

С.Л. Вотяков, И.С. Чащухин, В.Г. Петрищева

О поведении воды в океанических и метеорных лизардитах

Содержание конституционной воды в различных типах серпентиновых минералов существенно отличается от стехиометрического [5]. Однако кристаллохимическая природа отмеченной особенности остается невыясненной. Настоящая работа частично восполняет этот пробел. Нами выполнен термогравиметрический анализ лизардитов (дериватограф Q—1500D), который позволяет выделить термические эффекты, обусловленные потерями собственно конституционной воды в ходе термического разрушения структуры лизардита при температурах 600—800°C, и оценить ее содержание. Согласно общепринятой методике стандартного химического анализа, количество конституционной воды определяется путем прокаливания при 100°C предварительно высушенных при 100—110°C образцов; при этом предполагается, что высушивание удаляет неструктурную, адсорбированную при истирании образцов воду (H_2O) полностью. Ошибочность последнего утверждения давно показана на примере ряда минералов [2], в том числе серпентинов [4]. Итогом этого заблуждения является завышение содержания (H_2O), что хорошо видно при сопоставлении данных химического и термогравиметрического анализов (колонки 1 и 2 в таблице соответственно). Поэтому при расчетах кристаллохимических формул лизардитов нами использованы результаты термогравиметрического анализа. Для уменьшения влияния сорбционного процесса анализировалась фракция лизардитов крупнее 0.05 мм. Прежде всего, обращают внимание необычно низкие содержания конституционной воды в большей части лизардитов из гарцбургитов и дунитов Кемпирсайского массива, которые по ряду признаков можно отнести к продуктам океанической серпентинизации [6]: дефицит воды в них против стехиометрии, судя по пересчетам химических анализов на кристаллохимическую формулу, достигает 1—1.5 мас. %. Это явление для серпентинов отмечалось и ранее, но ограничивалось только антигоритами [5]. В отличие от океанических, в метеорных лизардитах всегда отмечается избыток воды, достигающий 3.5 мас. %. В координатах H_2O — степень серпентинизации океанические и метеорные лизардиты образуют две монсвариантные серии, сближенные при максимальной степени серпентинизации и расходящиеся при ее снижении, т.е. при приближении к несерпентинизованным ультрамафитам (рис. 1).

Химический состав и кристаллохимические формулы океанических лизардитов из ультрамафитов Кемпирсайского массива.

Компонент	7007		7009		8291		8297		8317		8326	
	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2
SiO ₂	39.06	40.30	35.96	37.58	38.46	40.81	40.37	42.64	39.02	42.00	36.59	38.51
Al ₂ O ₃	0.19	0.19	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	0.06	0.06	0.13	0.14	< 0.01	< 0.01
Cr ₂ O ₃	0.04	0.04	< 0.01	< 0.01	0.01	0.01	0.04	0.04	0.49	4.83	4.25	4.47
Fe ₂ O ₃	3.35	3.46	2.89	3.02	4.08	4.33	4.34	4.58	2.36	2.54	2.61	2.75
FeO	3.14	3.24	2.82	2.95	3.00	1.59	1.98	1.30	0.14	0.15	0.13	0.14
MnO	0.15	0.15	0.17	0.18	0.16	0.17	0.16	0.17	0.14	0.15	0.13	0.14
MgO	39.95	41.22	41.61	43.47	37.87	40.19	36.37	38.41	36.55	39.34	40.05	42.14
CaO	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	0.56	0.59
п.п.л. (хим)	13.88	-	15.65	-	16.00	-	16.30	-	13.80	-	12.90	-
п.п.л. (ДТА)	-	11.40	-	12.80	-	12.90	-	12.80	-	11.00	-	11.40
Сумма	99.76	100.00	99.10	100.00	99.58	100.00	99.62	100.00	96.49	100.00	97.09	100.00
Sp	30	-	49	-	92	-	100	-	21	-	12	-
Количество ионов на 10 катионов												
Si	-	3.751	-	3.503	-	3.871	-	4.073	-	3.938	-	3.575
Al	-	0.021	-	-	-	-	-	0.007	-	0.015	-	-
Fe ³⁺	-	0.021	-	0.013	-	0.047	-	0.020	-	0.045	-	0.076
Me (тет)	-	3.793	-	3.516	-	3.918	-	4.100	-	3.998	-	3.651
Fe ³⁺	-	0.221	-	0.199	-	0.262	-	0.310	-	0.295	-	0.237
Fe ²⁺	-	0.252	-	0.229	-	0.126	-	0.104	-	0.199	-	0.213
Mn	-	0.013	-	0.014	-	0.014	-	0.014	-	0.012	-	0.010
Cr	-	0.003	-	-	-	-	-	0.003	-	-	-	-
Ca	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.059
Mg	-	5.718	-	6.042	-	5.679	-	5.469	-	5.496	-	5.830
Me (окт)	-	6.207	-	6.484	-	6.082	-	5.900	-	6.002	-	6.349
OH	-	7.303	-	8.138	-	8.493	-	8.517	-	7.143	-	7.214
Отклонение от стехиометрического содержания конституционной воды												
H ₂ O ⁺	-	-1.45	-	-0.72	-	+0.83	-	+1.51	-	-0.81	-	-0.96

Примечания: 1. Колонка 1 — продукты серпентинизации после удаления брусита; колонка 2 — лизардит с учетом данных ЯГР-спектроскопии; 2. п.п.л. (хим) — потери при прокаливании по данным химического анализа, п.п.л. (ДТА) — по данным ДТА; 3. Sp — степень серпентинизации; 4. Привязка образцов согласно [1].

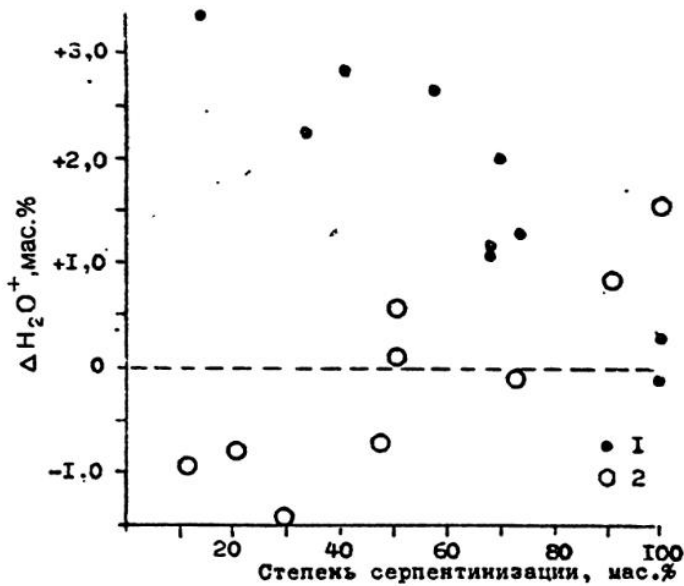


Рис. 1

Рис. 1. Соотношение величины отклонения от стехиометрического содержания конституционной воды в океанических, метеорных лизардитах и степени серпентинизации ультрамафитов.

1 — метеорные лизардиты дунитов Нижнетагильского массива, скв. 7528, 7529; 2 — океанические лизардиты Кемпирсайского массива, скв. 250, 766. Штриховая линия — линия стехиометрического содержания конституционной воды

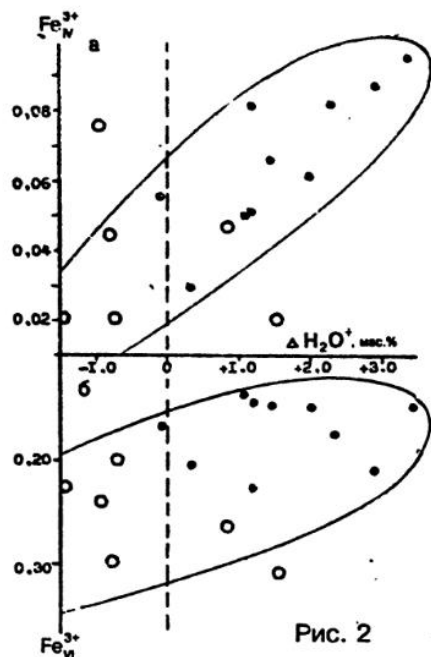


Рис. 2

Рис. 2. Соотношение числа ионов Fe^{3+} в тетраэдре (а), в октаэдре (б) и величины отклонения от стехиометрического содержания конституционной воды в океанических и метеорных лизардитах. Условные обозначения те же, что и на рис. 1

Объяснение этому явлению мы находим в особенностях межпозиционного распределения ионов окисного железа в структуре этих типов лизардитов. На основании данных ЯГР-спектроскопии было показано [1], что ионы Fe^{3+} могут замещать как ионы Si^{4+} в тетраэдрах, так и ионы Me^{2+} (Mg^{2+} , Fe^{2+}) в октаэдрах. В обоих случаях реализуются гетерозалентные схемы изоморфизма, что требует компенсации недостаточного (в случае $Fe^{3+} \rightarrow Si^{4+}$) или избыточного (в случае $Fe^{3+} \rightarrow Me^{2+}$) заряда. Заметим при этом, что в океанических лизардитах содержание Fe^{3+} значительно ниже содержания ионов Fe^{3+} , напротив, в метеорных эти величины соизмеримы (см. таблицу). На основании сопоставления данных ЯГР и ДТА нами установлено, что содержание конституционной воды в подавляющем большинстве образцов лизардитов пропорционально содержанию ионов Fe^{3+} в тетраэдре и обратно пропорционально содержанию ионов Fe^{3+} в октаэдре (рис. 2). Это позволяет высказать предположение о типах компенсации примесных ионов Fe^{3+} : в тетраэдрической позиции она осуществляется избыточной OH^- -группировкой ($Si^{4+} + 4O^{2-} \rightarrow Fe^{3+} + 3O^{2-} + OH^-$), а в октаэдрической — недостаточной OH^- группировкой ($Me^{2+} + 2O^{2-} + 4OH^- \rightarrow Fe^{3+} + 3O^{2-} + 3OH^-$). Заметим, что последний тип компенсации заряда известен для слюд [3], в которых окисление ионов Fe^{2+} в октаэдрических цис- и транспозициях структуры сопровождается разрушением OH^- группировки (их депротонизацией — удалением ионов водорода). В лизардитах, согласно таблице, реализуются обе схемы изоморфизма ионов Fe^{3+} , что вызывает одновременное суперпозиционное действие двух тенденций: увеличение содержания (H_2O^+) и его уменьшение с ростом общего содержания ионов Fe^{3+} . В метеорных лизардитах достаточно явно проявлен участок взаимосвязанного роста содержания H_2O^+ и Fe^{3+} , при этом во всех пробах наблюдается избыточное содержание конституционной воды. Напротив, в большинстве океанических серпентинитов реализуется недостаток (H_2O^+); зависимость содержания Fe^{3+} в

тетраэдре и октаэдре от содержания (H_2O^+) проявляется в них в менее явной форме. Нами не исключается, что в этих пробах дополнительно реализуются и иные схемы компенсации заряда ионов Fe^{3+} .

Таким образом, можно говорить о том, что избыток (недостаток) конституционной воды в лизардитах тесно связан с особенностями изоморфизма в структуре ионов железа. Тип их изоморфного замещения определяется как химическим составом исходных пород и серпентинизирующих вод (минерализованным, прежде всего хлоридным океанических и «бессольным» метеорных), так и термодинамическими и окислительно-восстановительными условиями процесса серпентинизации. Содержание конституционной воды в лизардитах продолжает список параметров состава продуктов ранней серпентинизации, зависящих от ее степени, подтверждая ранее высказанный вывод о том, что степень серпентинизации является интенсивным параметром равновесия.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, коды: проектов 93-05-8457 и 95-05-14287.

Список литературы

1. Вотяков С.Л., Чащухин И.С., Быков В.Н., Бахтин А.И., Миронов А.Б., Лопатин О.Н., Пальгуева Г.В. Кристаллохимия ионов железа в минералах ультрабазитов в связи с их серпентинизацией. Екатеринбург, 1992.
2. Гиллебранд В.Ф., Лендель Г.Э., Брайт Г.А., Гофман Д.И. Практическое руководство по неорганическому анализу. М.:Химия, 1966.
3. Калиниченко А.М., Литовченко А.С., Матяш И.В. Особенности кристаллохимии слоистых силикатов по данным радиоспектроскопии. Киев: Наукова думка, 1973.
4. Чащухин И.С., Дурнева Н.Н., Петрищева В.Г. Влияние истирания и условий хранения образцов на состав летучих в ультрабазитах и серпентинах // Геохимия. 1978. №12. С. 1896—1899.
5. Штейнберг Д.С., Чащухин И.С. Серпентинизация ультрабазитов. М.: Наука, 1977.
6. Штейнберг Д.С., Чащухин И.С., Ковальчук А.И. Океанические воды — агент серпентинизации альпинотипных ультрамафитов // Докл. АН СССР. 1991. Т. 320, № 3. С. 713—715.