

ПОВЕДЕНИЕ АЛЮМИНИЯ ПРИ РАЗВИТИИ ЗОН ХЛОРИТИЗАЦИИ В УЛЬТРАОСНОВНЫХ ПОРОДАХ

Е.В. Рахов

Анализ многочисленных работ, посвященных вопросам зависимости парагенетических ассоциаций минералов от физико-химических параметров среды, показывает, что алюминий практически во всех случаях рассматривается как компонент, обладающий ограниченной миграционной способностью вне зависимости от типа объекта, на примере которого изучаются метасоматические явления. В свою очередь алюминий принимается за вещество, обладающее ограниченной миграционной способностью. Наиболее ярким примером в этом отношении служат классические исследования Д.С. Коржинского [Коржинский, 1957].

Между тем существует множество геологических образований, наблюдения над которыми убедительно свидетельствуют о том, что мобильное поведение алюминия не только возможно, но и представляет собой обычный случай. Признаки привноса глинозема в горные породы отчетливо устанавливаются, например при скарнировании известняков, образовании корундовой минерализации в мраморах и т.п. К наиболее распространенным явлениям, однозначно указывающим на миграцию данного компонента, относятся процессы хлоритизации, протекающие в ультраосновных породах. Среди них следует отметить, прежде всего, хлоритовые ореолы зон родингитизации, где имеет место замещение минералов группы серпентина минералами группы хлорита. Кроме того, в массивах и небольших телах ультраосновных пород вблизи участков приконтактных изменений нередко встречаются самостоятельные зоны хлоритизации.

Упомянутые явления наблюдались автором на месторождении Золотая Гора, в обнажениях родингитов среди аподунитовых и апоперидотитовых серпентинитов в районе д. Мулдакаево (север Магнитогорской зоны), в небольших телах гипербазитов западного обрамления Сысертско-Ильменогоского антиклинория в нескольких километрах от Вишневогорского месторождения, а также на нескольких месторождениях тальк-карбонатных пород Уфалейского метаморфического комплекса.

Настоящая работа – результат теоретического исследования минеральных равновесий, избранных в качестве модельных применительно к обсуждаемым явлениям. К ним относятся хлоритизация серпентина – наиболее распространенный случай, и хлоритизация оливина, представляющая развитие хлоритов по неметаморфизованным гипербазитам. Для данных равновесий проведены термодинамические расчеты, позволяющие получить представления о физико-химических параметрах рассматриваемых процессов и приблизиться к установлению их главных факторов.

В качестве основного инструмента при проведении исследования использовался метод ионно-минеральных равновесий [Говоров, 1977]. В отличие от методов физико-химической интерпретации равновесных минеральных ассоциаций через диаграммы химических потенциалов вполне подвижных компонентов [Коржинский, 1957; Жариков, 1976], имеющих качественный характер, данный метод открывает возможность приближенно-количественной оценки параметров минералообразующих

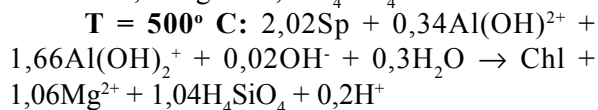
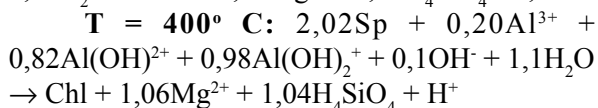
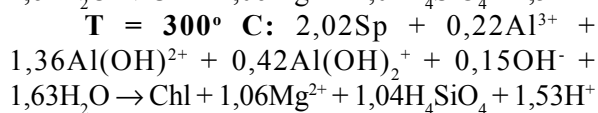
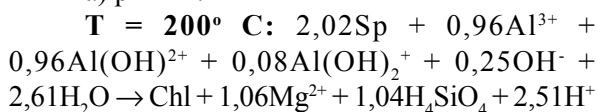
процессов. Компоненты флюидов здесь представляются в виде простых катионов и в различной степени гидролизированных кислородных анионов, термодинамические константы которых, используемые в расчетах, включают поправки на температуру, давление и кислотность-щелочность среды. Главное достоинство используемого метода – учет всех возможных ионных форм гидролизированных кислот и оснований, появляющихся в составе минералообразующего флюида в зависимости от Т, Р и рН.

Термодинамические константы минералов, представляющих твердые фазы, заимствованы из монографии [Дорогокупцев, Карпов, 1984]. Эти же величины для растворенных ионов, а также количественные их соотношения, табулированные для различных значений Т, Р и рН, взяты из работы [Говоров, 1977].

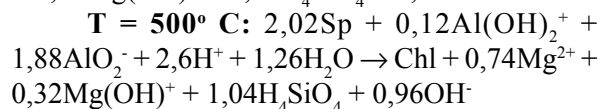
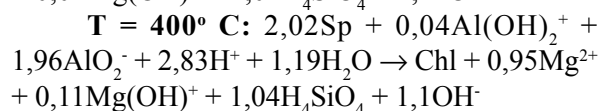
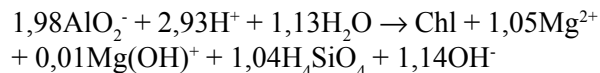
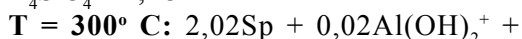
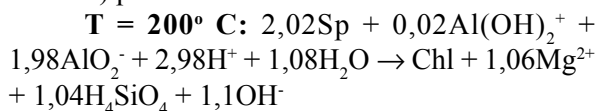
С использованием метода ионно-минеральных равновесий составлены и проанализированы приведенные ниже уравнения равнообъемных реакций замещения антигорита и форстерита клинохлором. Поскольку ионный состав флюида варьирует в зависимости от РТХ-параметров процесса, запись минералообразующей реакции имеет, как правило, несколько вариантов в соответствии со значениями давления, температуры и кислотности-щелочности. Расчеты проводились для давления 1000 бар. Таким образом, каждому значению температуры и каждому показателю рН соответствует определенный вариант уравнения.

1. Равновесие антигорит-клинохлор (Р = 1000 бар).

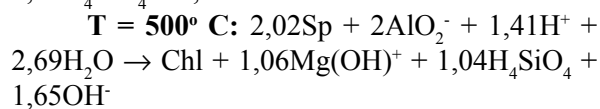
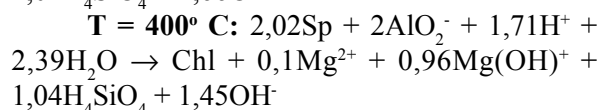
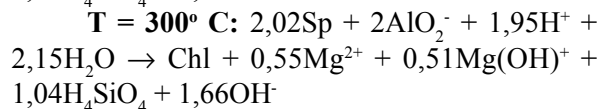
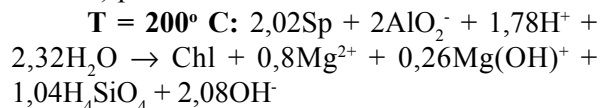
а) рН = 1.



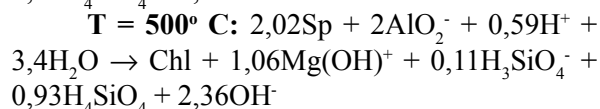
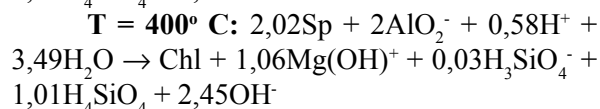
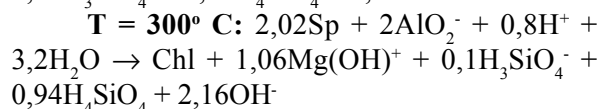
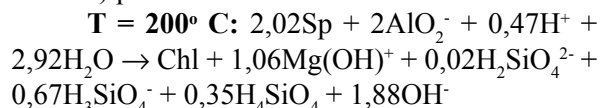
б) рН = 3.



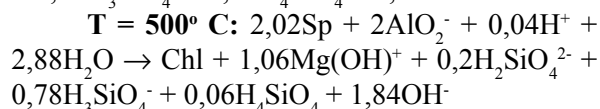
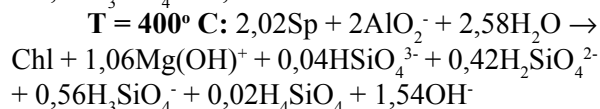
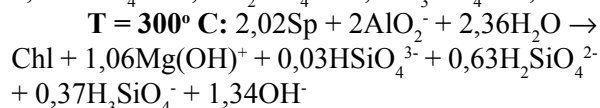
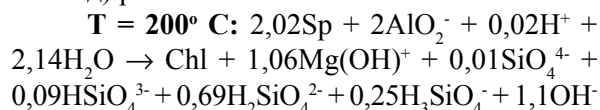
в) рН = 6.



г) рН = 9.



д) рН = 11.



Термодинамические параметры этих реакций – изобарно-изотермический потенциал ΔZ , константа равновесия $\lg K_a$, активность алюминия $\lg a_x$ представлены в таблице 1. Поскольку в равновесиях принимают участие простые

и комплексные ионы магния, расчеты проводились для четырех предполагаемых значений активности этого компонента, исчисляемых по моляльной шкале – 0.5, 0.3, 0.1 и 0.01m.

Кислотность-щелочность среды накладывает существенные ограничения на равновесие антигорит-клинохлор. В кислой обстановке оно всегда смещено вправо, в сторону клинохлора, на что указывают отрицательные значения изобарно-изотермического потенциала. Смена кислотной обстановки на нейтральную и щелочную полностью предотвращает возможность данного замещения.

По данным таблицы 1 составлена диаграмма (рис. 1), отражающая положение линий обсуждаемого равновесия в зависимости от температуры, pH и суммарной активности ионов алюминия. Наименьшая активность алюминия, требуемая для осуществления данного замещения, приходится на температуру 300°C и pH около 1. Любые изменения кислотности-щелочности среды в сторону нейтральной и щелочной

обстановок приводят к тому, что, независимо от температуры, для хлоритизации серпентина требуются значительно большие показатели активности алюминия. Таким образом, наиболее благоприятной для запуска подобной реакции является кислая среда.

2. Равновесие форстерит-клинохлор (P = 1000 бар).

а) pH = 1.

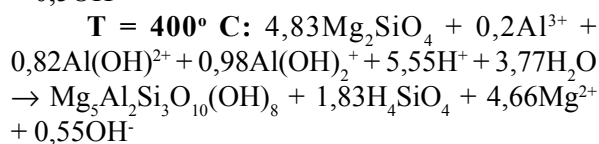
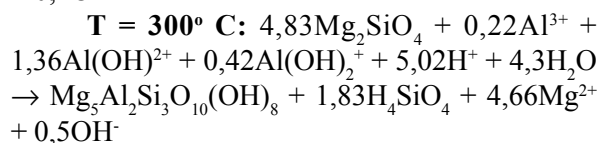
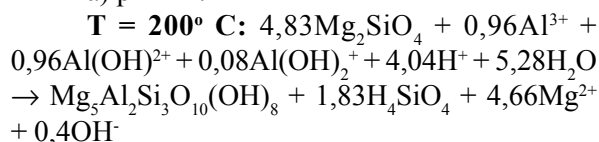


Таблица 1

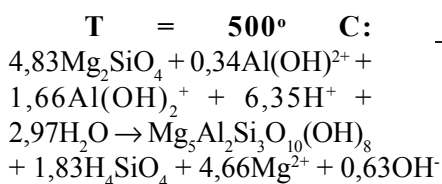
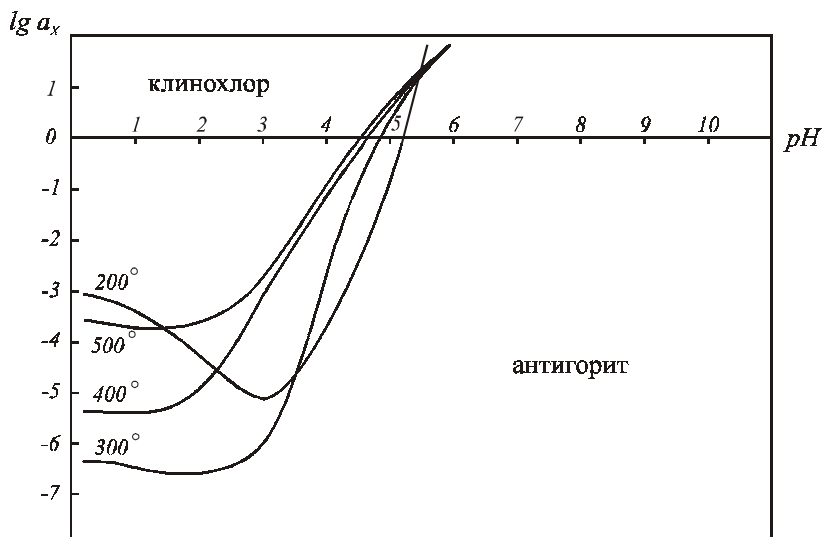
Результаты расчета реакций замещения антигорита клинохлором

T, °C	ΔZ_T , ккал/моль	$\lg K_a$	$\lg a_x$			
			*0,5m	*0,3m	*0,1m	*0,01m
pH = 1						
200	- 25.42	+11.75	-4.79+1.38pH	-5.03+1.38pH	-5.53+1.38pH	-6.58+1.38pH
300	- 41.40	+15.68	-7.34+0.84pH	-7.58+0.84pH	-8.08+0.84pH	-9.13+0.84pH
400	- 31.40	+10.20	-5.95+0.55pH	-6.19+0.55pH	-6.69+0.55pH	-7.74+0.55pH
500	- 27.29	+7.72	-3.8+0.11pH	-4.04+0.11pH	-4.54+0.11pH	-5.59+0.11pH
pH = 3						
200	- 20.69	+9.56	-11.25+2.04pH	-11.49+2.04pH	-11.99+2.04pH	-13.04+2.04pH
300	- 29.32	+11.18	-12.12+2.04pH	-12.36+2.04pH	-12.86+2.04pH	-13.91+2.04pH
400	- 17.05	+5.54	-9.03+1.97pH	-9.27+1.97pH	-9.77+1.97pH	-10.82+1.97pH
500	-17.27	+4.88	-8.14+1.78pH	-8.38+1.78pH	-8.88+1.78pH	-9.93+1.78pH
pH = 6						
200	+ 10.67	-4.93	-9.48+1.93pH	-9.72+1.93pH	-10.22+1.93pH	-11.27+1.93pH
300	- 8.04	+3.07	-8.14+1.78pH	-8.38+1.78pH	-8.88+1.78pH	-9.93+1.78pH
400	+ 4.46	-1.45	-7.43+1.58pH	-7.67+1.58pH	-8.17+1.58pH	-9.22+1.58pH
500	+ 16.95	-4.79	-7.18+1.53pH	-7.42+1.53pH	-7.92+1.53pH	-8.97+1.53pH
pH = 9						
200	+ 26.37	-12.18	-4.73+1.18pH	-4.97+1.18pH	-5.47+1.18pH	-6.52+1.18pH
300	+ 16.88	-6.44	-8.88+1.48pH	-9.12+1.48pH	-9.62+1.48pH	-10.67+1.48pH
400	+ 39.86	-12.94	-7.09+1.52pH	-7.33+1.52pH	-7.83+1.52pH	-8.88+1.52pH
500	+ 49.02	-13.86	-6.62+1.48pH	-6.86+1.48pH	-7.36+1.48pH	-8.41+1.48pH
pH = 11						
200	+ 34.55	-15.96	-1.51+1.12pH	-1.75+1.12pH	-2.25+1.12pH	-3.3+1.12pH
300	+ 46.39	-17.69	-1.22+0.67pH	-1.46+0.67pH	-1.96+0.67pH	-3.01+0.67pH
400	+ 55.69	-18.08	-0.4+0.77pH	-0.64+0.77pH	-1.14+0.77pH	-2.19+0.77pH
500	+ 67.29	-19.02	-1.13+0.94pH	-1.37+0.94pH	-1.87+0.94pH	-2.92+0.94pH

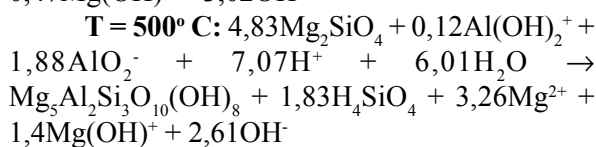
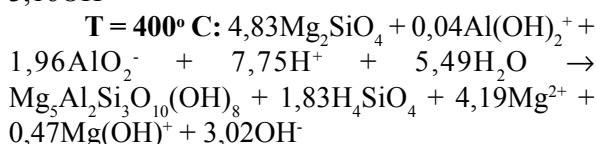
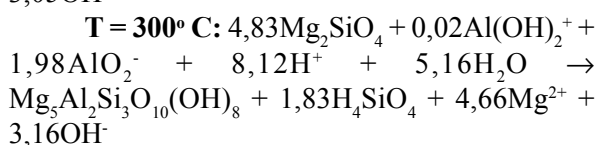
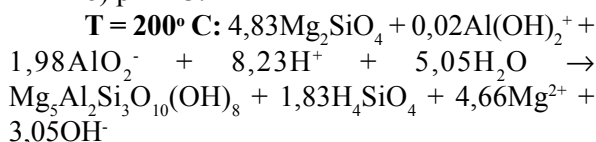
Примечание. В ячейках со звездочкой указаны активные концентрации ионов магния и кремния в г • ион/кг H₂O. X – активность ионов алюминия (см. соответствующие уравнения реакций).

Рис. 1. Положение линий равновесия антигорит-клинохлор в зависимости от температуры, кислотности-щелочности среды и активности ионов алюминия.

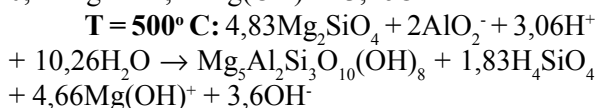
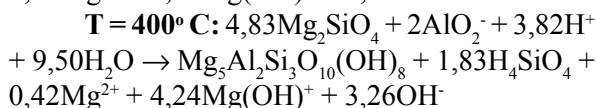
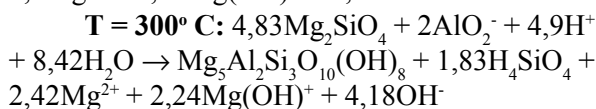
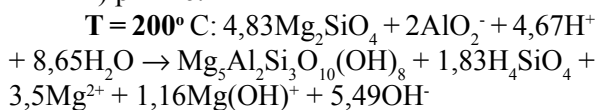
График построен для фиксированных значений активности ионов магния и кремния, равных 0,5m.



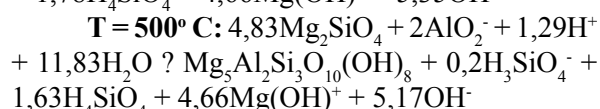
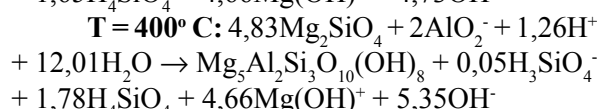
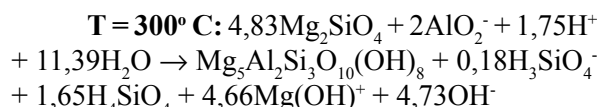
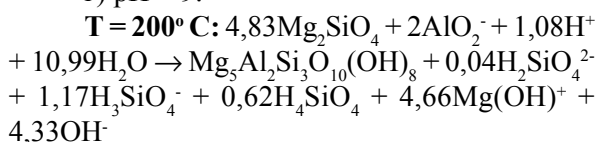
б) pH = 3.



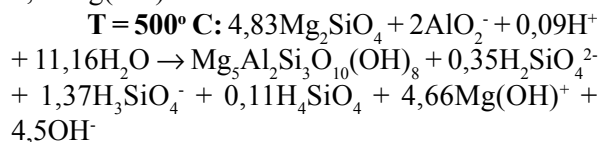
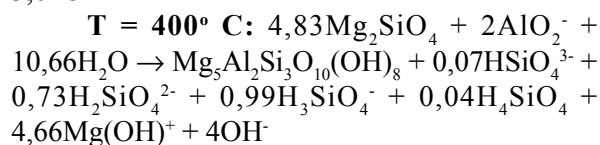
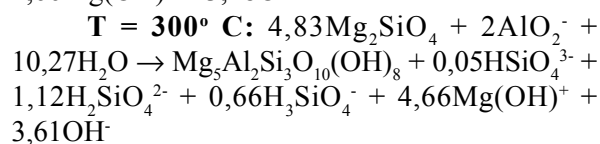
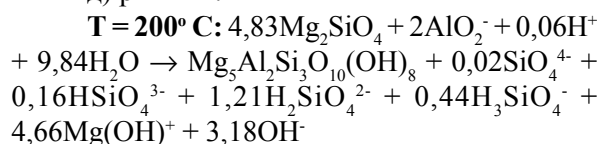
в) pH = 6.



г) pH = 9.



д) pH = 11.



Подобно предыдущему случаю, высокая щелочность среды оказывается ограничивающим фактором для данного замещения: при pH выше 5 оно невозможно. Понижение показателей концентрации водородных ионов здесь смещает точку равновесия в сторону высоких температур, открывая возможность замещения форстерита клинохлором практически на про-

Результаты расчета реакций замещения форстерита клинохлором

T, °C	ΔZ_T , ккал/моль	lgK _a	lg a _x			
			*0,5m	*0,3m	*0,1m	*0,01m
pH = 1						
200	-91.35	+42.21	-24.32+2.22pH	-25.04+2.22pH	-26.59+2.22pH	-29.84+2.22pH
300	-104.06	+39.69	-23.55+2.76pH	-24.27+2.76pH	-25.82+2.76pH	-29.07+2.76pH
400	-62.28	+20.22	-14.06+3.05pH	-14.78+3.05pH	-16.33+3.05pH	-19.58+3.05pH
500	-43.14	+12.20	-10.61+3.49pH	-11.33+3.49pH	-12.88+3.49pH	-16.19+3.49pH
pH = 3						
200	-55.16	+25.49	-30.77+5.64pH	-31.49+5.64pH	-33.04+5.64pH	-36.29+5.64pH
300	-51.23	+19.54	-27.98+5.64pH	-28.7+5.64pH	-30.25+5.64pH	-33.5+5.64pH
400	-1.25	+0.41	-17.56+5.39pH	-18.28+5.39pH	-19.83+5.39pH	-23.08+5.39pH
500	+19.54	-5.52	-12.86+4.84pH	-13.58+4.84pH	-15.13+4.84pH	-18.38+4.84pH
pH = 6						
200	+19.96	-9.22	-27.05+5.08pH	-27.77+5.08pH	-29.32+5.08pH	-32.57+5.08pH
300	+7.32	-2.79	-23.38+4.54pH	-24.1+4.54pH	-25.65+4.54pH	-28.9+4.54pH
400	+52.22	-16.96	-10.12+3.54pH	-10.84+3.54pH	-12.39+3.54pH	-15.64+3.54pH
500	+95.91	-27.12	-7.61+3.33pH	-8.33+3.33pH	-9.88+3.33pH	-13.13+3.33pH
pH = 9						
200	+64.68	-29.88	-10.24+2.71pH	-10.96+2.71pH	-12.51+2.71pH	-15.76+2.71pH
300	+61.04	-23.28	-15.14+3.24pH	-15.86+3.24pH	-17.41pH	-20.66+3.24pH
400	+128.4	-41.70	-9.04+3.31pH	-9.76+3.31pH	-11.31+3.31pH	-14.56+3.31pH
500	+165.3	-46.73	-6.61+3.23pH	-7.33+3.23pH	-8.88+3.23pH	-12.13+3.23pH
pH = 11						
200	+84.6	-39.09	-0.79+3.24pH	-1.51+3.24pH	-3.06+3.24pH	-4.36+3.24pH
300	+119.07	-45.41	-2.04+1.81pH	-2.76+1.81pH	-4.31+1.81pH	-7.56+1.81pH
400	+164.23	-53.33	-4.07+2pH	-4.79+2pH	-6.34+2pH	-9.59+2pH
500	+206.71	-58.44	-3+2.3pH	-3.72+2.3pH	-5.27+2.3pH	-8.52+2.3pH

тяжении всего анализируемого температурного диапазона.

Как следует из графика на рис. 2, составленного по данным таблицы 2, наименьшая активность ионов алюминия, требуемая для осуществления перехода форстерита в клинохлор, соответствует кислым и сильнокислым условиям. С понижением кислотности смещение равновесия в сторону хлоритизации требует все больших показателей активности алюминия, ко-

торые в нейтральной области достигают нереальных значений, что указывает на невозможность протекания реакции в данном направлении.

Специфика изменения ионного состава «хлоритизирующего» флюида с изменением кислотности-щелочности и температуры заключается в следующем. Практически во всем рассмотренном температурном диапазоне в сильнокислом (pH = 1) растворе присутствуют три формы ионов алюминия – Al^{3+} , $Al(OH)^{2+}$ и $(OH)_2^+$. Но даже незначительное изменение концентрации водородных ионов в сторону усиления щелочнос-

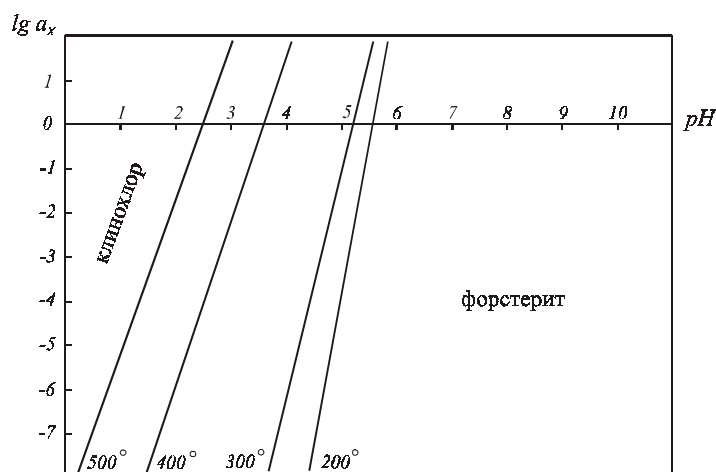


Рис. 2. Положение линий равновесия форстерит-клинохлор в зависимости от температуры, кислотности-щелочности среды и активности ионов алюминия.

График построен для фиксированных значений активности ионов магния и кремния, равных 0,5m.

ти приводит к тому, что ведущей ионной формой алюминия становится комплекс AlO_2^- . Тем временем алюминий, судя по рассмотренным выше результатам расчетов, остается активным компонентом, несмотря на метаморфозы, происходящие с формами его нахождения во флюиде.

Главный вывод, следующий из проведенного анализа, состоит в том, что ионы алюминия не только могут быть вполне подвижными компонентами, но и выступают в роли активного реагента, способного вызывать смену минеральных парагенезисов. Это следует, во-первых, из представленных графиков, во-вторых, об этом говорит возможность составления уравнений реакций с соблюдением правила фаз, термодинамический расчет которых дает вполне правдоподобные результаты.

В противоположность алюминию, магний в исследованных равновесиях ведет себя как химически пассивный компонент, несмотря на то, что также является вполне подвижным. На это указывают очень незначительные видоизменения графиков, имеющие место при расчете равновесий для различных показателей активности ионов магния.

В заключение отметим, что основным фактором развития зон хлоритизации в породах, бедных глиноземом, является высокая активность алюминия, которая могла быть обеспечена только привносом этого элемента в форме ионной составляющей флюида, а не пере-

распределением вещества самих гипербазитов. Как в случае неметаморфизованных гипербазитов, так и при развитии хлоритовых зон по серпентинитам, ионы алюминия поступают в систему, вероятнее всего, с потоками слабокислых флюидов, являющихся достаточно распространенными в природных условиях. Характер кривых на рис. 1 указывает на то, что именно слабокислая среда наиболее благоприятна для хлоритизации серпентинитов. Что касается замещения оливина хлоритом, то теоретически оно возможно и в сильноокислой среде. В природе такое замещение происходит, скорее всего, также в слабокислой обстановке, поскольку хлорит не является показателем высокой кислотности процесса.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 04-05-64679.

Список литературы

- Говоров И.Н. Термодинамика ионно-минеральных равновесий и минералогения гидротермальных месторождений. М.: Наука, 1977. 239 с.
- Дорогокупец П.И., Карпов И.К. Термодинамика минералов и минеральных равновесий. Новосибирск: Наука, 1984. 185 с.
- Жариков В.А. Основы физико-химической петрологии. М.: Изд-во Моск. Ун-та, 1976. 420 с.
- Коржинский Д.С. Физико-химические основы анализа парагенезисов минералов. М.: Изд-во АН СССР, 1957. 184 с.