

К ВОПРОСУ О ЗАКОНОМЕРНОСТЯХ РАЗВИТИЯ ПРОЦЕССОВ СЕРПЕНТИНИЗАЦИИ В УЛЬТРАМАФИТАХ

© 2003 г. Н. О. Зулумян^{*)}, С. Б. Абовян^{**)}, З. Г. Оганесян^{*)}, С. Э. Казарян^{*)}

^{*)}Институт общей и неорганической химии им. М.Г. Манвеляна НАН РА
375051, Ереван, ул. Аргутяна, II пер., дом 10, Республика Армения

^{**)}Институт геологических наук НАН РА
375019, Ереван, пр. Маршала Баграмяна, 24а, Республика Армения
E-mail: gubenhar@yahoo.com, hrshah@sci.am
Поступила в редакцию 06.06.2003 г.

Для выявления закономерностей развития процесса серпентинизации ультрамафитов образцы серпентинизированных ультрамафитов, характерные для различных участков Присеванской офиолитовой зоны и имеющие определенные морфологические различия, впервые подверглись одновременным комплексным микроскопическим, рентгенофазовым, термическим и химическим методам исследований*

Для развития народного хозяйства Армении важное значение имеет поиск путей использования нетрадиционных видов полезных ископаемых. Среди них большую ценность представляют ультрамафиты Присеванской офиолитовой зоны, обладающие громадными, практически неисчерпаемыми запасами. Эти породы слагают горные массивы, которые начинаются в Ширакской области и через Лорийскую область переходят на северо-восточное побережье оз. Севан и затем в бассейны рек Тертер и Акера. Площади выходов ультрамафитовых массивов составляют 1.5–75 км². Они представлены дунитами, перидотитами, пироксенитами, их серпентинизированными разновидностями и серпентинитами, а в минеральном отношении сложены железо-магнезиальными силикатами и содержат (%): 38–40 SiO₂, 37–41 MgO, до 4 FeO, 15 (Fe₂O₃, Al₂O₃, Cr₂O₃, NiO, CoO и др.) [1].

Кроме традиционных направлений использования ультрамафитов [12] намечаются новые направления их комплексной переработки. Так, при термокислотной обработке серпентинизированных разновидностей ультрамафитов Армении удалось перевести в раствор помимо солей металлов также часть SiO₂ в виде кремниевых кислот, которые золь-гель методом были превращены в силикагель [4, 13].

Дальнейшая продуктивная работа в этом направлении подразумевает детальное и обоснованное объяснение развития процессов серпентинизации, разложения серпентинитов и образования новых минеральных фаз при нагревании, исходя из генетики и структурных особенностей ультрамафитов.

Для осуществления поставленной задачи, нами были исследованы образцы, характерные для различных участков Присеванской офиолитовой зоны и имеющие определенные морфологические различия.

Результаты макро- и микроскопических исследований

Исследованиям были подвергнуты образцы ультрамафитов, отобранные из отдаленных друг от друга месторождений Присеванской офиолитовой зоны Армении: Шоржинского – 4135, 4147Б, Ашокского – 4246, 4247, 4248 и Кармракарского – 4254.

Образец 4135 – аподунитовая серпентино-карбонатная порода. Представляет мелкозернистую породу зеленовато-серого цвета с буро-желтой поверхностью выветривания.

Под микроскопом характеризуется микропетельчатой структурой замещения оливина серпентином (~60%) и карбонатом (~40%). Серпентин представлен лизардитом и слагает главным образом стенки петель, а карбонат – их внутренние части. Порода подверглась деформации в результате одностороннего давления, вследствие чего петли вытянуты в одном направлении. Наблюдается также более поздний лизардит, секущий породу в одном направлении в виде параллельных тонких прерывистых прожилков, а также более поздние серпентино-карбонатные прожилки, секущие породу в различных направлениях. При этом карбонат и серпентин в них развиваются перпендикулярно стенкам прожилков. Отмечаются также мелкие выделения брусита. Карбонат имеет мелкозернистое строение. Акцессорный минерал представлен идиоморфными зернами хромшпинелидов (0.5% объема породы).

Образец 4147Б – рассланцованный серпентинит. Внешне зеленовато-серая рассланцованная порода. Состоит из антигорита и неправильных выделений рудного минерала, вытянутых в одном направлении. Последние имеют изрезанные края, поперек которых развиваются пластинки антигорита. Вытянутость минералов соответствует направлению сланцеватости. Местами по серпентину наблюдается развитие тонкозернистого карбоната. Отмечаются также редкие

* Микроскопические исследования ультрамафитов проводились под поляризационным микроскопом ПОЛАМ Р-111, рентгенофазовые анализы – на рентгенографе ДРОН-3, а термические – на дериватографе Q-1500.

выделения брусита. По-видимому, порода возникла за счет изменения пироксенита, подвергшегося после изменения расщеплению в результате одностороннего давления. Выделения рудного минерала размером в 2-3 мм грубо очерчивают бывшие пироксеновые зерна.

Образец 4246 – аподунитовый серпентинит. Микроскопически мелкозернистая порода серовато-черного цвета с ровным изломом черного цвета. Под микроскопом имеет микропетельчатую структуру. Стенки петель толстые и сложены параллельным агрегатом лизардита, внутренние части петель – плотной разновидностью серпентина, слабо реагирующего на поляризованный свет. Местами совместно с лизардитом развивается брусит. При серпентинизации породы выделяется также тонкая рудная пыль черного цвета, располагающаяся вдоль лизардитовых агрегатов, слагающих стенки петель.

Акцессорный хромшпинелид (3%) образует зерна округлой формы и обычно окружен тонкой лизардитовой каемкой. Реже серпентин встречается в середине хромшпинелидовых зерен.

Образец 4247 – лерцолит серпентинизированный. Представляет мелкозернистую породу серовато-черного цвета с порфирированными вкраплениями пироксенов размерами до 0.7 см. Под микроскопом состоит из 70-75% оливина, 20-25% ортопироксена и 5-10% клинопироксена. Для оливиновых участков характерна микропетельчатая структура замещения серпентином. Оливины разбиты тонкими прожилками лизардита на мелкую сеть петель, во внутренней части которых оливин сохранился свежим.

Ортопироксены размером до 1 см свежие, но разбиты на многочисленные тонкие трещинки, располагающиеся параллельно отдельности минерала. Местами по их краям развивается лизардит. Клинопироксены слагают более мелкие зерна размерами до 2 мм, совершенно свежие. Они характеризуются тонкой параллельной отдельностью. Как оливин, так и пироксены обладают волнистым угасанием, обусловленным деформацией породы, вызванной односторонним давлением. Вдоль лизардитовых прожилков отмечается выделение тонкой непрозрачной рудной пыли. Акцессорный минерал представлен железистой шпинелью – плеонастом, просвечивающим коричневым цветом. В связи с выделением железа он местами не просвечивает. Породы серпентинизированы на 15-20%.

Образец 4248 – серпентинит. Мелкозернистая порода зеленовато-серого цвета с неровным изломом. Имеет микропетельчатую структуру, обусловленную замещением оливина лизардитом и в меньшей степени бруситом. Породы подверглась одностороннему давлению, вследствие чего петли вытянуты в одном направлении. Стенки петель сложены лизардитовым агрегатом, а внутренние части – плотным, слабо реагирующим на поляризованный свет серпентином (серпофитом). Породы рассекается более поздними прожилками серпентина с непросвечивающей рудной пылью в середине. Акцессорный минерал представлен хромшпинелидом, имеющим идиоморфные огра-

ничения. Они окружены тонкой каемкой лизардита.

Образец 4254 – серпентинит полевошпатовый. Мелкозернистая порода черного цвета с порфирированными выделениями пироксенов и редкими ксеноморфными обособлениями серо-белого полевого шпата. Характеризуется микропетельчатой структурой, образованной в результате замещения зерен оливина лизардитом. По-видимому, оливин был железистый, т.к. при его замещении лизардитом происходит одновременное выделение непрозрачного рудного минерала. Все лизардитовые прожилки, окружающие петли, пропитаны рудным веществом. Внутренние части петель сложены серпофитом. Сохранились реликты пироксенов, также замещенные вдоль трещин-отделенностей лизардитом. Отмечается незначительное развитие зерен брусита. Полевой шпат слагает ксеноморфные выделения между бывшими зернами оливина и пироксенов, и, как правило, он изменен – превращен в бурое пелитовое (глинистое) вещество. В качестве акцессорного минерала встречаются редкие зерна непрозрачного метаморфизованного хромшпинелида с изрезанными краями.

Результаты рентгенофазовых и термических исследований, химической обработки образцов и их обсуждение

Рассмотрение дифрактограммы образца 4135 указывает на то, что в нем процесс серпентинизации с образованием в основном лизардита завершен (рис. 1,а), а слабые рефлексии с $d=7.942$ и 3.818Å свидетельствуют о существовании одного из основных водных карбонатов магния $m\text{MgCO}_3 \cdot n\text{Mg(OH)}_2 \cdot p\text{H}_2\text{O}$ [8]. На термической кривой образца 4135 (рис. 2,а) кроме трех эндотермических эффектов с максимумами пиков при температурах 210; 335 и 530°C, относящихся к постепенному разложению основного водного карбоната магния, существует также среднесильный эндотермический пик в интервале температур 370-470°C (максимум пика 430°C), свидетельствующий о существовании в образце заметного количества брусита [2]. По-видимому, основной водный карбонат магния, обволакивая брусит, делает его незаметным под микроскопом и нечувствительным для рентгеновских лучей.

Рентгенометрические данные образца 4147Б свидетельствуют о том, что в нем серпентинизация с образованием антигорита также в основном завершена (рис. 1,б) [14]. Существующие на дифрактограмме рефлексии с $d=3.232; 3.000; 2.959; 2.899; 2.564\text{Å}$ указывают на примесь диопсида, а слабый рефлекс с $d=3.153\text{Å}$, вероятно, принадлежит самому сильному рефлексу энстатита [9]. Судя по термической кривой, в образце 4147Б кроме антигорита в некотором количестве имеется также лизардитовая или хризотилловая разновидность серпентина (эндотермический эффект в интервале температур 630-730°C, рис. 2,е) [11]. Отметим, что при повторных измерениях иногда в интервале температур разложения брусита выявляется эндотермический эффект с малозаметным пологим изгибом.

Процесс серпентинизации в образцах 4246 и 4248, как видно из результатов микроскопического и рентгенофазового исследований, в основном завершен. Однако в образце 4246 серпентинизация сопровождалась образованием большого количества брусита, о чем свидетельствуют максимум эндотермического пика при 420°C (рис. 2, б) и характерные рефлексы брусита с $d=4.745; 2.361$ и 1.793 \AA (рис. 1, в). Небольшая часть брусита успела превратиться в основной водный карбонат магния (выделение незначительного количества кристаллизационной воды, фиксируемой на кривой ДТА пологим эндотермическим изгибом в интервале температур 180-220°C (рис. 2, б), а на дифрактограмме – слабыми рефлексами с $d=7.942$ и 3.770 \AA (рис. 1, в)). В образце 4248 процесс серпентинизации протекает с незначительным выделением брусита (рис. 1, г и рис. 2, в). В обоих случаях в основном образуется лизардит.

В присутствии некоторого количества оливина ($d=2.763; 2.508; 2.455; 1.749 \text{ \AA}$) и энстатита

($d=3.164; 2.931; 2.867 \text{ \AA}$), среднесильные рефлексы с $d=7.314$ и 3.663 \AA (рис. 1 д), а также среднесильный эндотермический и слабый экзотермический эффекты с максимумами пиков при температурах 682 и 818°C соответственно (рис. 2, г) указывают на то, что образец 4247 серпентинизирован частично. Однако одновременно образовалось такое количество брусита, что разложение его отмечено на кривой ДТА в интервале температур 360-510°C (рис. 2, г).

Рентгенофазовый анализ образца 4254 показывает, что ультраосновная часть породы в основном серпентинизирована с образованием лизардита (рис. 1, е). Отметим, что наблюдаемый на дифрактограмме среднесильный рефлекс с $d=2.515 \text{ \AA}$ не относится к серпентинам, так как после разложения серпентиновой массы прокаливанием образца до 700°C этот рефлекс остается неизменным (рис. 3, б). На кривой ДТА этого образца максимум пика эндотермического эффекта, соответствующего разложению лизардита, несколько завышен (710°C). Кроме того, в виде

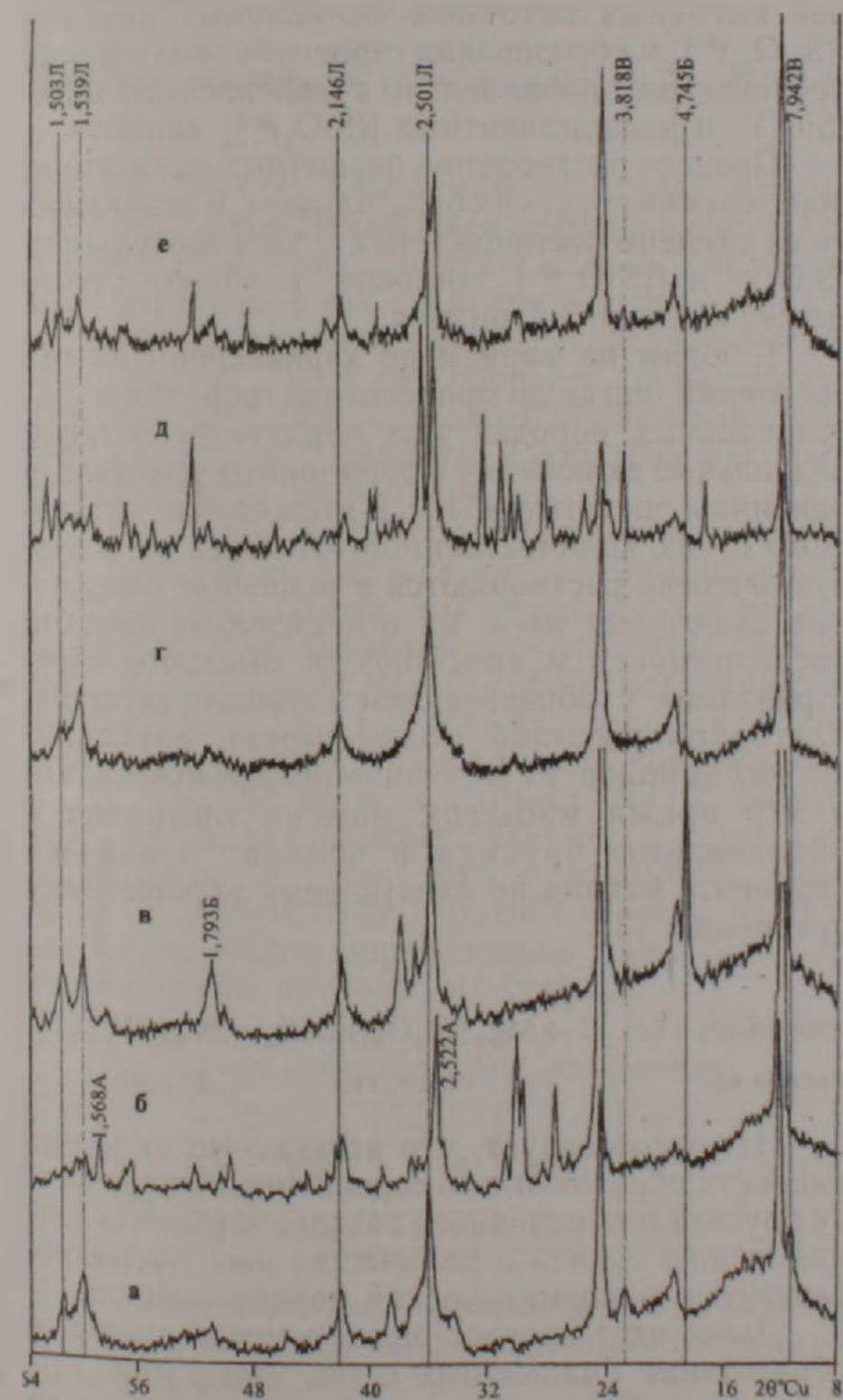


Рис. 1. Дифрактограммы серпентинизированных образцов ультрамафитов из различных участков Присеванской офиолитовой зоны: а – 4135, б – 4147Б, Шоржинское месторождение, в – 4246, г – 4248, д – 4247, Ашокское месторождение, е – 4254, Кармракарское месторождение. Б – брусит, В – водный карбонат магния, Л – лизардит, А – антигорит.

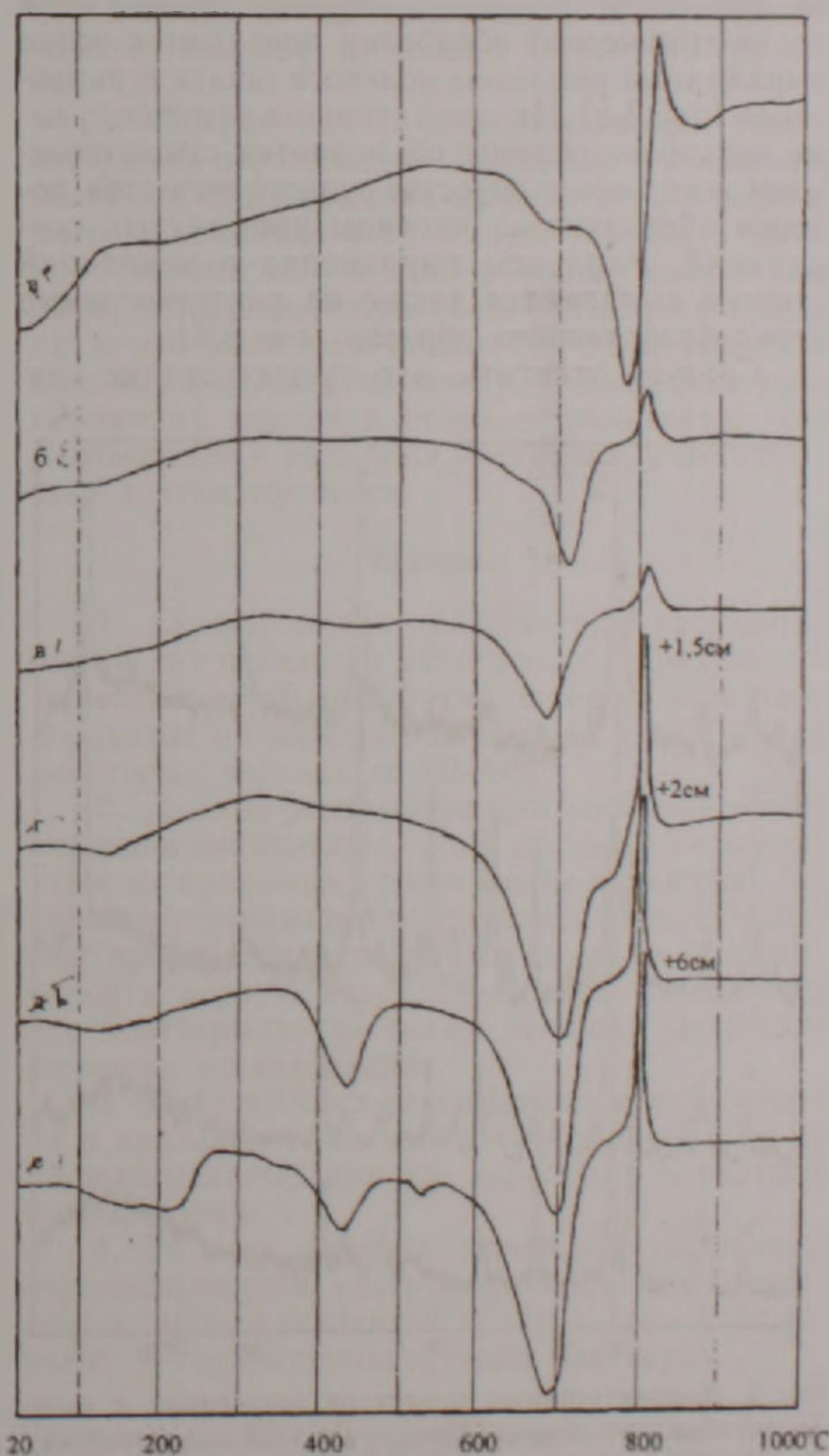
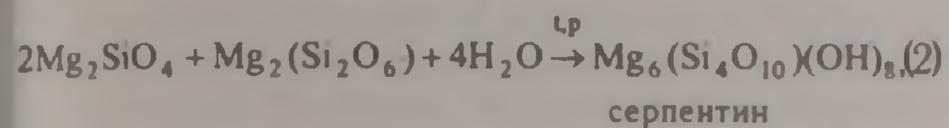


Рис. 2. Термограммы серпентинизированных образцов: а – 4135, б – 4246, в – 4248, г – 4247, д – 4254, е – 4147Б.

перешедших в раствор кремниевых кислот при термокислотной обработке пород.

Отметим, что такая последовательность процесса серпентинизации может стать причиной сосуществования двух или более разновидностей серпентинов.

2. Вторым вариантом процесса растворения первичных силикатных образований можно приписать тем состояниям, в которых примерно равномерное распределение сравнительных количеств $(\text{SiO}_4)^{4-}$ и $[(\text{SiO}_3)^{2-}]_\infty$ анионов в магме, что может быть одной из причин [10], ставших препятствием для образования оформленных индивидуальных кристаллических решеток оливина и энстатита, в результате чего вся масса осталась в виде смешанных и плотно упакованных из разных сортов квазикристаллических образований. Такое состояние способствует параллельному переходу в серпентинизирующий раствор анионов $(\text{SiO}_4)^{4-}$ и $[(\text{SiO}_3)^{2-}]_\infty$ и одновременному их участию в образовании силикатных сеток по уравнению



которое следует воспринимать не как взаимодействие сформировавшихся оливина и энстатита, которое, по мнению Боуэна и Таттла [15], также мало вероятно, а как совместное участие $(\text{SiO}_4)^{4-}$ и $[(\text{SiO}_3)^{2-}]_\infty$ анионов из квазикристаллических образований. Такой вид процесса серпентинизации не может способствовать образованию брусита и в основном приведет к образованию одной разновидности серпентина.

Предложив варианты растворения силикатных анионов в процессе серпентинизации ультрамафитовых пород, мы отметили также возможность существования двух основных по текстуре, не связанных между собой состояний первичных пород. Они могут выявляться как отдельно, в "чистом" виде, так и в разных комбинациях.

О том, что во всех случаях $(\text{SiO}_4)^{4-}$ анионы участвуют в образовании силикатных сеток, свидетельствует тот факт, что в результате термокислотной обработки серпентинитов в раствор всегда переходит определенное количество ортокремневой кислоты [4] (табл. 1).

Таблица 1

Степень извлечения SiO_2 из образцов

NN образцов	4135	4246	4248	4247	4254	4147Б
%	31.0	37.6	30.2	17.3	9.80	10.4

Как видно из табл. 1, переход SiO_2 в раствор больше в образцах, представленных аподунитовым серпентинитом.

Следует отметить, что количества кремневой кислоты, приведенные в табл. 1, не могут отождествляться с абсолютными количествами $(\text{SiO}_4)^{4-}$ анионов, участвовавших в процессе серпентинизации. Одним из доказательств сказанного является то, что на основе видоизменений предварительной обработки породы в некото-

рых случаях удается повысить извлечение кремниевых кислот в раствор до 60-70% (по SiO_2), и это еще не предел.

На основании всего сказанного попытаемся вкратце представить генетическую характеристику исследованных образцов.

В образцах 4135, 4246 и 4248 серпентинизация в основном завершилась образованием лизардита. Причем в образцах 4135 и 4246 серпентинизация осуществлялась по кристаллическому оливину, т.е. первичная порода в основном состояла из оливиновых индивидуальных включений, а в образце 4248 она проходила по уравнению (2), т.е. из квазикристаллических образований.

Образец 4247 в первичном состоянии имел четко сформированные оливиновые и пироксеновые индивидуальные включения. Однако частичная серпентинизация протекала по кристаллическому оливину.

В образце 4254 серпентинизация по части магнезиальной ультраосновной породы в основном завершена образованием лизардита. Причем незначительная часть протекала по кристаллическому оливину, а большая часть — по уравнению (2).

В образце 4147Б серпентинизация также завершена образованием в основном антигорита, частично хризотила или лизардита. Для последнего первичным состоянием мог быть либо кристаллический оливин в малом количестве, либо смешанное образование. Превосходящая антигоритовая разновидность образована по кристаллическому энстатиту, существующему в первичной породе в большом количестве, где учитывается и роль $(\text{SiO}_4)^{4-}$ анионов, участвовавших в этом процессе.

Выводы

1. Серпентиниты представляют нетрадиционный вид полезного ископаемого, в результате термокислотной обработки которых в раствор переходит ортокремневая кислота (до 37,6%), в некоторых случаях до 60-70%.

2. Данные рентгенофазового и термического анализов показывают, что в процессе серпентинизации происходит растворение первичных минералов ультрамафитов, причем при одновременном присутствии кристаллов оливина и пироксенов в первую очередь растворяется оливин, что подтверждается также данными микроскопических исследований.

3. Из первичных ультрамафитов, находящихся в квазикристаллическом состоянии, орто- и метасиликатные анионы переходят в раствор одновременно.

4. Во всех случаях определенную роль в серпентинизации ультрамафитов играет содержание ортосиликатных анионов, присутствующих в серпентинизирующих растворах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Абовян С.Б. Геология и полезные ископаемые северо-восточного побережья озера Севан. Ереван: Изд АН

- АрмССР, 1961, 261 с.
2. Гинзбург И.И., Рукавишников И.А. Минералы древней коры выветривания Урала. М.: Изд АН СССР, 1951, 716 с.
 3. Дир У.А., Хаун Р.А., Зусман Дж. Породообразующие минералы. М.: Мир, 1966, т.3, 319 с.
 4. Зулумян Н.О., Оганесян Э.Б., Оганесян З.Г., Караханян С.С. О термокислотной обработке серпентинитов северо-восточного побережья озера Севан. ДНАН Армении, 2002, т.102, N3, с.238-242.
 5. Зулумян Н.О., Оганесян З.Г., Караханян С.С. Термографические исследования серпентинизированных пород северо-восточного побережья озера Севан. Бюллетень строителей Армении, 2001, N 2(20), с.32-33.
 6. Зулумян Н.О., Оганесян З.Г., Караханян С.С., Овсепян Т.А., Казанчян А.М., Абовян С.Б. Физико-химические характеристики некоторых ультраосновных пород северо-восточного побережья озера Севан. Хим. ж. Армении, 2002, т.55, N4, с.33-41.
 7. Куколев Г.В. Химия кремния и физическая химия силикатов, М.: Высшая школа, 1966, 464 с.
 8. Михеев Я.Л. Рентгенометрический определитель минералов, М.: Госгеолтехиздат, 1957, 869 с.
 9. Соколова Е.П. Кристаллохимия и структурные особенности минералов. Л.: Наука, 1976, с.96-104.
 10. Соболев Н.Д. Проблема ультраосновной магмы. В кн.: Магматизм формации кристаллических пород, 1972, с.101-102.
 11. Термический анализ минералов и горных пород. Л.: Недра, 1974, 399 с.
 12. Хачатрян Л.А., Костанян К.А., Арутюнян В.В. О химических превращениях в процессе амфиболитизации серпентинита и дунита при образовании фторасбеста. Арм. хим. ж., 1981, т.34, N 1, с.7-12.
 13. Zulumyan N.H., Hovhannisyan Z.G., Karakhanyan S.S., Torosyan A.R. Serpentine as an attractive source for synthesis of soluble silicic acid sol-gel system and nanomaterials – Information technologies and management, Yerevan, 2002, N3, pp.129-131.
 14. Brindley G.W., Zussman J. Amer. Mineralogist, 1959, v.44, N1-2, p.185-188.
 15. Bowen N.L., Tuttle O.F. The system MgO – SiO₂ – H₂O. Bull. Geol. Soc. Am., 1949, 60, pp.439-445.

ՈՒԼՏՐԱՄԱՓԻՏՆԵՐԻ ՍԵՐՊԵՆՏԻՆԱՅՄԱՆ ԳՈՐԾԸՆԹԱՅՆԵՐԻ ՉԱՐԳԱՅՄԱՆ ՕՐԻՆԱԶՉԱՓՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՀԱՐՅԻ ՄԱՍԻՆ

Ն. Հ. Զուլումյան, Ս. Բ. Աբովյան, Զ. Հ. Հովհաննիսյան, Ս. Է. Ղազարյան

Ա մ փ ո փ ու մ

Նախանշվում են սերպենտինացված ուլտրամաֆիտների համալիր մշակման նոր ուղղություններ: Կորզվող նյութերի մեծ ելքերի ապահովումը ենթադրում է, կախված ուլտրամաֆիտների ծագումնաբանությունից և կառուցվածքային առանձնահատկություններից, սերպենտինացման գործընթացների զարգացման, սերպենտինների ջերմային քայքայման և նոր միներալային ֆազերի առաջացման մանրամասն և հիմնարար ուսումնասիրություններ: Այդ նպատակով կատարվել են Սևանի օֆիոլիտային գոտու սերպենտինացված ուլտրամաֆիտների բնութագրական նմուշների առաջին անգամ միկրոսկոպիական, ռենտգեն ֆազային, ջերմագրային և քիմիական մեթոդներով ուսումնասիրություններ:

PROBLEMS ON DEVELOPMENT OF SERPENTINE-FORMING PROCESSES IN ULTRAMAFICS

N. H. Zulumyan, S. B. Abovyan, Z. H. Hovhannisyan, S. E. Ghazaryan

Abstract

For interpretation of the development of serpentine-forming processes in ultramafics the specimens of serpentinized ultramafics were examined by chemical, thermal, X-ray powder and microscopic methods, having certain morphological varieties and typical for various regions of Sevan ophiolite zone. The such simultaneous complex investigation of ultramafics Sevan ophiolite zone is conduct for the first time.