

УДК 548.5:552.141

**КРИСТАЛОХІМІЧНІ АСПЕКТИ ВИНИКНЕННЯ ТА ЗМІНИ
ПОРОДОТВОРНИХ СИЛКАТІВ У ПРОЦЕСІ ЗВІТРЮВАННЯ**

Ю. Мельник

*Львівський національний університет імені Івана Франка
79005 м. Львів, вул. Грушевського, 4
E-mail: geomin@geof.franko.lviv.ua*

Розглянуто деякі кристалохімічні аспекти виникнення та зміни породотворних силкатів і алюмосилкатів (польові шпати, слюди тощо) під час звітрювання.

Ключові слова: кристалохімія, породотворні силкати та алюмосилкати, процеси мінералоутворення, звітрювання

Виникнення силкатних породотворних мінералів, починаючи від магматичного і закінчуючи екзогенним процесами, залежить головню від активності Na, K, Ca і Al. Поведінка алюмінію безпосередньо зумовлена вмістом у системі натрію, калію та кальцію. Саме великі атоми, легко віддаючи свої електрони кисневі, забезпечують ковалентні зв'язки з алюмінієм і, отже, входження його у кремнієво-кисневі споруди з утворенням алюмосилкатів, які часто виникають у кислих вивержених породах (гранітах), де нема потреби заміщати кремній у тетраедрах, оскільки його надлишок утворює кварц. Звідси випливає, що входження у структуру алюмосилкатів великих катіонів, по-перше, не викликане, як звичайно вважають, необхідністю компенсації від'ємного заряду, що виник (оскільки вони самі зумовлюють цю потребу), а по-друге, є причиною, а не наслідком заміщення Si^{4+} на Al^{3+} .

Кристалізація магматичного розплаву, а також стійкість породотворних мінералів контрольована реакційною схемою Н. Боуена (за М. В. Беловим, “боуенівською вилкою”), у мінералах лівої, фемічної частини якої, поряд із підвищенням вмісту кремнезему, зростає кількість великих катіонів. Починаючи з клінопіроксену, з'являється алюміній. У правій частині “вилки” відбувається спад алюмінію і кальцію з одночасним збільшенням вмісту натрію.

Мінерали правої гілки боуенової схеми мають винятково каркасну будову. За Д.П. Григор'євим [1], у разі спаровування з алюмінієм четвертий кисень для утворення тетраедра віддає свою електронну пару, внаслідок чого не вистачає одного електрона, виникає ненасичений зв'язок, і каркас здатний приєднувати катіони у польовому шпаті – калій (або натрій), від якого електрон перетягнутий до кисню. Оскільки натрій легко сам віддає свій електрон кисневі, стає можливим, на наш погляд, передавання ним готової пари алюмінієві. Це тим більше правильно, бо в магматичному розплаві кисень є у вигляді O^{2-} [2]. Виникає комплексний аніон в “сухому” розплаві або в гідротермальному середовищі ще до початку кристалізації мінералів. Залежно від концентрації сильних основ, а також водневих іонів (тобто

pH середовища), у гідротермах і за умов вивітрювання можуть виникати: а) алюмосилікати (польові шпати, цеоліти), в яких Al повністю перебуває в тетраедричних позиціях; б) силікати алюмінію (наприклад, топаз і каолінит), де алюміній є в октаедрах, або проміжні утворення (мусковіт, хлорити) з тетраедричним і октаедричним розміщенням алюмінію.

Якщо в розплаві наявний кальцій, то він “пропонує” два електрони, внаслідок чого виникає удвічі більше тетраедрів з алюмінієм у центрі й водночас стає удвічі більше іонних зв'язків, які є вразливими місцями в разі розкладу (розчинення) мінералу. Окрім цього, енергія гідратації іона у кальцію значно більша, ніж у натрію. Цим і пояснюють підвищену стійкість альбіту в процесі інтенсивного звітрювання, порівняно з анортитом. У цьому випадку від анортиту до альбіту збільшується кількість кремнекисневих тетраедрів, у яких є спільні верхівки (спільний кисень), хоча тип ґратки (каркас) не змінюється.

У процесі звітрювання вивержених і метаморфічних силікатних порід відбувається, з одного боку, трансформація вихідних мінералів у нові фази, з іншого, – синтез нових сполук із розчинів. Перший спосіб мінералотворення властивий залишковим корам вивітрювання, другий характерний для інфільтраційних сполук.

Швидкість руйнування породотворних мінералів прямо залежна також від розміщення їх у згаданій еволюційній схемі. Найменш стійкими є олівін і, відповідно, анортит. У фемічній гілці стійкість мінералів зумовлена не тільки (і не стільки) збільшенням у них вмісту кремнезему, а і його полімеризацією, яка зростає, з утворенням ланцюжків, стрічок, шарів, кількістю спільних верхівок кремнекисневих тетраедрів, що постійно збільшується.

Найстійкішими до впливу екзогенних чинників алюмосилікатами є калієвий польовий шпат і мусковіт. Причина стійкості – наявність у їхній структурі калію. Завдяки його розмірам, які більші, ніж у натрію, він міцніше утримується в каркасі, що складається з алюмокремнекисневих тетраедрів. Крім цього, у нього невелика енергія гідратації, що робить його малостійким у водному середовищі.

Більша стійкість до хімічних чинників звітрювання у мусковіту пояснюється розворотом гідроксилу до порожнього октаедра, внаслідок чого калій утримується в міжпакетному просторі міцніше. Ймовірно, стійкість мусковіту зумовлена також деформацією гексагональних кілець, їхньою дитригональною формою [3].

Швидкість вивітрювання шаруватих силікатів значно залежить від досконалості їхньої структури, а також від розміру лусок. Руйнування відбувається під впливом на мінерал іона водню (протона), завдяки чому на цей процес прямо впливають кліматичні умови. Дощові води завжди є слабокислими, і тому звітрювання, насамперед, пов'язане з інтенсивністю їхнього випадання. З ними посередньо пов'язана кількість органічних кислот у ґрунті, а отже – і вміст кисню у тріщинних водах. З наведених даних видно, що, крім протона, на перебіг будь-якого звітрювання впливає кисень. Питанням з'ясування механізму проникнення цих іонів у мінерали присвячено немало праць [4–6], і все ж деякі аспекти даного процесу розглянемо детальніше.

Проникнення протона в структуру мінералу й утворення ним ковалентного зв'язку з киснем (тим самим зменшення негативного заряду шару) допускає більшість дослідників. Суперечливим є лише те, до якого кисню приєднується протон. Розщеплення слюд у разі механічного впливу все ж проходить через калієву “прокладку”, яка в мусковіту складена іонами калію, в проміжку в одному з кисневих шарів (верхньому або нижньому), що прилягають [3]. Проте експериментально

з'ясовано, що видалення калію супроводжується виходом катіонів з октаедричних позицій. Залізо з цих позицій видаляється раніше, ніж калій. Крім того, залізо, яке залишилося у міжпакетному просторі, оксидуючись, компенсує від'ємний заряд шару і цим сприяє виходу калію з мінералу.

Частина протонів, безсумнівно, приєднується до кисню у місцях обірваних зв'язків, передовсім, на площинах спайності, кількість розщеплень за якими збільшується в умовах тектонічних процесів.

Головні шаруваті силікати вивержених і метаморфічних порід, які є вихідними до початку звітрювання, – це слюди і хлорити. За даними лабораторних досліджень [5], найменш стійким у разі впливу неорганічних і органічних кислот є біотит, стійкішими – хлорити. Зазначимо, що кількість винесених компонентів із мусковіту за однакових умов досліду є на порядок нижчою, ніж із біотиту.

Утворення гідробіотиту або біотиту різних стадій вивітрювання з відхиленням базального рефлексу 10 \AA у бік малих кутів, за [7], свідчить про входження у міжпакетний простір молекул води з поглинутими основами. Звичайно гідратація є неупорядкованою, тому розбухлі пакети перешаровуються з вихідними, внаслідок чого на дифрактограмах фіксується зміщення базального рефлексу в 10 \AA у бік малих кутів. Цей процес наявний у нижніх зонах будь-яких типів кір вивітрювання і звичайно до кінця не доходить. Вермікулітизація біотитових мінералів відбувається у всьому об'ємі породи й зумовлена, на наш погляд, впливом гідротерм.

У процесі звітрювання слюд шари зберігають свою форму навіть за повної їх каолінізації. Нерідко релікти хлоритоподібного (за забарвленням) біотиту перешаровуються з лусками новоутвореного каолініту, які під мікроскопом виглядають як окремі індивіди. У близькоповерхневих умовах завдяки біотиту звичайно утворюється просякнутий гідроксидами заліза смектит, у якого пелітоморфна будова, причому великі луски вихідного мінералу зберігають свою форму (“котяче золото”).

Повне руйнування слюд, а також інших породоутворювальних силікатів настає в умовах підзолу, коли залишається лише зруйнований кремнекисневий кістяк, що дає на дифрактограмі в ділянці кутів з $d = 4,2 \text{ \AA}$ гало й окремі рефлекси, які належать кварцу або халцедону. Головною умовою винесення сильних основ, а також алюмінію є низьке значення рН ґрунтових вод (нижче п'яти). Алюміній у цих умовах утворює з кислотами гумусу комплексні сполуки, які здатні мігрувати. Розкладові силікатів сприяють також рослини, які через кореневу систему віддають воду, а забирають з мінералів іони.

Ще більше алюмосилікати розкладаються в зоні окиснення родовищ сульфідів і сірки. Структура алюмосилікатів повністю руйнується і в умовах алітного звітрювання, коли внаслідок частого промивання дощами порід з наступним видаленням продуктів руйнування (компонентів складу мінералів) разом із великими катіонами виходить майже весь кремнезем. У цьому разі вихідною є будь-яка порода, що не містить (або містить мало) кварцу, оскільки наявність його завжди поповнить частину SiO_2 , втраченого під час вимивання з породи.

У згаданих вище випадках відбувається повне руйнування кристалічних ґраток мінералів з переведенням частини з них у стан справжніх або колоїдних розчинів, з яких синтетичним шляхом виникають нові сполуки. В більшості випадків з вихідних породоутворювальних мінералів у процесі звітрювання виникають вторинні шаруваті силікати (мінерали групи каолініту, гідрохлорити і смектити), в яких збереглися кремній і алюміній.

Механізм каолінізації польових шпатів структурно простежив М. В. Белов [8], який на підставі результатів сучасних досліджень довів велику об'єктивну цінність уявлення В. І. Вернадського про “каолінітове ядро” [9].

У процесі каолінізації слюд і хлоритів також повинні відбутися певні ломки вихідної структури в місцях розміщення алюмінієво-кисневих октаедрів. Проте тут, на наш погляд, решта кремнекисневої сітки деякою мірою зберігається, внаслідок чого новоутворені каолінітові ланки можуть з'єднуватись у текстуровані псевдоморфози, в яких успадковане розміщення шарів, а в разі заміщення мусковіту зберігаються й октаедричні алюмінієві поверхні.

Одним із головних чинників, що впливає на мінералотворення в процесі звітрювання, є склад вихідної породи та її структурно-текстурні особливості. Вплив мінерального складу вихідної породи зафіксовано не тільки в слабко змінених породах, а й у повністю заміщених новоутвореннями. У нонтронітовій зоні кори звітрювання гіпербазитів Побужжя ми виявили жилу потужністю кілька сантиметрів, складену каолінізованим гранітом зі збереженою реліктовою структурою і деякими мінералами (передовсім кварцом). Відмінність у мінеральному складі вихідних порід впливає, насамперед, на швидкість їхніх хімічних перетворень, унаслідок чого простежуються локальні відхилення від загального типу вивітрювання. У цьому разі в корі звітрювання, у породах з малостійкими мінералами (базити і гіпербазити), виникають проміжкові, нерідко щільні сполуки, які захищають нижні ділянки від подальших змін. Інші ж, зі стійкими мінералами (граніти), хімічно змінюються мало, завдяки чому в них бувають потужні зони дезінтеграції, і загальна потужність їхньої кори звітрювання більша, ніж у базитів або гіпербазитів, що контактують з ними.

Багато в чому нез'ясований зв'язок політипії шаруватих силікатів з умовами їхнього утворення взагалі та в екзогенних процесах зокрема (хоча питанням типоморфізму останнім часом приділяють значну увагу). Все ж простежується значне випередження досліджень структурних особливостей шаруватих силікатів (для яких нерідко не наводять детальної, конкретної прив'язки), порівняно з вивченням умов їхнього утворення. Щодо впливу політипії на швидкість гідратації і трансформації в інші політипи під час звітрювання, то їхні дослідження утруднені ще й дезінтеграцією лусок (особливо мусковіту) не тільки за цілком досконалою, а й за іншими спайностями. Тому за порошкограмами деякі політипи визначити неможливо.

Отже, алюміній-кисневі тетраедри як аденди (ліганди) формуються під впливом сильних основ ще до початку кристалізації мінералів. Їхня кількість у розчині (розплаві) зумовлена кількістю Na, K і Ca. Вони є причиною виникнення алюмосилікатів. У багатих на кремнезем породах нема потреби в заміщенні кремнію, оскільки він у надлишку й утворює вільні оксиди. Алюміній може утворювати аденди тільки після переходу Al^{3+} в $Al^{+↓↓}$ [10], який у разі пересичення розчину пристосовується до кремнекисневого каркасу з утворенням алюмосилікатів.

Стійкість породотворних силікатних мінералів до процесів звітрювання зростає разом зі збільшенням у їхній структурі кількості кремнекисневих тетраедрів зі спільними верхівками, які в лівій гілці боуенової схеми зумовлені зростаючою полімеризацією кремнекисневих тетраедрів, в правій – зростанням кількості кремнію в каркасній структурі мінералу. З огляду на це мусковіт доцільно, на наш погляд, помістити у згадану “боуенову вилку” під біотитом лівої, а калішпат – під альбітом правої частини. Тоді обидві гілки виходять прямо на кварц, у якого всі кремнекисневі тетра-

едри мають спільні верхівки, він є найстійкішим мінералом у процесі гумідного вивітрювання, в умовах підзолу, в зоні оксидації родовищ сульфідів та сірки.

Треба пам'ятати, що відхилення в інтенсивності звітрювання силікатних порід від боуенової схеми викликані неоднорідністю мінералів, які входять у них (дефектні структури та ізоморфні заміщення магнію залізом), а також виникненням проміжних утворень, які захищають їх від подальшого руйнування.

1. Григорьев Д. П. Основы конституции минералов. М., 1966.
2. Щербина В. В. Основы геохимии. М., 1972.
3. Звягин Б. Б. Электронография и структурная кристаллография глинистых минералов. М., 1964.
4. Костельников Д. Д., Домбровская Ж. Д., Зинчук Н. Н. Основные закономерности выветривания силикатных пород различного химического и минералогического типа // Литология и полезные ископаемые. 1955. № 6. С. 594–601.
5. Куковский Е. Г. Превращение слоистых силикатов. К., 1973.
6. Матвеева Л. А. Некоторые вопросы разложения минералов простыми органическими кислотами // Геология и геохимия кор выветривания. М., 1968. С. 234–259.
7. Михеев В. И. Рентгенометрический определитель минералов. М., 1957.
8. Белов Н. В. Об одном фундаментальном обобщении В.И. Вернадского // Геохимия. 1963. № 3. С. 241–218.
9. Вернадский В. И. О каолининовом ядре алюмосиликатов и их значении в земной коре // Избран. соч. М., 1958. Т. 4. Кн. 1. С. 201–211.
10. Мельник Ю. М. Об образовании каркасных алюмосиликатов в условиях гипергенезиса // Тез. докл. Междунар. геохим. конгр. М., 1971. Т. 11. С. 700–701.

CRYSTALLOCHEMICAL ASPECTS OF ROCK-FORMING SILICATES FORMATION AND CHANGES DURING WEATHERING

Yu. Mel'nyk

Ivan Franko National University of Lviv
Hrushevskogo st. 4, UA – 79005 Lviv, Ukraine
E-mail: geomin@geof.franko.lviv.ua

Some aspects of formation and changes of rock-forming silicates and aluminosilicates (feldspars, micas etc.) during weathering processes have been considered.

Key words: crystallochemistry, rock-forming silicates and aluminosilicates, mineral-forming processes, weathering

Стаття надійшла до редколегії 15.02.2000