

УДК 552.52

ЛИТОЛОГИЯ

М. А. РАТЕЕВ, Б. П. ГРАДУСОВ

ПАРАГЕНЕТИЧЕСКИЙ РЯД СЛОИСТЫХ СИЛИКАТОВ,
СВЯЗАННЫЙ С ПРЕОБРАЗОВАНИЕМ ВИТРОКЛАСТОВ В ЗОНЕ
ГИДРОТЕРМАЛЬНОГО СУЛЬФИДНОГО ОРУДЕНЕНИЯ

(Представлено академиком Н. М. Страховым 1 VII 1969)

В 1964 г. в юго-восточной части Цихисубанского карьера на поверхности уступа (горизонт 285—288 м) были вскрыты довольно крупные скопления сульфидов размером до 1 м и более. Жилы сульфидов, представленные сфалеритом, галенитом, халькопиритом и пиритом, внедрились здесь в андезито-трахитовые туфы, которые вблизи сульфидов сильно глинизированы и обелены. Участки андезито-трахитовых туфов вместе с жилами сульфидов заключены в мощной 200-метровой толще Асканских бентонитов эоценового возраста. Хотя признаки гидротермальной минерализации в виде «серцитизации», цеолитизации, хлоритизации и окварцевания уже отмечались Г. С. Дзюденидзе (1), Г. А. Мачабели (2) и др., но происходящие при этом структурные преобразования витрокластов и их механизм не были расшифрованы. Поэтому нами были выполнены структурные исследования на дифрактометре УРС-50И-М (Cu $K_{\alpha 1,2}$ -излучение, фильтрованное Ni) с построением прямых фурье-преобразований по методу Ю. С. Дьяконова (3), с использованием и.к. спектроскопии и дериватографа. По степени гидротермальных изменений были отобраны четыре группы пород:

1 (обр. № 207): наименее измененные андезито-трахитовые туфы с относительно свежими вкраплениями плагиоклазов, калишпатов, биотита и моноклинного пироксена, заключенными в основной витрокластической массе; последняя замещается гидрослюдой в ассоциации с цеолитами и лейкоксеном. 2 (обр. № 192): более глинизированные туфы с участками пеплово-пемзовидной микроструктуры и частичным изменением не только стекла, но и темноцветных минералов; периферическая часть ячеек вулканического стекла выполняется здесь аутигенным смешаннослойным образованием. 3 (обр. № 196): глинизированные туфы пеплово-пемзовидной микроструктуры со стекловатой массой, нацело замещенной смешаннослойными минералами с примесью цеолитов и хлорита. 4 (обр. № 201): туфогенная глина с реликтовой пемзовидной микроструктурой; пемзовидные лейсты замещены смешаннослойным минералом; кроме того, присутствуют сульфиды, биотит, анатаз, лейкоксен.

Таблица 1
Межплоскостные расстояния и интенсивности базальных отражений смешаннослойных образований, насыщенных глицерином

| Обр. № 192 | | Обр. № 196 | | Обр. № 201 | |
|------------|-----|------------|-----|------------|-----|
| d/n, Å | I | d/n, Å | I | d/n, Å | I |
| — | — | 38 | 20 | 38 | 40 |
| 11,03 | 40 | 13,04 | 55 | 18,9 | 100 |
| 9,77 | 140 | 9,59 | 110 | 9,35 | 75 |
| 5,16 | 40 | 5,31 | 25 | 5,65 | 15 |
| 4,86 | 80 | 4,75 | 50 | 4,62 | 35 |
| 3,38 | 140 | 3,40 | 80 | 3,46 | 55 |
| 3,26 | 50 | 3,16 | 30 | 3,09 | 20 |
| 2,50 | 25 | 2,51 | 10 | 2,52 | 5 |
| — | — | 2,20 | 5 | — | — |
| 1,98 | 90 | 1,98 | 40 | 1,98 | 20 |

Гидрослюда 1-й группы пород имеет рефлексы, характерные по ⁽⁴⁾ для политипной модификации 1М, содержит $K_2O > 8\%$ и $Al_2O_3 > 26\%$ при низком содержании катионов Fe^{3+} , Fe^{2+} и Mg^{2+} . Согласно одномерному синтезу Фурье и параметрам элементарной ячейки (электроннографические определения Б. Б. Звягина), она содержит мусковитовые связующие прослойки без признаков лабильных межслоевых промежутков.

Смешаннослойные образования 2-й группы пород в воздушно-сухом состоянии образуют максимумы при 10,6; 5,04; 3,3 Å и др. Наличие монт-

мориллонитовых межслоевых промежутков выявляется по изменению дифракционного спектра препаратов с этиленгликолем и после прокаливания. Прямое фурье-преобразование, построенное для минерала, насыщенного глицерином, показало (табл. 1, рис. 1), что он состоит из двух пакетов. Высота одного (А) 10 Å, второго (В) 18 Å; общее соотношение пакетов $A : B \approx 90 : 10$. Сочетания BB не встречены, но выявлена значительная роль крупных блоков слюдистых пакетов (в том числе сочетания A^6). Ослабление ряда рефлексов в образце свидетельствует о принадлежности минерала к промежуточной модификации $1M \rightarrow 1Md$, но ближе к 1М. Уменьшение содержания K_2O до 6,74% отражает наличие в минерале монтмориллонитовых межслоевых промежутков.

Дифракционный спектр смешаннослойного образования 3-й группы пород характеризуется серией рефлексов: 35; 11,8; 5,06 Å и др. После прокаливания отражения: 10; 5; 3,3 Å. Прямое фурье-преобразование обнаруживает тип пакетов, идентичный таковым 2-й группы. Общее соотношение пак-

етов $A : B \approx 80 : 20$. Сочетания типа BB еще маловероятны. Выделяются пики с $R = 28$; 38; 48 Å... Соотношения высот пиков с $R = 38$ и 48 Å, а также 28 и 38 Å позволяют заключить об упорядоченности по мотивам A^2B и A^3B . Наблюдается дальнейшее ослабление рефлексов ($hk0$) или частичное их исчезновение. Дальнейшее уменьшение K_2O до 5,36%, нарастание полос поглощения и.к. спектров (1650 см^{-1}) и увеличение гидрофильности указывают на более высокое содержание монтмориллонитовых межслоевых промежутков, что хорошо согласуется с развитием тенденции к переслаиванию по A^2B и A^3B -мотивам, вместо блоковых слюдистых структур.

Фурье-преобразование 4-й группы пород показало примерное соотношение слюдистых и монтмориллонитовых пакетов $A : B \approx 60 : 40$. В отличие от остальных смешаннослойных образований в образце не исключены сочетания BB ($R = 35-36\text{ Å}$). Характерны сочетания AB и A^2B ; при полностью не упорядоченной системе и значениях $P_A = 0,60$ и $P_B = 0,40$ высота AB должна быть равна 0,48. В действительности же при различных уровнях отсчета она больше 0,55. Аналогичную картину мы получили и

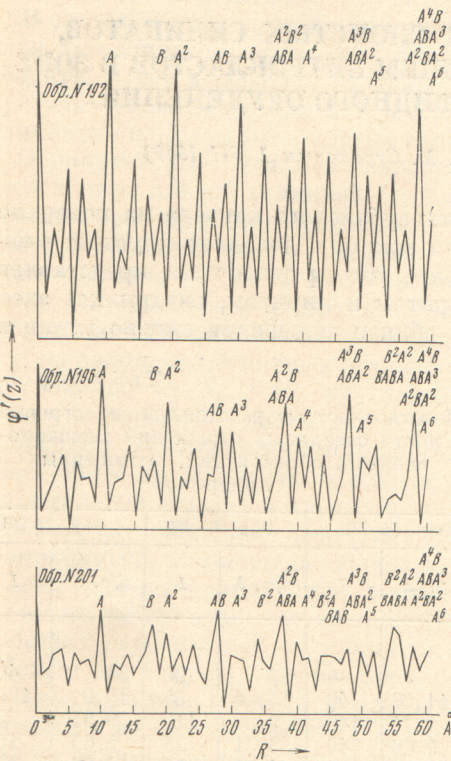


Рис. 1. Фурье-преобразования минералов, насыщенных глицерином. А — гидрослюдистые пакеты, В — набухающие монтмориллонитовые пакеты

для высоты пика A^2B . Следовательно, в переслаивании пакетов слюдистого и монтмориллонитового типа возможно наличие некоторой тенденции к упорядоченности по мотивам AB и A^2B . Образец содержит минимум K_2O (3,55%) и дает мало линий ($hk0$) серии. Трехэтажные слои его, по существу, могут быть отнесены к типу $1Md$ (4). Минерал 4-й группы пород отличается дальнейшим увеличением количества монтмориллонитовых промежутков и нарастанием тенденций к упорядоченности по мотивам AB и A^2B .

Таким образом, на начальной стадии преобразования витрокластов генерировалась диоктаэдрическая гидрослюда $1M$, а на последующих — серия промежуточных продуктов гидротермального синтеза, представленных слюда-монтмориллонитовыми смешанно-слойнными образованиями с закономерным возрастанием количества монтмориллонитовых пакетов. При этом отмечены следующие особенности механизма структурообразования:

1. Амплитуда различий смешаннослойных фаз не выходят за пределы трехэтажных слоев. 2. Межслоевые промежутки изменяются от связующих слюдистых прослоек из K^+ до монтмориллонитовых промежутков с Ca^{2+} и двумя молекулами воды или с Na^+ и одним слоем воды, через ряд переходных стадий. 3. Промежуточные стадии различны не только количественным соотношением, но и мотивами переслаивания. При этом тенденция к упорядоченности связана либо с развитием блоков из слюдистых пакетов, либо с сочеганиями типа A^2B и A^3B или AB и A^2B . 4. Наконец, при количестве монтмориллонитовых промежутков более 10% уже начинается изменение модификации $1M \rightarrow 1Md$. Направленность генерации от гидрослюды $1M$ к монтмориллониту хорошо согласуется с рядом модификаций «серицитов». $2M_1 \rightarrow 1M \rightarrow 1Md$, установленными Тзутому (5) для околорудной зоны «rosekí».

В генетическом отношении крайне важно, что новообразования слоистых силикатов в зоне сульфидного оруденения метасоматически замещают вулканическое стекло (а не монтмориллонит) и почти не содержат иных минералов, кроме спорадической примеси хлорита. Замещение вулканического стекла гидрослюдой $1M$ на начальной стадии изменения тупфов 1-й группы (при свежести в них калишпатов и биотита) происходило при поступлении более горячих термальных вод, обогащенных щелочными элементами (особенно K^+). Последующее остывание термальных вод и затруднение фильтрации их через породы вело к дефициту катионов K^+ и благоприятствовало генерации смешаннослойных минералов.

Обогащение калием гидротермальных растворов — типичное явление, связанное с эндогенными факторами. Так, С. И. Набоко (6) указывает, что количество K , Li , Se и Rb , вынесенное термальными водами за время существования гидротермальных систем, настолько велико, что их источником не могут быть вмещающие породы. При этом важно подчеркнуть, что повышенное содержание этих элементов наблюдалось в наиболее высокотемпературных водах натро-калиево-кальциево-хлоридного типа. Представление о концентрации K^+ и о рН гидротермальных растворов, из которых синтезировались изученные нами слоистые силикаты, мы можем пока составить по данным А. А. Попова (7), полученным для околорудных изменений полиметаллического месторождения Уч-Очак. Для парагенеза серицит — галенит автор по жидким включениям в сульфидах (приняв за среднюю температуру образования мезо- и эпитеермальных полиметаллических месторождений 200°) определил диапазон отношения $K^+/H^+ = 2 \cdot 10^{-4} - 2 \cdot 10^{-6}$ г/он/л. Эти данные соответствуют интервалу рН 3,7—5,7 гидротермального раствора, генерировавшего серицит (в нашем случае гидрослюдой $1M$). При понижении температуры калийсодержащих гидротермальных растворов до интервала $50-100^\circ$ и переходе их от хлоридного к карбонатному типу развиваются минералы группы монтмориллонита и анальцима (6). В эту фазу минералообразования, следующую у нас, по-

видимому, непосредственно за гидрослюдой 1М, при постепенном снижении концентрации щелочных катионов и активизации в растворах ионов Mg^{2+} и Si^{4+} витрокласты начинают замещаться смешаннослойными образованиями слюда-монтмориллонитового типа. Верхняя t -граница этой фазы совпадает с установленной Е. К. Лазаренко и др. (8) методом минералогической термометрии для парагенезиса аллевардит — кварц. Такой ход метасоматоза вызывается дефицитом катионов K^+ , которого в этой фазе не хватает для постройки связующей слюдистой прослойки, в силу чего последние начинают чередоваться с монтмориллонитовыми межслоевыми промежутками. При образовании упорядоченных переслаиваний слюдистого и монтмориллонитовых пакетов Ca^{2+} всегда входит в межслоевое пространство вместе с молекулами воды, Na и K^+ выполняют жесткие промежутки (8). Такое поведение связано с их энергией гидратации, которая для калия минимальна. Na^+ , имеющий большую, чем K^+ , энергию гидратации и меньший ионный радиус, в состав жестких промежутков входит только при повышенном давлении. Установленный нами парагенетический ряд аутигенных минералов: гидрослюда 1М → смешаннослойные слюда-монтмориллонитовые образования → монтмориллонит, вероятно, связан с зональностью растворов, подобной той, которая возникает в метасоматических колонках Коржинского (9).

Мы не рассматриваем здесь отношение этого процесса, прослеженного на туфах, к формированию всей толщи бентонитов Асканы, возникшей из родоначального пеплово-пемзового материала. Наш ряд минералообразования от гидрослюд к монтмориллониту (при дефиците K^+) обратен ряду, установленному в эпигенезе В. Д. Шутовым, В. А. Дрицем и Б. А. Сахаровым (10). Ряд структурного преобразования монтмориллонита в гидрослуду (развитого по кислой вулканокластике угленосных отложений Караганды), а также через аналогичные промежуточные фазы упорядоченных смешаннослойных образований типа ректорита, по данным указанных авторов, возникает в условиях прогрессивного высвобождения катионов K^+ из терригенных минералов по мере изменения термодинамических факторов с глубиной при принципиально ином механизме формирования упорядоченных смешаннослойных структур.

Таким образом, одновременное изучение рудных компонентов, реликтовых растворов по жидким включениям и слоистых силикатов околорудных изменений открывает возможность исследования гидротермальной минерализации, как равновесной системы.

Геологический институт
Академии наук СССР
Москва

Поступило
10 VI 1969

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Г. С. Дзюценидзе, Бюлл. МОИП, 23 (1948). ² Г. А. Мачабели, Матер. VI литол. совещ., «Наука», 1965. ³ Ю. С. Дьяконов, Автореф. кандидатской диссертации, ВСЕГЕИ, 1965. ⁴ H. S. Joder, H. P. Eugster Geochim. et cosmochim. acta, 8, 225 (1955). ⁵ Т. Yamamoto, Mineral. Japan., 5, № 2, 77 (1967). ⁶ С. И. Набоко, Тр. Всесоюз. вулканол. совещ., «Наука», 1966. ⁷ А. А. Попов, Химия земной коры, «Наука», 1963. ⁸ Е. К. Лазаренко и др., Тез. докл. совещ. по иссл. и использов. глин, 1966. ⁹ Ю. В. Казицын, С. Г. Чернорук и др., ДАН, 173, № 1, 181 (1967).