

КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ СЕРИЦИТОВ ЗАНГЕЗУРСКОГО РУДНОГО РАЙОНА (АРМЕНИИ)

© 2013 г. М.А.Арутюнян

*Институт геологических наук НАН РА,
375019, Ереван, пр. Маршала Баграмяна 24а, Республика Армения*

E-mail: marah@geology.am

Поступила в редакцию 12.06.2013

Целью настоящей статьи являлось выделение характерных кристаллохимических характеристик серицитов разных рудно-метасоматических формаций Зангезурского рудного района, что должно способствовать более точной интерпретации конкретных проявлений метасоматоза. Установлено, что гидротермальным вторичным кварцитам присущи высококремнистые ($Si \geq 3,63$ ф.е.) иллиты с высоким дефицитом К в межслоевой позиции (до 0,6 ф.е.), с минимальными значениями $Al^{IV} - 0,24-0,35$ ф. е. ($Al^{VI} - 1,50-1,70$ ф.е.), политипная модификация 2M1. Филлизитам, сопровождающим жильно-прожилковые образования кварц-молибденит-халькопиритовой, кварц-молибденитовой, кварц-халькопиритовой стадий, соответствуют собственно иллиты, ($Al^{IV} - 0,40-0,55$, $Al^{VI} - 1,52-1,94$ ф.е.), с разной степенью гидратации, представленные политипом 2M1 или смесью 2M1+1M. Аргиллизитам, сопутствующим кварц-пиритовой стадии, – гидрослюды с высоким содержанием фенгитового компонента от 0,37 до 0,7 ($Al^{IV} - 0,55-0,98$, $Al^{VI} - 1,21-1,52$ ф.е.), политип 1M. Каждый этап эндогенного серицитообразования в этом ряду, на фоне возрастающей роли воды, характеризуется доминированием определенных летучих: в серицитах вторичных кварцитов преимущественно фиксируется Cl (при сравнительно низких значениях P_2O_5 , CO_2 и SO_3), в филлизитовых – кроме Cl, P_2O_5 , CO_2 и SO_3 появляется F, в серицитах аргиллизитов преобладают CO_2 и SO_3 .

Выделенные для гидротермальных вторичных кварцитов высококремнистые иллиты, отличаются от иллитов, регламентированных Номенклатурным комитетом Международной минералогической ассоциации, повышенным дефицитом К в межслоевой позиции. В ряду изоморфных замещений мусковит – лейкофиллит высококремнистые иллиты заполняют место между иллитами и лейкофиллитами, значительно расширяя поле собственно гидротермальных серицитов.

Серицит (сводное название тонкодисперсных диоктаэдрических калиевых слоистых силикатов) – важный типоморфный минерал метасоматических изменений, сопровождающий процессы рудообразования (Омельяненко и др. 1982). Изучение и выявление типоморфных особенностей серицитов, образование которых связано с процессами кислотного выщелачивания и рудоотложения (вторичные кварциты, грейзены, разные фации гидротермальных метасоматитов), имеет важное значение для установления генетической природы измененных пород и выявления характерных признаков проявления рудообразующих гидротермальных процессов. Особенно актуально это для установления формационной принадлежности гидротермальных метасоматитов, поскольку большей частью, все серицитолиты на месторождениях автоматически принято относить к филлизитовым изменениям.

В Зангезурском рудном районе (ЗРР) вышеуказанные метасоматические процессы (Карамян и др. 1987) связаны с проявлениями гранитоидного магматизма верхний эоцен-нижнего миоцена, формирующими Мегринский плутон и малые интрузии Баргушата, и отмечаются как в пределах интрузивных образований, так и во вмещающих вулканогенно-осадочных отложениях эоцена.

Проведенные ранее исследования серицитов вторичных кварцитов, грейзенизированных и околорудных пород разных стадий минерализации медно-молибденовых и золото-сульфидных месторождений, были сосредоточены на определении их политипии (Карамян и др., 1980); проводились изотопно-геохронологические K-Ar (Багдасарян и др., 1968, 1985) и Rb-Sr исследования (Мелконян и др., 2010). Выяснение химического состава серицитов (за исключением серицитов кварц-молибденит-халькопиритовой ассоциации Дастакертского медно-молибденового месторождения осталось вне интересов исследователей (Карамян и др., 1980).

В настоящей статье, которая посвящена изучению собственно кристаллохимии серицитов и выделению типоморфных особенностей химического состава слюд, использован материал, задействованный при определении политипии минералов (Карамян и др., 1980), дополненный данными по химическому составу серицитов Агарацкого рудного поля (зоны гидротермально измененных пород с.с.Карчеван, Курис и собственно месторождения).

Ниже приводится краткая геолого-петрографическая характеристика серицитизированных пород отмеченных выше метасоматических формаций.

Серициты грейзенизированных пород. Продукты постмагматической ранней кислотной стадии метасоматического выщелачивания (Карамян и др., 1987), проявляющиеся турмалинизацией и серицитизацией пород (монцитов, гранодиоритов), в пределах ЗРР распространены ограничено. Известные участки проявления – Аревис, Ванк-Калер, Аткиз, Мазмазак. Наиболее крупный выход – на участке Аревис 0,5км².

Грейзенизированные породы Ванк-Калера сложены кварцем, который составляет до 55% породы, остальные – турмалин, плагиоклаз, биотит, магнетит, серицит. На участке Аревис, где интенсивнее развиты процессы серицитизации, кроме отмеченных минералов в чешуйчатом агрегате серицита отмечаются пирит, халькопирит и изредка молибденит. Серицит, политипной модификации 2M₁, разъедает выделения турмалина, представленного шерлом со значительной примесью дравитового компонента. (Карамян и др., 1980).

Серициты вторичных кварцитов представляют собой продукт предрудного кислотного выщелачивания (Карамян и др., 1987). Гидротермальные вторичные кварциты ЗРР образуют протяженные (до 2км) зоны мощностью до 150м, которые маркируют зоны крупных разрывных нарушений. По совокупности кварц-серицитовой и монокварцевой фаций в соответствии с классификацией Г.М.Власова и М.М.Василевского (1964)

они отнесены к семейству глубинных галогенно-кислотных (Арутюнян и др., 2007). Характерной особенностью вторичных кварцитов является отсутствие четко проявленной зональности и преобладающее развитие пород монокварцевых фаций; породы кварц-серицитовой фации значительно уступают им по мощности; основной минерал в них – кварц, серицит составляет до 50% (Карамян и др., 1980) объема породы. Кроме пирита, в них встречаются апатит, иногда единичные зерна рутила, корунда, диаспора, алуниита. При переходе вторичных кварцитов из интрузивных пород в вулканогенные, в кварц-серицитовых породах появляется андалузит.

Высокие температуры образования вторичных кварцитов, полученные методом декрипитации – 500-520⁰, косвенно подтверждаются почти полным выносом калия из пород наряду с основными петрогенными элементами (Карамян и др., 1987). Это явление отмечено В.С.Смирновым (1969) при прохождении галоидных растворов через породы в высокотемпературных условиях. Слабое проявление зональности во вторичных кварцитах свидетельствует о выдержанном интервале стабильности P–T параметров и условий щелочности-кислотности, что можно объяснить лишь значительным, гипабиссальным уровнем глубинности (Арутюнян и др., 2007).

Большинство серицитов вторичных кварцитов представлены политипной модификацией 2M₁(Нор-Аревик, Каджаран, Ала-Гюней), серициты вторичных кварцитов Личка – 2M₁ с примесью 1M (Карамян и др., 1980).

Серициты околорудных метасоматитов. Серицитовые метасоматиты сопровождают довольно растянутый во времени процесс рудообразования на месторождениях медно-молибденовой и золото-сульфидной формаций. В соответствии с хронологическими взаимоотношениями рудных ассоциаций, на медно-молибденовых месторождениях серицитизация сопутствует прожилково-жильным образованиям кварц-молибденитовой, кварц-молибденит-халькопиритовой, кварц-халькопиритовой, кварц-пиритовой и кварц-полиметаллической стадий (Казарян, 1959; Карамян и др., 1963; Карамян, 1969, 1974; Шипулин и др., 1975); на Тейском золото-сульфидном месторождении – кварц-пиритовой, кварц-пирит-халькопиритовой и кварц-карбонат-полиметаллической стадий (Карамян и др., 1974; Амирян, 1984).

На медно-молибденовых месторождениях ореол серицитизации вокруг жильно-прожилковых образований отмеченных парагенетических ассоциаций наиболее характерен для кварц-халькопиритовых прожилков, где он отмечается при максимальной мощности до 4-5см, с преобладанием в породе кварца (Казарян, 1983); вдоль кварц-молибденит-халькопиритовых жил серицит появляется в участках обогащенных халькопиритом. Переход кварц-серицитовых пород во вмещающие происходит через кварц-серицит-ортоклазовые и ортоклаз-биотит-серицит-альбитовые породы, характерные для филлизитового типа изменений (Lowell and Guilbert, 1970; Титли и др., 1984; Кривцов и др., 1986).

Верхний предел температуры гомогенизации газовой-жидких включений в кварце кварц-серицитовых метасоматитов выше 400°C (Шипулин и др., 1975; Пашков, 1975); в жильном кварце кварц-халькопиритовой стадии – в интервале $360-280^{\circ}$ (Маданян, 1985). Серицит представлен политипной модификацией $2M_1$, реже смесью $2M_1+1M$ с преобладанием $2M_1$ (Карамян и др., 1980).

При мощности до 10 см, но с большей плотностью развития серицита, до 65-70%, кварц-серицитовые породы с вкрапленностью пирита отмечаются вокруг кварц-пиритовых прожилков, и, в меньшей степени, кварц-полиметаллических жил медно-молибденовых и золото-сульфидных месторождений (Карамян 1974; Карамян и др., 1987; Казарян, 1984; Амирян, 1984). Метасоматическая колонка представлена следующей сменной зон: кварц-серицитовые породы – кварц-серицит-карбонатные – каолинит-(серицит)-карбонатные – ортоклаз-хлорит-каолинит-карбонатные породы. Из сквозных минералов в кварц-серицит-карбонатных породах отмечается адуляр, из аксессуаров присутствует рутил (Карамян, 1974; Казарян, 1984). Существенно серицитовые породы развиты в ореоле “сухих” без кварца (Казарян, 1984), пиритовых прожилков. Ранними исследованиями (Казарян и др. 1974, 1984; Шипулин и др., 1975) породы кварц-серицит-карбонатного состава были отнесены к березитам. Взаимоотношения этих пород с каолинитовыми изменениями, получившими широкое развитие в пределах медно-молибденовых месторождений не всегда могут быть интерпретированы однозначно, поэтому серициты этих пород с долей условности рассматриваются как аргиллитовые.

Гомогенизация газовой-жидких включений в кварце кварц-серицитовых метасоматитов, светлоокрашенном сфалерите и карбонате, происходит в интервале $210-140^{\circ}\text{C}$ (Маданян, 1985; Амирян, 1984). Политип – $1M$ (Карамян и др., 1980).

Место формирования кварц-серицитовых метасоматитов в метасоматической колонке. Процессы кислотного выщелачивания, сопряженной с ними серицитизацией пород, различаются масштабами и интенсивностью развития метасоматических процессов, равно как и характером развития отдельных зон метасоматической колонки. Соотносительно к общему объему метасоматитов породы кварц-серицитовой фации, занимающие внутреннюю часть метасоматической колонки вторичных кварцитов, грейзенов, аргиллизитов и филлизитов, занимают незначительное место. Во фронтальной части метасоматической колонки, в породах переходных ко вмещающим, метасоматические зоны имеют гораздо большую мощность. Здесь действуют процессы диффузионного метасоматоза и химический состав серицита этих зон отражает особенности избирательного замещения первичных минералов породы. В тыловой части метасоматической колонки, где формируются кварц-серицитовые породы, химический состав серицитов в соответствии с известными представлениями Д.С.Коржинского (1969), должен отражать

особенности инфильтрационного характера метасоматических процессов.

Химический состав и кристаллохимия серицитов. Макроскопически агрегаты серицита характеризуются розовато-желтоватой (серициты вторичных кварцитов и филлизитов) и серой (серициты аргиллизитов) окрасками и шелковистым блеском. Изучение оптических свойств серицита вследствие тонкодисперсности чешуек затруднено: $N_g \approx 1,581-1,589$, $N_p \approx 1,553-1,561$. Двупреломление в связи с эффектом агрегирования также определяется приближенными значениями: $N_g - N_p \approx 0,023-0,030$.

Исследования посвященные выяснению политипии и кристаллохимии серицитов, сопутствующих рудной минерализации, на месторождениях медно-молибден порфировой (Beaufort and Meunier, 1983; Parry W.T. et al., 1984, 2002), полиметаллической, а также ураноносных формаций (Омельяненко и др., 1982, 1988; Дриц и др., 1991), показали, что они представлены чаще всего иллитами политипных модификаций 1Md, 1M, 2M₁, изредка мусковитами политипа 2M₁ (Beaufort and Meunier, 1983). Изучение характера серицитов на медно-порфиновых месторождениях (Beaufort and Meunier, 1983; Parry et al., 1984, 2002) были сосредоточены на выделении особенностей слюд аргиллит-филлизитовых изменений в разных парагенетических ассоциациях минералов при рассмотрении околопрожилковой и общей зональности месторождений. Эти исследования показали изменчивость химического состава иллитов в отношении содержаний межслоевых катионов и тетраэдрического Si (рис.1), а также фенгитового компонента и смешанно-слоистых пакетов (Parry et al., 2002).

Серициты гидротермальных метасоматитов ЗРР (табл. 1) по основным рекомендованным характеристикам (Bailee et al., 1984), соответствуют минеральной разновидности иллит или гидрослюдам иллитового состава. Вместе с тем, в сравнении с опубликованными данными по иллитам, обнаруживаются куда более значительные вариации содержаний SiO₂, Al₂O₃, MgO, Fe₂O₃, K₂O. В немалой степени это обусловлено тем, что в рассматриваемой совокупности серицитов кроме слюд аргиллит-филлизитовых изменений рассматриваются серициты вторичных кварцитов и грейзенизированных пород.

Наибольшие вариации содержаний характерны для SiO₂ – 58,18-48,54мас.%, с максимальными значениями в серицитах вторичных кварцитов (при дисперсии 1,42), и низкими в серицитах аргиллизитов при дисперсии 3,47 (табл.1). От серицитов вторичных кварцитов через филлизитовые, к аргиллизитовым увеличиваются содержания MgO, K₂O, в меньшей степени Fe₂O₃. Максимальные содержания Al₂O₃ обнаруживают серициты филлизитовой группы и оруденелых грейзенов Аравуса. Значения сумм минералообразующих окислов, закономерно понижаются от серицитов вторичных кварцитов 95,34 мас.% к серицитам аргиллизитовых изменений – 91,04 мас.%. В этом же направлении понижаются содержания Cl от от 0,76 до 0,20 мас.%, и напротив увеличиваются содержания CO₂ от 0,20 до 0,44 мас.% и SO₃ от 0,15 до 0,61мас.%. В серицитах грейзенизированных пород отмечаются повышенные содержания В.

Табл.1

Химический состав и кристаллохимические формулы серицитов

	Вторичные кварциты	Грейзенизированные породы		Филлизиты	Аргиллизиты
	I	II		III	IV
	n = 10	n=1	n=1	n = 9	n = 10
SiO ₂	58,18 (1,32)	58,04	55,30	54,50 (1,56)	48,54 (3,47)
TiO ₂	0,27 (0,17)	0,11	0,36	0,30 (0,15)	0,44 (0,26)
Al ₂ O ₃	25,12 (1,07)	25,50	31,10	27,51 (2,96)	24,84 (1,40)
Fe ₂ O ₃	1,90 (1,40)	1,90	2,02	1,71 (0,88)	3,16 (0,65)
FeO	0,83 (0,72)	0,85	0,48	0,99 (0,78)	2,07 (0,65)
MnO	0,03 (0,02)	0,005	–	0,08 (0,08)	0,11 (0,11)
MgO	1,96 (0,77)	3,01	1,82	1,83 (0,07)	4,13 (1,54)
CaO	0,36 (0,27)	0,27	–	0,45 (0,25)	0,45 (0,34)
Na ₂ O	0,43 (0,05)	2,00	0,06	0,6 (0,58)	0,41 (0,24)
K ₂ O	4,81 (0,68)	5,10	5,30	6,40 (0,74)	6,90 (1,50)
Сумма	95,34	96,79	96,88	93,49 (3,47)	91,04 (3,47)
H ₂ O ⁻	0,10 (0,05)	0,07	0,07	0,18 (0,03)	0,14 (0,10)
Cl	0,68 (0,21)	0,28	н.о.	0,28 (0,07)	0,20 (0,10)
F	н.о.	н.о.	н.о.	0,17 (0,05)	0,03 (0,05)
P ₂ O ₅	0,09 (0,03)	0,08	0,13	0,11 (0,13)	0,09 (0,03)
CO ₂	0,21 (0,05)	0,22	0,87	0,25 (0,15)	0,44 (0,23)
SO ₃	0,25 (0,65)	0,05	2,15	0,54 (0,20)	0,61 (0,36)
Si	3,72 (0,05)	3,67	3,52	3,55 (0,03)	3,36 (0,15)
Al ^{IV}	0,24 (0,05)	0,33	0,48	0,44(0,06)	0,69 (0,15)
Al ^{VI}	1,62 (0,06)	1,56	1,77	1,68 (0,14)	1,40 (0,16)
Ti	0,01 (0,007)	<0,01	0,02	0,014 (0,003)	0,02 (0,004)
Fe ³⁺	0,145 (0,06)	0,09	0,09	0,08 (0,04)	0,16 (0,03)
Fe ²⁺	0,04 (0,02)	0,045	0,02	0,05 (0,05)	0,11 (0,03)
Mn	<0,01 (0,003)	<0,01	–	<0,01 (0,003)	<0,01(0,004)
Mg	0,18 (0,07)	0,28	0,17	0,18 (0,05)	0,42 (0,15)
Ca	0,03 (0,02)	0,05	–	0,03 (0,01)	0,04 (0,02)
Na	0,05 (0,02)	0,24	0,06	0,06 (0,02)	0,05 (0,03)
K	0,41 (0,07)	0,41	0,43	0,54 (0,05)	0,61 (0,15)
Na+K+Ca	0,49 (0,05)	0,70	0,49	0,63 (0,05)	0,71 (0,11)
K _{Fe} ³⁺	0,08 (0,03)	0,05	0,05	0,05 (0,02)	0,10 (0,02)
Mg+Fe ²⁺	0,22 (0,07)	0,32	0,19	0,24 (0,12)	0,53 (0,14)
IC	0,54 (0,05)	0,72	0,52	0,70 (0,07)	0,97 (0,08)

Примечание: в скобках рядом со средними значениями дано стандартное отклонение; IC – величина общеслоевого заряда; $K_{Fe}^{3+} = Fe^{3+} / Fe^{3+} + Al^{VI}$.

В I-ом столбце объединены серициты – Каджаранского Су-Мо м-ия, Личка, Нор-Аревика, Ала-Гюнея; в II-ом – Ванк-Калера и Аревиса; в III-ем – Агаракского, Каджаранского, Дастакертского Су-Мо м-ий, Шор-джурского р-ия, (по Дастакерту – данные Карамяна и др., 1980); в IV-ом столбце – Каджаранского и Агаракского Су-Мо м-ий, Тейского Ау-сульфидного м-ия, гидротермальных пиритонесных зон Карчевана и Куриса.

Анализы выполнены в хим. лаб. ИГН НАН РА, аналитик Б.А. Талиашвили. Определения Cl – Б.А.Талиашвили и С.В.Мкртчян.

Колебания содержаний минералообразующих окислов в пределах выделенных групп серицитов (табл. 1) происходят в довольно ограниченных интервалах и при довольно низких дисперсиях: наибольшие отклонения обнаруживают Al_2O_3 и SiO_2 , содержания которых сопровождаются значительными дисперсиями; для Al_2O_3 особенно в группе филлизитовых серицитов – 2,96, а SiO_2 в группе аргиллизитов. – 3,47. Показательны значения дисперсий сумм минералообразующих окислов, с наибольшими величинами в серицитах филлизитов и аргиллизитов – 3,47, при низкой величине во вторичных кварцитах – 0,76. Значительный интерес представляют отклонения от средних содержаний Na_2O , как в высокотемпературных серицитах, где их высокие содержания могут объясняться наличием парагонитовой молекулы, так и в низкотемпературных серицитах с суммой минералообразующих окислов 85,06 (Курис), где скорее всего среди смешанно-слоистых пакетов наличествуют Na–монтмориллониты.

Пересчет химических анализов слюд проводился в расчете на отрицательную валентность анионного каркаса, равную 22 на половину содержания ячейки. Соответственно данным химического анализа средние значения формульного коэффициента при Si в серицитах вторичных кварцитов от 3,81, через филлизитовые, уменьшаются до 3,02 в серицитах аргиллизитов; в этой последовательности возрастают значения Al^{IV} от 0,24 до 0,69 (при уменьшении Al^{VI} – от 1,62 до 1,40), суммы межслоевых катионов (за счет калия) от 0,49 до 0,71, фенгитовой составляющей ($Mg+Fe^2$) от 0,22 до 0,53.

На диаграмме распределения серицитов аргиллит-филлизитовых изменений медно-порфировых месторождений (Parry et al., 2002) в координатах $K+Na - Si$ (в ф. е.), на которую сведены и серициты гидротермальных метасоматитов ЗРР (рис.1), последние сдвинуты вправо, с сближением к оси абсцисс, обнаруживая обогащенность Si, при относительно пониженном содержании $K+Na$. Тренд возрастания $K+Na$ с уменьшением Si в серицитах аргиллит-филлизитовых изменений (Parry et al., 2002), в гидротермальных серицитах ЗРР прослеживается последовательным переходом иллитов вторичных кварцитов через филлизитовые к аргиллитовым слюдам.

На диаграмме $Al^{IV} - K_{Fe^{3+}}$, основных кристаллохимических характеристик диоктаэдрических слюд, где $K_{Fe^{3+}} = Fe^{3+} / Fe^{3+} + Al^{VI}$ (Дриц, и др., 1991), серициты распределяются в поле Al-иллитов и гидрослюд, вытянутом вдоль оси Al^{IV} в интервале значений $K_{Fe^{3+}}$ по оси абсцисс от 0,02 до 0,15 (рис.2а). В нижней части этой полосы с разбросом Al^{IV} от 0,19 до 0,37, при $K_{Fe^{3+}}$ от 0,05-0,15, распределяются серициты вторичных кварцитов, ограничиваясь снизу полем Al-Mg высококремнистых серицитов – лейкофиллитов ($Al^{IV} < 0,2$). Среднюю часть полосы с некоторым наложением на поля вторичных кварцитов и аргиллизитов, занимают серициты филлизитов (Al^{IV} от 0,38 до 0,55 при $K_{Fe^{3+}}$ от 0,02 до 0,09), верхнюю – аргиллизитов (Al^{IV} от 0,50 до 0,98 при $K_{Fe^{3+}}$ от 0,06-0,14). Серициты

турмалинизированных пород при общей железистости $K_{Fe^3} = 0,05$, разделяются по содержаниям Al в тетраэдрической позиции; серициты Ванк-Калера ($Al^{IV} = 0,33$) попадают в поле вторичных кварцитов, серициты Аравуса ($Al^{IV} = 0,48$) – в поле филлизитов.

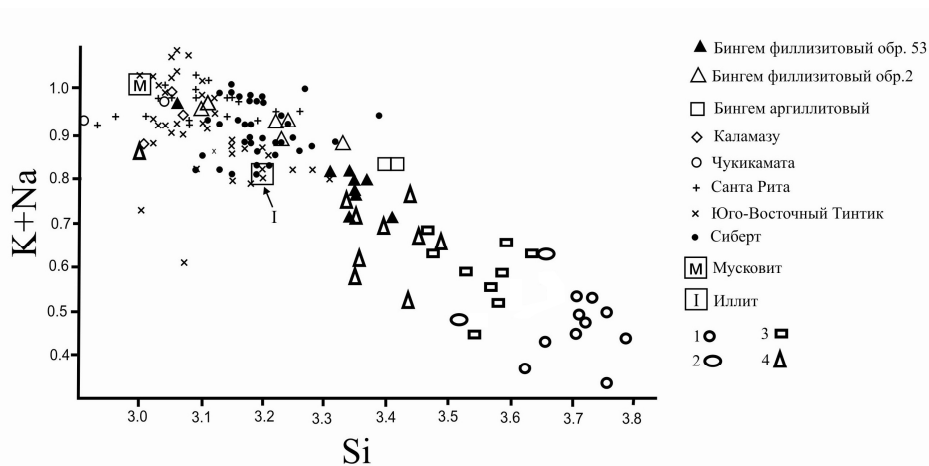


Рис.1 Сравнительная характеристика распределения гидротермальных серицитов ЗРР в координатах K+Na – Si (в ф. е.) относительно к серицитам аргиллит-филлизитовых изменений (Parry et al., 2002).

Условные обозначения серицитов ЗРР: 1 – вторичные кварциты; 2 – грейзенизированные породы; 3 – филлизиты; 4 – аргиллизиты.

На фоне общего повышения фенгитовой составляющей от серицитов вторичных кварцитов к аргиллитовым, в каждой генетической группе серицитов выделяются слюды с относительно высоким и низким содержанием фенгита (табл.1). В серицитах вторичных кварцитов $Mg+Fe^{2+}$ колеблется от 0,13 до 0,34; в серицитах турмалинизированных пород – 0,19-0,32; филлизитов – от 0 до 0,36; аргиллизитов – 0,36 - 0,80. Характерно, что в этом же направлении увеличиваются значения калия в межслоевой позиции (рис.2б).

К индикаторным характеристикам слюд относятся также величина общеслоевого заряда, а также характер его распределения по тетраэдрической и октаэдрической сеткам. Для серицитов вторичных кварцитов характерна почти равная локализация отрицательного заряда в тетраэдрической и октаэдрической сетке 2:1 слоев при крайне низких значениях общеслоевого заряда – 0,50-0,63 (в серицитах Ванк-Калера – 0,72). В серицитах филлизитов при преимущественной локализации отрицательного заряда в тетраэдрической сетке 2:1 слоев, отмечаются единичные различия с равной концентрацией заряда в тетраэдрической и октаэдрической позиции; величина общеслоевого заряда значительно выше чем в серицитах вторичных кварцитов и колеблется в пределах 0,66-0,83, в пределах значений, приводимых Velde B. and Meunier A. для иллитов (2008). Для серицитов аргиллитовых изменений при значениях общеслоевого заряда

0,88-1, определяющих фенгит (Velde and Meunier, 2008), характерна концентрация отрицательного заряда в тетраэдрической сетке 2:1 слоев – 0,55-0,65, что характерно для гидрослюд и Fe-иллитов (Дриц и др., 1991).

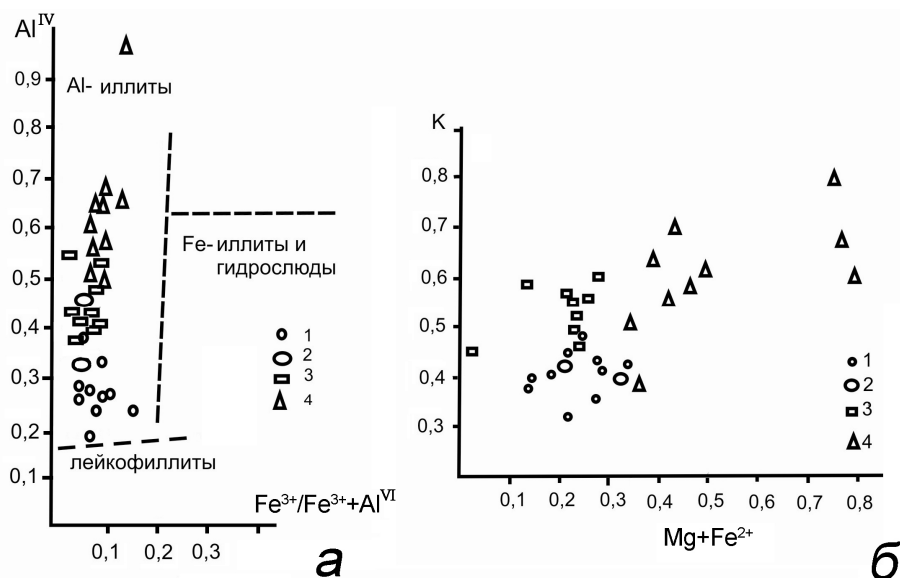


Рис.2. а. Распределение гидротермальных серицитов ЗРР на диаграмме основных кристаллохимических характеристик диоктаэдрических слюд (Дриц, и др., 1991). б. Характер заполнения межслоевых позиций К в зависимости от фенгитовой составляющей. Условные обозначения те же, что и на рис.1.

Среди различных свойств тонкодисперсных слюд (химический состав, политипия, оптические свойства, и др.) немаловажное значение имеют степень гидратации и оценка доли смешанно-слоистых пакетов, которые меняются в широких пределах. Причины гидратированности тонкодисперсных калиевых диоктаэдрических слюд могут быть разного рода (Слонимская и др., 1978; Дриц и др., 1991). Отсутствие специальных данных по содержанию структурно связанной воды в гидротермальных серицитах ЗРР не мешает отметить (табл.1), что степень их гидратированности, судя по суммарной величине минералообразующих окислов (или потере веса), возрастает от серицитов вторичных кварцитов и грейзенизированных пород к серицитам аргиллизитов, которые несомненно относятся к разряду гидрослюд.

Что касается серицитов вторичных кварцитов, то сильно выраженный дефицит калия в межслоевой позиции и значения параметров элементарной ячейки – $a = 5,16-5,20$, $b = 8,96-9,0$, $c = 19,5-20,10$ (в ангстремах), $\beta=95^{\circ}-95^{\circ}30'$ (Карамян и др., 1980), позволяют предположить наличие крупных анионов, и, в частности (H_2O) в межслоевой позиции, что отмечается (Bailey, 1984) для Al-иллитов полиморфной модификации с аналогичными параметрами. Очевидно вхождение молекул воды, как и Cl, в

межслоевое пространство тетраэдрической и октаэдрической решеток серицитов, возможно и для высококремнистых слюд. На это указывает и равное распределение общеслоевого заряда по октаэдрической и тетраэдрическим сеткам. Следует отметить, что серициты близкого к серицитам вторичных кварцитов состава – политипа $2M_1$, высококремнистые, с дефицитом К в межслоевой и малыми значениями Al в тетраэдрической позициях, также характеризующие вторичные кварциты (Шамлугское месторождение), известны из работ Э.М.Налбандяна (1986).

Гидратированность слюд филлизит-аргиллитовых изменений, судя по параметру $c = 9,9-10,4$ (в ангстремах; $\beta=99^{\circ}45'-100^{\circ}21'$) элементарной ячейки (Карамян и др., 1980) несомненно, носит иной характер. Известно (Омельяненко и др., 1988; Дриц и др., 1991), что степень гидратации слюдистых минералов обусловлена, в основном, снижением температурного фона: по мере удаления от рудных тел происходит последовательная смена мусковита слабо, затем сильно гидратированными серицитами, и, наконец, гидрослюдой. Структурно-кристаллохимические исследования (Srodon and Eberli, 1984; Дриц и др., 1991) показывают, что среди гидратированных слюд практически отсутствуют слюды без разбухающих межслоев. Повышенные содержания Na, Ca, и Mg, в некоторых серицитах аргиллизитов, несомненно, указывают на наличие смешанно-слоистых пакетов в составе этих слюд. Однако степень гидратированности тонкодисперсных слюд и содержание в них разбухающих межслоев являются предметом специальных рентгенографических и электронографических исследований, и не могут решаться данными химического анализа.

Обсуждение результатов

Кварц-серицитовые породы занимают внутреннюю, наиболее проработанную гидротермальными растворами зону метасоматической колонки. Кристаллохимия серицитов разных метасоматических формаций показывает, что химический состав первичных пород (габбро-монцитониты, монцитониты, гранодиориты, гранодиорит-порфиры, сиенограниты, порфириты), по которым образуются кварц-серицитовые метасоматиты, не влияет на природу серицитов; однотипность их состава в пределах выделенных групп, скорее всего, отражает основные различия температурно-химических характеристик гидротермальных растворов, определяющие их формационную принадлежность. Общим для серицитов является постоянство исходного отношения $Sr^{87}/Sr^{86} = 0,704502 \pm 0,000129$ (Мелконян и др., 2010), независимо от их возраста (Багдасарян и др., 1985; Мелконян и др., 2010; Moritz et al. 2011) и формационной принадлежности.

Особенности кристаллохимии серицитов разных формационных групп, позволяют выделить основные для них дискриминационные отличия.

1. Для вторичных кварцитов (а также грейзенизированных пород Ванк-Калера) характерны высококремнистые иллиты с дефицитом калия в

межслоевой позиции до 0,6 ф.е., низкими значениями Al^{IV} – от 0,19 до 0,37, при Al^{VI} – 1,50- 1,70 ф.е., низкозарядные, со значениями общеслоевого заряда 0,50-0,63, при равном его распределении по тетраэдрической и октаэдрической сеткам, обогащенные Si, высокотемпературные ($T=500-520^{\circ}C$), полиморфной модификации 2M₁. Содержание фенгитового минала колеблется от 0,13 до 0,34. Минимальный слоевой заряд высококремнистых иллитов – 0,54 обеспечивает минимальное содержание разбухаемых межслоев, что является неперенным требованием для иллитов (Bailey et al., 1984); пределы некомпенсированного октаэдрического заряда равны 0,20-0,28, что также соответствует требованиям Номенклатурного комитета при Международной минералогической ассоциации – 0,2-0,3 в расчете на ф.е. Высококремнистые иллиты вторичных кварцитов отличается более высокий дефицит К в межслоевой позиции до 0,6 на ф.е. (в собственно иллитах 0,2 – 0,4 на ф.е.), что наряду с высокими значениями рентгенометрического параметра *c* указывает на наличие крупных анионов в межслоевой позиции. Высококремнистые серициты с аналогичным содержанием SiO₂ – до 60%, известны из работ В.Шаллера (Schaller, 1950), продемонстрировавшему по выборочным анализам слюд изменение их состава от мусковита к лейкофиллиту, однако от высококремнистых иллитов вторичных кварцитов они отличаются большими содержаниями K₂O и MgO. На дискриминантном графике иллитов (Дриц и др., 1991), высококремнистые иллиты вторичных кварцитов занимают поле между собственно гидротермальными серицитами и лейкофиллитами.

2. Серициты филлизитовых изменений, сопровождающие процессы рудоотложения кварц-молибденит-халькопиритовой – кварц-халькопиритовой стадий, представлены собственно иллитами. Среди них выделяются разности с несколько повышенным содержанием Si, а также разности со степенью гидратации $\geq 4,5$ мас. % (Омельяненко и др., 1988). Соотносительно к серицитам других генетических групп они являются более глиноземистыми как за счет тетраэдрического, так и октаэдрического алюминия (Al^{IV} – от 0,38 до 0,55, Al^{VI} – 1,52-1,94 ф.е.), характеризуются сравнительно низкой железистостью, $K_{Fe^{3+}}$ в единичных случаях достигает 0,09; значения общеслоевого заряда – в пределах 0,65-0,84 при явном превалировании тетраэдрического заряда над октаэдрическим. Колебания фенгитового минала от 0 до 0,36. Среди летучих отмечается возрастание F. К серицитам филлизитов, по содержанию Al^{IV} – 1,77 ф.е. и по характеру распределения Al по тетраэдрической и октаэдрической позициям, близки серициты оруденелых грейзенов Аравуса.

3. Кристаллохимические особенности серицитов, сопровождающих образования кварц-пиритовой и полиметаллической стадий, как по параметрам Al в тетраэдрической и октаэдрической позициях, так и содержанию фенгитового компонента и степени гидратированности, позволяют отнести их к аргиллитовым. Характерны сочетание высокой степени гидратированности слюд ≈ 10 мас.% с максимальными содержаниями фенгитового минала от 0,34 до 0,7 ф. е., широкий интервал замещений Si на Al

в тетраэдрической позиции – Al^{IV} от 0,55 - 0,99 ($Al^{VI}=1,21-1,52$ ф.е.) и высокие содержания CO_2 и SO_3 ; значения общеслоевого заряда – 0,89-1,0, с преимущественной локализацией его в тетраэдрической сетке. Количество октаэдрических катионов всегда больше 2, что можно интерпретировать как отклонение от диоктаэдрического типа структуры, либо объяснить микровключениями пирита – содержания FeO доходят до 2,68мас.%. при высоком содержании SO_2 до 1,49 мас.%.

Выводы

Полиасцендентность метасоматитов, т.е. неоднократное проявление набора близких метасоматических фаций, – характерная особенность рудных полей ЗРР. При общей повторяемости фации кварц-серицитовых пород по отдельным этапам эндогенного минералообразования (гидротермальные кварциты, грейзены, филлизиты, аргиллизиты) на фоне общего снижения температурного режима, намечаются существенные отличия, проявляющиеся как в масштабах и интенсивности развития серицитоли-тов, так и в кристаллохимии слагающих их слюд.

Каждому формационному типу кварц-серицитовых метасоматитов соответствует свой кристаллохимический тип слюд. Вторичным кварцитами, замыкающим предрудные пропиловитовые изменения, соответствуют высококремнистые иллиты, процессам филлитизации, сопряженным с отложением медно-молибденовой минерализации – собственно иллиты, процессам аргиллитизации, сопутствующим формированию кварц-пирит-полиметаллических ассоциаций – гидрослюды.

Эволюция состава серицитов во времени отражается широким диапазоном изоморфных замещений: от высокотемпературных разностей к низкотемпературным – уменьшением Si, при возрастающей роли K, Mg и воды. Низкая степень замещения Si на Al в тетраэдрах серицитов вторичных кварцитов свидетельствует о такой кислотности среды, при которой катионы Al могли заселять главным образом октаэдрическую позицию с образованием низкозарядных разностей слюд. Эти условия выдерживаются и для некоторых слюд филлизитов. В аргиллитовых слюдах своеобразие фенгитового изоморфизма проявляется уменьшением октаэдрического Al, с дислокацией его в тетраэдрической позиции (Al в тетраэдрах вытесняет относительно слабое основание – Si, в октаэдрах – Mg и Fe^{2+} вытесняют относительно слабое основание – Al), что, скорее всего, свидетельствует об отложении серицитов в менее кислотных условиях, чем слюды вторичных кварцитов.

Редуцированное проявление филлизитовых изменений наряду с достаточно высокой степенью гидратированности филлизитовых иллитов указывает на тесную сопряженность филлизит-аргиллитовых изменений во времени, и вполне согласовывается с доминированием аргиллитового типа изменений на некоторых медно-молибден порфировых месторождениях ЗРР.

Благодарности. Автор выражает глубокую признательность своим коллегам по лаборатории рудных полезных ископаемых – Р.Н.Таяну за критический просмотр статьи, и С.Э.Овакимяну за техническую помощь при оформлении графического материала.

Литература

- Амирян Ш.О.** Золоторудные формации Армянской ССР. Ереван; Изд. АН Арм. ССР, 1984, 303с.
- Арутюнян М.А., Таян Р.Н., Саркисян С.П.** Гидротермальные вторичные кварциты Зангезурского рудного района, условия их размещения и минеральный состав. Известия АН Арм. ССР, Науки о Земле, 2007, № 2, с. 21-27.
- Багдасарян Г.П., Гукасян Р.Х.** Геохронология магматических, метаморфических и рудных формаций Армянской ССР. Ереван; Изд. АН Арм. ССР, 1985, 291с.
- Дриц В.А., Коссовская А.Г.** Глинистые минералы: слюды, хлориты. М.: Наука, Труды АН СССР, вып. 465, 1991, 175с.
- Казарян А.Г.** Закономерности формирования главных рудных месторождений Зангезура. Ереван; Изд. АН Арм. ССР, 1984, 285с.
- Карамян К.А., Мхитарян Р.Г.** Серициты метасоматических формаций Зангезурского рудного района. Известия АН Арм. ССР, Науки о Земле, 1986, № 6, с. 85-90.
- Карамян К.А., Таян Р.Н., Арутюнян М.А., Саркисян С.П., Маданян О.Г., Авакян А.А., Аревшатян Т.А.** Постмагматические образования Зангезурского рудного района. Ереван; Изд. АН Арм. ССР, 1987, 200с.
- Кривцов А.И., Мигачев И.Ф., Попов В.С.** Медно-порфиновые месторождения мира. М., "Недра" 1986, 235с.
- Коржинский Д.С.** Теория метасоматической зональности. М.: Наука, 1969, 170с.
- Маданян О.Г.** Условия образования медно-молибденовых месторождений Южной Армении. Материалы VIII Всесоюзного совещания "Термобарометрия и геохимия рудообразующих флюидов". Львов, 1985. с.156-160.
- Мелконян Р.Л., Гукасян Р.Х., Таян Р.Н., Хоренян Р.А., Овакимян С.Э.** Этапы медно-молибденового рудообразования Южной Армении (по результатам Rb-Sr изотопных датировок). Известия АН Арм. ССР, Науки о Земле, 2010, № 2 с. 21-32.
- Минералы рудных формаций Армянской ССР.** Т.2. Ереван; Изд. АН Арм. ССР, 1986, 310с.
- Омельяненко Б.И., Воловикова И.М., Дриц В.А., Звягин Б.Б., Андреева О.В., Сахаров Б.А.** О содержании понятия "серицит". Изв. АН СССР, сер. геол., 1982, № 2, с.69-87.
- Омельяненко Б.И., Андреева О.В., Воловикова И.М.** Тонкочешуйчатые диоктаэдрические калиевые слоистые силикаты ураноносных околорудных метасоматитов. Известия АН СССР, сер. геол., 1988, №8, с.79-92.
- Слонимская М.В., Дриц В.А., Финько В.И.** и др. Природа межслоевой воды тонкодисперсных мусковитов. Изв. АН СССР. Сер. геол. 1978, № 10, с.95-104.
- Bailey. Ed. S.W.** Micas //Reviews in Mineralogy. 1984, vol. 13. p.584.
- Beaufort D and Meunier A.** A Petrografik Study of Phyllic Alteration Superimposed on Potassic Alteration. The Sibert Porphyry Deposit (Rhône, France). 1983, Econ. Geol., vol. 78, № 7, 1514-1528.
- Eberl D., Srodon J., Lee M. et al.** Sericite from the Silverton caldera, Colorado. Correlation among structure, composition, origin, and particle thickness. Amer. Miner., 1987, vol. 72, p. 914-934.
- Lowell J.D, Guilbert J.M.** Lateral and vertical alteration-mineralization zoning in porphyry ore deposits. Econ. Geol., 1970, v. 65, № 4, p. 373-408.
- Moritz, R., Mederer, J., Ovtcharova, M., Selby, D., Chiaradia, M., Popkhadze, N., Gugushvili, V., Migineshvili, R., Melkonyan, R., Tayan, R., Vardanyan, A., Hovamkimyan, S., Ramazanov V. & Mansurov, M.** Major Cu, Au and Mo deposits of the Lesser Caucasus: Products of a great diversity of geodynamic settings. 9th Swiss Geoscience Meeting, 11-13 November 2011. Zurich, abstract volume, p. 100-101.

- Parry W.T., Ballantyne J.M. and Jacobs D.C.** Geochemistry of hydrothermal sericite from Roosevelt Hot Springs and the Tintic and Santa Rita porphyry copper. *Econ. Geol.*, 1984, v. 79, № 1, p. 72-86.
- Parry W.T., Mark Jasumback, Paula N. Wilson.** Clay mineralogy of phyllic and intermediate argillic alteration at Bingham, Utah. *Econ. Geol.*, 2002, v. 97, № 2, p. 221-239.
- Schaller W.T.** An interpretation of the composition of high-silica sericites, *Mineral. Mag.*, 1950, v. 29, p.406-420.
- Velde B., Meunier A.**, The origin of clay minerals in soils and weathered rocks.. Berlin. 2008, 400p.

Рецензент Х.Б. Меликсетян

ԶԱՆԳԵԶՈՒՐԻ ՀԱՆՔԱՅԻՆ ՇՐՋԱՆԻ ՀԻՌՈՒԹԵՐՄԱԼ
ՍԵՐԻՑԻՏՆԵՐԻ ԲՅՈՒՐԵՂԱՔԻՄԻԱԿԱՆ
ԱՌԱՆՂՆԱՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ (ՀԱՅԱՍՏԱՆ)

Մ. Ա. Հարությունյան

Ամփոփում

Ուսումնասիրվել է Զանգեզուրի հանքային շրջանի Ագարակի, Լիճքի, Քաջարանի և Դաստակերտի հանքային դաշտերի տարբեր ֆորմացիաների քվարց-սերիցիտային մետասոմատիտների փայլարների բյուրեղաքիմիական կազմը: 1) հիդրոթերմալ երկրորդական քվարցիտներին բնորոշ են բարձր ջերմաստիճանային $2M_1$ բազմատիպի կայծքարային իլլիտներ, K -ի դեֆիցիտով և Al^{IV} –ի ցածր պարունակությամբ, 2) ֆիլիզիտային փոփոխություններին (քվարց-մոլիբդեն-խալկոպիրիտային, քվարց-մոլիբդենային և քվարց-խալկոպիրիտային փուլերի) բնորոշ են միջին ջերմաստիճանային $2M_1 + 1M$ բազմատիպերի կավահողային իլլիտներ, հիդրատացիայի տարբեր աստիճաններով և 3) արգիլիտային փոփոխություններին (քվարց-պիրիտային և բազմամետաղային փուլերի) բնորոշ են ցածր ջերմաստիճանային $1M$ բազմատիպի հիդրոփայլարներ:

Էնդոգեն սերիցիտառաջացման յուրաքանչյուր փուլը բնորոշվում է որոշակի ցնդող բաղադրիչների առկայությամբ, երկրորդական քվարցիտների փայլարներում ֆիքսվում են գլխավորապես Cl և P, ֆիլիզիտային իլլիտներում՝ P և Cl, քիչ քանակով F, արգիլիտային հիդրոփայլարներում՝ CO_2 և SO_3 :

GEOCHEMICAL FEATURES OF HYDROTHERMAL SERICITES FROM THE ZANGEZURE ORE DISTRICT (ARMENIA)

M.A. Harutyunyan

Abstract

The crystal chemistry of the mica of quartz-sericite metasomatites in different formations of the Agarak, Lichk, Kajaran and Dastakert ore fields in the Zangezur ore district was studied. 1) High- temperature polytype $2M_1$ silicous illites with potassium deficit and low content of Al^{IV} are characteristic for hydrothermal secondary quartzites; 2) medium-temperature $2M_1+1M$ polytype illites with hydration of various degrees are characteristic for phyllic alteration (quartz-molybdenum-chalcopyrite, quartz-molybdenum, quartz-chalcopyrite stages) and 3) low-temperature hydromicas of $1M$ polytype are characteristic for argillic alteration, (quartz-pyrite and polymetallic stages).

Each stage of endogenous formation of sericites is characterized predominance of certain volatile components: in the illites of secondary quartzites Cl and P are fixed; in the illites of phyllic alteration – P, Cl and smaller amounts F; in the illites of argillic alteration – CO_2 and SO_3 are recorded.