

ЗАМКНУТАЯ МЕТАСТАБИЛЬНАЯ МИКРОСИСТЕМА НАСЛОЕНИЯ В РЕАКЦИЯХ ЛИЗЕГАНГА

(к происхождению бобовин и оолитов)

А. Н. КОНДАКОВ

(Представлена проф. А. М. Кузьминым)

Механизм перераспределения компонентов в формирующейся оолитовой диффузионной постройке скрыт в своеобразной эволюции протекания периодической реакции по типу Лизеганга при диффузии вещества в замкнутый объем. Элементы перераспределения обнаруживаются уже при рассмотрении строения очередного наслоения, отделенного предыдущим наслоением от среды, возбуждающей диффузионный поток.

Предложено несколько вариантов математической трактовки качественного понимания природы периодического осаднения [1, 2, 8]. Они направлены на установление абсолютного положения очередного наслоения, исходя из эмиссионно-волновых представлений или из представлений о периодически возникающих условиях пересыщения по отношению к осаждающемуся при встречной диффузии компоненту. Вопросы, решаемые с этих позиций, охватывают расстояние между соседними зонами, зависимость этих расстояний, а также ширины полос осадка от кинетических констант кристаллизации (коэффициенты диффузии, скорость роста кристаллов и т. п.). В то же время существенные стороны процесса периодического осаднения не учтены:

1) Занимаясь главным образом кинетикой диффузионного поля, исследователи рассматривали процесс односторонне, в основном по отношению к компоненту, выпадающему в осадок. Отсюда под очередным наслоением понимался только непосредственно слой осадка. Распределение прочих компонентов, участвовавших в реакции, а также количественное распределение вещества в пределах самого слоя осадка не принималось во внимание. Фиксируемые обычно при интерпретации экспериментальных данных середины полос осадков служили только опорными метками развивающегося диффузионного поля.

2) Во всех случаях среда, в которой образовывался осадок, рассматривалась химически нейтральной. Ее роль сводилась только к созданию условий, при которых реакция осуществляется в диффузионной области.

3) Диффузия в замкнутый объем не изучалась. (Под замкнутым объемом понимается часть среды, отделенная от вмещающей массы мембраной первого наслоения. Направление диффузионного фронта нормально к поверхности первого наслоения).

В строении природных лизеганговских построек, где диффузия вещества осуществляется в замкнутый объем (кольца гидрата окиси железа в породах коры выветривания, жеоды, бобовины железистого и глино-

земистого состава), А. М. Кузьминым [4] установлены следующие закономерности.

Кольца гидрата окиси железа в породах коры выветривания формируются при диффузии железистого вещества от стенок трещин к центру ограниченного ими тела или в любой другой замкнутый контур. Независимо от исходной геометрической конфигурации фронта диффузионного поля они стремятся создать при движении вещества вглубь объемные кольца с близкой к шаровой поверхностью. В пределах каждого кольца наблюдается асимметричное (ритмическое по терминологии А. М. Кузьмина) распределение железистого вещества. Асимметричность его выражается в постепенном нарастании концентрации железистого вещества в кольце в направлении к центру контура с резким падением концентрации во фронтальной части кольца.

В жеодах лимонита наряду с отмеченными явлениями наблюдается по мере насыщения постройки железом в пределах каждого кольца в направлении к центру переход от многоводных гидратов окиси железа к маловодным (гетит). В жеодах зрелых стадий в направлении к центру наблюдается как общее возрастание количества железа, так и переходы к минералам с более плотной упаковкой вещества (гидрогематит и гематит). В пределах колец маловодные и безводные окислы железа тяготеют к внутреннему краю, но даже если кольцо полностью выполняется гематитом, во внешней части кольца обнаруживается оторочка, сложенная буровато-желтыми гидроокислами железа.

Аналогичные взаимоотношения установлены в оолитах и бобовинах коры выветривания и бокситовых месторождений. Наиболее четко оолитовая структура выражена в железистых бобовинах. В разрезе это строение проявляется в чередовании обогащенных соединениями железа колец, которые отделены друг от друга концентриями более светлыми с меньшим содержанием железа. В бобовинах зрелых стадий развития ясно выражено общее количественное возрастание окрашивающего пигмента как в каждом центре от периферии к внутреннему краю, так и в общем от периферии системы к центру. Более светлоокрашенные части концентриров в своих поперечных сечениях увеличиваются к периферии и в том же направлении они становятся более светлыми, а во внешней части они слагаются гидраргиллитом. Изучение химического состава бобовин и цементирующей их массы породы позволяет говорить о резком противоречии между ними. Содержание в железистых бобовинах кремнезема и глинозема всегда ниже, чем в окружающем цементе, в то время как содержание железа прогрессивно возрастает, а неуклонное накопление железа в благоприятной среде приводит к преобразованию гетита в гематит, затем в маггемит и магнетит. В глиноземистых бобовинах глинозем в форме гидраргиллита концентрируется на периферии, а в центре бобовин преобразуется в диаспор.

Изучение подобных образований позволило А. М. Кузьмину отнести их к структурам, развивающимся в корях выветривания по типу Лизеганговских колец, в случае, если железистые растворы создают замкнутые контуры — «пузыри».

Диффузия вещества внутрь контура осуществляется периодически-ритмично в форме концентриров. Внутри системы возникает действительная природа движения вещества. При этом можно наметить несколько этапов этого движения, которое приводит к тому, что вещества с относительно малыми молекулярными объемами в концентратах количественно возрастают по направлению к центру, тогда как вещества с относительно большим молекулярным объемом в концентратах количественно увеличиваются в противоположном направлении, а максимума достигают в периферической части бобовин. Такое перераспределение осуществляется, по представлениям А. М. Кузьмина [4], путем разрушения

первичного вещества породы (среда) до ионного состояния с последующим закономерным минеральным распределением его в лизеганговской постройке или выносом за ее пределы.

Увеличение плотности вещества в направлении к центру системы как в кольце, так и в постройке в целом вызвано ростом взаимодавления тесно растущих кристаллитов. Дальнейшее поглощение происходит путем перехода к минералам с все более плотной упаковкой кристаллической структуры.

Изложенное является тенденцией развития (по А. М. Кузьмину [4]) лизеганговских структур, развертывающихся в замкнутый объем в условиях прогрессивного поступления вещества извне.

Распределение продуктов реакции в очередном наслоении

Для изучения распределения продуктов периодической реакции в пределах наслоения мы получали кольца гидрата окиси железа и бихромата серебра в желатиновой среде по обычной методике. (Под кольцом понимается вся область от предыдущего наслоения до фронтальной части кольца осадка).

В реакции FeCl_3 и NaOH в желатиновой среде образуются бурые кольца $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и кристаллы NaCl . В пределах кольца оба продукта реакции располагаются закономерно. Из условия пересыщения следует, что компонентом, определяющим структуру периодической реакции, является вещество с более низкой константой диссоциации (в нашей реакции $\text{Fe}(\text{OH})_3$). Независимо от направления диффузии NaOH из центра или в замкнутый объем в пределах кольца кристаллы NaCl стремятся сосредоточиться в направлении противоположном и осадок $\text{Fe}(\text{OH})_3$ — совпадающем с направлением движения диффузионного фронта (рис. 1). Аналогичные взаимоотношения между продуктами реакции в кольце обнаруживаются при периодическом осаждении бихромата серебра. Привлекает внимание следующее наблюдение. В той части системы, где уже исчезает кольцевое строение и осадок приобретает общий размазанный характер, возникают очень мелкие сфероидальные тела концентрически-зонального строения (замкнутые системы второго порядка), иногда схваченные одной общей оболочкой (рис. 2). Темная часть колец в них представлена восстановленным серебром, светлая — тонкораспределенными в массе желатины кристалликами азотнокислого калия. Такого типа структуры могут служить моделью перераспределения железа и алюминия в бобовинах казахстанских бокситов.

В сечениях нормальных наслоению шириной около 1 мм проводилось фотометрирование для количественного сравнения по сечениям выпавшей массы гидрата окиси железа и распределения ее в кольце, а также сделан соответственный подсчет объема кристаллической массы хлористого натрия и распределение ее в пределах кольца. Распределение как легких продуктов реакции, так и тяжелых асимметрично и подтверждает наблюдения А. М. Кузьмина над природными объектами (рис. 3). Разные сечения в кольце обладают близкими или равными отношениями соответствующих величин, и, следовательно, система близка равновесной (табл. 1).

В работах [1, 2, 8] среда, в которой развертывается периодическая реакция, признается нейтральной, однако эта предпосылка ошибочна: Следует говорить об устойчивых и химически активных компонентах среды в конкретных физико-химических процессах на данном этапе формирования наслоения. Однако и устойчивые компоненты среды активно участвуют в общем процессе, обуславливая, как это установлено Г. Л. Пospelовым и П. И. Каушанской [5, 6, 7], зональное развитие сорб-

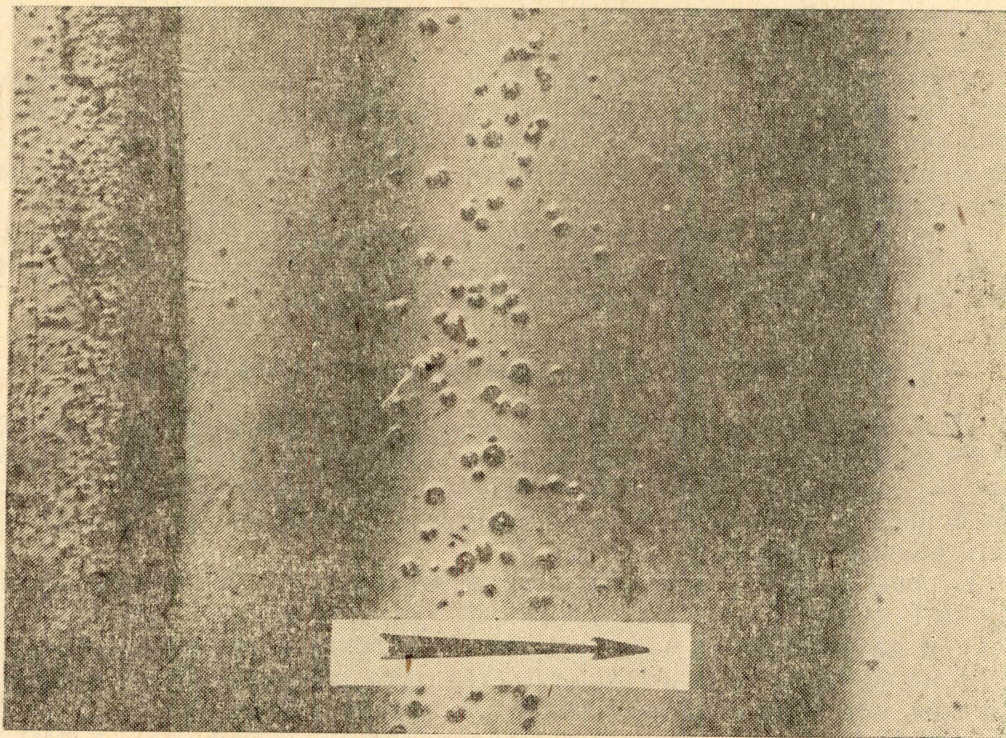


Рис. 1. Распределение кристаллов хлористого натрия и осадка гидрата окиси железа в кольцевом наложении (здесь и на других рисунках стрелкой обозначено направление движения диффузионного поля).

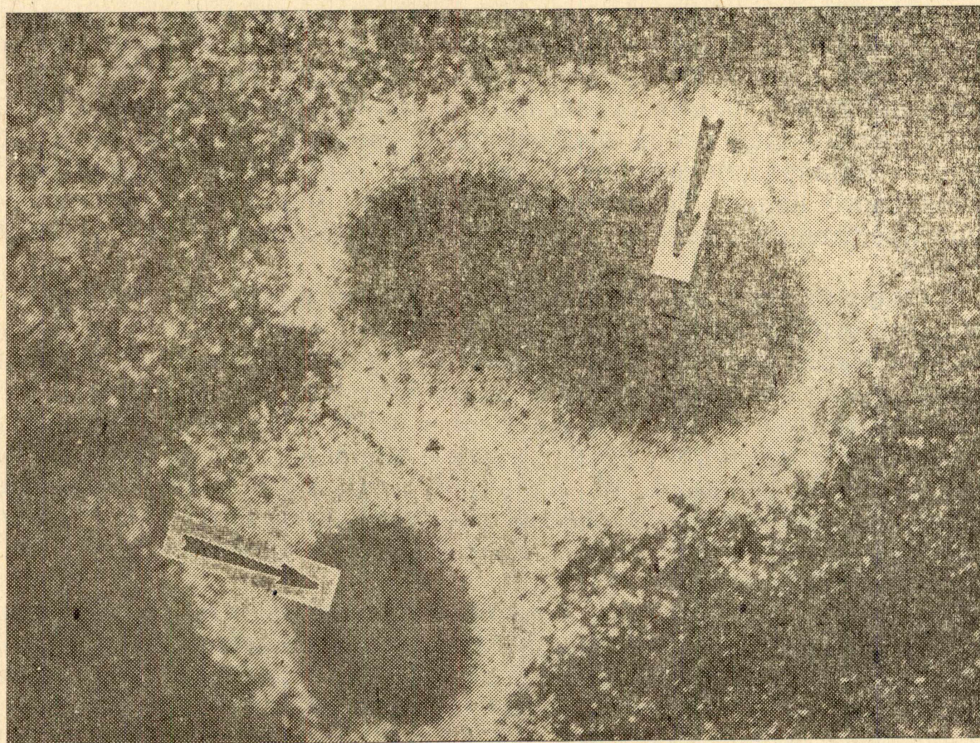


Рис. 2. Замкнутые микросистемы второго порядка в реакции периодического осаждения бихромата серебра.

ционных явлений, осложняющих диффузионный процесс. По мере уплотнения вещества осадка начинается вытеснение и химическое взаимодействие с ранее устойчивыми компонентами среды и перераспределение их в пределах кольца по принципу, изложенному выше Г. Л. Пospelовым и П. И. Каушанской [6, 7]. Экспериментально установлено встречное движение растворенных в ионном состоянии продуктов разложения ранее устойчивых минералов, а сам процесс назван «адсорбционным замещением». Однако методика экспериментов, изложенная в работах [5, 6, 7], в отличие от процессов осаждения в замкнутой системе разрешает свободное удаление продуктов реакции в направлении, встречном диффузии растворов. Вода так же, как и другие компоненты, выполняет не только функции переноса среды, но и участвует в процессах гидролиза. Таким образом, в пределах кольца при диффузии в замкнутый объем возникает сложное упорядоченное физико-химическое равновесие, в котором, в конечном итоге, участвуют все компоненты. Схематично распределение компонентов, составляющих кольцо в опыте, представлено на рис. 4.

В формирующемся кольце замкнутой постройки при условии равновесия в силу геометрических особенностей удельная плотность частиц, двигающихся по направлению к центру, больше плотности частиц встречного диффузионного направления. Этим явлением объясняются многие морфологические черты природных и искусственных замкнутых лизеганговских систем, в частности, стремление создавать в изотропной среде кольца осадка с поверхностью, близкой к шаровой. Зона пересыщения располагается вдоль поверхности, равной удельной плотности диффундирующего компонента.

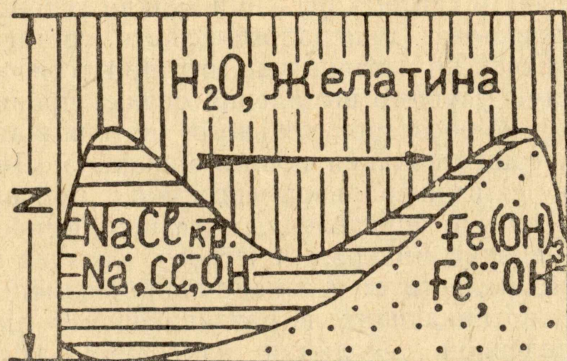


Рис. 4. Схема распределения компонентов при условии равновесия в системе кольцевого наслоения.

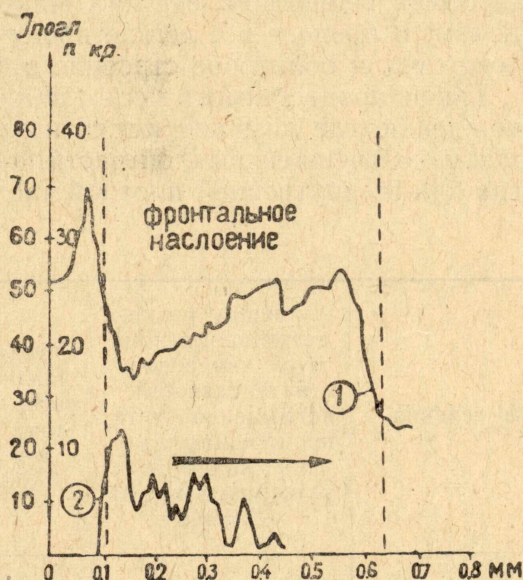


Рис. 3. Кривые интенсивности поглощения света осадком гидрата окиси железа (1) и распределения кристаллов хлористого натрия (2) в сечении кольца.

Поскольку в системе в отдельных кольцах существуют условия динамического равновесия, то и вся постройка находится в состоянии метастабильного равновесия. Избыток вещества при мине-

ральных переходах во внутренней части колец удаляется за пределы постройки. При прогрессирующей диффузии вещества в замкнутую систему в конечном итоге с сохранением прочих факторов осуществляется обмен веществом, система живет, подчиняясь своим внутренним законам. В пределе все легкие продукты реакции могут быть вытеснены из системы, и оолитовое строение в бобовинах исчезает.

Такой процесс имеет место, например, в жеодах Лисаковского месторождения, где лимонит цементирует оолитово-терригенный материал. Оолиты во внешней рыхлой части жеод сохраняют оолитовое строение, тогда как во внутренней плотной части они слагаются сливным гетитом.

Таблица 1

№ сечения	Площадь по интегральному контуру измерения интенсивности поглощения света, пропорциональная содержанию гидрата окиси железа (Sn) мм ²	Объем кристаллической массы хлористого натрия в сечении (Vn) мм ³	Отношения площадей $\frac{Sn}{Sn+1}$	Отношения объемов хлористого натрия $\frac{Vn}{Vn+1}$
Сечение №1	556	1220×10^{-9}		
Сечение №2	780	1340×10^{-9}	0,72	0,92
Сечение №3	780	1320×10^{-9}	1,00	1,02
Сечение №4	450	835×10^{-9}	1,63	1,56

Взаимоотношения лизеганговской замкнутой постройки и среды являются особым и сложным вопросом. Несомненно, минеральное лицо лизеганговской постройки, количественные взаимоотношения между минералами определяются физико-химическими условиями среды, в которой они возникают. В экзогенном минералообразовании ведущими факторами являются водородный показатель и окислительно-восстановительный потенциал, следовательно, в системе рН — Ен можно установить области существования различного минералогического состава оолитовых построек. П. И. Каушанской [3] установлено, что при встрече двух реагирующих потоков в месте будущего выпадения осадка происходит резкое изменение окислительно-восстановительного потенциала, т. е. создаются предпосылки для существования нового минерала. Лизеганговская постройка является полиминеральной системой, причем слагающие ее минералы существуют при определенных физико-химических условиях. Закономерное изменение минералогического состава в пределах оолитовой постройки свидетельствует о закономерном изменении физико-химических условий, возникающих в развивающейся лизеганговской системе, и об определенной тенденции изменения этих условий по мере зрелости постройки.

Второй, не менее важной, неизученной стороной остается геохимия элементов-примесей, концентрирующихся в бобовинах. Поведение данных элементов в закономерно построенной лизеганговской структуре, по-видимому, подчиняется ее внутреннему физико-химическому строению.

ЛИТЕРАТУРА

1. П. Б. Афанасьев, Я. Б. Зельдович, О. М. Тодес. О пространственном распределении осадков при кристаллизации взаимно-диффундирующих веществ. Журнал физической химии, т. XXIII, вып. 2, 1949.

2. Я. Б. Зельдович, О. М. Тодес. О математической формулировке теории периодического осаждения. Журнал физической химии, т. XXIII, вып. 2, 1949.
 3. П. И. Каушанская. Изменения электропотенциалов в местах формирования бестрещинных жил. Геология и геофизика, № 6, 1963.
 4. А. М. Кузьмин. Периодическо-ритмические явления в минералогии и геологии. Диссертация, 1947.
 5. Г. Л. Пospelов, П. И. Каушанская, С. С. Лапин. Об образовании жилоподобных и брекчиевидных форм минерализации вне трещин. Геология рудных месторождений, № 2, 1961.
 6. Г. Л. Пospelов, П. И. Каушанская. Стадии развития и типы бестрещинного жилобразования (моделирование штокверковых рудных месторождений). Геология и геофизика, № 9, 1962.
 7. Г. Л. Пospelов, П. И. Каушанская. Сорбционные и хроматографические процессы при рудообразовании. Коллоидный журнал, т. XXV, № 2, 1963.
 8. Ф. М. Шемякин, П. Ф. Михалев. Физико-химические периодические процессы. Изд. АН СССР, 1938.
-