

УДК 550.4.425:550.46

ГЕОХИМИЯ

Е. В. ПУЧКОВ

О ВОЗМОЖНОСТИ СИНТЕЗА ВОДЫ В ВЕРХНИХ ЧАСТЯХ ЗЕМНОЙ КОРЫ

(Представлено академиком В. И. Смирновым 16 IV 1975)

Все гипотезы, касающиеся источника воды как основного компонента гидротермальных растворов, можно в настоящее время объединить в три группы (^{1, 2}): 1) застойные поровые воды и воды свободной циркуляции метеорного происхождения; 2) магматическая вода, отделяющаяся на всем температурном интервале кристаллизации магматического расплава; 3) воды метаморфического происхождения.

Выдвигаемое положение о синтезе воды в результате структурных превращений силикатов в твердом состоянии базируется на следующих предположениях. 1. Обмен энергией между верхней мантией и земной корой происходит в основном в виде потока протонов и тепла, сопряженных во времени и пространстве. Это исходит из представлений В. И. Вернадского (³), развиваемых в последнее время рядом исследователей (^{4, 5}), о гидридной природе глубин Земли, а исключительная диффузионная способность водорода, могущего мигрировать в виде протона сквозь кристаллическую решетку твердых тел, установлена экспериментом (⁶). Водород, как избыточный компонент, характерен для участков земной коры, неустойчивых в геотектоническом отношении и имеющих аномальные тепловой, энергетический и газовый режимы. 2. Структурные перестройки в каркасе силикатов и алюмосиликатов, происходящие в изотермических (реже изобарических) условиях, приводят к высвобождению кислорода. Это базируется на том, что центры тетраэдров могут занимать кристаллографически неэквивалентные положения, искаженные по сравнению с идеальной формой в результате сил притяжения между атомами кислорода и внешними катионами. Замещение кремния на алюминий в кремнекислородных тетраэдрах полевых шпатов наиболее вероятно там, где длина Si—O-связи наивысшая (⁷). Кроме того, замещение внешних катионов в полевых шпатах создает напряжение в каркасе, что особенно отражается на атомах кислорода, общих для двух тетраэдров. В результате этого общий кислород под действием избыточного протона превращается в группу OH⁻, занимающую вершину одного из тетраэдров. Преобразованный тетраэдр имеет вид SiO₃OH (⁸). Атомы Si и Al соседнего неполного тетраэдра, стремясь принять более устойчивую конфигурацию, будут притягивать ионы OH⁻ ювенильной воды, в результате чего произойдет образование еще одного тетраэдра типа SiO₃OH. Затем гидроксилы двух смежных перерожденных тетраэдров взаимодействуют друг с другом с образованием воды и пары тетраэдров, связанных общим кислородом.

Исследования замещения кислорода калиевых полевых шпатов в результате воздействия на них водой, содержащей ¹⁸O, показали, что замена одного щелочного металла соответствует перемене 8 атомов кислорода (⁹). Подобный механизм структурного превращения подтверждается наличием после опытов в твердой фазе до 20% кислорода, находящегося до эксперимента в воде. При структурных превращениях в твердой фазе первичная вода выступает как катализатор, дающий гидроксил.

Данные по кристаллохимии пироксенов ⁽¹⁰⁾ свидетельствуют о заметном изменении объема элементарной ячейки в результате широко проявленного изоморфизма внешних катионов и структурных превращений. Механизм структурных превращений в полиэдрах пироксенов, каталитическая роль первичной воды и влияние протона, как избыточного компонента, по всей видимости, аналогичен структурным превращениям в полевых шпатах.

Структурные, изоморфные и ионообменные замещения в рассмотренных минеральных группах происходят согласно основному закону метасо-

Таблица 1

Равнообъемные формулы минералов групп полевых шпатов и пироксенов и баланс кислорода при структурных превращениях и замещениях

Минерал	Объем ячейки $V, \text{\AA}^3$	Стандартный объем, $\text{\AA}^3$ $K = \frac{10000}{V}$	Число формульных единиц, Z	Равнообъемная формула	ΔO
Анортит	1338,9	7,5	4×2	$\text{Ca}_{60,4}\text{Al}_{120}\text{Si}_{120}\text{O}_{480}$	-3,2
Альбит	664,1	15,1	4	$\text{Na}_{60,4}\text{Al}_{60,4}\text{Si}_{181,4}\text{O}_{483,2}$	+48,0
Ортоклаз	734,0	13,6	4	$\text{K}_{54,4}\text{Al}_{54,4}\text{Si}_{163,2}\text{O}_{435,2}$	-9,6
Микроклин	721,3	13,9	4	$\text{K}_{55,6}\text{Al}_{55,6}\text{Si}_{166,8}\text{O}_{444,8}$	
Энстатит	831,0	12,03	8	$\text{Mg}_{96,2}\text{Si}_{96,2}\text{O}_{288,7}$	-0,1
Клиноэнстатит	415,4	24,07	4	$\text{Mg}_{96,3}\text{Si}_{96,3}\text{O}_{288,8}$	
Диопсид	440,5	22,7	4	$\text{Ca}_{90,8}\text{Mg}_{90,8}\text{Si}_{181,6}\text{O}_{544,8}$	-1,4
Ортодиопсид	439,3	22,76	4	$\text{Ca}_{91,0}\text{Mg}_{91,0}\text{Si}_{182,1}\text{O}_{546,2}$	
Диопсид	440,5	22,7	4	$\text{Ca}_{90,8}\text{Mg}_{90,8}\text{Si}_{181,6}\text{O}_{544,8}$	+16,8
Геденбергит	454,4	22,0	4	$\text{Ca}_{88,0}\text{Fe}_{88,0}^{2+}\text{Si}_{176,0}\text{O}_{528,0}$	
Иохансенит	455,0	21,98	4	$\text{Ca}_{87,9}(\text{Mn}, \text{Fe}^{2+})_{87,9}\text{Si}_{175,8}\text{O}_{527,5}$	+0,5
Диопсид	440,5	22,7	4	$\text{Ca}_{90,8}\text{Mg}_{90,8}\text{Si}_{181,6}\text{O}_{544,8}$	+18,5
Авгит	455,9	21,93	4	$(\text{Ca}, \text{Mg}, \text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Ti}, \text{Al})_{175,4} \cdot (\text{Si}, \text{Al})_{175,4}\text{O}_{528,3}$	
Эгирин-авгит			4	$\text{Na}_{114,3}\text{Fe}_{114,3}^{3+}\text{Si}_{228,6}\text{O}_{686,0}$	-12,6
Эгирин			4	$(\text{Na}, \text{Ca})_{112,2}(\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Mg}, \text{Al})_{112,2}\text{Si}_{224,4}\text{O}_{673,4}$	

Примечание. Объемы элементарных ячеек полевых шпатов взяты из ⁽¹²⁾, средние значения объемов ячеек природных пироксенов из ⁽¹⁰⁾. Пара авгит — эгирин рассчитана по формуле ⁽¹¹⁾.

матических преобразований — равенству объемов. Поэтому для расчета реакций целесообразно оперировать равнообъемными формулами минералов ⁽¹¹⁾. При расчете равнообъемных формул мы пользовались объемом элементарной ячейки в $10\,000 \text{\AA}^3$, как более точной величиной ⁽¹²⁾.

Из табл. 1 видно, что в ряду плагиоклазов, характеризующихся сложной последовательностью структур при переходе от анортита в альбит наблюдается суммарный эффект поглощения кислорода, равный 3,2 ат. на стандартный объем. Наибольшее высвобождение кислорода происходит в системе низкий альбит — ортоклаз. При ионообменном замещении альбита ортоклазом в стандартном объеме высвобождается 48 атомов кислорода. Обратным эффектом характеризуется процесс микроклинизации ортоклаза. Данные по фазовым превращениям полевых шпатов ^(13, 14) позволяют наметить температурные пределы их перехода, которые в общем не противоречат наблюдаемым температурным параметрам при метасоматическом замещении. Аналогичные явления наблюдаются и в пироксенах. Смена сингонии или пространственной группы симметрии не приводит к резкому изменению баланса кислорода. Наиболее значительные изменения проявлены в результате ионообменных замещений минералов с близкими структурными построениями (диопсид — геденбергит, $\Delta O = +16,8$; диопсид — авгит, $\Delta O = +18,5$; эгирин — авгит — авгит, $\Delta O = -12,6$). Как и полевые шпаты, пироксены достаточно резко реагируют на изменение основных термодинамических параметров, происходящих в отдельных зонах земной коры ^(13, 14).

Количественная оценка воды, образованной подобным способом, представляется определенным интересом. Как было показано, при понообменном замещении низкого альбита ортоклазом в кристаллической решетке только 2 атома кислорода имеют наибольшую вероятность к переходу в гидроксил с образованием тетраэдра типа SiO_3OH . Замещение при стандартном объеме дает эффект, равный +30,0, что сопоставимо с результатами, полученными при расчете равнообъемных формул. Количество синтезированной воды следует вести из расчета 50% выделенного кислорода, так как метеорная или ювенильная вода, играющая роль катализатора, в виде иона OH^- будет участвовать в строении тетраэдра с незаполненной вершиной, находящегося по соседству с тетраэдром SiO_3OH , полученным в результате взаимодействия протона с кислородом. Помимо этого следует учитывать, что одновременно с процессом калишпатизации альбит-олигоклаза происходит раскисление более основного плагиоклаза, проходящее с поглощением кислорода. Таким образом, общее количество атомов кислорода, участвующее в синтезе воды при калишпатизации альбита равно: $\frac{1}{2}\Delta\text{O}(\text{Ab} \leftarrow \text{Or}) - \Delta\text{O}(\text{An}_{25}\text{Ab}_{75} \leftarrow \text{Ab}_{100}) = 20,70$. В случае более низкотемпературного понообменного замещения альбита микроклином эта величина уменьшается до 10,70.

Для стандартного объема $10\,000 \text{ \AA}^3$ количество воды ($Q_{\text{H}_2\text{O}}$) синтезированное в результате понообменного замещения или структурных преобразований кремне-(алюмо)-кислородного каркаса, равно

$$Q_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{nP}{N} K,$$

где n — количество высвободившегося кислорода, P — вес 1 грамм-молекулы H_2O , N — число Авогадро, K — количество замещенного минерала или минерала, претерпевшего структурные превращения.

В реальной геологической среде, имеющей в своем составе около 20% альбит-олигоклаза, замещенного на $\frac{1}{4}$ ортоклазом, может синтезироваться вода в количестве $3,1 \cdot 10^3 \text{ г}$ на 1 м^3 породы. Синтез воды в условиях пород основного состава будет значительно меньше, так как основными компонентами в этом случае будут выступать минералы группы пироксенов.

Казахский научно-исследовательский
институт минерального сырья
Алма-Ата

Поступило
1 IV 1975

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. И. Смирнов, Геология рудных месторождений, «Недра», 1969. ² Я. Н. Белевцев, Сб.: Метаморфогенное рудообразование, ч. 1, Киев, 1972. ³ В. И. Вернадский, Избр. соч., т. 4, кн. 2, Изд-во АН СССР, 1960. ⁴ В. Н. Ларин, Научные собр. ИМГРЭ, в. 6, 1971. ⁵ Н. П. Семенов, Геохимическая кислородно-водородная модель Земли, Киев, 1974. ⁶ Н. А. Галактионова, Водород в металлах, «Металлургия», 1967. ⁷ У. Х. Тейлор, В кн. У. Брегга, Г. Кларингбулла: Кристаллическая структура минералов, М., «Мир», 1967. ⁸ Г. Донней, Ж. Виар, Г. Сабатье, Сб.: Физика минералов, М., «Мир», 1964. ⁹ Ж. Виар, Диффузия и обмен химических элементов в полевых шпатах, «Наука», 1971. ¹⁰ И. В. Гинзбург, Тр. Мин. музея, Изд-во АН СССР, 1974. ¹¹ В. Г. Боголепов, Вест. АН КазССР, № 11, 86 (1969). ¹² В. П. Стеценко, Изв. АН КазССР, сер. геол., № 2, 58 (1974). ¹³ А. С. Марфунин, Полевые шпаты — фазовые взаимоотношения, оптические свойства, геологическое распределение, Изд-во АН СССР, 1962. ¹⁴ Н. Л. Добрецов, В. В. Реввердатто и др., Фации метаморфизма, «Недра», 1970.