пород с ультракислыми термами натрия и калий переходят в раствор в количествах, приблизительно пропорциональных их содержанию в исходном магматическом материале (White, 1957). Освобождение K при выщелачивании первичных минералов сопровождается связыванием его при вторичном минералообразовании и сорбцией глинистыми минералами, в результате чего часть K временно становится неспособной к миграции. Таким образом, на этом этапе выносятся преимущественно Na, тогда как для K характерно главным образом перераспределение внутри массивов, претерпевающих гидротермальное изменение пород. Вынос Na ведет со

временем к повышению его содержания в растворах, начальная разница в величинах концентраций щелочей уменьшается. С общим уменьшением во времени раскисляющего потенциала пород, по мере выноса оснований, рН растворов понижается, и уменьшается общая минерализация растворов, сопровождающаяся понижением их ионной силы. С подкислением растворов становится возможной миграция фиксированного на предыдущем этапе К. «Сближение» концентраций Na и K происходит, следовательно, с двух сторон и может привести к полному нивелированию разницы и даже к образованию существенно калиевых растворов. Таким образом, в ходе поствулканического процесса имеет место разобшение во времени основных мигрирующих масс Na и K.

Фиксация K, как показывают эксперименты (Mortland, 1961), весьма динамична по своему характеру и обратно пропорциональна его содержанию в первичных минералах. Можно ожидать, следовательно, что при гидротермальном изменении курильских лав с резким преобладанием в их составе  $\text{Na}_2\text{O}$  над  $\text{K}_2\text{O}$  промежуточная стадия фиксации K и дифференциация щелочей при их миграции будут выражены достаточно четко. Яркий пример тому—вулканы Эбеко и Влодавца, где, как уже говорилось, обнаружены уникальные, существенно калиевые термопроявления. В настоящее время для термальных растворов этих вулканов характерно увеличение во времени концентрации K за счет прогрессирующей реализации его запасов, фиксированных на предыдущем этапе как в результате сорбции, так и в виде вторичных минералов. Концентрация Na, наоборот, постепенно понижается. Так, содержание K в воде р. Юрьева, в период с 1957 по 1963 г. повысилось в 1,6—1,8 раза, а Na упало более чем в 2 раза. В воде одного из источников вулкана Эбеко содержание калия в 1963 г. было в 1,9 раза выше, чем в 1960, тогда как содержание Na понизилось и составило 74,2% начальной концентрации. Увеличение K по сравнению с Na характерно для многих других термопроявлений вулкана. В воде Горячего озера, например, в период с 1951 по 1963 г. значительно понизилось содержание и Na, и K, однако отношение K/Na при этом возросло. Количество Na, по данным анализов 1960—1963 гг., составило лишь 10—15% его количества в воде озера по состоянию на 1961 г., тогда как количество K равнялось 20—35%.

Ярко выраженное обогащение K гидротерм Эбеко в последние годы можно рассматривать как реакцию на возрастающую активность вулкана, которая вылилась в газовую эксплозию 1963 г. Эксплозии предшествовало значительное увеличение в составе фумарольных выделений таких сильноокислых газов, как HCl и  $\text{SO}_2$ , и, следовательно, увеличение агрессивности циркулирующих растворов. Последнее обстоятельство обусловило массовое освобождение фиксированного на предыдущем этапе K, что и нашло отражение в составе термальных вод.

Показанная выше эволюция состава ультракислых терм областей современного вулканизма и обогащение их во времени Al и K предполагает, очевидно, наличие эволюции второго члена системы раствор — порода, т. е. гидротермальное изменение предстает не как непрерывное растворение горных пород с выносом всех породообразующих элементов, а как процесс ступенчатый, стадийный, с характерными для отдельных стадий ассоциациями минеральных новообразований. Приспособление минералов к новым условиям выражается в превращении их во все более устойчивые разновидности с численно минимальными значениями энергий своих решеток.

Минералы промежуточных продуктов изменения алюмосиликатов (гидробиотиты, гидроксиды, гидрослюда, монтмориллониты, бейделлиты) как концентраты глинозема являются большим источником глинозема, чем исходные минералы. При выветривании в пределе таких ступенчато-стадийных переходов получают минералы свободного гли-

нозема. В поствулканическом процессе, который в известной мере можно рассматривать как ускоренное «фумарольное выветривание», благодаря высокой активности ионов  $\text{SO}_4$  и их высокой способности координационно связываться с Al, минералы свободного глинозема нехарактерны. Их подменяет, в частности, двойной оксисульфат алюминия — алунит. Последний, как будет показано ниже, не является конечным продуктом изменения, а фиксирует лишь определенную стадию гидротермального метаморфизма.

### **УСЛОВИЯ АЛУНИТИЗАЦИИ ПО ГИДРОГЕОХИМИЧЕСКИМ ДАННЫМ**

В отличие от опализации, когда практически все породообразующие элементы (кроме кремнезема) вынесены из области преобразования пород, при алунитизации имеет место консервация глинозема и щелочей, особенно K. Пользующиеся широким распространением в областях современного вулканизма алунитовые породы обычно бывают белыми, светло-розовыми и светло-серыми, плотными, часто с унаследованной структурой исходной породы, до глиноподобных, бесструктурных. Под микроскопом алунит наиболее часто имеет вид криптокристаллического, слабополяризующего образования, реже образует характерные формы, имеющие в сечении вид сильно вытянутого ромба.

Выше указывалось, что необычно высокие отношения K/Na в гидротермах вулканов Эбеко и Влодавца могут быть объяснены лишь неравновесием ультракислых растворов с гидротермально измененными породами. Последние представлены, в частности, опалово-алунитовыми массами. Отношение  $\text{K}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$  в чистых алунитах всегда больше 1 и достигает в отдельных образцах 3—4. В 40,4% анализированных проб гидротерм указанных вулканов отношение K/Na повторяет характерное для алунитов отношение этих элементов. Следовательно, можно говорить о неустойчивости алунитов в ультракислой среде (Сидоров, 1964).

Имеются указания на образование современного осадка алунита из вод ручья Лагерного, дренирующего тихоокеанский склон вулкана Збеко (Набоко и Рябичкина, 1962). Однако у нас создалось впечатление, что воды этого ручья (рН около 2) не обуславливают алунитизацию пород, а находятся в неравновесии с ними. Незначительные накопления алунита на дне ручья представляют собой не современный осадок, а скорее продукт механического разрушения многочисленных алунитовых жил, секущих породы, обнажающиеся в русле ручья. С целью проверки этого на участке проводились балансовые работы. Было подсчитано количество компонентов, привнесенных в ручей Лагерный его притоками, и количество, которое выносит ручей с этого участка. Результаты балансовых работ отражены в табл. 2.

Как видно из табл. 2, в процессе взаимодействия с породами термальные воды ручья Лагерного наиболее интенсивно обогащаются Al, что свидетельствует не в пользу современного алунитообразования.

В качестве фактора, стимулирующего современное алунитообразование из ультракислых растворов и объясняющего преимущественно калиевый состав алунитов, выдвигается также охлаждение растворов в связи с уменьшением растворимости сульфата K и соответственно увеличением его активности при понижении температуры (Набоко, Рябичкина, 1962; Набоко, 1963). Представляет интерес, следовательно, возможный метаморфизм ультракислых высокотемпературных растворов при их разубоживании холодными грунтовыми водами. Этот процесс изучался автором на примере гидротерм вулкана Влодавца (Сидоров,

Притоки ручья	Дебит, л/сек	H+	K+	Na <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>
		<i>мг-экв/сек</i>			
1. Приток с Северо-Восточного поля . . . . .	2,8	68,66	3,58	7,87	21,00
2. Ручей № 2 . . . . .	4,7	57,81	4,61	11,33	25,10
3. Ручей № 1 . . . . .	3,5	46,86	2,59	3,43	9,10
Сумма . . . . .		173,33	10,78	22,63	55,20
Фактически выносятся ручьем Лагерным	11	58,85	11,33	29,26	60,28
Приход — расход компонентов на обследо- ванном участке русла ручья Лагерного	11	-114,48	+ 0,55	+ 6,63	+ 5,08

1966б). Результатом работы явился вывод о том, что разубоживание термальных вод холодными подчиняется закону простого разбавления и несмотря на значительное понижение температуры, не сопровождается минералообразованием, в частности алунитизацией.

Таким образом, совместное нахождение алунитизированных пород и ультракислых растворов не свидетельствует о том, что алунитообразование характерно для ультракислых растворов.

Алунитизация пород в поствулканическом процессе является дискуссионной и различными исследователями трактуется по-разному. С. И. Набоко (1963), например, предполагает, что алунитизация протекает под воздействием сернокислых (рН от 1 до 3) растворов в условиях понижения температуры. Т. С. Ловеринг (1951), наоборот, указывает на неустойчивость алунитов в кислой среде, полагая, что наиболее благоприятные для их образования условия близки к нейтральным. Механизм алунитообразования, каким он представляется автору, в сочетании с анализом известных в литературе результатов лабораторных исследований по выяснению основных сульфатных форм алюминия в растворах, позволяет предполагать, что алунит образуется при рН, равном 4—5, и является неравновесным, с колебаниями рН в ту и другую сторону.

### О МЕХАНИЗМЕ АЛУНИТООБРАЗОВАНИЯ

Х. Т. Бриттон (1936) указывает, что при титровании раствора  $Al_2(SO_4)_3$  щелочью полное выпадение Al наступало при прибавлении 2,85 м-экв щелочи на 3 м-экв Al, и приходит к выводу, что в конце титрования осадок имел состав  $Al_2O_3 \cdot 0,15 SO_3$ . Выпадение основных солей Al в процессе титрования его растворов щелочами подтверждают и данные других исследователей (Никольский, Парамонова, 1931). По В. А. Чернову (1954), кривую титрования раствора  $Al_2(SO_4)_3$  щелочью можно разбить на три зоны.

1-я зона. Эта зона соответствует введению щелочи от 10 до 15% содержания в растворе сульфата Al (рН исходного раствора равнялось 3,53). Образующиеся основные соли удерживаются в растворе в случае достаточно концентрированных растворов  $Al_2(SO_4)_3$ . В разбавленных растворах зона практически исчезает, ибо в таких растворах уже при прибавлении незначительных количеств щелочи происходит выпадение осадка основной соли Al.

## на ручье Лагерном (вулкан Эбеко)

Ca <sup>2+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Al <sup>3+</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Cl <sup>-</sup>	Fe общее	H <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>
						<i>мг/сек</i>	
26,46	1,26	13,38	88,90	100,24	128,69	284,56	1134,17
63,68	12,03	—	42,35	149,13	65,85	335,96	1612,76
20,58	0,28	8,15	33,53	100,59	22,26	160,26	1101,60
110,72	13,57	21,53	164,78	349,96	216,80	780,78	3848,59
106,37	2,75	38,17	298,98	358,49	249,37	786,28	3989,70
-4,35	-10,82	+ 16,64	+134,20	+8,53	+ 32,57	+5,50	+141,11

2-я зона. В этой зоне происходит выпадение осадка оксисульфата Al на фоне весьма медленного изменения pH — от 4—4,1 (начало осаждения) до 4,7—5 (конец осаждения). Зона соответствует прибавлению щелочи от небольших количеств до 80—89% содержания в растворе сульфата Al. При этом концентрации Al и ионов SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> в равновесном растворе постепенно понижаются. В конце осаждения концентрация Al практически равна нулю, а концентрация SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> достигает некоторого минимального значения.

3-я зона. Основным процессом, характерным для этой зоны, является превращение осадка оксисульфата Al в гидрат окиси Al в результате обмена анионов SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> осадка на анион OH<sup>-</sup> раствора. Зона соответствует прибавлению щелочи от 80—85 до 100% содержания в растворе сульфата Al. На всем протяжении зоны содержание Al в растворе равно нулю, а концентрация SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, от значения pH = 4,7—5 (начало зоны) изменяется до значения pH = 7,31—10,45 (конец зоны), постепенно увеличиваясь и в конце зоны достигая исходной величины раствора Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>.

Принимая во внимание изложенное, можно предполагать, что двойной оксисульфат Al — алуниит образуется в природе в сильно сульфатных средах при pH = 4—5, причем минерал этот является неравновесным как при меньших, так и при больших значениях pH. В физико-химическом отношении алунификация представляется как реакция системы на волну щелочности. Вслед за алуниитообразованием в случае продолжающейся нарастать щелочности растворов наступает инверсия. Создаются условия для замещения алуниитов другими, более устойчивыми в новых условиях минералами. При накладывании на алунифицированную зону сильно кислой среды происходит процесс выщелачивания образованных ранее алуниитов (продвинутый фронт ультракислого изменения).

В процессе алунификации большую роль играет относительное накопление глинозема *in situ* при наличии метасоматических алуниитов, механизм образования которых может быть представлен в следующем виде. Водородный ион оказывает гидролизующее действие на O<sup>2-</sup> в кристаллической решетке, соединяющей Al<sup>VI</sup> с Si (Любедев, 1957). При разрушении протоном кислородного мостика Al—O—Si, Al обычно становится в обменные положения и при достаточно кислой среде переходит в раствор. В противном случае Al концентрируется на поверхности, и при достаточно высокой концентрации ионов SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> образуются псевдоморфозы алуниита по исходному минералу. В несульту-

фатных средах подобным образом возникают замещения гиббситом, имеющие место при процессах выветривания (Басс, 1960; Куковский, 1960).

Происхождение жильных алунитов в отличие от метасоматических следует связывать, по-видимому, с гидролизом солей Al в растворах. Механизм гидролиза может быть представлен в таком виде:



В сильнокислых средах гидролиз подавлен и дальше не идет, что видно из самого уравнения. С повышением pH гидролиз может пойти дальше по схеме:



и еще дальше:



В природных растворах, помимо анионов  $\text{OH}^-$  присутствуют другие анионы ( $\text{SO}_4$ ,  $\text{Cl}$ ), которые в зависимости от присущей каждому из них более или менее ярко выраженной способности координационно связываться с Al, должны будут соединяться с последним во внутренней сфере комплекса и вытеснять группы OH, тем самым повышая значение pH раствора. Работами ряда исследователей (Balarew a. Krastew, 1930; Thomas a. Vartinian, 1935; Whitehead a. Clay, 1934) установлено, что по влиянию на повышение значения pH растворов в указанных условиях среди неорганических анионов первое место занимает  $\text{SO}_4$ . Следовательно, этот анион обладает очень высокой способностью координационно связываться с Al. Можно предполагать, что воссоединение в природной обстановке основных форм Al, возникающих при гидролизе его солей, с анионом  $\text{SO}_4^{2-}$  и катионами щелочей приводит к синтезу алунита.

K и Na, как известно, оказывают существенное влияние в качестве иона внешней координационной сферы (деполяризатора) при образовании природных комплексных соединений, причем Na способствует образованию одних, а K — других комплексных соединений. Одна из причин преимущественно калиевого состава алунитов кроется, по-видимому, в коренных свойствах атомов и ионов этих элементов. Выше процесс алунитизации был представлен как результат стремления системы сохранить свое прежнее качественное состояние, погасить зарождающуюся волну щелочности, что выражается в связывании в алуните появляющихся ионов  $\text{OH}^-$ . Возможно, этим и объясняется преимущественно калиевый состав алунитов. K, по сравнению с Na, более активно связывается в алунит в силу своих более щелочных свойств.

Степень щелочности или кислотности иона характеризует величина ионного потенциала или отношение валентности к ионному радиусу (Ферсман, 1937). С уменьшением ионного потенциала увеличивается щелочность ионов. Для K ионный потенциал равен 0,75, для Na — 1,02. Отсюда видна большая степень щелочности K по сравнению с Na. Хорошей иллюстрацией этого могут служить экспериментальные данные Н. И. Хитарова (1961) по взаимодействию растворов хлоридов K, Na и Ca с кварцем при 400 и 200 атм в проточных условиях, когда кислотность результирующих растворов возрастала в ряду KCl (pH = 5,9), NaCl (pH = 3,7), CaCl<sub>2</sub> (pH = 2,8). Весьма наглядно подтверждают это и величины pH аналогичных боратов K и Na, значительно более высокие для боратов K. Так, pH тетрабората Na составляет 7,2, а K — 9,3 (Валяшко, Годе 1960).

Предпочтительная фиксация K при ошелачивании систем в силу его более щелочных свойств по сравнению с Na должна иметь универсаль-

ное значение. Образование зон адуляризации, например, характерных для очагов разгрузки перегретых глубинных растворов, объясняется, по-видимому, не только охлаждением этих растворов, как отмечается рядом исследователей (Коржинский, 1961; Набоко, Пийп, 1961), но прежде всего их резким ощелачиванием, имеющим место при парообразовании вблизи поверхности.

Преимущественную фиксацию К в процессе алунификации следует понимать лишь как физико-химическую тенденцию. Алунификация всегда протекает в условиях открытых систем, в тесном контакте с внешней средой. Логично ожидать, следовательно, что отношения щелочей в алунитах в какой-то степени будут отражать соответствующие отношения в первичных породах и в алуниобразующих растворах. Указанная выше физико-химическая тенденция может внести, разумеется, коррективы в эти отношения, но не настолько существенные, чтобы свести на нет влияние состава первичных пород. Вполне вероятно поэтому сделанное Н. И. Наковником (1948) заключение об увеличении в составе алунитов Na с повышением основности исходных пород. Аналогичной точки зрения придерживаются японские исследователи (Iwao, 1949).

Вместе с тем влияние состава исходных пород может быть полностью скомпенсировано в ходе длительного, весьма активного поствулканического процесса. В условиях такого процесса имеет место разобщение во времени основных мигрирующих масс Na и K, что выражается, как было показано в начале статьи, в увеличении роли K в составе циркулирующих растворов. В связи с этим можно предполагать эволюцию состава алунитов (соотношение щелочей), отражающую соответствующую эволюцию состава алуниобразующих растворов. Именно отражающую, но не повторяющую эволюцию, поскольку при ощелачивании растворов K связывается в алуниит активнее Na. Отношение  $K_2O/Na_2O$  в алуниитах в каждом отдельном случае будет повышенным по сравнению с аналогичным отношением в растворе.

Обогащению алунитов K будет способствовать и неоднократное их переотложение. Чередование алунификации с выщелачиванием алунифицированных зон, характерное для поствулканического процесса в его развитии, вместе с тем является одной из причин повышенного отношения  $K_2O/Na_2O$ .

Таким образом, можно предполагать, что отношение  $K_2O/Na_2O$  в алуниитах в известной мере может служить критерием последовательности их образования. Преимущественно калиевые алунииты характерны для заключительных этапов длительного поствулканического процесса, присущего любому составу исходных пород.

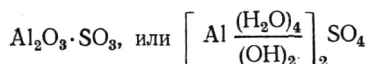
Данных по составу алунитов Курило-Камчатской вулканической зоны слишком мало (известно лишь несколько анализов), чтобы можно было подтвердить или опровергнуть существование указанной эволюции. Согласно С. И. Набоко (1963), в курильских и камчатских алуниитах, развивающихся по одинаковому исходным породам — андезитам, отношение  $K_2O/Na_2O$  колеблется от 1,1 до 3—5, т. е. алунииты во всех случаях обогащены K, тогда как для исходных пород характерно резкое преобладание  $Na_2O$  над  $K_2O$ . Согласно изложенным выше представлениям, развивающиеся по таким породам алунииты на ранних этапах поствулканического процесса должны были иметь гораздо меньшие отношения  $K_2O/Na_2O$ . Основная их масса в ходе поствулканического процесса была выщелочена и частично переотложена в виде наблюдаемых в настоящее время более калиевых разновидностей. В то же время какая-то их часть могла сохраниться и остается неизвестной нам лишь в силу слабой изученности алуниитов. В общем можно ожидать, что чем меньше общее изменение пород, тем ниже должно быть отношение  $K_2O/Na_2O$  в алуниитах, поскольку в этом случае процесс дифферен-

циации щелочей не успел бы проявиться достаточно полно. По той же причине приповерхностные алуниты должны быть богаче К по сравнению с относительно глубинными их разностями.

### ИОННАЯ СИЛА РАСТВОРОВ КАК ОДИН ИЗ ФАКТОРОВ, ЛИМИТИРУЮЩИХ АЛУНИТИЗАЦИЮ

Величина рН — не единственный фактор, контролирующий процесс алунитизации. Зонам окисления сульфидных месторождений, например, обычно сопутствуют кислые сульфатные воды, с достаточно высоким содержанием Al (Эммонс, 1935; Hodge, 1915). В процессе взаимодействия этих вод с породами наступает их ощелачивание, однако алунит характерен далеко не для всех зон окисления (Смирнов, 1955).

В. А. Чернов (1947) установил, что с повышением концентрации исходного раствора  $Al_2(SO_4)_3$  основность выпадающего в осадок оксисульфата Al уменьшается. Из 0,18 н. раствора  $Al_2(SO_4)_3$ , что соответствует 8,64 г/л ионов  $SO_4^{2-}$  и 1,71 г/л ионов  $Al^{3+}$ , выпадала соль состава  $Al_2O_3 \cdot 0,7 SO_3$ . При содержании в исходном растворе 24 г/л ионов  $SO_4^{2-}$  и 4,75 г/л ионов  $Al^{3+}$  был получен осадок, даже менее основной, чем основная соль состава, соответствующая эмпирической формуле



Результат этот можно рассматривать практически как синтез алюминита, формула которого имеет вид  $Al_2O_3 \cdot SO_3 \cdot 9H_2O$ . Алюминит вместе с алунитом образуется в больших количествах в зонах окисления некоторых сульфидных месторождений (Герман, 1960). Для областей современного вулканизма его наличие отмечается в возгонах Везувия (Zambonini, 1935) и в кратере Суелич (Набоко, 1959).

Из приведенных экспериментальных данных, однако, не следует, что необходимым условием образования природных оксисульфатов как солей весьма невысокой основности должно быть достижение огромных, аналогичных указанным выше, концентраций ионов  $SO_4^{2-}$  и ионов  $Al^{3+}$  в минералообразующих растворах. Уменьшение основности оксисульфата Al с ростом концентрации исходного раствора объясняется, по-видимому, тем, что с ростом концентрации ионной силы раствора, коэффициент активности ионов  $SO_4^{2-}$ , как двухзарядных, уменьшается медленнее по сравнению с коэффициентом активности трехзарядных ионов Al. В этом отношении результаты опытов можно трактовать так: для образования природных оксисульфатов Al — алюминита и алунита, отличающихся весьма невысокой основностью, при соотношении весовых концентраций  $SO_4^{2-}$  и  $Al^{3+}$  в исходном растворе, равном  $\frac{8,64}{1,71} = \frac{24}{4,75} \sim 5$ , ионная сила раствора должна быть больше

$$\frac{10^{-3}}{2} \cdot \left( \frac{1710}{9} \cdot 3 + \frac{8640}{48} \cdot 2 \right) = 0,465.$$

Ионная сила природных растворов определяется их составом и общей минерализацией. Следовательно, необходимым условием алунитизации можно считать ощелачивание преимущественно сульфатных растворов высокой минерализации. Из современных термопроявлений в пределах Курильской вулканической дуги можно указать лишь несколько случаев, когда ионная сила раствора превышает 0,5. Главными агентами современного алунитообразования на вулканах являются, по-видимому, не воды свободной циркуляции с их низкими ионными силами, а поровые растворы, отличающиеся высокой минерализацией. Можно предположить, что благоприятными для процесса алунитизации будут участки с коли-

чественно повышенным отношением вулканических эманации к вадозовым водам, участки с высокой испаряемостью, а если говорить в планетарном масштабе,— аридные зоны земного шара.

На рис. 2, взятом из книги Н. М. Страхова (1963), приведена климатическая зональность неогена с указанием основных месторождений некоторых полезных ископаемых. Отличия зональности неогена от климатических зональностей  $Pg$ ,  $Cr_2$ ,  $Cr$ ,  $J_3$ ,  $J_{1+2}$  не столь существенны и заключаются лишь в размерах аридных площадей и их конкретной конфигурации. Однако эти частные перемены не изменяли ни общего числа аридных площадей на протяжении указанных геологических периодов, ни основного их местоположения. Следовательно, рис. 2 можно рассматривать как распределение некоторых полезных ископаемых на фоне общего мезо-кайнозойского климатического лика Земли. На рис. 3 показано распределение месторождений алунитов на Земном шаре (Кашкай, 1961). Сравнение указанных рисунков наводит на мысль, что алуниты тяготеют к аридным зонам, являя собой пример, как гидротермальное, интразональное по своей природе образование может быть зональным. В аридных областях количественно высокое отношение вулканических эксгалиций к вадозовым водам обуславливает существование высококонцентрированных сульфатных растворов. Относительно -небольшая в сумме масса циркулирующих в этих зонах гидротерм весьма быстро ощелачивается. Все это, как было показано выше, является весьма благоприятным сочетанием для широкого развития алунитообразования.

Курильские острова и Камчатка за время своего существования не имели аридного климата. Тем не менее в истории Курило-Камчатской вулканической зоны были условия (например, периоды оледенений), более благоприятные по сравнению с существующими для массового проявления процесса алунитизации. Ледовый покров сводил к минимуму массу гидротерм, которые могли циркулировать лишь в таликах, связанных с мощными термоаномалиями. В этих условиях шла интенсивная алунитизация на фоне сравнительно невысокого изменения пород, поскольку степень изменения в общем пропорциональна массе циркулирующих гидротерм.

Такая картина должна быть в высшей степени характерной для автотеметаморфизма экструзий, прорывавших ледниковый покров,— когда зона циркуляции сопутствующих гидротерм определялась конфигурацией прогретого экструзивного тела. Примером тому являются алуниты вулкана Зимина на Камчатке, генетически и пространственно связанные с кратерной экструзией. Детально изучавшая ее В. Н. Борисова (1964) среди прочих особенностей отмечает следующие: 1) процессы гидротермального изменения пород ограничены пределами экструзии; 2) контактовые изменения с вмещающими породами полностью отсутствуют; 3) монокварциты и моноопалиты самостоятельной зоны не образуют, а ассоциируют с алунитами и с гипсами, слагая дайкообразные и трубообразные тела вдоль трещин в экструзии. Можно полагать, что эти и другие особенности экструзии, сама возможность столь интенсивного автотеметаморфизма, его резко выраженный направленный характер объясняется ледовым окружением экструзий в прошлом. По данным В. Н. Борисовой (1964), формирование алунитов произошло во второй половине среднечетвертичного времени, в период максимального оледенения. Подобный автотеметаморфизм, почти не переходящий на вмещающие породы, может рассматриваться, по-видимому, как один из критериев определения возраста экструзий относительно оледенений.

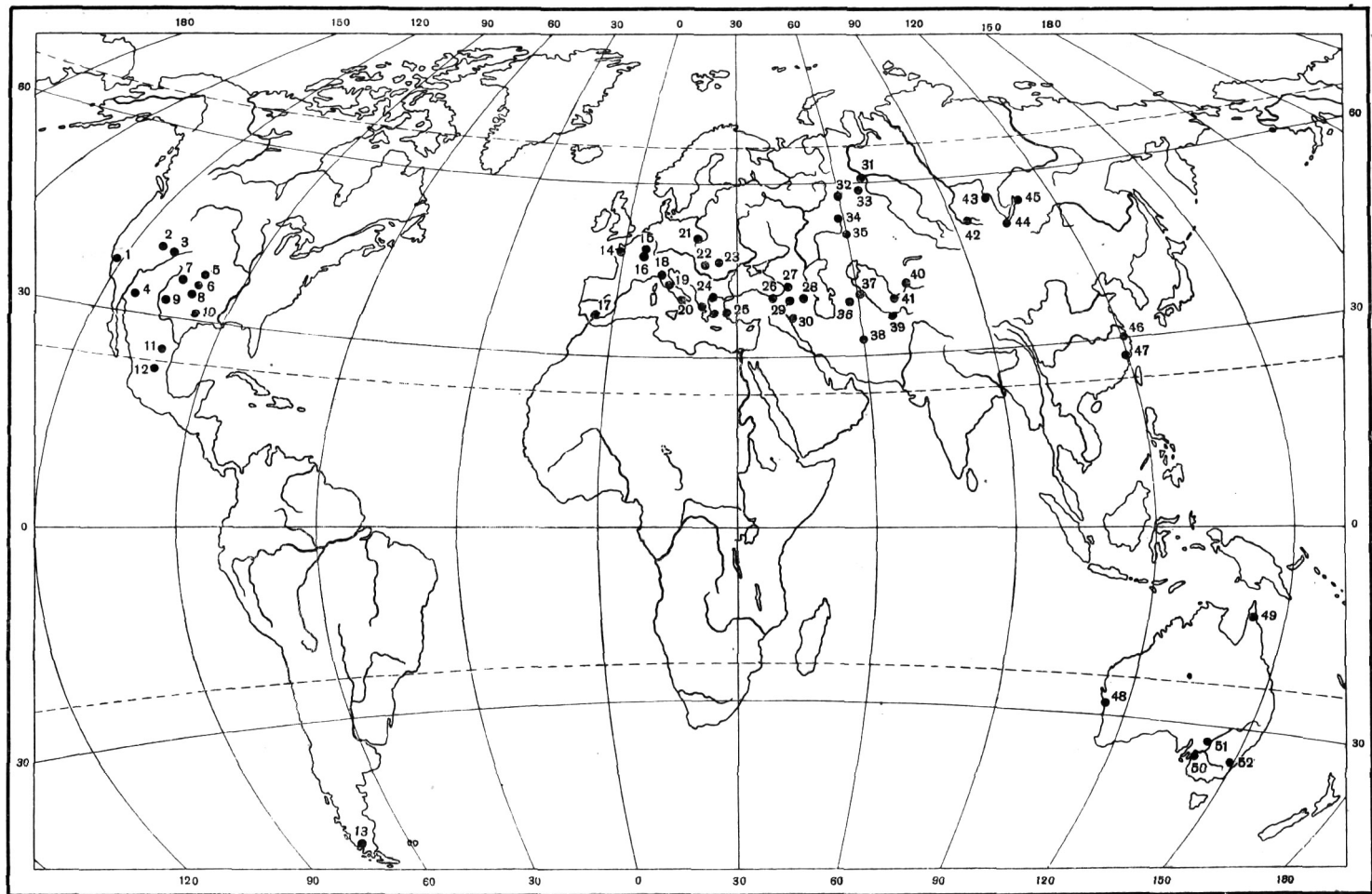


Рис. 3. Месторождения alunитов на Земном шаре (Кашкай, 1961)

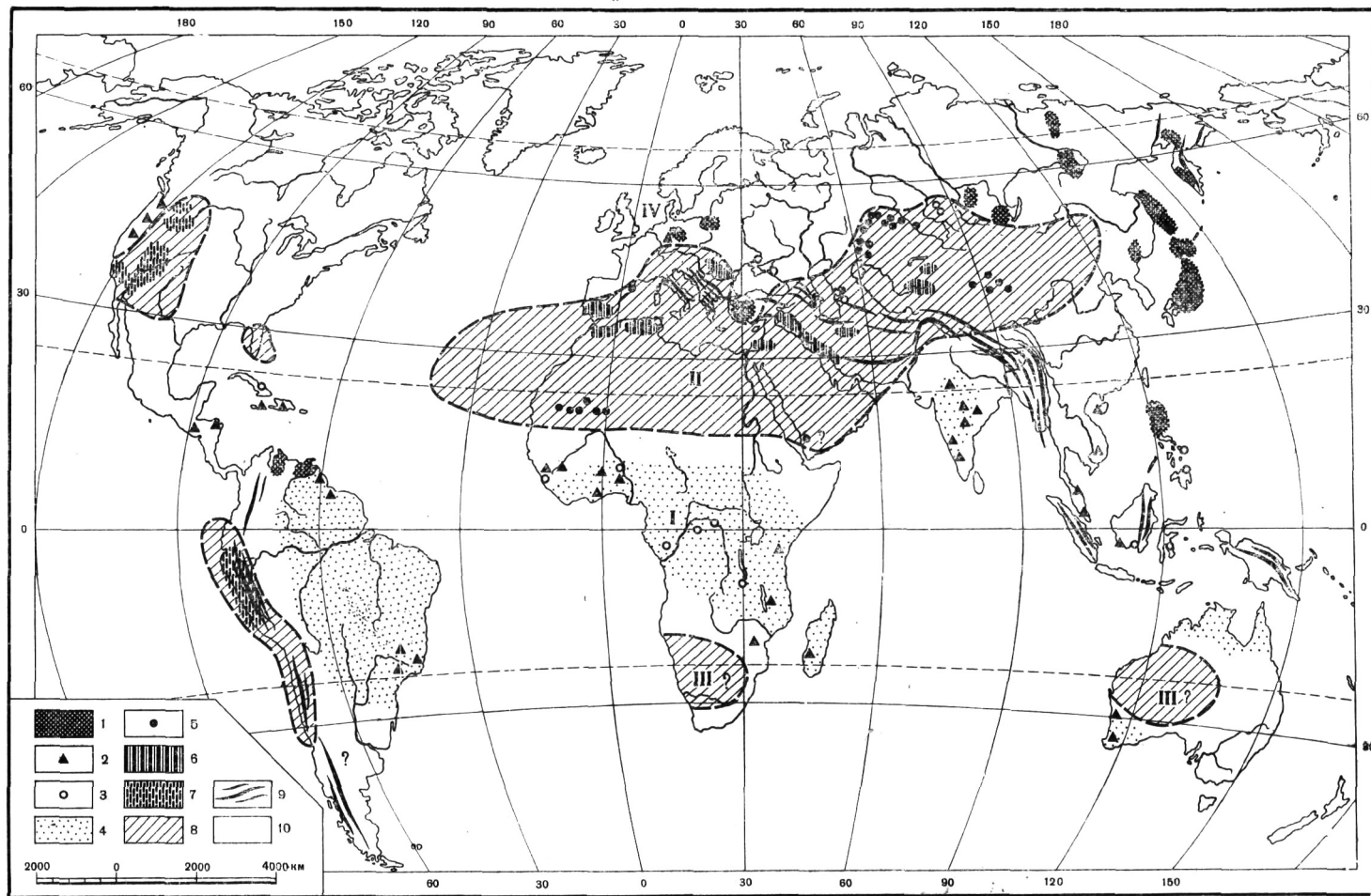


Рис. 2. Климатическая зональность неогена (Страхов, 1963)

Зоны: I — тропическая влажная; II — северная аридная; III — южная аридная; IV — северная умеренная влажная  
 Гумидная зона: 1 — угли; 2 — бокситы; 3 — железные руды; 4 — кора выветривания; 5 — гипсы; 6 — мелкие накопления гипсов или солей; 7 — галогенные толщи большого протяжения; 8 — аридные области; 9 — горные цепи; 10 — области гумидного климата (на суше)

## ВЫВОДЫ

1. Гидротермальное изменение в поствулканическом процессе предстает не как непрерывное «растворение» горных пород с выносом всех породообразующих элементов, а как процесс стадийный с характерными для отдельных стадий ассоциациями минеральных новообразований.

2. При суждении о путях метаморфизма и характере растворов, его обуславливающих, недостаточно самого факта сосуществования определенного типа изменения и контактирующих с ним растворов. В каждом конкретном случае необходимо решать вопрос, — являются ли существующие растворы равновесными по отношению к измененным породам.

3. Одну из стадий гидротермального метаморфизма пород в поствулканическом процессе представляет алунизация. Можно предполагать, что алуниты образуются преимущественно сульфатных растворов высокой ионной силы при  $pH = 4-5$  и являются неравновесными как в более кислых, так и в менее кислых средах. На примере этих образований показано, что климат не только определяет тип поверхностного литогенеза, но и может сказываться на геохимическом изменении элементов в гидротермальном процессе. Последнее обстоятельство может быть использовано в качестве одного из критериев определения возраста экзструзий относительно оледенений.

## ЛИТЕРАТУРА

- Басе Ю. Б. Новые данные о геологическом строении и условиях образования месторождений бокситов юга УССР.— В сб.: «Закономерности размещения месторождений в платформенных чехлах», Изд-во АН УССР, 1960.
- Борисова В. Н. Алунизация в прикратерной части вулкана Зимина.— В сб.: «Проблемы вулканизма». Петропавловск-Камчатский, 1964.
- Бриттон Х. Т. Водородные ионы. Л., 1936.
- Валашко М. Г., Годе Г. К. О связи формы выделения боратов из растворов с величиной их рН.— Ж. неорг. химии, 5, 1960, т. 5, вып. VI.
- Вернер А. Новые воззрения в области неорганической химии. М., 1936.
- Герман Л. Д. Некоторые минералы зоны окисления Блявинского месторождения.— Кора выветривания, вып. 3, Изд-во АН СССР, 1960.
- Кашкай М. А. Алунитовые месторождения, их классификация и сопутствующие процессы. Изв. АН СССР, серия геол., 1961, № 7.
- Коржинский Д. С. Зависимость метаморфизма от глубинности в вулканогенных формациях.— Труды Лабор. вулканологии АН СССР, 1961, вып. 19.
- Коржинский Д. С. Режим кислотности при постмагматических процессах.— В сб.: «Проблемы генезиса руд». М., 1964.
- Красинцева В. В. К вопросу о гидрогеохимии калия.— Труды Лабор. гидрогеол. проблем АН СССР, 1962, т. XLV.
- Красинцева В. В., Алешина А. К. Калий в минеральных водах.— Труды Лабор. гидрогеол. проблем АН СССР, 1962, т. XLV.
- Кукровский Е. Г. Две генерации гидраргита в коре выветривания хлоритовых сланцев юга Украинского кристаллического массива.— Минерал. сб. Львовск. геол. об-ва, 1960, № 14.
- Лебедев В. И. О некоторых факторах, определяющих миграцию щелочных и щелочноземельных элементов в зоне гипергенеза.— Геохимия, 1957, № 6.
- Ловринг Т. С. Об изменении пород как поисковом признаке. М., 1951.
- Набоко С. И. Вулканические эксгальции и продукты их реакций.— Труды Лабор. вулканологии АН СССР, 1959, вып. 16.
- Набоко С. И. Гидротермальный метаморфизм пород в вулканических областях. Изд-во АН СССР, 1963.
- Набоко С. И., Пийп Б. И. Современный метаморфизм вулканических пород в районе Паужетских гидротерм (Камчатка).— Труды Лабор. вулканологии АН СССР, 1961, вып. 19.
- Набоко С. И., Рябичкина Е. П. Условия алунизации в вулканических областях на примере вулкана Эбеко (о-в Парамушир).— Бюлл. Вулканол. станции, 1962, № 32.
- Набоко С. И., Сильниченко В. Г. К вопросу о метаморфизме гидротермальных растворов и вулканогенных пород при их взаимодействии.— Труды Лабор. вулканологии АН СССР, 1960, вып. 18.

- Наковник Н. И. Алунит, его генетические типы и связь с боковыми породами и рудными жилами.— Зап. Минерал. об-ва, 1948, т. XXVII.
- Никольский Б. П., Парамонова В. И. Потенциометрический метод определения алюминия.— Труды Ленингр. отд. Всес. ин-та удобрений, агротехники и агропочвоведения, 1931, вып. 14.
- Полынов Б. Б. Кора выветривания. Ч. I. Л., Изд-во АН СССР, 1934.
- Полынов Б. Б. Руководящие идеи современного учения об образовании и развитии почв.— Почвоведение, 1948, № 1.
- Разумов В. Н. Кора выветривания Северо-Западной части Казахского нагорья.— Кора выветривания, вып. 9, 1956.
- Родионова Р. И., Федорченко В. И., Шилов В. Г. Петрохимические особенности лав вулкана Эбеко на острове Парамушир (Курильские острова).— В сб.: «Петрохимические особенности молодого вулканизма». М., 1963.
- Сидоров С. С. К вопросу о гидротермальном метаморфизме пород в поствулканическом процессе на примере вулкана Эбеко (Курильские острова).— Докл. АН СССР, 1964, т. 154, № 3.
- Сидоров С. С. Термальные воды Курильских островов.— Труды 2-го Всес. вулканол. совещания, т. I, изд-во «Наука», 1966а.
- Сидоров С. С. Активизация вулкана Эбеко в 1963 году и эволюция его гидротермальной деятельности в предшествующий период.— Бюлл. Вулканол. ст АН СССР, 1966б, № 40.
- Смирнов С. С. Зона окисления сульфидных месторождений. М.— Л., 1955.
- Страхов Н. М. Типы литогенеза и их эволюция в истории Земли. Госгеолтехиздат, 1963.
- Ферсман А. Е. Геохимия, т. III, 1937.
- Хитаров Н. И. Вопросы эндогенных процессов в свете экспериментальных данных. Изд-во АН СССР, 1961.
- Чернов В. А. О природе почвенной кислотности. М.— Л., Изд-во АН СССР, 1947.
- Чернов В. А. Природа кислотности красноземов и подзолистых почв. Изд-во АН СССР, 1954.
- Щербина В. В. Различия геохимических процессов, протекающих с участием калия и натрия.— Геохимия, 1963, № 3.
- Эммоис В. Вторичное обогащение рудных месторождений. 1935.
- Balarew D. a. Krastew S. T. Uber die Bindungsart des Wassers in Eisen and Aluminiumhydroxydgel.— Koll. ser. 51, 1930.
- Goldschmidt V. M. Geochemistry. Oxford. Clarendon. Press, 1954.
- Hodge E. T. The composition of waters in mines of sulphide ores.— Econ. Geol., 1915, v. 10.
- Iwao Shuichi. The Alunite deposits of Japan.— Japan Geol. Surv. Report, 1940, 130.
- Levine A. K. a. Voffe I. S. Fixation of potassium in relation to exchange capacity of soils. V. Mechanism of fixation.— Soil. Sci., 1947, v. 63, N 5.
- Mason B. Principles of geochemistry. N. V.—London, 1952.
- Mortland M. M. The dynamic character of potassium release and fixation.— Soil Sci., 1961, v. 91, N 1.
- Rankama K. a. Sahama Th. Geochemistry. Univ. of Chicago Press, 1950.
- Thomas A. a. Vartinian R. The action of acids upon hydrous alumina.— J. Amer. Chem. Soc., 1935, 57.
- White D. E. Thermal Waters of Volcanic Origin.— Bull. Geol. Soc. America, 1957, v. 68, N 12.
- White D. E. Summary of chemical characteristics of some Waters of deep Origin. Geological Survey Research. Short papers in the geol. Sci. Washington, 1960.
- Whitehead T. a. Clay J. The similarity of aluminium salt solutions and aluminium hydrosols.— J. Amer. Chem. Soc., 1934, N 56.
- Zambonini F. Mineralogia vesuviana. Hed. Napoli, 1935.
- Zyka V. Hydrogeologische Zonen in Mitteleuropa.— Acta geol. Acad. hung., 1957, 4.