

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ
ИНСТИТУТ ГЕОЛОГИИ И ГЕОФИЗИКИ

На правах рукописи

КАШИК Сергей Алексеевич

УДК 550.84:551.311.231

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ
ПРОЦЕССОВ ФОРМИРОВАНИЯ
МИНЕРАЛЬНОЙ ЗОНАЛЬНОСТИ
В КОРЕ ВЫВЕТРИВАНИЯ

04.00.21-литология

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
доктора геолого-минералогических наук

*Глубокоуважаемому
Борису Александровичу
на добрую память от
автора* О. Кашик

1.03.85

НОВОСИБИРСК-1984

Работа выполнена в Институте земной коры СО АН СССР

Официальные оппоненты: доктор геолого-минералогических наук, профессор Ю.П. Казанский,
доктор геолого-минералогических наук В.А. Теняков,
доктор геолого-минералогических наук, профессор С.Д. Шварцев.

Оппонирующая организация: Сибирский научно-исследовательский институт геологии, геофизики и минерального сырья Мингео СССР (г.Новосибирск).

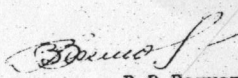
Защита состоится "16" апреля 1985 г. в 10 час.
на заседании специализированного совета Д 002.50.03 Института геологии и геофизики СО АН СССР, в конференц-зале.

Адрес: 630090, Новосибирск-90, Университетский просп., 3.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИГиГ СО АН СССР.

Автореферат разослан "1" мая 1985 г.

Ученый секретарь специализированного совета К.Г.-М.Н.


В.В. Волков

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность исследований. Преобразование горных пород в минералов совершается в результате сложных физико-химических процессов в системе газ-вода-порода и представляет собой первый этап литогенеза, на котором происходит мобилизация вещества выветриванием, его первоначальная дифференциация, перераспределение и формирование промышленных концентраций целого ряда элементов. Непосредственно с корами выветривания связаны многочисленные месторождения полезных ископаемых: бокситы, остаточные железные и марганцевые руды, никель, фосфориты, залежи нерудного и другого минерального сырья. Растворенные компоненты, поступающие из кор выветривания, формируют основные особенности химического состава вод зоны гипергенеза, а минералогия остаточных продуктов выветривания во многом определяет облик осадочных образований. Уже этот далеко неполный перечень основных аспектов гипергенеза показывает, что изучение процессов формирования кор выветривания и генетически связанных с ними полезных ископаемых в настоящее время становится одним из наиболее актуальных направлений литологических исследований, приобретающих все большее значение для дальнейшего развития теории осадочного породообразования.

Несмотря на многократно возросший в последние годы информативный поток данных по гипергенезу, появление ряда обобщающих работ по современным и древним корам выветривания и попытки экспериментального изучения низкотемпературных систем вода-порода, еще ощущается недостаток знаний в научных представлениях о причинах формирования минеральной зональности в корях выветривания, последовательности возникновения зон и различных типов элювиальных профилей.

Трудность изучения процессов выветривания заключается в том, что в природе мы наблюдаем фиксированные явления вне динамики их развития. Кора выветривания развивается длительно и непосредственно проследить этот процесс практически невозможно. Поэтому необходимо было найти принципиально иной подход к оценке явлений, происходящих в коре выветривания, подход основанный на применении законов физической химии и термодинамических

расчетах.

Без разработки теории экзогенного преобразования пород и минералов нельзя выработать ясных представлений о закономерностях образования месторождений полезных ископаемых в зоне гипергенеза, а следовательно, уверенно прогнозировать их и выявлять критерии поисков месторождений, генетически связанных с корами выветривания.

Исследования проводились в Институте земной коры СО АН СССР в соответствии с общей темой Сибирского отделения АН СССР "Эволюция осадочных формаций" (№ гос. регистрации 71021462).

Цель и задачи исследования. Главная цель проведенных исследований заключалась в разработке основных положений теории формирования минеральной зональности в корях выветривания различных типов пород на основе имитационного эксперимента на ЭВМ, который является единственной альтернативой изучения длительных гипергенных процессов.

Среди основных задач, которые целенаправленно решались в процессе исследований в первую очередь необходимо отметить:

1. Выяснение основных особенностей, контролирующих факторов и последовательности минералообразования в зоне выветривания.

2. Построение и анализ теоретических моделей гипергенного преобразования пород различного состава с целью выяснения влияния химического и минерального состава исходных пород, температуры, концентраций вполне подвижных компонентов, режима протекания процессов и гидродинамики воздействующих растворов на минеральную зональность и строение профилей выветривания.

3. Исследование динамики развития профилей выветривания и количественная оценка скорости их формирования при различных гидротермических режимах.

4. Исследование общей минералогической направленности процессов выветривания пород различного состава.

Основные защищаемые положения. 1. Процесс выветривания есть гипергенный инфильтрационный метасоматоз, осуществляемый через посредство инконгруэнтного гидролиза исходных пород и минералов фильтрующейся дождевой водой, а минеральные зоны в коре выветривания возникают в результате установления частичных равновесных состояний между эволюционирующим раствором и новообразованными фазами выпадающими из него.

2. Гидродинамический режим фильтрующихся вод, режим протекания процесса (открытый или закрытый), состав атмосферы и почвенного воздуха, а также окислительно-восстановительные условия гипергенных систем определяют тип профилей выветривания.

3. Кора выветривания развивается в две основные стадии (реликтоносную и трансформационную) и представляет собой ярко выраженную условно-стационарную систему Д.С. Коржинского, которая разрастаясь сохраняет свой состав и строение. Разрастание зон происходит одновременно с увеличением объема раствора, фильтрующегося через породы.

4. При одном и том же гидротермическом и газовом режиме качественная минералогическая направленность процессов выветривания однотипна и не зависит от состава исходных пород. Влияние исходных пород сказывается на количественных соотношениях минеральных ассоциаций в зонах коры выветривания и составе смешанослойных минералов, гидрослюд и монтмориллонитов.

5. Количественный минеральный состав и строение профилей выветривания определяются температурным режимом.

Научная новизна. В процессе проведенных исследований впервые разработана принципиальная теоретическая схема инфильтрационно-метасоматического формирования минеральной зональности в корях выветривания.

Практическая значимость работы. Разработанные положения нового перспективного направления в учении о гипергенезе - физико-химических основ теории ксрообразования являются основополагающими и руководящими принципами выявления генетических закономерностей поведения породообразующих компонентов в гипергенезе и формирования их промышленных концентраций в приповерхностной зоне земной коры.

Основные принципы анализа физико-химических условий образования зональных кор выветривания, изложенные в монографии "Физико-химическая теория формирования зональности в коре выветривания" (Кашик, Карпов, 1978) и других публикациях по теме диссертации использовались при изучении бокситовых месторождений Прибайкалья (Павлов, Кашик, Ломоносова и др., 1976), исследовании гидрогеохимических проблем в гидрогеологии (Гидрогеохимия, 1982), составлении главы "Коры выветривания" Справочника по литологии (1983) и термодинамических построе-

ниях при изучении процессов взаимодействия вода-порода советскими и зарубежными авторами. Отдельные положения монографии "Физико-химическая теория ..." более детально разрабатывались в специальном исследовании В.А.Копейкина "Физико-химическая модель латеритного процесса" (1984), где был поставлен и решен ряд новых научных проблем, связанных с формированием бокситов, хемогенно-осадочных месторождений марганца и железа, биогенно-осадочных опаловых кремнистых пород.

Публикации и апробация работы. По теме диссертации опубликовано более 50 статей и шесть монографий. Основные положения защищаемой работы докладывались на Всесоюзных совещаниях: по проблеме поровых растворов в геологии в г. Минске (1973), по физико-химическому анализу жидкостных систем в г.Каунасе (1973), по континентальному литогенезу и корам выветривания Сибири и Дальнего Востока в г. Иркутске (1975), по метасоматизму в г. Ленинграде (1976), по вопросам теории образования коры выветривания в г. Москве (1979), по физико-химическому моделированию в геохимии и петрологии в г. Иркутске (1980), по прогнозированию поисков и оценки месторождений алмазов в гг. Мирном (1974) и Симферополе (1980); на III и IV Всесоюзных симпозиумах по кинетике и динамике геохимических процессов в гг. Новосибирске (1979) и Киеве (1983); на совещаниях СО Межведомственного литологического комитета в гг. Красноярске (1968), Улан-Удэ (1975) и Хабаровске (1983); на Международном симпозиуме по взаимодействию вода-порода во Франции в г. Страсбурге (1977) и на 27 Международном Геологическом конгрессе в г. Москве (1984).

Основные положения диссертации рассматривались также на специальном заседании бюро секции коры выветривания Научного совета по рудообразованию при ОГТГ АН СССР в г. Москве (1982).

Объем работы. Диссертация состоит из введения девяти глав и заключения общим объемом 388 стр., списка литературы, 64 таблиц, 43 рисунков.

ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ И ОБЩЕЕ СОСТОЯНИЕ ПРОБЛЕМЫ МИНЕРАЛЬНОЙ ЗОНАЛЬНОСТИ

Выветривание - один из наиболее сложных физико-химических процессов, приводящий к самым разнообразным структурно-вещественным преобразованиям горных пород и минералов в термодинами-

ческих условиях земной поверхности. Несмотря на обилие исследований в этой области, в которых вопросы гипергенеза рассматриваются с различных сторон, многие проблемы выветривания все еще далеки от своего решения. Вопросы об основных механизмах, движущих силах, стадиях и последовательности поверхностных трансформаций горных пород, по-видимому, лишь сейчас поставлены во всей их широте. В особенности много неясностей существует относительно формирования минеральной зональности в коре выветривания. Прежде всего имеются ввиду причины возникновения различных по минеральному составу горизонтов элювия и временные соотношения между ними. Если идентификации и классификации продуктов выветривания посвящены многие сотни публикаций, то список работ, где рассматриваются главные факторы, управляющие течением реакций в зоне гипергенеза, крайне ограничен.

Тезис о минеральной зональности, как неотъемлемой и специфической черте элювиальных образований впервые выдвинул И.И.Гинзбург (1963). По преобладающим геохимическим процессам профиль выветривания им был расчленен на четыре горизонта (снизу вверх): зону гидратации силикатов и начала выщелачивания; зону конечной гидратации силикатов, развития выщелачивания и начала окисления; зону конечного выщелачивания, развития гидролиза и слабого окисления; зону интенсивного окисления и конечного гидролиза. Общая последовательность минералообразования при формировании элювиальных толщ по схеме И.И.Гинзбурга развивается в том направлении, в каком перемещаются инфильтрующиеся растворы, т.е. сверху вниз от зоны полуторных окислов к зоне гидрослуд и хлоритов. К сожалению И.И.Гинзбург не успел развить и конкретизировать намеченные фрагменты общей теории минеральной зональности. Это привело к тому, что многие высказанные им положения стали трактоваться произвольно, а основная мысль о нисходящем развитии профиля выветривания получила диаметрально противоположное истолкование. Так гидратацию стали принимать за начало процесса выветривания, а поскольку при этом происходят наиболее слабые структурно-вещественные преобразования исходного материала, то гидрослуды, гидрохлориты, серициты и т.п. причислили к первым продуктам гипергенеза. Таким образом, относительный возраст зон в коре выветривания стал интерпретироваться по аналогии с разрезами осадочных толщ - внизу первые продукты элювиального процесса, выше - последующие.

Но как известно, первые минеральные изменения на поверхности горных пород осуществляются в результате воздействия вод, содержащих углекислоту и, следовательно, имеющих кислую или слабощелочную реакцию, и только по мере инфильтрации и насыщения растворенными компонентами становятся щелочными. Поэтому трудно предположить, чтобы на ранних стадиях процесса выветривания могли образовываться гидрослюда и монтмориллониты, которые как правило формируются в щелочных средах.

Вопрос о последовательности изменения пород и минералов в термодинамических условиях земной поверхности чрезвычайно важен для правильного представления об эволюции геохимических процессов гипергенеза. Поэтому автор ознакомился с большим количеством работ, где затрагивается эта проблема, ограничившись теми из них, которые касаются современных процессов выветривания, чтобы исключить наложенное минералообразование. Изучение профилей выветривания в тропических и субтропических условиях показало, что существует немало фактов, которые трудно объяснить с точки зрения общепринятых представлений о развитии элювиальных профилей. Убедительные доказательства непосредственного перехода исходных пород в минералы свободного глинозема впервые приведены в работе Дж. Гаррисона (1933), изучавшего процессы выветривания в Британской Гвиане. Детальные минералогические исследования бокситов привели Дж. Гаррисона к убеждению, что первым минералом, образующимся из плагиоклаза является гиббсит. К аналогичному заключению пришли М. Гольдман (1955), М. Гордон и Д. Трэси (1958). Примеры гиббситизации алюмосиликатных пород на ранних стадиях выветривания можно найти в работах Н.А. Лисицкой (1962, 1966, 1973), Н.А. Лисицкой и Ю.А. Богданова (1968), В.П. Петрова (1962), А.Г. Черняховского (1974), И.П. Герасимова и А.И. Ромашкевича (1964), В.А. Броневого и др. (1972), В. Гранта (1964, 1966), К. Клеменси и Е. Базенберга (1976), С. Шима (1971), Т. Матсуи и др. (1971).

До сих пор речь шла об образовании гиббсита на ранних стадиях выветривания в условиях влажного тропического и субтропического климата. В тоже время имеется немало фактов нахождения его в слабоизмененных породах умеренных климатических зон. Одно из первых таких наблюдений в своей работе привел В. Гольдшмидт (1929), отметивший присутствие минералов свободного глинозема в продуктах современного выветривания норвежских лабро-

доритов. Такие же наблюдения процесса гиббситизации в условиях Заполярья имеются в книге С.И. Бенеславского (1974). Современные гетит-гиббитовые продукты, сформированные на докембрийских породах лахандинской свиты в бассейне р. Маи (Якутия) обнаружил Р.Я. Скиляров (1972). Образование гиббсита в эфемерных почвах Северных Каскадных гор альпийской зоны зарегистрировано Р. Рейнольдсом и Н. Джонсом (1972). Автором гиббсит был найден в трещиноватых зонах верхнепротерозойских кристаллических сланцев голоустенской свиты на побережье оз. Байкал.

Из приведенных примеров современного и молодого выветривания нельзя не видеть, что уже в самом начале образования элювия, когда формируется очень небольшой по мощности слой выветрелого материала, образуются минералы свободного глинозема традиционно считавшиеся конечными продуктами выветривания. Более того, как показали исследования современных процессов выветривания в тропических условиях (Гинзбург и др., 1962) профили выветривания на ранних стадиях развития довольно отчетливо дифференцируются на минеральные зоны. И этот только что зародившийся элювий можно считать миниатюрным аналогом многометровых кор выветривания, поскольку в нем выделяются все или почти все минеральные зоны, образовавшиеся синхронно и характерные для хорошо развитых профилей выветривания. Маловероятно, что выветривание прошло здесь до конца, до образования конечных минералов (гиббсита) и эти эфемерные коры выветривания прекратили свое развитие. Безусловно, процесс развития элювия будет продолжаться и мощность его постоянно нарастать, пока продукты выветривания не будут изолированы от внешних воздействий. Если в разрезе профиля выветривания при его последующей эволюции будут сохраняться все возникшие ранее минеральные зоны, то очевидно, что рост зон будет происходить одновременно, а их разрастание сверху вниз, т.е. диаметрально противоположно общепринятой в настоящее время схеме.

ФОРМЫ МИГРАЦИИ И ПОДВИЖНОСТЬ АЛЮМИНИЯ, КРЕМНИЯ И ЖЕЛЕЗА В ЗОНЕ ГИПЕРГЕНЕЗА

При физико-химическом моделировании природных систем точная оценка форм нахождения основных породообразующих элементов в водном растворе в зависимости от pH и Eh очень важна, так как только в этом случае можно приблизить рассчитанные модели к

природным системам.

1.4

Переопределения энтальпии гиббсита (Томпсон, 1974) позволило скорректировать изобарно-изотермические потенциалы ионов и моноядерных комплексов алюминия и показать, что для природных вод, содержащих крайне незначительные количества алюминия, характерны одноядерные компоненты Al^{3+} (pH 4,8), $Al(OH)_2^+$ (pH 4,8-6), $Al(OH)_3^0$ (pH 6-8) и $Al(OH)_4^-$ (pH 8), а полимерные комплексы этого элемента образуются только в концентрированных растворах и по существу представляют собой промежуточные образования между раствором и осадком.

В разделе приводятся результаты теоретических расчетов растворимости высокоглиноземистых минералов — окислов и гидроокислов алюминия, в зависимости от pH. В условиях природных водных сред (pH 4-9) алюминий можно считать малоподвижным элементом, накапливающимся в профилях выветривания.

Построена модель дегидратации гиббсита в стандартных условиях, которая показывает, что при понижении относительной влажности воздуха до 89,3% гиббит может переходить в диаспор, а последний в корунд, если влажность воздуха падает до крайне низких значений (0,05%).

На основе экспериментальных и расчетных данных рассматривается поведение кремнезема в воде и растворимость различных модификаций SiO_2 (Морачевский, Пирютко, 1956; Окамото и др., 1963; Краускопф, 1963; Ван Лир, 1969; Гинзбург, Кабанова, 1960; Кашик, 1965; Кашик, Карпов, 1978).

Количество SiO_2 в интервале pH 4-9 не меняется и составляет 140 мг/л для аморфной модификации и 6-7 мг/л для кристаллической. При более высокой щелочности растворимость SiO_2 резко возрастает. Анализ экспериментальных данных позволил также выявить заметные увеличения концентрации кремния в кислых растворах с pH 2-4 примерно на 30-40 мг/л, а в очень кислых средах (pH ≈ 0,5) почти вдвое по сравнению с нейтральной средой. Повышение содержания кремния в кислых средах не случайно и связано с амфотерностью H_4SiO_4 , которая может давать при низких значениях pH положительно заряженный ион $H_3SiO_3^+$. Введение в расчеты кремнекислородного катиона позволило вычислить более точную зависимость растворимости аморфной и кристаллической форм SiO_2 от pH и уточнить относительные концентрации кремнийсодер-

жащих компонентов в широком кислотно-щелочном диапазоне. В большинстве грунтовых и поверхностных вод растворенный кремний представлен молекулярной формой H_4SiO_4 и только в кислых средах при pH < 5 начинает доминировать катион $H_3SiO_3^+$. В сильно щелочных растворах (pH 9,8) существенную роль играет анион $H_3SiO_4^-$.

Вопрос о миграционных формах железа до настоящего времени однозначно не решен. По-видимому, большая роль в процессе перемещения железа в зоне гипергенеза принадлежит комплексным соединениям. В диссертации показано, что доминирующими компонентами водного раствора (если железо находится в трехвалентном состоянии) в кислых и слабокислых средах (pH < 5) является Fe^{3+} и $Fe(OH)^{2+}$ составляющие соответственно от 0 до 100% и от 0 до 90%. В очень слабой и нейтральной среде преобладает ион $Fe(OH)_2^+$ (до 80%), а в растворах со слабощелочной реакцией (pH 7,4-9) создаются благоприятные условия для устойчивого существования компонента $Fe(OH)_3^0$. В щелочной части шкалы pH преобладающей формой железа в растворе становится $Fe(OH)_4^-$. Если железо в воде находится в закисной форме, то в этом случае его миграция происходит главным образом в виде Fe^{2+} и только в щелочной обстановке существенную роль начинает играть $Fe(OH)_2^0$.

В заключении раздела рассмотрены взаимоотношения между гетитом и гематитом в условиях различной влажности. Показано, что дегидратация гетита при температуре 25°C и нормальном атмосферном давлении происходит, когда относительная влажность воздуха падает ниже 45,9%.

ОСНОВНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССА ВЫВЕТРИВАНИЯ

Процесс химического преобразования пород в поверхностных условиях под действием атмосферных осадков и грунтовых вод можно рассматривать как инфильтрационно-метасоматический. Наиболее вероятной моделью выветривания по классификации типов инфильтрационного метасоматоза Д.С. Коржинского (1982) следует считать растворение минералов с замещением. При этом замещение одних минералов другими происходит таким образом, что новая фаза немедленно занимает место старой и порода в течение всего процесса в целом сохраняет твердое состояние. Одним из важнейших свойств метасоматических процессов является широкое развитие псевдоморфизма, что не менее характерно и для выветривания. При этом замещающие минералы не обязательно должны содержать все элементы

замещающих. Такие явления нередко наблюдаются и в корках выветривания, особенно в зонах, где доминирует гиббсит. Это так называемая тотальная гиббситизация, когда минералы свободного глинозема замещают все компоненты породы. В тоже время метасоматические процессы не исключают наличия останцов и реликтов первичных пород и минералов в продуктах изменения исходного материала. По терминологии Г.Л.Поспелова (1973), коры выветривания ближе всего стоят к реликтоносным метасоматитам и принадлежат к числу минеральных новообразований, фазовый состав которых существенно отличается от исходных пород. В корках выветривания формируются преимущественно слоистые силикаты и гидроокислы алюминия и железа, образующие своеобразный комплекс продуктов, в значительной степени очищенный от катионов первичных минералов.

При выветривании ведущим является процесс инконгруэнтного растворения минералов. Это подтверждается многочисленными экспериментальными и теоретическими работами (Хельгесон, 1973; Карпов, Кашик, Казьмин, 1974), которые показывают, что процессы метасоматического замещения отчетливо расчленяются на ряд последовательных элементарных этапов, отмечаемых по резким изменениям концентраций компонентов раствора.

Если рассматривать инконгруэнтный гидролиз в целом, то вне всякого сомнения, он должен быть причислен к категории, неравновесных процессов. Вместе с тем, здесь не исключаются и равновесные соотношения между фазами. Например, система, содержащая твердую фазу и раствор, с которым эта фаза несовместима и в котором начинает растворяться, в целом неравновесна. Тем не менее, в результате реакции твердой фазы с раствором может возникнуть новообразованный вторичный продукт совместимый с раствором. Причем несмотря на установившееся равновесие между вторичными продуктами и раствором первичная порода продолжает реагировать с жидкой фазой и процесс продолжается. Такое состояние в системе носит название частичного равновесия (Barton, Betke, Toulmin, 1963). Принцип частичного равновесия широко проявляется в процессах гипергенеза при формировании зональных профилей выветривания.

Исследования последних лет (Bernier, 1977; Aagaard, Helgeson, 1982) показали, что скорость процесса выветривания алюмосиликатов определяется поверхностными реакциями, а не диффузией компонентов через вторичную минеральную фазу, как полагали ранее.

В диссертации рассматриваются некоторые стороны механизма ограничения скорости с позиций теории массопереноса. В частности показано, что если концентрация на поверхности минерала приближается к равновесной, то скорость растворения контролируется переносом компонентов раствора в область низких, недосыщенных концентраций. Наоборот, при очень медленном отделении компонентов от минералов, когда концентрация на поверхности снижается до концентрации в объеме жидкой фазы, скорость переходит под контроль поверхностной реакции. С увеличением скорости инфильтрации вод через породы увеличивается градиент между концентрацией насыщения и концентрацией в потоке за счет постоянного выноса переходящих в жидкую фазу компонентов, а это влечет за собой рост скорости растворения. Однако зависимость скорости растворения от скорости потока сохраняется только до определенного предела. В тех случаях, когда отношение концентрации компонентов в фильтрате к концентрации насыщения находится в пределах 0,5-1 процесс растворения в значительной степени контролируется скоростью промывания. Если же это отношение меньше 0,1, лимитирующим фактором скорости гидролиза становится реактивность поверхности минерала (Bernier, 1977). Подавляющее большинство природных вод зоны гипергенеза далеки от предельной степени насыщения в отношении порообразующих алюмосиликатов и прежде всего полевых шпатов, поэтому процесс взаимодействия вода-порода в этих условиях контролируется поверхностными реакциями. Сам механизм поверхностной реакции представляет собой образование и последующий распад активированного комплекса, состоящего из атомов реагирующего минерала, ионов H^+ , H_3O^+ и диполей воды (Темкин, 1963; Aagaard, Helgeson, 1982).

Скорость поверхностной реакции находится также в прямой зависимости от площади контакта воды с породой, т.е. от пористости породы. Например, в тонкозернистых материалах, где размер пор измеряется микронами, а активная пористость составляет половину объема породы, поверхность взаимодействия с литром воды может достигать 10000-15000 м². Поэтому, несмотря на контроль гидролиза медленными поверхностными реакциями, масштабы преобразования исходных пород и перевода компонентов в раствор могут быть значительными, даже при сравнительно кратковременном контакте твердой и жидкой фаз.

В заключении рассматривается механизм структурно-вещественных преобразований в зоне гипергенеза на основе разработанной Г.Л.Поспеловым (1973) функциональной трехзонной системы метасоматоза.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ РАСЧЕТА НА ЭВМ НЕОБРАТИМОЙ ЭВОЛЮЦИИ ГЕОХИМИЧЕСКИХ СИСТЕМ МЕТОДОМ ОПТИМАЛЬНОГО ПРОГРАММИРОВАНИЯ И НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ ТЕОРИИ ОТКРЫТЫХ СИСТЕМ

Существенная особенность природных процессов минералообразования – подчинение их принципу частичного равновесия, что позволяет изучать пути необратимой эволюции геохимических систем методами равновесной термодинамики даже в таких неравновесных процессах как выветривание. Сопоставление результатов численного моделирования необратимых процессов минералообразования в термодинамических условиях земной поверхности с данными природных наблюдений и экспериментов не оставляют сомнения в том, что последовательность формирования вторичных минералов в профилях выветривания подчиняется принципу частичного равновесия (Кашик, Карпов, 1978).

Теоретические основы и математический аппарат физико-химического моделирования на ЭВМ процессов минералообразования, использованные в диссертации применительно к построению имитационных моделей выветривания разработан И.К.Карповым (Карпов, 1972; 1981; Кашик, Карпов, 1978).

В диссертации рассматриваются системы открытые и закрытые по отношению к атмосфере, что дает возможность проанализировать влияние парциальных давлений основных газов приземного воздуха, прежде всего кислорода и углекислого газа, на характер минеральной зональности в профилях выветривания. Атмосфера рассматривается как внешний резервуар, на который система не оказывает никакого влияния. Напротив, резервуар устанавливает равновесие в открытой системе, не меняя своего состава. Такие условия возникают, когда происходит обмен веществом между двумя несоизмеримыми по величине системами.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ НЕОБРАТИМЫХ ПРОЦЕССОВ МИНЕРАЛО-ОБРАЗОВАНИЯ В КОРАХ ВЫВЕТРИВАНИЯ НА РАЗЛИЧНЫХ ПОРОДАХ И ФОРМИРОВАНИЕ МИНЕРАЛЬНОЙ ЗОНАЛЬНОСТИ

Характер гипергенного преобразования пород контролируется различными факторами: тектоническими, климатическими, гидрогеологическими и т.п. Различные проявления и сочетания перечисленных факторов обуславливают разнообразие типов выветривания и интенсивность протекающих процессов. Если подходить к процессам разложения горных пород в зоне гипергенеза с общих позиций, то это действительно так. Но если рассматривать механизм минеральных трансформаций в коре выветривания конкретно, то всю сумму факторов в конечном итоге можно свести к характеру взаимодействия вода-порода, т.е. с одной стороны, тип выветривания будет определяться физико-химическим состоянием воды, а с другой, составом исходного материала. Причем физико-химическое состояние воды и ее динамика интегрируют всю сумму главных агентов выветривания. Поэтому при построении моделей выветривания пород условия гипергенеза варьировались через характер взаимодействия вода-порода.

Исходные данные для построения моделей. Чтобы приблизить теоретические модели к реальным условиям, по возможности учитывались все компоненты водных растворов, появление которых можно было ожидать в интерстиционных водах и для которых имелись надежные термодинамические константы. В исходную матрицу было введено 56 зависимых компонентов в жидкой фазе, 8 газов и 34 твердые фазы, представляющие собой различные комбинации из 13 независимых компонентов (K, Na, Ca, Mg, Fe, Al, Si, S, C, Cl, N, H, O). Для хлоритов, монтмориллонитов и гидрослюд включались не только идеальные, но и сложные стехиометрические формулы. Это позволило рассчитывать и проследить изменение составов слоистых силикатов в процессе развития профилей выветривания.

Из-за отсутствия достаточного количества надежных значений изобарно-изотермических потенциалов образования глинистых минералов сложного состава был разработан метод расчета термодинамических констант слоистых силикатов на основе корреляции известных стандартных величин $\Delta G_{f,298}^{\circ}$ минералов этого типа с количеством входящих в них инкрементов в виде окислов (Кашик и др., 1978).

Модели выветривания. Моделирование процессов необратимой эволюции пород в зоне гипергенеза проводилось в условиях приближенных к влажному тропическому климату (количество осадков 1500–2000 мм, температура 25°C) для двух газовых режимов в системе вода–порода. В первом случае, система вода–порода оставалась открытой по отношению к атмосфере, во втором, после соприкосновения дождевой воды с субстратом, сразу же закрывалась, т.е. преобразование пород происходило в условиях изоляции от внешнего газового резервуара.

Выветривание гранитов. Результаты численной минимизации потенциала Коржинского системы гранит–атмосферный воздух–дождевая вода на каждом шаге изменения степени протекания реакции показывают, что в условиях открытой системы по отношению к атмосфере гидролитическое воздействие чистой дождевой воды на породы гранитного состава приводит к следующей последовательности минералообразования в профиле выветривания. Первыми аутигенными фазами на пути необратимого гипергенного изменения гранитов оказываются гетит и гиббсит, далее, по мере протекания реакции, формируется зона каолинита с гетитом, в самой нижней части которой появляется аморфный кремнезем. И хотя содержания гетита и каолинита возрастают здесь в 10 раз по сравнению с вышележащим бескремнистым горизонтом, доминирующим минералом становится аморфный SiO_2 .

Нарастание концентраций K, Na, Ca, Mg в растворе в конечном итоге приводит к образованию парагенезиса монтмориллонит–гидролитических минералов с кремнеземом, в котором преобладают смешанослойные алюмосиликаты, а затем жидкая фаза постепенно приходит в равновесие с исходной породой.

Анализ изменения концентраций основных элементов в фильтрующихся водах показывает, что формирование тыловой гетит–гиббситовой зоны происходит тогда, когда жидкая фаза практически является чистой водой и обладает высокой потенциальной способностью для растворения и выноса компонентов породы за исключением мало растворимых железа и алюминия, которые уже в самом начале процесса теряют свою подвижность и начинают накапливаться в виде остаточных продуктов – гетита и минералов свободного глинозема. Переход от тыловой гетит–гиббситовой зоны к следующей гетит–каолинитовой происходит при достижении концентрации кремния в растворе около 0,4 мг/л.

Образование зоны смешанослойных минералов сопровождается заметным изменением концентраций калия, магния, кремния и железа, что связано с участием этих элементов в постройке кристаллических структур гидрослод и монтмориллонитов.

Последовательная смена замещающих минералов в зонах коры выветривания связана с переходом компонентов из подвижного в инертное состояние. Если первоначально в зоне растворения все компоненты подвижны, то с образованием гетита инертным становится железо, гиббсита–алюминий, каолинита–кремний, а формирование более сложных минеральных фаз – монтмориллонитов, гидрослод и смешанослойных минералов в зависимости от состава влечет за собой переход в инертное состояние калия, магния, кальция и натрия. Все эти переходы хорошо фиксируются отчетливыми изменениями концентраций компонентов не только для гранитов, но и для других типов пород и являются характерным признаком инфильтрационно–метасоматических процессов. Кроме того, переход от зоны к зоне происходит не посредством постепенного изменения количеств новообразованных минералов, а совершается довольно резко и это, как впервые показал Д.С. Коржинский, также одно из основных свойств инфильтрационно–метасоматической зональности.

При выветривании также как и при метасоматозе в процессе развития гипергенных профилей число сосуществующих минералов уменьшается с тенденцией к мономинеральности. Эта тенденция отчетливо прослеживается от фронтальной зоны с наибольшим количеством минеральных фаз к верхней тыловой, где в предельном случае формируется железистый горизонт – кираса, сложенный гетитом.

Обращает на себя внимание тот факт, что природные концентрации компонентов в водах, дренирующих гранитные массивы и близкие к ним породы (Tardy, 1972; Шварцев, 1978) полностью укладываются в диапазон колебаний содержаний элементов, полученных при моделировании.

Модель профиля выветривания гранитов, сформированного в условиях закрытой системы, характеризуется наличием только четырех минеральных зон: гетит–гиббситовой, гетит–гиббсит–каолинитовой, гетит–каолинитовой и гетит–каолинитовой с аморфным кремнеземом. В процессе изменения гранитов под воздействием вод изолированных от атмосферы происходит быстрое повышение pH, понижение Eh среды минералообразования и раствор приходит в непосредственное равно-

весие с исходным субстратом.

Сравнение полученных имитационных моделей профилей выветривания с естественными разрезами кор выветривания на гранитах, гнейсах и мигматитах Британской Гвианы, Южной Африки, Индонезии и Австралии показывает, что совпадение между ними вполне удовлетворительно.

Модели необратимой эволюции гранитных пород под воздействием атмосферных осадков позволяют оценить и количественную сторону процессов формирования минералов свободного глинозема для районов с различными гидроклиматическими условиями и следовательно оценить вероятность образования бокситовых месторождений за счет выветривания кислых пород. Представленные в диссертации расчеты свидетельствуют о возможности бокситообразования на гранитах при благоприятных климатических условиях, что значительно расширяет перспективы поисков остаточных месторождений бокситов.

Выветривание гранодиоритов. В условиях открытой системы в результате воздействия фильтрующихся дождевых вод на породы формируется гипергенная метасоматическая колонка с пятью минеральными зонами: гетит-гипсбитовой, гетит-каолинитовой, монтмориллонит-каолинитовой, монтмориллонитовой и монтмориллонитовой с аморфным кремнеземом. Если сравнить профили выветривания на гранодиоритах и гранитах, то в целом они схожи друг с другом. Основное различие между ними состоит в том, что среди продуктов преобразования гранитов отсутствует зона чистых (бескремнистых) монтмориллонитовых глин, а на гранодиоритах аморфный кремнезем появляется в самых низах элювиального разреза. Помимо этого на гранодиоритах образуются более мощные монтмориллонитсодержащие зоны, а состав самих смектитов в продуктах преобразования кислых и средних пород не совсем однотипен. Если на гранитах формируются монтмориллонит-бейделиты, то на гранодиоритах - глинистые минералы диоктаэдрической нонтронит-бейделитовой группы.

В системе закрытой по отношению к атмосферному воздуху гипергенный метасоматический профиль на гранодиоритах значительно упрощается и здесь мы имеем только две верхние зоны.

Далее в работе дается характеристика изменения состава фильтрата в процессе выветривания гранодиоритов для открытой и закрытой систем, сопоставляются природные и теоретические профили выветривания и дренирующие их растворы.

Выветривание базальтов. В открытой мультисистеме базальты-чистая дождевая вода-атмосфера формируется минеральная зональность со следующими парагенезисами: гетит-гипсбит, гетит-гипсбит-каолинит, гетит-каолинит, гетит-каолинит-кремнезем, хлорит-монтмориллонит.

Базальты один из наиболее благоприятных субстратов для формирования минералов свободного глинозема, количество которых в гетит-гипсбитовой зоне достигает по весу около 40%, а в гетит-гипсбит-каолинитовой 38%. Из всех рассмотренных ранее пород базальты изменены значительно глубже и главным образом за счет разрастания фронтальной зоны.

В закрытой системе образуется сокращенный профиль выветривания с двумя минеральными зонами: гетит-гипсбитовой и гетит-каолинитовой. Редукция нижних зон прежде всего результат быстрого повышения pH просачивающихся вод, роста общей минерализации фильтрата и, как итог, более раннего, чем в открытой системе установления равновесия с исходной породой.

Состав природных и рассчитанных химических анализов вод из продуктов выветривания базальтов довольно близко сходен. Например, воды из выветрелых базальтов о.Кауаи примерно соответствуют фильтрату из гетит-гипсбитовой зоны, а основные показатели растворов из кор выветривания на базальтах Калифорнии и Восточного Сенегала близки к водам из гетит-каолинитового горизонта.

Выветривание дунитов. В условиях открытого режима на ультраосновных породах образуется гипергенная метасоматическая колонка с гипсбит-гетитовой, каолинит-гетитовой, каолинит-гетитовой с кремнеземом и гетит-хлоритовой зонами. Две верхние зоны фактически представляют собой железистое образование типа кирасы с содержанием окиси железа от 72 до 81%. И только в гетит-каолинитовой зоне с кремнеземом последний конкурирует с гидроокисью железа. В отличие от всех ранее рассмотренных пород гетит постоянно присутствует в продуктах выветривания дунитов и не исчезает вплоть до фронтальной границы с субстратом. Кроме того, в нижней части разреза коры выветривания доминируют амезит и клинохлор.

Сокращенный профиль выветривания закрытой системы состоит из двух зон: гипсбит-гетитовой и каолинит-гетитовой почти на 90% сложных гидроокислями железа.

Теоретические разрезы довольно близки к обобщенной схеме ми-

неральной зональности кор выветривания ультраосновных пород из работы А.П.Никитиной и др. (1971).

Выветривание нефелиновых сиенитов. При выветривании нефелиновых сиенитов под воздействием вод, равновесных к газовой фазе атмосферного воздуха формируется метасоматическая колонка с гетит-гиббситовой, гетит-гиббсит-каолинитовой, каолинит-монтмориллонитовой и монтмориллонитовой зонами. Верхние зоны элювия нефелиновых сиенитов одни из наиболее обогащенных гиббситом по сравнению с корами выветривания других пород. Другой особенностью профиля выветривания является присутствие значительных количеств каолинита, который удерживается в разрезе почти вплоть до контакта с субстратом, исчезая только в самом нижнем горизонте элювия.

В закрытой системе профиль выветривания нефелиновых сиенитов сокращается: остаются лишь три верхние зоны с теми же количественными соотношениями минералов, что и в системе, имеющей постоянный контакт с атмосферой.

При сопоставлении минеральных зон естественных (Никитина и др., 1971; Шварцев, 1976; Слукин, 1973) и теоретических профилей просматривается довольно значительное их сходство, как для открытой системы, которая хорошо параллелизуется с полным разрезом коры выветривания, так и для закрытой, моделирующей развитие сокращенных метасоматических колонок.

Выветривание доломитов и известняков. С процессами преобразования пород, содержащих в значительных количествах карбонатный материал, связано много неясных вопросов. В частности, до сих пор не найдена окончательного решения проблема образования бокситов за счет выветривания известняков, хотя с последними ассоциируют крупные месторождения бокситов. Поэтому в диссертации рассматривается вопрос о возможности бокситообразования в результате гипергенной переработки нерастворимого остатка карбонатных пород.

Изменение доломитов и известняков под воздействием дождевых вод в условиях постоянного доступа атмосферного воздуха в систему ведет к образованию инфильтрационно-метасоматической колонки с четырьмя зонами: гетитовой, гиббсит-каолинит-гетитовой, гиббсит-каолинитовой и каолинит-гетитовой с кремнеземом на известняках. Обращает на себя внимание очень незначительное коли-

чество продуктов выветривания, которые по химическому составу ближе всего стоят к образованиям типа терра-росса.

Почти идентичный профиль формируется и в отсутствии контакта фильтрующейся воды с атмосферой. Здесь только выпадает гиббсит-каолинит-гетитовая зона.

Сделанные в работе расчеты показывают, что для образования метрового пласта железистых бокситов требуется переработать толщу известняка мощностью около 90 м. Чтобы растворить толщу известняка такой мощности при ежегодном количестве осадков 1500-2000 мм потребуется 7,5 млн. лет. Представить себе реально столь длительное существование благоприятных условий для бокситообразования довольно трудно. По-видимому формирование бокситов на карбонатном субстрате происходит при участии дополнительных порций алюмосиликатного материала.

Две стадии взаимодействия вода-порода при развитии метасоматической зональности в коре выветривания. Оценка вещественного преобразования пород и минералов, сделанная в предыдущих разделах, преимущественно затрагивала процессы, происходящие в начальную стадию гипергенеза, когда состав растворов и минералов главным образом находится в зависимости от присутствия реликтов материнской породы. Можно сказать, что на данном этапе возникают реликтоносные или рассеянные метасоматиты. Стадия реликтоносных метасоматитов развивается до тех пор, пока на состав инфильтрата оказывает влияние первично-исходная порода, ее остаточные микро- и макровключения. Если сначала дождевая вода вступает в непосредственный контакт с исходной породой, то после образования зональности, жидкой фазе необходимо просачиваться через все зоны профиля выветривания, минеральный состав которых под воздействием втекающего раствора может трансформироваться.

В качестве примера рассматривается модель образования зональной коры выветривания на гранодиоритах в условиях открытой системы по отношению к приповерхностной атмосфере. В таком режиме под воздействием фильтрующихся вод формируется гипергенная метасоматическая колонка с пятью минеральными зонами: гетит-гиббситовой, гетит-каолинитовой, монтмориллонит-каолинитовой, монтмориллонитовой и кремнисто-монтмориллонитовой. В диссертации показано, что если через эту колонку просачивается чистая дождевая вода, то по мере переработки реликтов первично-исходных пород и

увеличении плотности метасоматического замещения происходит постепенное разрастание профиля выветривания за счет перемещения границ между зонами и фронта изменения гранодиорита. Это вызвано тем, что вместе с уменьшением количеств гранодиоритовых останцов концентрации компонентов раствора на фронтах замещения будут постоянно меняться, непрерывно нарушая тем самым состояния частично-го равновесия между втекающим раствором и минеральными новообразованиями в каждой зоне. Полная ликвидация реликтов не останавливает дальнейшее развитие профилей выветривания по той причине, что дождевые воды, вступающие в контакт с верхней, гетит-гиббситовой зоной практически не реагируют со слагающими ее минералами и проходят через нее транзитом. Химическая нейтральность растворителя по отношению к гетит-гиббситовой зоне вполне понятна, так как здесь сосредоточены рафинированные продукты выветривания - полуторные гидроокислы алюминия и железа - наиболее инертные компоненты системы.

Просачившись через тылы метасоматической колонки, почти чистые дождевые воды начинают взаимодействовать с гетит-каолинитовыми продуктами выветривания в результате чего алюмосиликатная часть парагенезиса почти полностью трансформируется в гиббсит и только в самых низах горизонта остаются реликты каолинита. На месте гетит-каолинитовой зоны, сформировавшейся на первом этапе процесса, образуются два минеральных горизонта - гетит-гиббситовый и гетит-каолинит-гиббситовый. Поступающий из них отработанный раствор уже отличается от чистой дождевой воды наличием заметных количеств кремния, в результате чего формирование новообразований метасоматитов, содержащих свободный глинозем прекращается.

Продвигаясь далее вниз по телу колонки и вступая в контакт с продуктами каолинит-монтмориллонитовой и монтмориллонитовой зон, раствор полностью преобразует их в каолинит и гетит. Последующая миграция эволюционирующего раствора в метасоматическую зону, сложенную монтмориллонитом и аморфным кремнеземом приводит к преобразованию ее верхней части в чисто монтмориллонитовую и дальнейшему поступательному перемещению фронта изменения гранодиорита на более низкий гипсометрический уровень с образованием кремнисто-монтмориллонитовой глины.

В результате на втором-трансформационном этапе инфильтрацион-

ного гипергенного метасоматоза за счет продуктов предшествующей первичной стадии формируются следующие горизонты: гетит-гиббситовый, гетит-каолинит-гиббситовый, гетит-каолинитовый, монтмориллонитовый и монтмориллонитовый с аморфным кремнеземом.

После завершения реликтоносной метасоматической стадии развития профиля выветривания его минеральная конструкция в дальнейшем уже не перестраивается, так как на границах зон устанавливается как бы подвижное равновесие, при котором перетекающий из зоны в зону раствор одновременно перемещает за собой фронт равновесного с ним парагенезиса.

Не рассматривая детально вопросы, связанные с развитием второго этапа метасоматического процесса на других типах пород, отметим лишь те изменения, которые происходят в строении их реликтоносных метасоматических колонок. В трансформационных метасоматитах на гранитах расширяется гиббситсодержащая зона за счет появления гетит-гиббсит-каолинитового парагенезиса под верхним горизонтом. Гипергенный профиль на дунитах кроме гиббсит-каолинит-гетитового горизонта дополняется сверху чисто гетитовым. На других типах пород, где отсутствовал трехминеральный парагенезис гетит-каолинит-гиббсит, он также появляется. Минеральный состав других зон в качественном отношении остается без изменений, но возрастает количественно.

Таким образом, на втором этапе развития профиль выветривания представляет собой ярко выраженную условно-стационарную систему Д.С. Коржинского (1979), т.е. систему, которая разрастаясь сохраняет свой состав и строения с увеличением всех экстенсивных параметров и постоянством интенсивных. Для таких систем характерно одновременное разрастание всех зон по мере увеличения объема раствора, фильтрующегося через единицу площади сечения, что и наблюдается при развитии профилей выветривания. По мере просачивания все новых и новых порций дождевой воды возрастает и мощность минеральных зон.

Физико-химическое моделирование процессов гипергенного изменения пород различного состава позволяет определить скорость роста метасоматических зон. Как показывают расчеты, при фильтрации одного литра дождевой воды через сечение гранодиоритового субстрата 1 см^2 , что примерно соответствует условиям влажного тропического климата с ежегодным количеством осадков 1500-2000 мм,

фронт гиббситового замещения перемещается по ходу движения раствора на $1,2 \cdot 10^{-3}$ см в год. Следовательно, за один миллион лет может сформироваться 12 метровый бокситовый пласт с пористостью около 60%.

Рассмотренная последовательность минеральных трансформаций в условиях промывного режима объясняет общую направленность динамики развития зональных кор выветривания. Постоянное обновление интерстиционных вод посредством их выталкивания гравитационным напором свежей верховодки ведет либо к простому разрастанию мощностей минеральных горизонтов, если условия частичного равновесия сохраняются, либо к исчезновению старых и появлению новых минеральных парагенезисов на границах зон близких по составу к смежным продуктам выветривания.

ВЛИЯНИЕ ПАРЦИАЛЬНОГО ДАВЛЕНИЯ УГЛЕКИСЛОГО ГАЗА НА СОСТАВ ПРОДУКТОВ ВЫВЕТРИВАНИЯ

Углекислый газ, растворенный в дождевых и поверхностных водах, под воздействием которых происходят структурно-вещественные преобразования горных пород в зоне гипергенеза играет в процессах выветривания существенную и специфическую роль. Прежде всего, содержание CO_2 в водных растворах контролирует pH геохимической среды и тем самым определяет направления и типы минеральных трансформаций при формировании зональных профилей коры выветривания.

За время пребывания в атмосфере частицы дождевой влаги достигают равновесия с воздушной газовой смесью, поглощая кислород и углекислый газ в количествах 9,4 и 0,5 мг/л соответственно. При такой концентрации двуокиси углерода pH атмосферных осадков имеет значение 5,64, которое в отсутствии дополнительных источников CO_2 является предельно кислым. Однако в природных условиях метеорные воды прежде чем вступить в контакт с исходными породами обычно сначала просачиваются через почву, где при их непосредственном участии происходит разложение растительного органического вещества с образованием углекислого газа. Идеальные условия для непрерывной генерации CO_2 создаются в тропических зонах с достаточной влажностью, где устанавливается динамическое равновесие между скоростью поступления растительного опада и скоростью его минерализации (Corbet, 1935; Ковда, 1973), что

обеспечивает постоянное высвобождение углекислого газа и тем самым повышает парциальное давление CO_2 в почвенном горизонте.

Окисление органического материала происходит под воздействием растворенного кислорода, поступающего в почву вместе с атмосферными осадками. Предельная концентрация кислорода в воде при достижении химического равновесия с атмосферой составляет $2,94 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Таким образом, если весь этот кислород будет израсходован на окисление углерода растительной массы, образуется $2,94 \cdot 10^{-4}$ моль/л CO_2 , а вместе с поглощенным из атмосферы углекислым газом составит $3,04 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Парциальное давление CO_2 над таким раствором будет $10^{-2,06}$ атм. Поскольку растворимость кислорода в метеорных водах лимитируется его парциальным давлением в приземном слое воздуха, полученная величина P_{CO_2} для газовой фазы почв является максимальной. (где CO_2 из воздуха!)

Далее в диссертации рассматривается эволюция алюмосиликатных пород в зоне гипергенеза под воздействием углекислых вод на примере физико-химической модели выветривания гранодиоритов.

Реакция вод, насыщенных углекислым газом почвенной атмосферы, ведет к образованию отбеленной коры выветривания с гиббситовой, каолиновой, монтмориллонитовой и кремнисто-монтмориллонитовой зонами. Особенностью новообразованных продуктов является отсутствие среди них окислов и гидроксидов железа. Это вызвано тем, что в бескислородной обстановке железо становится подвижным и вместе с фильтратом проникает в более глубокие горизонты, где участвует в постройке кристаллических решеток монтмориллонитов.

Изменение газового состава атмосферных вод в процессе их взаимодействия с почвами и горными породами позволяет интерпретировать некоторые важные природные явления в зоне гипергенеза. Во-первых, при отсутствии дополнительных, не связанных с окислением органического вещества источников углекислого газа, верхний предел парциального давления CO_2 в почвенной атмосфере определяется содержанием кислорода в приземном слое воздуха. Во-вторых, заметный расход CO_2 в процессах выветривания наблюдается только в том случае, если формируется монтмориллонитовая зона. Наконец, в третьих, образование минералов монтмориллонитовой группы происходит ниже уровня застойных грунтовых вод, там где доминируют отрицательные значения Еп.

Однако кроме растительного материала могут быть и другие источники углекислого газа, например, диффузия CO_2 из глубоких частей земной коры, интенсивные процессы декарбонизации при метаморфизме и т.п. С другой стороны, парциальное давление CO_2 может понижаться на несколько порядков по сравнению с атмосферным особенно в глинистых почвах (Гаррелс, Маккензи, 1971). Поэтому было чрезвычайно важно в теоретическом и практическом отношении попытаться оценить общую направленность процессов выветривания на фоне флуктуаций парциальных давлений углекислого газа в широких пределах. Тем более, что роль углекислого газа в процессах боксито- и латеритообразования оценивается по разному.

В диссертации рассматривается модель изменения гранодиоритов при различных режимах парциального давления CO_2 от 10^{-6} до 1 атм.

Повышение парциального давления CO_2 до 0,1 атм не способствует генерации минералов свободного глинозема. В этом случае формируется неполный профиль с верхней каолининовой зоной, а если при этом фильтрат лишен кислорода, то усиливается процесс растворения породы, что в свою очередь препятствует фиксации вещества в зоне выветривания и, следовательно, образованию кор выветривания значительной мощности. Высокое содержание углекислоты в атмосфере ведет также к исчезновению зоны смешанослойных минералов, а ее место занимает кремнисто-карбонатная зона. Многозональные профили начинают формироваться в том случае, если P_{CO_2} падает до 0,01 атм. В этом случае выделяются по меньшей мере три-четыре зоны: гетит-гипсбитовая, гетит-каолининовая и зона смешанослойных силикатов с примесью карбонатов, которые в условиях последующего падения содержания углекислого газа в системе, развиваются еще более интенсивно.

Таким образом, высокие содержания CO_2 в целом не способствуют процессам латеритизации или аллитизации.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ЭВОЛЮЦИИ ГЛОБАЛЬНОЙ СИСТЕМЫ АТМОСФЕРА-ОКЕАН-ОСАДКИ

Вопрос об изменении факторов гипергенеза и эволюции состава и строения кор выветривания неоднократно поднимался в геологической литературе (Гинзбург, 1957; Страхов, 1962; Сидоренко, Теняков и др., 1973, 1978; Михайлов, 1975, 1977; Дроздовская, 1983). Прежде всего, характер и масштабы процессов выветривания связы-

ваются с газовым режимом атмосферы в различные периоды геологической истории, который по общему признанию не оставался постоянным и, следовательно, оказывал первостепенное влияние на физико-химические условия формирования осадочной оболочки, в особенности кор выветривания.

Проблема расшифровки главных аспектов выветривания в эволюционной истории гипергенеза далека от окончательного решения. В диссертации предпринята попытка подойти к ней с позиций физико-химического моделирования, рассмотрев возможные варианты профилей на различных породах, которые могли бы возникнуть под воздействием древней атмосферы. Но сначала требовалось реконструировать предполагаемый газовый состав этой атмосферы, т.е. дополнительно решить или точнее приблизиться к решению этой многотрудной задачи.

Предлагаемая в диссертации модель имитирует ретроспективную химическую эволюцию атмосферы, воспроизводимуюся титрованием современной глобальной системы океан-атмосфера-осадки углеродом без заданных буферных смесей (Гаррелс, 1975) с учетом общего баланса трех резервуаров в их термодинамическом равновесии. Модель отражает те изменения, которые могли бы претерпевать океан и атмосфера после прекращения процессов фотосинтеза и постепенного окисления органического вещества осадочных пород. Нагнетание углерода в систему океан-атмосфера-осадки до насыщения (около 10% органики, захороненной в осадочных породах) стабилизирует ее состав и дальнейшее поступление углерода не сказывается на составе атмосферы и океанической воды. В результате возникает метаново-сероводородно-углекисло-азотная атмосфера со следующим содержанием газов (%): CH_4 - 0,004; H_2S - 4,76; CO_2 - 18,09; N_2 - 77,15. Показано, что общее атмосферное давление при данном газовом составе не намного превышало современное.

Предложенная модель эволюции глобальной системы океан-атмосфера-осадки безусловно не решает полностью проблему формирования газовой оболочки Земли, но тем не менее, позволяет коснуться некоторых особенностей выветривания в древнейшие геологические эпохи.

ВЫВЕТРИВАНИЕ ПОРОД В УСЛОВИЯХ ВОССТАНОВЛЕННОЙ БЕЖИСЛОРОДНОЙ АТМОСФЕРЫ

В данной главе сделана попытка проследить особенности разви-

тия гипергенных метасоматических колонок в условиях, какие могли существовать на земной поверхности при наличии метаново-сероводородно-углекисло-азотной атмосферы.

Как и ранее, рассматривались модели выветривания гранитов, гранодиоритов, базальтов, дунитов, нефелиновых сиенитов и карбонатных пород, построенные для открытого и закрытого газовых режимов.

Основные черты профилей выветривания, образовавшихся в бескислородных условиях независимо от состава пород, на которых они формируются, сравнительно однообразны и состоят из ограниченного набора минералов, это пирит, гиббсит, каолинит, гидрослюда и соединения углерода. В подавляющем большинстве фиксируются пирит-гиббситовая и пирит-каолининовая зоны, т.е. преобладает так называемый кислый тип выветривания (Казанский, 1983).

Как показывают исследования по метаморфизованным докембрийским корам выветривания идентичные или близкие образования находят и в разрезах древних толщ. Например, это донижнепротерозойская кора выветривания на архейских гранитоидах в районе КМА (серицит с кварцем), допротерозойская кора выветривания саксаганских гранитов Криворожья, доятулийские и ятулийские профили выветривания (мелкочешуйчатый и волокнистый серицит), предголовуштенская кора выветривания гранитоидов Западного Прибайкалья (серицит, пирит). Перечисленные образования вполне могут параллелизоваться с пирит-каолининовым и пирит-гидрослюдистыми горизонтами физико-химических моделей.

РОЛЬ ТЕМПЕРАТУРНОГО ФАКТОРА В ПРОЦЕССАХ ВЫВЕТРИВАНИЯ

Влияние температурного фактора на характер процессов выветривания, их интенсивность и минералогическую направленность изучалось на имитационных физико-химических моделях, рассчитанных для температур 5 и 60°C. Температура 60°C возможно даже точнее соответствует обстановке влажных тропиков, где нагрев поверхности почвы достигает 70-80°C и, следовательно, температура почвенной влаги может подниматься до 50-60°C.

Методы расчета свободных энергий Гиббса для температурного интервала 0-300°C. В разделе приводятся уравнения для расчета изобарно-изотермических потенциалов компонентов водного раствора при повышенных температурах, вычисленные на основе принципа линейных соотношений парциальных молярных энтропий и теплоемкост-

тей ионов, установленного К.Криссом и Д.Коблом (1964), а также методов из работ Г.Хельгесона (1967), И.К.Карпова и С.А.Кашика (1969), К.Баеса и Р.Месмера (1981).

Модели выветривания при низких и повышенных температурах.

Влияние температуры на состав и строение гипергенных метасоматических колонок изучалось на примере гранодиоритов.

Взаимодействие чистой воды с гранодиоритом при температуре 5°C и постоянном контакте с атмосферой ведет к образованию следующих минеральных зон в профиле выветривания: гетит-гиббситовой, гетит-каолининовой, монтмориллонитовой и монтмориллонитовой с кремнеземом. Таким образом, в сравнении с основным теоретическим экспериментом, выполненным при стандартных условиях, понижение температуры почти не оказывает влияния на общий облик минеральной зональности. И в том и другом случае верхняя зона содержит практически одинаковое количество гетита и гиббсита, а следовательно, имеет идентичный химический состав. Нет также больших расхождений и в количественном составе других соответствующих зон двух моделей. Это свидетельствует о том, что при одинаковом режиме дренажа понижение температуры с 25 до 5°C не сказывается заметно на направленности гипергенной геохимической эволюции одной и той же породы. Поэтому, факты эфемерной аллитизации в умеренной и холодной климатических обстановках подтверждаются физико-химическим моделированием. Отсутствие же в условиях умеренного и холодного климатов ярко выраженных зональных кор выветривания скорее всего можно объяснить дефицитом выпадающей атмосферной влаги и более медленной скоростью протекания процессов. Поэтому, несмотря на термодинамическую вероятность аллитизации, совместное влияние двух тормозящих факторов (недостаток атмосферных осадков и низкая скорость реакций) препятствует развитию минералов свободного глинозема в заметных количествах.

В закрытой системе влияние температурного фактора сказывается заметнее. Во-первых, в отличие от стандартных условий, гипергенная метасоматическая колонка при 5°C имеет только три зоны: гетит-гиббситовую, гетит-гиббсит-каолининовую и гетит-каолининовую. Во-вторых, масштабы аллитизации здесь меньше примерно в три раза. Отсутствие постоянного контакта с атмосферой усиливает процесс формирования каолинита, который образуется на самых ранних этапах гипергенного метасоматоза. Следует сказать, что модель

закрытой системы выветривания более реально отражает природные условия элювиального процесса в умеренных широтах с резко подавленной аллитизацией.

Теоретическая модель выветривания гранодиоритов в открытой системе при температуре 60°C отличается более простым строением. Здесь выделяются три зоны: гетитовая, гетит-гиббситовая и гетит-каолинитовая. Кроме того, весовое количество гиббсита, образованное за один цикл прохождения литра горячей воды через гранодиориты втрое выше, чем в аналогичных средне- и низкотемпературной колонках. Масштабы каолинизации с повышением температуры возрастают еще значительно — в десять раз. Наконец, еще одна особенность выветривания в условиях повышенной температуры — усиление вертикальной дифференциации алюминия и железа, в результате чего в верхней части гипергенного профиля формируется чисто железистый горизонт. Таким образом, повышение температуры с 25 до 60°C приближает модель выветривания к классическому латеритному профилю тропических областей.

В закрытой системе с температурой 60°C гранодиориты выветриваются с образованием только двух зон: гетит-гиббситовой и гетит-каолинитовой, при этом количественные соотношения между новообразованными минералами остаются такими же как и в открытой системе.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Механизм взаимодействия вода-порода в процессе выветривания определяется как гипергенный инфильтрационный метасоматоз, в результате которого формируются гипергенные трансформационные метасоматиты — своеобразный комплекс продуктов выветривания в различной степени очищенный от катионов оснований. Гипергенный инфильтрационный метасоматоз осуществляется посредством инконгруэнтного растворения алюмосиликатных пород фильтрующейся дождевой водой.

2. Минеральные зоны в коре выветривания возникают одновременно в результате установления частичных равновесных состояний между раствором и новообразованными фазами, которые формируются по мере насыщения жидкой фазы компонентами извлекаемыми из исходных пород.

3. Развитие кор выветривания происходит в два этапа. На первом-реликтоносном, минеральная зональность гипергенного профиля

всецело определяется непосредственным взаимодействием воды и исходной породы, на втором-трансформационном, фазовый состав продуктов выветривания зависит от ранее сформированных парагенезисов минералов.

Профиль выветривания представляет собой ярко выраженную условно-стационарную систему, которая разрастаясь сохраняет свой состав и строение.

4. Строение гипергенных метасоматических колонок зависит от динамики фильтрующихся вод и режима протекания процесса выветривания. Полные профили выветривания формируются тогда, если с одной стороны, обеспечивается постоянная фильтрация метеорных вод через породы, а с другой, скорость дренажа достаточна для установления частичных равновесий между раствором и новообразованными минералами по всей длине метасоматической колонки. Усиленный дренаж ведет к формированию одной или двух верхних зон, т.е. к сокращенному профилю выветривания. Наоборот, при застойном гидродинамическом режиме или очень медленной фильтрации вод преимущественно развиваются минеральные ассоциации, характерные для нижних горизонтов коры выветривания — это так называемые неполные профили выветривания.

В системах открытых по отношению к газовым компонентам атмосферы при благоприятных гидродинамических условиях формируются как правило полные профили выветривания. Если же необратимая экзогенная эволюция пород совершается в закрытых условиях, то из разрезов кор выветривания обычно выпадают нижние горизонты и гипергенный профиль сокращается.

5. При одном и том же гидротермическом и газовом режимах минералогическая направленность процессов выветривания однотипна и не зависит от состава исходных пород в том смысле, что даже при наличии незначительных количеств алюминия и железа в субстрате, в тыловых зонах инфильтрационной метасоматической колонки будут формироваться гетит и гиббсит, а ниже гетит и каолинит. Влияние минералогического состава исходных пород сказывается на количественных соотношениях перечисленных минералов. Более разнообразны по минеральному составу фронтальные зоны профилей выветривания. Это вызвано тем, что по мере взаимодействия воды с породами фильтрат все в большей и большей степени концентрирует те элементы, которые преобладают в том или ином исходном материале, поэтому в

зависимости от их содержания в растворе формируются слоистые силикаты различного стехиометрического состава.

6. Количественный минеральный состав и строение профилей выветривания зависят от температурных условий. Повышение температуры в системе вода-порода не только в десятки раз увеличивает скорость гидролиза минералов, в результате чего многократно возрастает мощность верхних тыловых зон, но и способствует повышению весового содержания минералов свободного глинозема по сравнению со стандартными условиями. Кроме того, в повышенном термическом режиме формируются сокращенные профили выветривания.

Наоборот, понижение температуры процессов взаимодействия вода-порода до 5°C сокращает масштабы алитизации и снижает скорость гидролитического разложения минералов, однако общая направленность минералообразования остается такой же как и при 25°C и 60°C , что свидетельствует о принципиально качественно единой гипергенной эволюции пород в любых климатических условиях.

Список основных работ, опубликованных по теме диссертации

1. Кашик С.А. О замещении кварца кальцитом в осадочных породах. - *Геохимия*, 1965, № 2, с.214-221.

2. Юрские континентальные отложения юга Сибирской платформы. /Ильяхина А.В., Кашик С.А., Одинцов М.М. и др./ - М.: Наука, 1967. - 320 с.

3. Карпов И.К., Кашик С.А. Расчет на ЭВМ стандартных изобарно-изотермических потенциалов силикатов методом множественной регрессии на основе кристаллохимической классификации. - *Геохимия*, 1968, № 7, с.806-813.

4. Карпов И.К., Кашик С.А., Пампура В.Д. Константы веществ для термодинамических расчетов в геохимии и петрологии. - М.: Наука, 1968. - 143 с.

5. Кашик С.А. Физико-химические условия формирования некоторых вторичных минеральных ассоциаций в осадочных породах. - В кн.: Физические и химические процессы и фации. М., 1968, с.100-108.

6. Карпов И.К., Кашик С.А. Сравнительный метод расчета констант диссоциации кислот при повышенных температурах. - *Ж. Физ. Химии*, 1969, № 1, с.233-236.

7. Калинин А.С., Кашик С.А. К вопросу об устойчивых формах железа в водных растворах. - Докл. АН СССР, 1968, т.182, № 1, с.190-192.

8. Кашик С.А. Моделирование геохимических процессов методом термодинамических расчетов. - В кн.: Международный геохимический конгресс: Тез. докл., т.П, 1971.

9. Кашик С.А. Возможный механизм образования моногидратов окиси алюминия в гипергенных условиях. - Докл. АН СССР, 1973, т.212, № 5, с.1202-1204.

10. Кашик С.А. Определение минерального состава породы по валовому химическому анализу. - *Сов. геология*, 1973, № 10, с.144-147.

11. Карпов И.К., Казьмин Л.А., Кашик С.А. Расчет на ЭВМ необратимой эволюции геохимических систем методами оптимального программирования. - *Геохимия*, 1973, № 4, с.603-611.

12. Карпов И.К., Кашик С.А., Казьмин Л.А. Расчет на ЭВМ методом оптимального программирования типичной модели инфильтрационного метасоматоза - образования зональной коры выветривания на гранитах. - Докл. АН СССР, 1974, т.214, № 4, с.913-916.

13. Карпов И.К., Кашик С.А., Казьмин Л.А. О возможных ошибках при расчете термодинамических величин по данным растворимости. - *Геохимия*, 1974, № 10, с.1557-1562.

14. Кашик С.А., Калинин А.С. Об устойчивых формах алюминия в водных растворах. - В кн.: Минералогия и геохимические условия формирования кор выветривания. Новосибирск, 1975, с.82-88.

15. Кашик С.А., Акимова А.А., Попов Э.Г. Диагностика исходных пород по химическому составу продуктов выветривания. - В кн.: Минералогия и геохимические условия формирования кор выветривания. Новосибирск, 1975, с.66-71.

16. Кашик С.А. Некоторые вопросы геохимии процесса выветривания гранитов. - В кн.: Минералогия и геохимические условия формирования кор выветривания. Новосибирск, 1975, с.71-82.

17. Кашик С.А., Карпов И.К. Эволюция кристаллических пород в зоне гипергенеза и формирование зональности в профиле выветривания. - В кн.: Этапы литогенеза и закономерности локализации осадочных полезных ископаемых Сибири и Дальнего Востока. Новосибирск, 1975, с.51-56.

18. Павлов С.Ф., Кашик С.А., Мазиллов В.Н. и др. О бокситах и бокситовых породах Предбайкальского прогиба. - В кн.: Этапы литогенеза и закономерности локализации осадочных полезных ископаемых Сибири и Дальнего Востока. Новосибирск, 1975, с.27-31.

19. Мазиллов В.Н., Кашик С.А., Кашаева Г.М. Первая находка мета-

алюминита в СССР. - Зап.ВМО, 1975, т.104, вып.2, с.202-203.

20. Кайнозойские коры выветривания и осадочные формации Западного Прибайкалья. /Павлов С.Ф., Кашик С.А., Ломоносова Т.К. и др./. - Новосибирск: Наука, 1976. - 160с.

21. Кашик С.А., Карпов И.К. Моделирование гипергенной инфильтрационной метасоматической зональности на ЭВМ. - В кн.: Метасоматизм и рудообразование: Тез.докл., Л., 1976, с.184-185.

22. Кашик С.А., Карпов И.К. Основные проблемы физико-химической теории необратимых процессов минералообразования в коре выветривания. - В кн.: Кора выветривания и гипергенное рудообразование. М., 1977, с.87-99.

23. Павлов С.Ф., Кашик С.А., Мазиллов В.Н. и др. Генезис палеогеновых бокситов Западного Прибайкалья. - В кн.: Кора выветривания и гипергенное рудообразование. М., 1977, с.167-174.

24. Кашик С.А., Карпов И.К. Влияние парциального давления углекислого газа на состав продуктов выветривания. - Докл. АН СССР, 1978, т.240, № 1, с.173-176.

25. Кашик С.А., Карпов И.К. Физико-химическая теория образования зональности в коре выветривания. - Новосибирск: Наука, 1978. - 151с.

26. Кашик С.А., Карпов И.К., Козлова Г.В. Эмпирический метод расчета изобарно-изотермических потенциалов слоистых силикатов. - Геохимия, 1978, № 3, с.428-433.

27. Кашик С.А., Карпов И.К. Математическое моделирование процессов выветривания в открытых и закрытых системах. - В кн.: Основные методы математической геологии и результаты исследований. Якутск, 1980, с.83-87.

28. Кашик С.А., Карпов И.К. Изменения в системе океан-атмосфера-литосфера и физико-химическая эволюция процессов выветривания. - В кн.: Геохимия платформенных и геосинклинальных пород и руд фанерозойского и верхнепротерозойского возраста: Тез.докл., М., 1980, с.129-130.

29. Кашик С.А., Карпов И.К. Эволюция процессов выветривания в докембрии и фанерозое. - В кн.: Проблемы теории образования коры выветривания и экзогенных месторождений. М., с.51-61.

30. Мазиллов В.Н., Кашик С.А. О фазовом составе верхнепалеозойских глин Якутии. - Геология и геофизика, 1981, № 6, с.140-146.

31. Карпов И.К., Кашик С.А., Лашкевич Г.И. Обратные физико-

химические задачи расчета равновесий в открытых системах. - Зап. ВМО, 1981, ч.СХ, вып.4, с.421-428.

32. Кашик С.А., Карпов И.К. О двух этапах развития метасоматической зональности в коре выветривания. - В кн.: Динамические модели физической геохимии. Новосибирск, 1982, с.162-167.

33. Кашик С.А., Мазиллов В.Н. Сравнительный анализ природных и теоретических профилей выветривания на докембрийских породах Западного Прибайкалья. - В кн.: Условия формирования кор выветривания и их минеральных месторождений. М., 1983, с.191-194.

34. Кашик С.А., Мазиллов В.Н. Многомерный анализ в литологии. - Новосибирск: Наука, 1984. - 72 с.

35. Теория формирования геохимической зональности и бокситообразования в латеритной коре выветривания. /В.А.Богатырев, В.В.Жуков, В.Н.Демина, Л.А.Матвеева, И.К.Карпов, С.А.Кашик/. - В кн.: 27-й Международный геологический конгресс: Тез.докл., т.УІ, секция І2, М., 1984.

36. Кашик С.А., Мазиллов В.Н. Модели преобразования гранитоидов полуострова Святой Нос (оз.Байкал) под влиянием метеорных и термальных вод различного состава. - Геология и геофизика, 1984, № 10, с. 114-119.

37. Karpov I.K., Kashik S.A. Physico-chemical computer model of aqueous solutions in irreversible formation natural minerals. - In: Intern. Symp. on Water-Rock Interaction. Praha, 1974, p. 38-39.

38. Kashik S.A., Karpov I.K. Supergene infiltration metasomatism and the problem of mineral zoning during the formation of the weathering profile. - In: Intern. Symp. on Water-Rock Interaction. Praha, 1974, p. 17.

39. Kashik S.A., Karpov I.K. Influence of partial pressure of CO_2 on content of weathering profile. - In: Proc. Sec. Intern. Symp. on Water-Rock Interaction. Strausbourg, 1977, p. 46-55.

(С.А.Кашик)