Записки Ленинградского орденов Ленина и Трудового Красного Знамени горного института им. Г. В. Плеханова, т. XXXV, вып. 2, 1959 г.

О НЕКОТОРЫХ ВТОРИЧНЫХ КВАРЦИТАХ РУДНОГО АЛТАЯ И ХИМИЗМЕ ИХ ОБРАЗОВАНИЯ

Т. В. КИРОВА

В юго-западной части рудного Алтая среди вулканогенных пород нижнего карбона широко развиты вторичные кварциты. Они слагают большую часть возвышенностей, расположенных к юго-западу от долины р. Бухтармы. Выход на поверхность некоторых массивов вторичных кварцитов измеряется несколькими квадратными километрами. Контуры массивов в плане в основном неправильные, несколько вытянутые в каком-либо направлении, реже изометрические.

Около некоторых массивов вторичных кварцитов имеются выходы интрузий гранодиоритов и кварцевых диоритов однако никакой видимой связи между расположением вторичных кварцитов и интрузивными телами не наблюдается. Имеются выходы вторичных кварцитов, вблизи которых нет никаких интрузий. В контакте с интрузиями вторичные кварциты изменяются: происходит перекристаллизация с укрупнением составляющих минералов. Отмеченные факты позволяют считать, что вторичные кварциты образовались еще до внедрения интрузий гранитоидов.

Вторичные кварциты встречаются только в пределах распространения вулканогенной толщи и приурочены к тем местам, где она наиболее мощная. Вулканогенная толща нижнего карбона развита вдоль иртышской зоны смятия (к северо-востоку от нее) полосой северо-западного простирания, ширина которой 10—15 *км*. Прослеживается она более чем на 150 *км* и состоит главным образом из пирокластических пород (туфов и туфобрекчий) смешанного и среднего состава. В подчиненном количестве встречаются эффузивные породы — порфириты, альбитофиры и кварцевые альбитофиры, а еще реже — туфы кислого состава и туффиты. Мощность вулканогенной толщи непостоянна. Она увеличивается в юго-западном направлении, достигая 2800 *м* и более в районе Средних гор и горы Большой Кременюхи. Характерно, что с приближением к этим местам в туфобрекчиях заметно укрупнение обломков (до 20—40 *см*) многих горизонтов толщи. Здесь чаще, чем в других местах, в пирокластических породах встречаются прослои эффузивных пород. Эти особенности строения нижнекаменноугольной вулканогенной толщи свидетельствуют о возможном расположении центров извержения в районе к юго-западу от долины р. Бухтармы. В пользу такого предположения говорят и обнаруженные в этих местах выходы субвулканических интрузивных тел, так как некоторые из них

могли быть вулканическими жерлами нижнекаменноугольных извержений.

Вулканизм нижнего карбона в рудном Алтае характеризуется, по-видимому, достаточным постоянством центров извержений в течение всего периода вулканической деятельности. Это была область извержений центрального типа. Неоднородность строения вулканогенной толщи и переслаивание различных пород между собой свидетельствует о прерывном характере деятельности вулканов. Периоды интенсивных взрывов, когда присходили обильные выбросы рыхлых продуктов извержения, сменялись менее интенсивными, а иногда и временным их прекращением. Между вулканическими извержениями, а также непосредственно после их прекращения здесь, вероятно, имели место активно действующие сольфотары и фумаролы. Минерализованные растворы этих горячих источников, циркулируя через вулканогенные породы, метасоматически изменяли их первоначальный минералогический состав, образуя местами вторичные кварциты. Движению растворов благоприятствовали, по-видимому, разломы местного значения, так как некоторые массивы вторичных кварцитов имеют вытянутые формы выходов на поверхности.

Вторичные кварциты довольно резко отличаются от других пород светлой окраской и тонкозернистой, равномернозернистой, реже бластопорфировой структурой. В зоне окисления (до глубины 30—40 *м*) лимонитизация содержащегося в них пирита и гематита делает окраску породы охристо-желтой, а иногда даже красно-бурой. Но в основном вторичные кварциты светло-серые или белые с розоватым, желтоватым и голубоватым оттенком и пористой текстурой. Пустотки размером от долей миллиметра до 1 *см* в диаметре полые, а иногда частично или полностью заполненные желто-бурыми охрами. Некоторые пустотки образовались при выщелачивании пирита, так как имеют сохранившуюся форму куба. С глубиной вторичные кварциты становятся более плотными, приобретают довольно однообразную серовато-белую или зеленовато-белую окраску и содержат неизмененные кристаллы пирита.

Переход неокварцованных пород во вторичные кварциты постепенный. В частично окварцованных пирокластических породах изменению подвергаются прежде всего цемент, а в эффузивных породах — основная масса.

Изучение вторичных кварцитов производилось нами главным образом на одном из массивов в районе горы Б. Кременюхи, расположенной в юго-восточной части рудного Алтая. Здесь встречены вторичные кварциты серицитовые, пирофиллитовые, алунитовые, местами содержащие топазовую минерализацию, и диаспоровые. Чаще других встречаются вторичные кварциты с серицитом и алунитом. Они слагают довольно крупное (до 8 $км^2$) тело неправильной формы, несколько вытянутое в меридиональном направлении (рис. 1). Пирофиллитовые и диаспоровые вторичные кварциты находятся только в виде небольших участков, жил и гнезд в алунитовых или серицитовых разновидностях.

В распределении минералогических разновидностей отмечается некоторая зональность. Серицитовые вторичные кварциты обычно занимают внешнюю зону массива и постепенно переходят в неизмененные окварцеванием породы, а алунитовые располагаются в центральной части массива. Вторичные кварциты с топазом встречаются среди алунитовых, а с пирофиллитом — среди серицитовых разновидностей. Диаспоровые вторичные кварциты образуют небольшие жилки как в алунитовых, так и в серицитовых разновидностях.

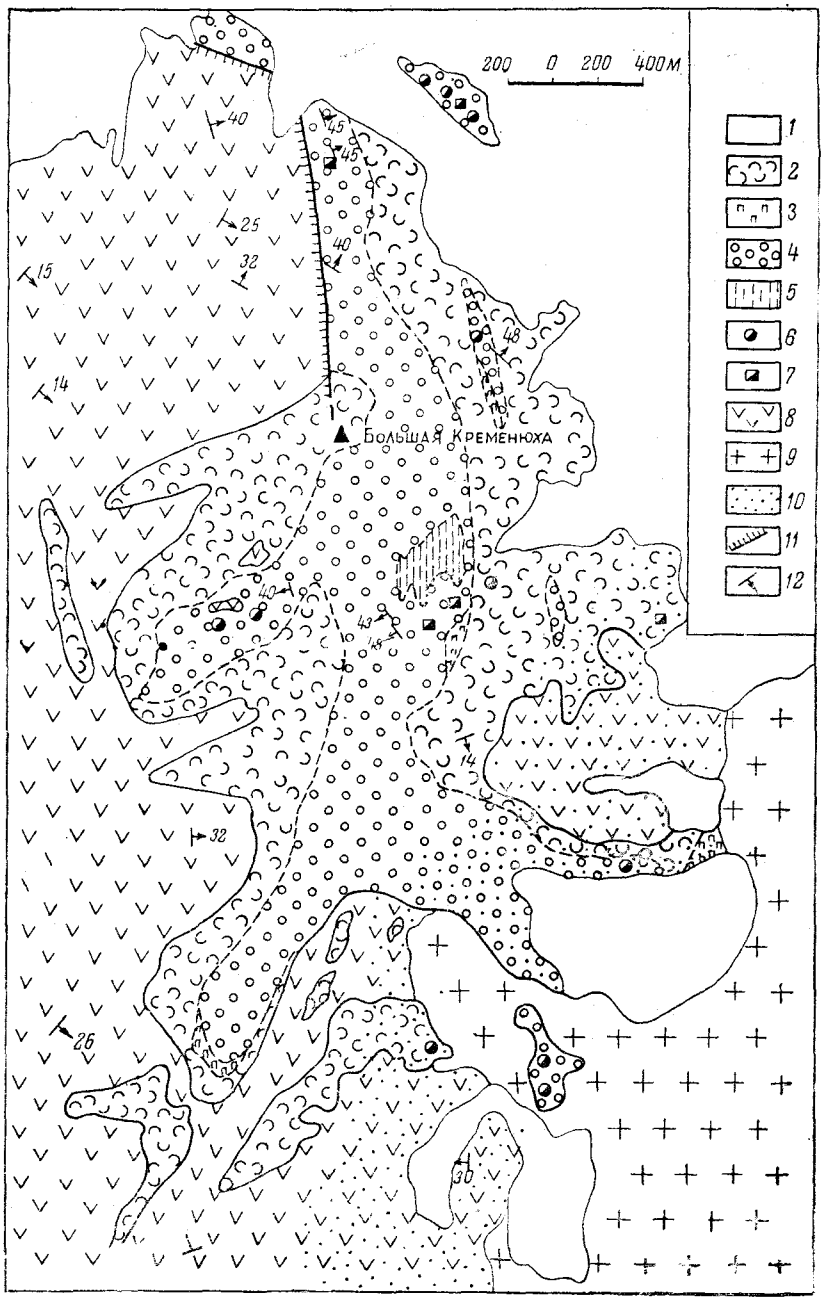


Рис. 1. Схема строения массива вторичных кварцитов в районе горы Б. Кременюхи:

1 — делювиальные отложения четвертичного периода.
Вторичные кварциты: *2* — серицитовые; *3* — пирофиллитовые; *4* — алунитовые; *5* — диаспоровые.
Обнажения с жилками: *6* — диаспора; *7* — топаза; *8* — вулканогенные породы (альбитофиры, порфириты и их туфы); *9* — гранодиориты и кварцевые диориты; *10* — контактовые изменения; *11* — линии тектонических разломов; *12* — элементы залегания

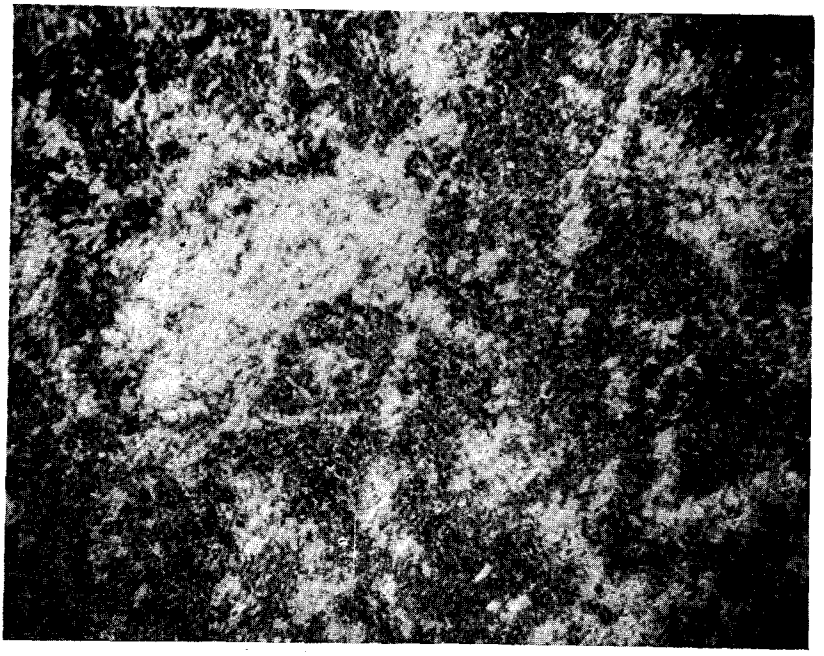


Рис. 2. Серицитовый вторичный кварцит. Серицит (более светлый) образует неправильные скопления. Николи +, ×40

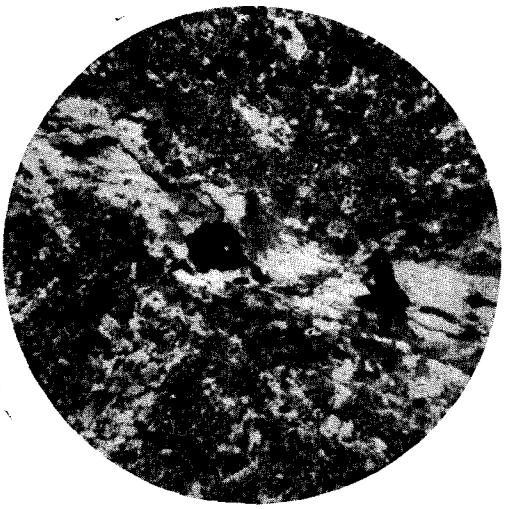


Рис. 3. Развитие алунита по трещинкам во вторичном кварците. Николи +, $d = 2{,}3$ *мм*

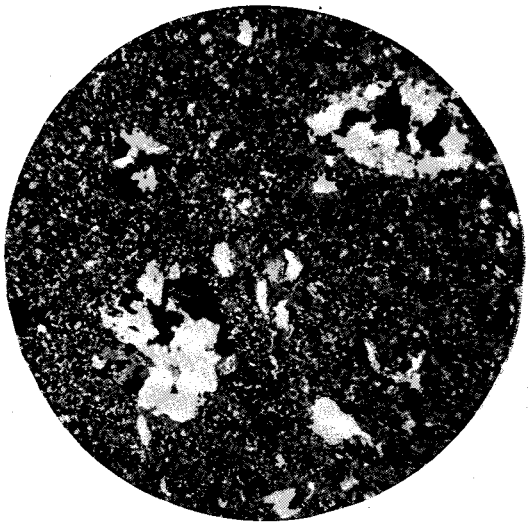


Рис. 4. Скопления алунита в пустотках. Николи +, $d = 2{,}3$ *мм*



Рис. 5. Псевдоморфоза из алунита по фенокристаллу полевого шпата. Без анализатора, $d = 2{,}3$ *мм*



Рис. 6. Алунито-топазовый вторичный кварцит. По краям пустотки мелкокристаллический топаз, а в центральной части алунит. Без анализатора, × 40

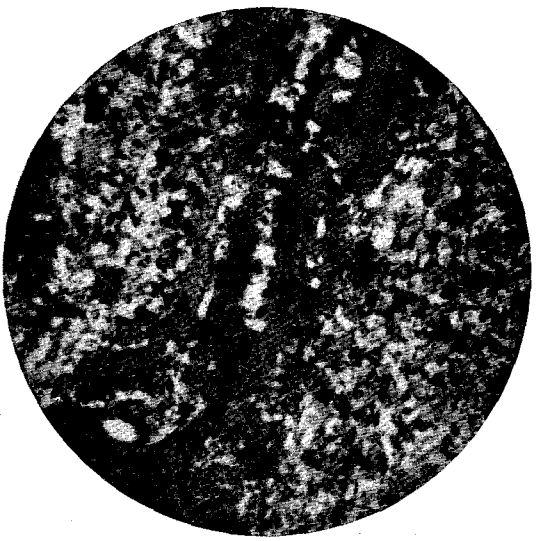


Рис. 7. Жилки топаза (темно-серое) во вторичном кварците. Николи +, $d = 2{,}3$ *мм*

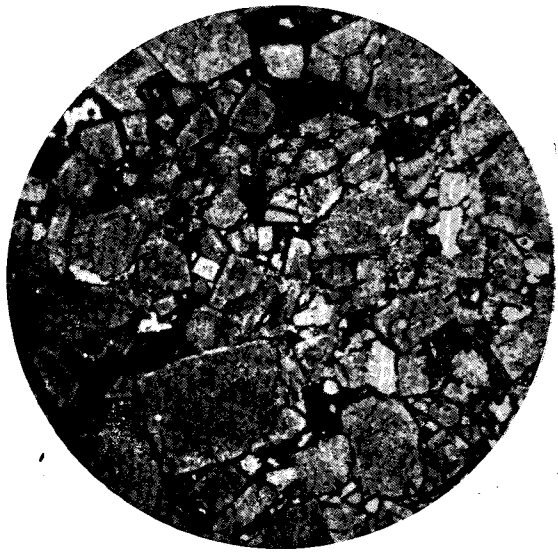


Рис. 8. Диаспорит. Промежутки между кристаллами диаспора заполнены гидроокислами железа. Без анализатора, $d = 2{,}3$ *мм*



Рис. 9. Монокварцит с реликтовой структурой пористого порфирита. Фенокристалл и микролиты замещены кварцем (на снимке более светлым), не содержащим включения. Пустотки и жилки также выполнены «чистым» кварцем. Без анализатора, $d = 2{,}3$ *мм*

Рассмотрим кратко особенности состава и строения главнейших разновидностей вторичных кварцитов.

Серицитовые вторичные кварциты слагают не только периферические части массивов, но образуют и самостоятельные тела среди неокварцованных пород. Постепенные переходы в неизмененные породы наблюдаются и в том и в другом случае. В них нередко сохраняются реликты фенокристаллов или обломков фенокристаллов кварца, псевдоморфозы из серицита по фенокристаллам полевого шпата и реликтовые структуры эффузивных или пирокластических пород.

Макроскопически чешуйки серицита плохо различимы, за исключением участков, сильно обогащенных этим минералом. Под микроскопом видно, что структура серицитовых вторичных кварцитов либо бластопорфировая с микролепидогранобластовой структурой основной массы, либо микролепидогранобластовая. Главные минералы — кварц и серицит — имеют различные количественные соотношения. Наибольшее количество серицита составляет 60—70% всей массы горной породы. К минералам-примесям, присутствующим постоянно, относятся рутил, пирит, гематит и к примесям, присутствующим главным образом вблизи границы с неокварцованными породами — хлорит, эпидот и гидробиотит.

Серицит ($Ng = 1{,}592 \pm 0{,}004$; $Np = 1{,}560 \pm 0{,}004$; $Ng - Np = 0{,}029 - 0{,}032$) с размером чешуек около 0,03 *мм*, либо составляет псевдоморфозы по фенокристаллам полевого шпата, либо неправильные скопления (рис. 2). Иногда чешуйки серицита распределены более или менее равномерно по всей массе породы.

Кварц в этих породах присутствует как первичный (реликтовый), так и вторичный, образовавшийся при перекристаллизации первичных минералов вулканогенных пород. Мелкие (0,01—0,03 *мм*) неправильные зерна кварца вместе с чешуйками серицита образуют микролепидогранобластовую ткань большинства вторичных кварцитов.

Рутил имеет хорошо образованные, вытянутые по главной оси кристаллы величиной от 0,05 *мм* и меньше. Чаще он образует тонкокристаллические сростки, приуроченные к мелкочешуйчатым скоплениям серицита.

Пирит в виде отдельных кристаллов (от долей миллиметра до 5 *мм*) распределен в породе неравномерно. Иногда содержание пирита достигает 10% всей массы породы.

Гематит встречается в виде мельчайших включений во вторичном кварце, а местами образует пластинки величиной до 2—3 *мм*, хорошо отличимые невооруженным глазом.

Пирофиллитовые вторичные кварциты не только макроскопически, но и под микроскопом плохо отличаются от серицитовых разновидностей, так как оптические свойства пирофиллита и серицита очень сходны. Только в сравнительно крупных пластинках (0,3—0,5 *мм*) их можно различать по величине угла оптических осей. Однако породы с крупными чешуйками этих минералов встречаются редко. Отличить пирофиллит от серицита в мелких чешуйках можно с помощью электронографа. У пирофиллита параметр *c* меньше (18,5), чем у серицита (20,3).

Кроме главных минералов — кварца и пирофиллита — в пирофиллитовых вторичных кварцитах присутствует обычно примесь рутила и пирита.

Невозможность определения обычными методами главного минерала данной разновидности вторичных кварцитов — пирофиллита не позволяет выявить и ограничить всю область распространения этих пород. Как показали точные определения по отдельным образцам, пирофилли-

товые вторичные кварциты здесь имеют место и встречаются среди серицитовых разновидностей.

Алунитовые вторичные кварциты определимы не только под микроскопом, но и невооруженным глазом, благодаря наличию в них табличек алунита, обладающих стеклянным блеском на плоскостях спайности и желтоватой или розоватой окраской. Они выделяются и более крупными (до 2—3 *мм*) размерами среди тонкозернистого белого кварца.

Под микроскопом в алунитовых вторичных кварцитах, кроме главных минералов — кварца и алунита, встречается примесь рутила, топаза, иногда гематита, серицита и цуниита. Местами даже топаз преобладает над алунитом.

Алунит находится в виде ромбоэдров или пластинок с ясной базальной спайностью. В шлифах бесцветен. Одноосный, оптически положительный, $Ng = 1{,}590 \pm 0{,}002$; $Np = 1{,}576 \pm 0{,}005$; $Ng - Np = 0{,}012 - 0{,}014$. Рентгеноструктурный анализ алунита, произведенный в лаборатории ВСЕГЕИ, по заключению Е. П. Соколовой, показывает, что структура минерала аналогична калиевой разновидности алунита из месторождения Акташ. Химический анализ алунитового вторичного кварцита также показывает преобладание в них K_2O над Na_2O (4,99 и 1,33% соответственно).

Алунит обычно содержит многочисленные включения мелких зерен кварца, кристаллики рутила и топаза.

Н. И. Наковник указывает на зависимость состава алунита, формирующегося при алунитизации пород, от состава исходных пород: «... чем выше основность исходных пород, тем больше в алуните содержание Na_2O и тем ближе он стоит к натроалуниту и, наоборот, чем ниже основность эдуктов и соответственно больше в них K_2O, тем выше в алуните $K_2O : Na_2O$ и тем ближе он к калиевому алуниту [6]. В изученных нами алунитовых кварцитах такой закономерности не наблюдается. Алунитовые вторичные кварциты в районе горы Б. Кременюхи образованы из различных вулканогенных пород: кислых эффузивных пород, порфиритов, туфов этих пород и туфобрекчий смешанного состава. Алунит же представлен одинаковой разновидностью — натровокалиевым алунитом с отношением $K_2O : Na_2O = 3{,}7 : 1$. В породе алунит распределяется неравномерно: иногда лишь отдельными табличками, а местами составляет 70—80% всей породы. Таблички алунита нередко группируются вдоль трещин (рис. 3) или в пустотках (рис. 4) вместе с кварцем, рутилом, топазом. Встречаются псевдоморфозы алунита по бывшим фенокристаллам полевого шпата (рис. 5). При большом количественном содержании распределение алунита по всей породе становится более равномерным.

Нередко в алунитовых вторичных кварцитах встречается топаз. Его мелкие кристаллики располагаются вдоль трещин, заполняют пустотки (рис. 6) и жилки (рис. 7) мощностью от долей миллиметра до 10 *см*. В тонких жилках и пустотках вместе с топазом обычно встречаются алунит, кварц и в небольшом количестве рутил. Более мощные жилки иногда имеют мономинеральный состав — содержат только мельчайшие (сотые доли миллиметра) кристаллики топаза. Очень редко встречаются более крупные кристаллы топаза, достигающие 0,1—0,2 *мм*. Оптические свойства этого минерала из-за чрезвычайно тонкокристаллического строения не поддаются точному определению. Показатель преломления его $1{,}61 - 1{,}62 \pm 0{,}01$; $Ng - Np = 0{,}006 - 0{,}008$. Погасание прямое, удлинение отрицательное. Определение этого минерала проверено спектральным и рентгенометрическим анализами.

Рутил в виде мелких (до 0,05 *мм*) вытянутых кристаллов встречается не только как включение в алуните, но главным образом вдоль трещин, вместе с кварцем и алунитом.

Цуниит обнаружен лишь в одном шлифе из алунитового кварцита. Несколько кристаллов этого минерала размером от 0,2 до 0,4 *мм* расположены вдоль трещинки вместе с алунитом и серицитом. Он изотропен и имеет показатель преломления около 1,59—1,60.

Диаспоровые вторичные кварциты макроскопически отличаются от других разновидностей только тогда, когда в них достаточно много диаспора, выделяющегося сильным стеклянным блеском на плоскостях спайности. Диаспор в породе распределяется либо равномерно, либо образует жилки (до 10—15 *см* мощности) и гнезда. Скопления этого минерала составляют диаспориты — породы, состоящие почти из одного диаспора (рис. 8).

В небольшом количестве (10—20%) в диаспоровых кварцитах присутствует серицитоподобный минерал (вероятно, фенгит), который в той или иной степени замещает диаспор и лимонит, заместивший, по-видимому, рудные минералы, богатые железом. Диаспор нередко имеет форму хорошо образованных кристаллов (размером от долей миллиметра до 2—3 *мм*) с правильными ромбическими сечениями в поперечнике. Спайность их только по (010). Показатели преломления $Ng = 1{,}740 \pm 0{,}002$; $Nm = 1{,}720 \pm 0{,}002$ и $Np = 1{,}702 \pm 0{,}002$; $Ng - Np = 0{,}038 - 0{,}039$; $2V = +84°$. Диаспор содержит много мельчайших включений других минералов: отдельные кристаллики непрозрачного рудного минерала, буроватого рутила, чешуйки серицита и зернышки кварца. Распределение включений бывает неравномерным. Иногда ими обогащена только центральная зона, а иногда они составляют несколько зонок, параллельных граням кристалла.

Диаспоровые вторичные кварциты, окружающие жилки диаспорита, имеют неравномернозернистую структуру. Среди мелкозернистого кварцита (0,1—0,3 *мм*) выделяются более крупные кристаллы диаспора (1—2 *мм*) или скопления из нескольких кристаллов этого минерала. Диаспор и здесь в той или иной степени замещен фенгитом.

Вблизи участков вторичных кварцитов с диаспором отмечаются породы, состоящие почти исключительно из одного кварца, с очень небольшой примесью пирита, гематита и рутила. В них часто сохраняется реликтовая структура первоначальных вулканогенных пород. На месте бывших фенокристаллов и микролитов полевого шпата и пустот образован кварц, не содержащий включений и имеющий более крупные размеры зерен, а основная масса замещена мелкими зернами кварца, сильно замутненными мельчайшими включениями (рис. 9). Эти породы являются уже мономинеральными кварцевыми.

Вторичные кварциты представляют собой определенный геолого-петрографический комплекс горных пород гидротермально-метасоматического происхождения. Это убедительно доказано Н. И. Наковником при исследовании вторичных кварцитов Казахстана и сопоставлении их с аналогичными породами из различных мест земного шара [5]. Они являются продуктом гидротермально-метасоматического изменения кислых и средних вулканогенных пород и образуются вблизи земной поверхности в результате фумарольно-сольфотарной деятельности, сопровождавшей вулканизм. Массивы вторичных кварцитов вообще, так же как и в юго-западной части рудного Алтая, встречаются не только в пределах распространения вулканогенных пород, но и приурочены к областям максимального проявления вулканической деятельности,

т. е. находятся вблизи установленных или намечающихся вулканических центров.

Физико-химические условия и особенности образования вторичных кварцитов рассмотрены в работах Н. И. Наковника [5], Д. С. Коржинского [3] и др. Сущность химических превращений и общие черты образования их можно считать выясненными. Это гидротермально-метасоматический метаморфизм вулканогенных пород, происходящий при относительно низких давлениях и при общем понижении температуры (в интервале 400—250°). Сущность этого процесса заключается в выщелачивании (выносе) почти всех катионов Ca, Mg, Na части K и в переотложении SiO_2, Al_2O_3 и TiO_2.

Освобождающийся при таком выщелачивании кремнезем, перемещаясь, производит окварцование пород, а освобождающийся глинозем, перемещаясь и переотлагаясь, приводит к образованию высокоглиноземистых минералов — корунда, андалузита, диаспора, алунита. Минералообразование при этом метасоматическом процессе происходит главным образом в результате переотложения SiO_2, Al_2O_3 и частично K_2O. Извне приносились только летучие компоненты H_2O, F, Cl, SO_3, CO_2 и др.

Метаморфизм вулканогенных пород при образовании вторичных кварцитов, несомненно, совершается в результате химического взаимодействия их с поствулканическими газами и растворами. Вопрос о характере поступающих поствулканических растворов, степени их кислотности или щелочности неоднократно рассматривался в литературе. Можно считать установленным, что это были преимущественно кислые растворы с низким pH. Доводы в пользу такого утверждения достаточно убедительны. Непосредственное увеличение pH в выделениях современных высокотемпературных фумарол и сольфотар, привнос этими выделениями громадных количеств анионов сильных кислот (F, Cl, SO_3), широкое развитие алунитизации вокруг фумарол — все это подтверждает, что из вулканических очагов выделялись кислые растворы или по крайней мере они становились такими на тех глубинах, где образуются вторичные кварциты. Возможно, это особенность только вулканических и субвулканических выделений. Постмагматические растворы и газы, поступающие из более глубоких интрузий и производящие гидротермальные или пневматолитовые изменения на глубине, обычно и вполне обоснованно считаются слабо кислыми или даже слабо щелочными [1].

Несомненно не только то, что поступающие в зону интересующего нас метаморфизма поствулканические растворы были главным образом кислыми, но и то, что в дальнейшем характер растворов изменялся в пространстве и во времени. Однако вопрос о том, как происходило это изменение и чем оно вызывалось в каждый данный момент и в каждом данном месте, нельзя считать вполне ясным.

Изменение химического состава растворов горячих фумарол во времени отмечалось многими исследователями. В работе Циеса [15] отмечается, что фумаролы долины Десяти Тысяч Дымов (Аляска), в периоды активной деятельности богатые HCl и HF, с понижением активности и температуры становились щелочными и отлагали сульфиды свинца, цинка, меди и железа. Изменение характера растворов некоторых действующих фумарол во времени отмечает также С. И. Набоко, изучавшая гейзеры Камчатки [4].

Считая, что в область образования вторичных кварцитов поступали преимущественно кислые растворы, мы, следовательно, не должны отрицать возможность поступления в отдельные периоды и щелочных растворов, что, очевидно, скажется и на характере минералообразования.

Еще более интересно изменение характера раствора в ходе самого процесса метасоматоза, так как это в гораздо большей мере будет влиять на последовательность образования минералов и метасоматическую зональность. Поскольку главной причиной изменения характера раствора являлись химические реакции, происходившие в области метаморфизма, то окончательный ответ на вопрос о том, как изменялся характер раствора в пространстве и во времени, можно дать лишь после точного физико-химического и термодинамического анализов этих реакций, выяснения их последовательности и законченности. Как бы ни были логически обоснованы идеальные схемы инфильтрационного метасоматоза, к ним всегда приходится относиться в известной мере с осторожностью и искать подтверждения их в экспериментальных физико-химических работах и петрографических наблюдениях над самими метасоматическими породами.

Идеальная схема инфильтрационного метасоматоза, предложенная Д. С. Коржинским [3], с которой вполне согласуются и представления Н. И. Наковника [5], требует, чтобы кислые растворы по мере проникновения в изменяющиеся горные породы постепенно становились менее кислыми, нейтральными и даже слабо щелочными. Непрерывное длительное поступление новых порций поствулканических растворов приводит, согласно такому представлению, к тому, что во внутренних зонах изменения горных пород растворы остаются кислыми, по крайней мере слабо кислыми, а во внешних зонах — нейтральными или слабо щелочными. Такое пространственное распределение кислотности и щелочности метаморфизующего раствора хорошо объясняет различную степень растворения и выщелачивания катионов во внутренних и внешних зонах. Несмотря на это, едва ли можно безоговорочно считать, что минералообразование во внутренних зонах происходило всегда в более кислой среде, а во внешних зонах в менее кислой или даже щелочной. Поскольку мы имеем дело не только с растворением, но и с обратной фазовой реакцией — отложением силикатов из растворов, то изменение характера метаморфизующего раствора, по-видимому, происходило значительно более сложным путем.

Известно, что щелочность и кислотность раствора зависят от реакции гидролиза тех химических соединений, которые перешли в раствор. Изменение pH чистой воды в зависимости от температуры очень невелико и ощутимо только при температуре ниже 100°, причем, если при 100° pH равно 5,5—6, то при 20° pH увеличивается только до 7 (см. диаграмму, приведенную в работе А. Г. Бетехтина [1, стр. 213]. Изменение pH раствора почти любого химического соединения в значительно большей степени зависит от температуры, давления и концентраций растворенных веществ. Но главное значение в этом отношении имеют сами соединения, перешедшие в раствор, так как не все они одинаково подвергаются гидролизу. Растворение легко диссоциируемых солей сильных кислот и сильных оснований почти не изменяет pH раствора. Переход в раствор соли слабого основания и сильной кислоты повысит кислотность раствора, а растворение соли сильного основания и слабой кислоты сделает раствор щелочным. Освобождающиеся при разложении силикатов катионы сильных оснований (K, Na, Ca и т. д.) нейтрализуют кислотные свойства первоначального раствора, повысят его щелочность. Переход в раствор кремнезема в виде растворимых в воде соединений (Na_2SiO_3 или K_2SiO_3) или в виде почти недиссоциируемой метакремневой кислоты и гидролиз этих соединений приведут к выпадению геля H_2SiO_3 и повышению щелочности остаточного раствора. Образовавшиеся при действии на силикаты сильно кислых растворов растворимые

соединения алюминия типа $AlCl_3$ при гидролизе, наоборот, повысят кислотность раствора. Эти простые реакции в значительной степени осложняются еще и образованием комплексных катионов, в силу чего Al, например, может удерживаться и в менее кислых растворах. Таким образом, любая химическая реакция при метасоматозе и сопровождающие ее реакции гидролиза будут влиять на изменение pH раствора и только благодаря этому щелочность и кислотность сильно зависят от температуры, давления и концентраций растворенных веществ. В какой мере изменится pH в результате той или иной реакции, в результате выпадения из раствора того или иного минерала, предугадать трудно. Вероятно, в условиях неравновесного процесса в открытых системах, какими, по мнению многих, является метасоматоз, интенсивное выпадение из раствора SiO_2 (окварцевание) может значительно повысить щелочность остаточного раствора.

Образование алунита из полевых шпатов происходит в кислой среде в присутствии сильного аниона SO_4. Старые опыты Леонарда [13], получившего алунит из микроклина, альбита и анортита воздействием на них раствора $Al_2(SiO_4)_3$ совместно с H_2SO_4, Na_2SO_4 или K_2SO_4, могут служить подтверждением такому представлению, сложившемуся у большинства геологов-петрографов и минералогов на основании постоянного нахождения алунита вблизи фумарол, выделяющих кислые газы и растворы. Тем не менее процесс алунитизации полевых шпатов нельзя считать вполне изученным. Дальнейшие экспериментальные работы и физико-химический анализ этой реакции дадут еще много интересных данных.

Метасоматическое замещение полевого шпата алунитом нельзя себе представить без перехода в раствор K_2O и части SiO_2. Если калиевый полевой шпат замещается смесью алунита и кварца, то стандартное уравнение можно представить в виде

$$\underset{835\,г;\ 327\,см^3}{3KAlSi_3O_8} + \underset{160\,г}{2SO_3} + \underset{54\,г}{3H_2O} \rightarrow \underset{413\,г;\ 158\,см^3}{KAl_3[SO_4]_2(OH)_6} + \underset{540\,г;\ 203\,см^3}{9SiO_2} + \underset{94\,г}{K_2O}.$$

Такая реакция идет с увеличением объема на 14%, если SiO_2 совершенно не переходит в раствор. Очевидно, для сохранения постоянства объема необходим вынос не только K_2O, но и SiO_2.

Уравнение можно переписать так:

$$3K_2AlSi_3O_8 + 2SO_3 + 3H_2O \rightarrow KAl_3[SO_4]_2(OH)_6 + 7{,}5SiO_2 + \underset{\text{удаляется в раствор}}{\underbrace{1{,}5SiO_2 + K_2O}}.$$

В случае замещения полевого шпата (уд. вес 2,55) равным объемом алунита (уд. вес 2,60) требуется вынос еще большего количества SiO_2 и привноса Al_2O_3. Реакцию можно рассчитать следующим образом:

Окислы	Калиевый полевой шпат	Алунит	Разница
K_2O	0,43	0,33	—0,10
Al_2O_3	0,47	1,06	+0,59
SiO_2	1,65	—	—1,65
SO_3	—	0,83	+0,83
H_2O	—	0,38	+0,38
Сумма	2,55	2,60	—

$$\underset{\substack{255\ г\\ 278}}{KAlSi_3O_8} + \underset{\substack{83\ г\\ 80}}{SO_3} + \underset{\substack{38\ г\\ 18}}{H_2O} + \underset{\substack{59\ г\\ 102}}{Al_2O_3} \rightarrow \underset{\substack{260\ г\\ 273}}{KAl_3[SO_4]_2(OH)_6} + \underset{\substack{10\ г\\ \downarrow\\ \text{удаляется в раствор}}}{K_2O} + \underset{165\ г}{SiO_2}$$

т. е. реальное уравнение для перехода полевого шпата в алунит имеет вид

$$0{,}92KAlSi_3O_8 + 1{,}04SO_3 + 2{,}1H_2O + 0{,}58Al_2O_3 \rightarrow$$

$$\rightarrow 0{,}95KAl_3[SO_4]_2(OH)_6 + 0{,}11K_2O + 2{,}75SiO_2.$$

Переход части K_2O и SiO_2 в раствор понизит кислотность и возможно сделает его нейтральным или, при выпадении SiO_2, щелочным. Если такой раствор продвигается, смешиваясь с вновь поступающими порциями поствулканических выделений, во внешние зоны изменения горных пород, среда там будет, несомненно, менее кислая.

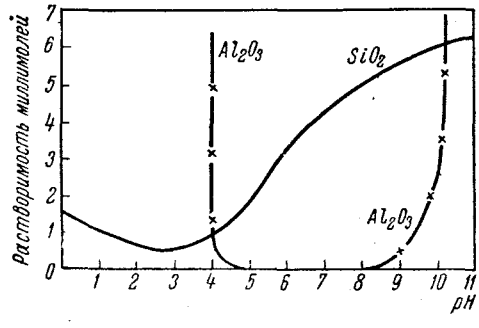


Рис. 10. Зависимость растворимости кремнезема и глинозема от pH раствора (по Корренсу [12])

Вопрос об образовании диаспора и некоторых других высокоглиноземистых минералов вторичных кварцитов более сложен и еще недостаточно выяснен. По представлению Н. И. Наковника, диаспор характерен для более внутренних зон, чем зона алунитовых вторичных кварцитов — для зон, где циркулировали еще более кислые растворы [5]. Считается, что концентрация глинозема происходит в очень кислом растворе в виде солей сильных кислот ($AlCl_3$ и т. п.). Отложение диаспора, следовательно, должно происходить при нейтрализации такого раствора. Эта точка зрения вполне соответствует представлению Д. С. Коржинского о режиме кислотности и щелочности при метасоматозе [3].

Однако непосредственных указаний на то, что растворы, из которых отлагался диаспор, были очень кислыми, не имеется. Образование диаспора не требует обязательного присутствия анионов сильных кислот (F, Cl, SO_4), необходимых для образования алунита, топаза и др. Концентрация глинозема может происходить не только в очень кислых растворах ($pH < 4$) в виде растворимых солей сильных кислот, но и в очень щелочных ($pH > 10$), где устойчивы уже алюмосиликаты металлов. Зависимость растворимости Al_2O_3 от величины pH показана на диаграмме рис. 10. В слабо кислых, нейтральных или слабо щелочных растворах Al_2O_3 практически нерастворим. Можно допустить только, что в таких растворах алюминий мог находиться в виде золя $Al(OH)_3$ или в комплексных ионах.

Искусственно диаспор легче получается из сильно щелочных растворов. Н. К. Дружинина [2] получила его в больших количествах из насыщенных алюминатных растворов при температуре 315—350° и значительном давлении (в автоклаве). Все ее попытки получить диаспор из кислой среды оказались неудачными. Еще ранее Фридель [10] сообщал о получении диаспора из щелочной среды (насыщенной NaOH, при избытке Al_2O_3).

Диаспор, как было отмечено, нередко развивается в виде жилок, секущих алунитовые и мономинеральные кварцевые вторичные кварциты, и может рассматриваться как минерал, отлагающийся из раствора после образования этих горных пород.

На жилковатую форму нахождения высокоглиноземистых минералов (андалузита, диаспора и корунда) указывал и Н. И. Наковник [7]. Особенно обращает внимание на это Д. С. Коржинский, изучавший некоторые среднеазиатские вторичные кварциты, где эти жилки находятся и во внешних зонах — в серицитовых кварцитах, хотя главная масса расположена во внутренней зоне — в алунитовых и мономинеральных вторичных кварцитах [3].

Образование жилок с высокоглиноземистыми минералами в серицитовых вторичных кварцитах Д. С. Коржинский объясняет тем, что сильно кислые растворы, обогащаясь глиноземом во внутренних зонах, проникали во внешние и нейтрализовались там в результате резкого падения температуры, что и приводило к выпадению диаспора. Если встать на эту точки зрения, то появление жилок диаспора во внутренних зонах нужно объяснять переотложением глинозема новыми порциями сильно кислых растворов, не участвовавшими в реакциях образования главной массы вторичного кварцита. Если же предположить образование диаспора из остаточных растворов, то необходимо допустить, что последние в ходе метасоматоза становились сильно щелочными (pH $>$ 10), способными некоторое время удерживать Al_2O_3 в виде алюминатов. Доходит ли до этого увеличение щелочности остаточного раствора, сказать трудно. Но отрицать такую возможность нет никаких оснований.

Представляет некоторый интерес образование топаза во вторичных кварцитах. Топаз развивается главным образом в виде жилок среди алунитовых вторичных кварцитов, нередко совместно с алунитом. Условия образования топаза мало изучены. Необходимый для его образования сильный анион F позволяет считать, что топаз образуется из более кислых растворов, чем алунит. Такие условия могли возникнуть в момент проникновения новых порций свежих поствулканических растворов во внутренние зоны, пропитанные растворами, богатыми Al_2O_3. Пути проникновения свежих растворов, вероятно, и фиксировались выделением топаза.

Выделение топаза в виде тонкокристаллических агрегатов может свидетельствовать о возникновении пересыщенных растворов этого минерала в условиях резкого падения давления, обусловившего потерю растворителя и значительное повышение концентрации растворенных компонентов. Парагенезис топаза с алунитом позволяет считать, что образование его происходило на небольших глубинах.

Аналогичным образом можно объяснить и прожилковые формы алунита во вторичных кварцитах, состоящих из одного кварца или из кварца и равномерно рассеянного алунита или серицита. Жилковатые формы более вероятны при прерывистом, пульсирующем проникновении растворов.

Вопрос о метасоматическом изменении пород во внешних зонах, куда входили растворы уже в значительной мере нейтрализованные, также достаточно сложен. Внешние зоны массивов вторичных кварцитов, как уже отмечено, сложены серицитовыми вторичными кварцитами. О серицитизации существует многочисленная литература. Много сделано в области экспериментальных работ. Но физико-химического анализа этого процесса еще нет, хотя он и имеет большое значение для метасоматоза вообще.

Опыты Роджерса, Нолля, Нортона и др. обобщены Фолком в виде диаграммы устойчивости серицита в различных условиях [8]. Хотя эта диаграмма и не имеет под собой термодинамических оснований, она во многом согласуется с эмпирическими данными. Установлено, что серицит образуется как в слабо кислой, так и в нейтральной и слабо щелочной средах. В нейтральных растворах температура его образования около 200°, но при низкой концентрации K или высокой концентрации Al она еще ниже. В слабо щелочной среде серицит образуется при температуре около 150°, но в слабо кислых растворах при значительно более высокой (до 500°). В более кислых растворах вместо серицита образуется при низких температурах каолин, а при более высоких (выше 300°) пирофиллит.

Давление при образовании серицита измерялось десятками и сотнями атмосфер, что соответствует сравнительно небольшой глубине.

Серицитизацию полевого шпата обычно представляют уравнением

$$\underset{835\ г;\ 327\ см^3}{3KAlSi_3O_8} + \underset{18\ г}{H_2O} + \underset{44\ г}{CO_2} \rightarrow \underset{415\ г;\quad 150\ см^3}{KAl_3(OH)_2Si_3O_{10}} + \underset{138\ г;\ 360\ г;\ 136\ см^3}{K_2CO_3} + 6SiO_2. \qquad (1)$$

Такая реакция идет с уменьшением объема на 12% и, по мнению Линдгрена [14], не имеет места. Вместо этого уравнения Линдгрен предлагает следующее:

$$\underset{1670\ г;\ 654\ см^3}{6KAlSi_3O_8} + \underset{84\ г}{4H_2O} + \underset{44\ г}{CO_2} + \underset{306\ г}{3Al_2O_3} \rightarrow \underset{1660\ г;\quad 600\ см^3}{4KAl_3Si_3O_{10}(OH)_2} + K_2CO_3 + \underset{138\ г;\ 360\ г;\ 136\ см^3}{6SiO_2}, \qquad (2)$$

↓

удаляется в раствор

считая, очевидно, что большая часть SiO_2 также переходит в раствор.

Грюнер предложил и другие возможные уравнения [11]:

$$\underset{875\ г;\ 327\ см^3}{3KAlSi_3O_8} + \underset{78\ г}{2HCl} \rightarrow \underset{415\ г;\quad 150\ см^3}{KAl_3(OH)_2Si_3O_{10}} + \underset{360\ г;\ 136\ см^3}{6SiO_2} + \underset{159\ г}{2KCl}; \qquad (3)$$

$$\underset{275\ г;\ 108\ см^3}{KAlSi_3O_8} + \underset{154\ г}{2Al(OH)_3} \rightarrow \underset{415\ г;\quad 150\ см^3}{KAl_3(OH)_2Si_3O_{10}} + \underset{36\ г}{2H_2O}. \qquad (4)$$

Обе эти реакции идут без сохранения объема, поэтому уравнения должны быть иными. Однако можно допустить, что сохранение объема при реакциях по уравнениям (1), (3) и (4) может быть достигнуто, если одновременно из раствора выпадает кварц за счет находящегося в растворе SiO_2. Кроме того, серицитовые вторичные кварциты обычно оказываются довольно пористыми породами. Образование пористости, таким образом, может быть связано с потерей части объема горной породы при серицитизации.

Условия серицитизации во внешних зонах вторичных кварцитов, вероятно, были различны в зависимости от степени прогрева горных пород и концентраций привносимых растворами компонентов. Вызывалась ли эта серицитизация разбавленными или частично нейтрализованными сильными кислотами (HCl, H_2SO_4), слабыми кислотами (H_2CO_3) или слабо щелочными растворами — неясно. Возможно, все эти случаи имели место в различное время в зависимости от способа проникновения раствора, температуры, давления и концентрации в растворе различных ионов. Величина pH могла не быть одинаковой во всей внешней

зоне. Концентрации Al_2O_3 и K_2O могли быть различны в разных участках серицитовых вторичных кварцитов. Растворы, более кислые, чем растворы, вызвавшие серицитизацию, могли проникать из зоны алунитизации в зону серицитовых вторичных кварцитов и вызывать образование, например, пирофиллита, вместо серицита. Как показано в работе А. Е. Шлыгина, в слабо кислых растворах серицитизация происходит в тех случаях, когда вместе с серицитом выделяется кварц, а в слабо щелочных растворах процесс идет без образования кварца [9].

Таким образом, в процессе образования вторичных кварцитов непрерывно происходит изменение состава гидротермальных растворов, что в значительной мере осложняет нормальную последовательность минералообразования. Основное усложнение вносят сами химические реакции при метасоматозе, не говоря уже об указанном Н. И. Наковником [7] поступлении растворов по различным путям, пульсирующем характере этих поступлений, поступлении уже прореагировавших на глубине щелочных растворов и различной проницаемости пород.

ИСПОЛЬЗОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Бетехтин А. Г. Гидротермальные растворы, их природа и процессы рудообразования. Сб. Основные проблемы в учении о магматогенных рудных месторождениях, изд. АН СССР, 1953.
2. Дружинина Н. К. Искусственное получение диаспора. ДАН СССР, 1953, № 1.
3. Коржинский Д. С. Очерк метасоматических процессов. Сб. Основные проблемы в учении о магматогенных рудных месторождениях, изд. АН СССР, 1953.
4. Набоко С. И. Гейзеры Камчатки. Тр. лабор. вулканологии, 1954, вып. 8.
5. Наковник Н. И. Вторичные кварциты, их минеральные фации, генезис и практическое значение. Изв. АН СССР, Серия геологич., 1947, № 1.
6. Наковник Н. И. Алунит, его типы и связь с боковыми породами. Зап. Всесоюзного минералогич. об-ва, 1948, ч. 77, № 1.
7. Наковник Н. И. Вторичные кварциты. Сб. Измененные околорудные породы и их поисковое значение. Госгеолтехиздат, 1954.
8. Фолк Р. Л. Лабораторные исследования изменений полевых шпатов и получающихся при этом продуктов. Сб. Вопросы физико-химии в минералогии и петрографии. Изд-во иностр. лит., 1950.
9. Шлыгин А. Е. О процессе серицитизации. Сб. Геология, горное дело, металлургия. Металлургиздат, 1954.
10. Friedel. Bull. Soc. franc. mineral. et cristallogr., 1891, № 14.
11. Gruner J. W. Econom. geol., 1944, v. XXXIV, № 8.
12. Correns C. W. Naturwisennschaften, 1940, № 24.
13. Leonard R. Econom. geol., 1927, v. XXII,
14. Lindgren W. J. Geol., 1918, v. XXVI, № 6.
15. Zies E. G. Nat. Geogr. Soc. Contr. Techn. papers, 1929, № 4.