

УДК 550.4

Т. А. АВАКЯН, Р. Н. ЗАРЬЯН, А. Г. АКОПЯН, Б. П. ПЕТРОСЯН

К ГЕОХИМИЧЕСКОЙ ХАРАКТЕРИСТИКЕ ДИАТОМИТОВЫХ ПОРОД СИСИАНСКОГО РАЙОНА АРМЯНСКОЙ ССР

На основании проведенных литологических и минерало-петрографических исследований в вулканогенно-осадочной толще Сисианского района выделяются следующие разновидности диатомитовых пород: 1) диатомиты, 2) глинистые диатомиты, 3) диатомитовые глины, 4) песчанистые диатомиты, 5) пепловые диатомиты, 6) брекчиевые диатомиты.

Каждая разновидность характеризуется специфической ассоциацией минералов. Указанные разновидности диатомитовых пород обнажаются в районе с. с. Шамб, Базарчай, Лцен, Борисовка, Сисиан, Брناкот, Дарабас и др. В образовании диатомитовой толщи участвовал большой комплекс элементов, который по их петрохимической и геохимической роли можно подразделить на следующие группы:

1. Элементы, образующие наиболее распространенные минералы: кремний, алюминий, кальций, натрий, калий, магний, титан, марганец и др.

2. Элементы, входящие в состав менее распространенных и редких минералов: бор, стронций, медь, цинк, свинец, бериллий, литий, галлий, скандий, иттрий, итербий и др.

Для выяснения характера распределения указанных элементов в диатомитовой толще, было использовано 76 силикатных и 250 полуколичественных спектральных анализов.

Средние концентрации элементов-примесей (за исключением бора, стронция и бария) в диатомитовых породах обычно близки к их кларковым содержаниям для осадочных пород по А. П. Виноградову. Элементы сгруппированы согласно геохимической классификации А. Н. Заварицкого [3].

Группа петрогенных элементов

Кремний. Максимальные количества кремнезема обнаруживаются в наиболее чистых диатомитах, а минимальные—в песчанистых диатомитах (табл. 1). Богатая кремнеземом разновидность породы минералогически представляет собой опаловый диатомит.

В Сисианском бассейне для формирования диатомитовых осадков намечаются следующие возможные источники и пути поступления кремнезема: а) разложение и выщелачивание ранее существующих вулканических и интрузивных пород; б) поступление кремнезема в бассейн гидро-

термальными растворами; в) разложение вулканического материала выбросного характера (пепел и др.).

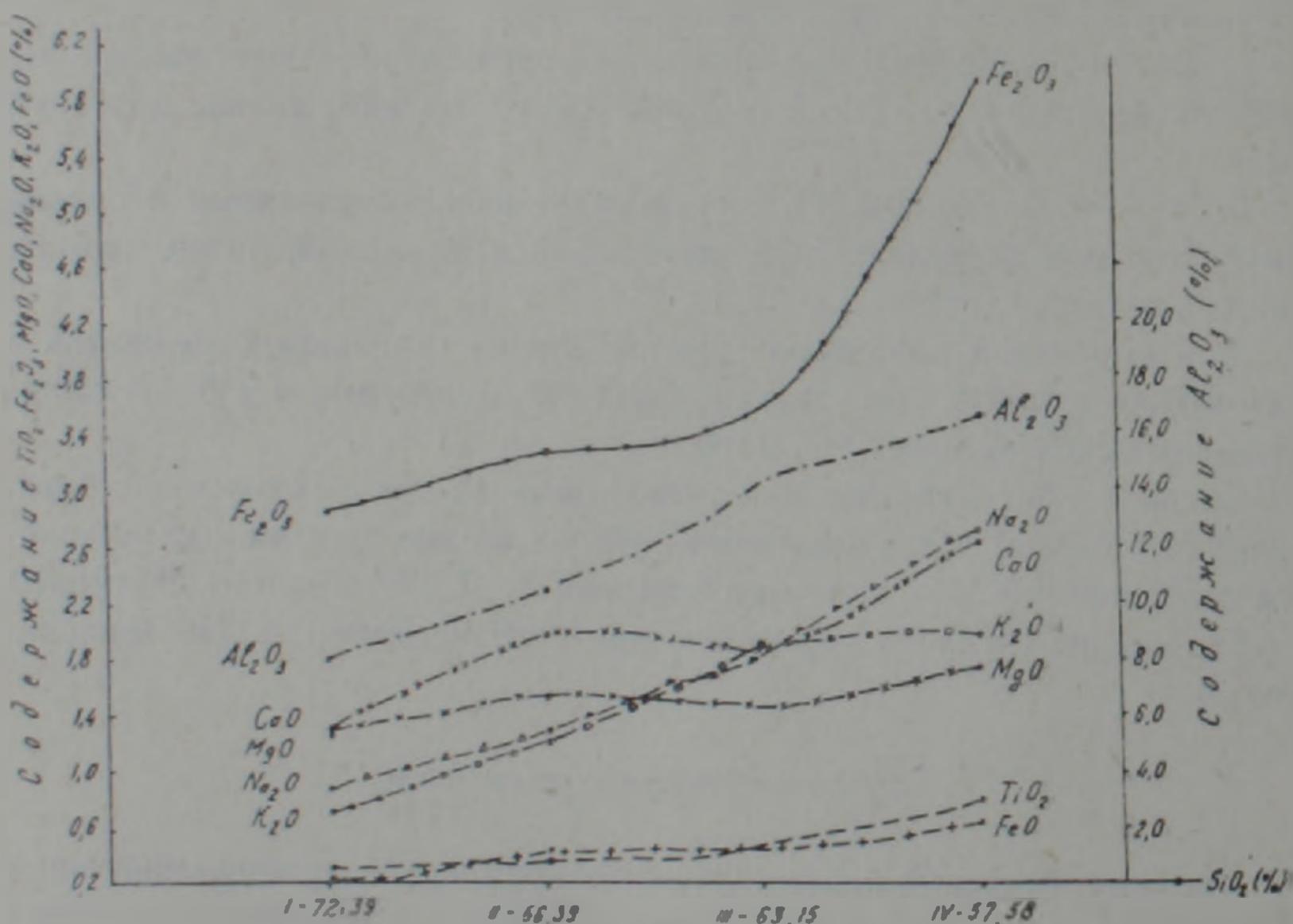
Алюминий является одним из распространенных элементов разновидностей диатомитов; в виде трехвалентного иона входит в состав алюмосиликатов. Вхождение алюминия в решетку силикатов осуществляется по схеме компенсационного изоморфизма:



(где роль A^+ могут выполнять Na^+ и K^+ , а роль A^{2+} — Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} и др.).

В изученных разновидностях диатомитов глинозем распределен неравномерно. Минимальная концентрация глинозема—8,29% наблюдается в более чистом диатомите; затем возрастает через глинистый и пепловый к песчанистому до 16,71%, максимальное содержание его—17,15% приурочено к брекчиевому диатомиту (табл. 1).

Изменения концентрации различных окислов с повышением кислотности диатомитовых пород отражены на вариационной диаграмме. В разновидностях органогенно-осадочных диатомитов количество глинозема снижается с повышением содержания кремнезема (фиг. 1).



Фиг. 1. Вариационная диаграмма средних химических составов диатомитовых пород органогенно-осадочного происхождения Сисианского района. 1. Диатомиты. 2. Глинистые диатомиты. 3. Диатомитовые глины. 4. Песчанистые диатомиты.

Магний и кальций в разновидностях диатомитов распределены неравномерно. Максимальное содержание MgO (1,79%) и CaO (2,62%) установлены в песчанистых диатомитах. Минимальные концентрации

Таблица 1

Средний химический состав разновидностей диатомитовых пород

Генетические типы пород	Породы	Количество проб	С о д е р ж а н и е в %														
			SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	H ₂ O	SO ₃	P ₂ O ₅	п.п.п.	Сумма
Органогенно-осадочные породы	Диатомиты	22	72,39	0,33	8,29	2,91	0,30	0,08	1,29	1,25	0,93	0,76	4,35	—	—	6,84	99,63
	Глинистые диатомиты	17	66,39	0,42	10,76	3,28	0,45	0,14	1,58	2,05	1,33	1,35	3,96	0,63	0,07	7,19	99,60
	Диатомитовые глины	19	63,15	0,53	14,28	3,58	0,52	0,27	1,42	1,82	1,81	1,87	2,99	0,28	0,03	5,60	99,86
	Песчанистые диатомиты	5	57,58	0,82	16,71	5,93	0,65	0,16	1,79	2,62	2,75	1,92	2,50	0,67	0,09	5,52	99,80
Вулканогенно-осадочные породы	Пепловые диатомиты	7	66,67	0,19	14,29	2,53	0,65	0,13	0,93	1,60	2,21	2,43	2,00	1,79	0,05	4,26	99,74
	Брекчиевые диатомиты	6	58,61	0,28	17,15	3,45	0,72	0,22	1,30	1,91	2,81	1,20	1,60	1,78	сл.	8,47	99,53

Анализы выполнены в химических лабораториях ИГН АрмССР и Управления геологии СМ Армянской ССР.

MgO (0,93%) наблюдаются в пепловых диатомитах, а окиси кальция (1,25%) — в более чистых диатомитах. В разновидностях осадочно-органических диатомитов определенной связи между содержаниями описываемых элементов и глинозема не наблюдается (фиг. 1).

Натрий и калий в виде одновалентных катионов входят в кристаллическую решетку породообразующих и акцессорных минералов. В разновидностях органично-осадочных диатомитов количество Na₂O и K₂O возрастает с понижением содержания кремнезема (фиг. 1). Соотношения средних содержаний натрия и калия в рассматриваемых разновидностях диатомитов имеют тройное выражение (табл. 1):

- а) Na₂O > K₂O (наиболее чистые, песчаные и брекчиевые диатомиты);
- б) Na₂O < K₂O (пепловые диатомиты);
- в) Na₂O почти равен K₂O (глинистые диатомиты и диатомитовые глины).

Группа малых петрогенных элементов

Литий является нехарактерным элементом диатомитов.

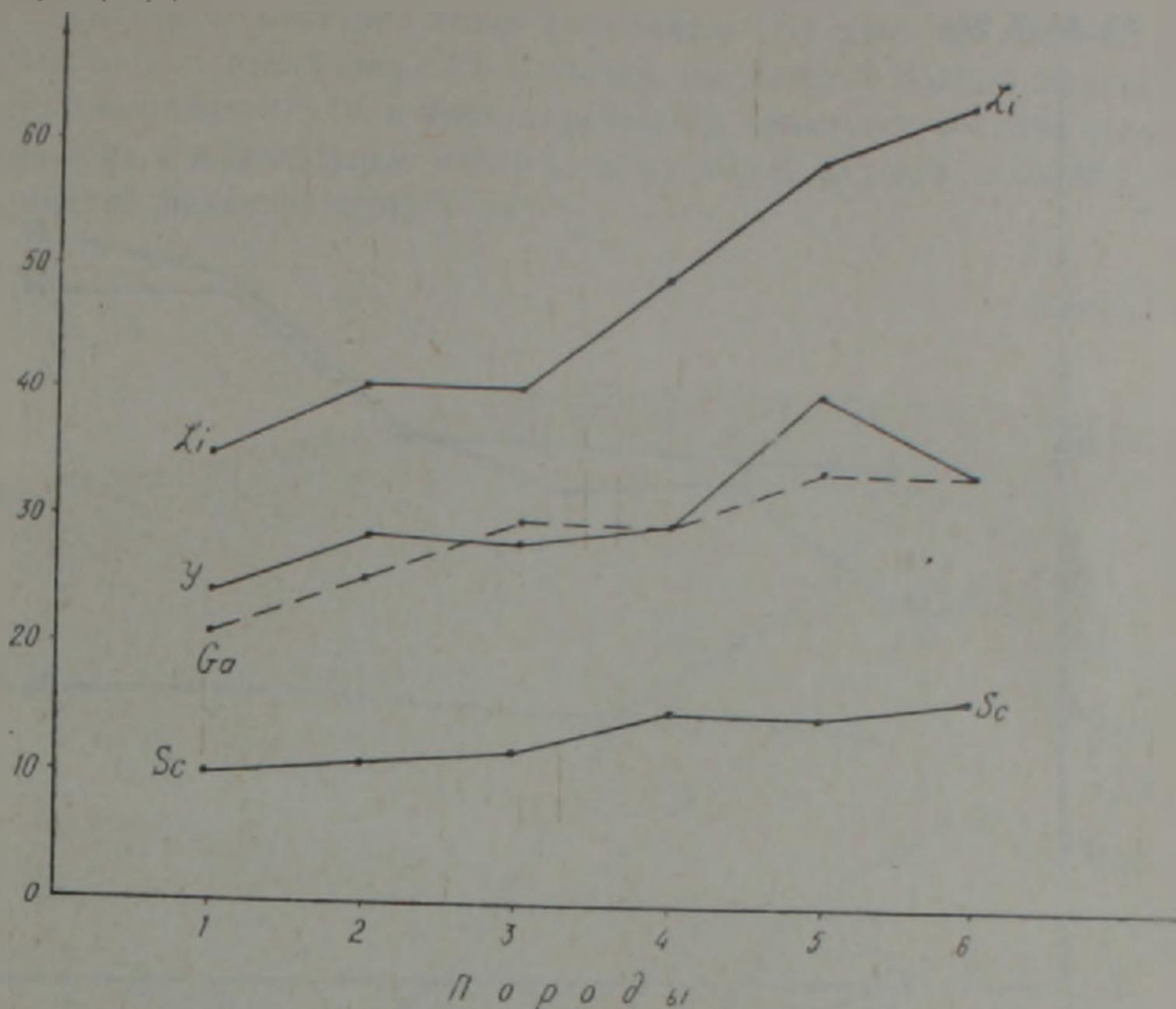
Среднее содержание его в разновидностях диатомитов ниже или равно кларку лития для осадочных пород. Наиболее высокие концентрации лития установлены в брекчиевых диатомитах, где количество его (0,003—0,01%) почти в два раза выше, чем в более чистых диатомитах (0,001—0,005%). В диатомитах концентрация лития возрастает от более чистых разновидностей к брекчиевым (фиг. 2). Вследствие близости кристаллохимических свойств с магнием, натрием и калием элемент рассеивается в породообразующих и акцессорных минералах. Самостоятельных минералов металла не обнаружено.

В разновидностях диатомитов отношение Mg/Li колеблется в пределах 93—224, причем определенной зависимости между содержанием лития и магния не наблюдается. Наиболее высокое отношение установлено в глинистых диатомитах (табл. 2).

Бериллий. Концентрация элемента в диатомитах варьирует в пределах 0,0001—0,0005%, что в большинстве случаев равно кларку бериллия для осадочных пород. В диатомитовой толще наблюдается увеличение содержания бериллия от более чистых разновидностей к брекчиевым (фиг. 3). Самостоятельных минералов элемента в диатомитах не установлено.

Стронций является одним из характерных элементов диатомитов. Количество металла в разновидностях диатомитов варьирует в пределах 0,03—0,3%. Среднее содержание его в разновидностях диатомитов в 2—4,5 раза выше кларка в осадочных породах ($4,5 \cdot 10^{-2}$). В брекчиевых диатомитах концентрация элемента возрастает в два раза по сравнению с более чистыми диатомитами (фиг. 4). Таким образом, в разновидностях диатомитов количество стронция уменьшается от вулканогенно-осадочных к органично-осадочным (табл. 2).

Ga, Sc, Li, Y, %/m



Фиг. 2 Характер распределения элементов-примесей в разновидностях диатомитовых пород 1. Диатомиты. 2. Глинистые диатомиты. 3. Диатомитовые глины. 4. Песчанистые диатомиты. 5. Пепловые диатомиты. 6. Брекчневые диатомиты.

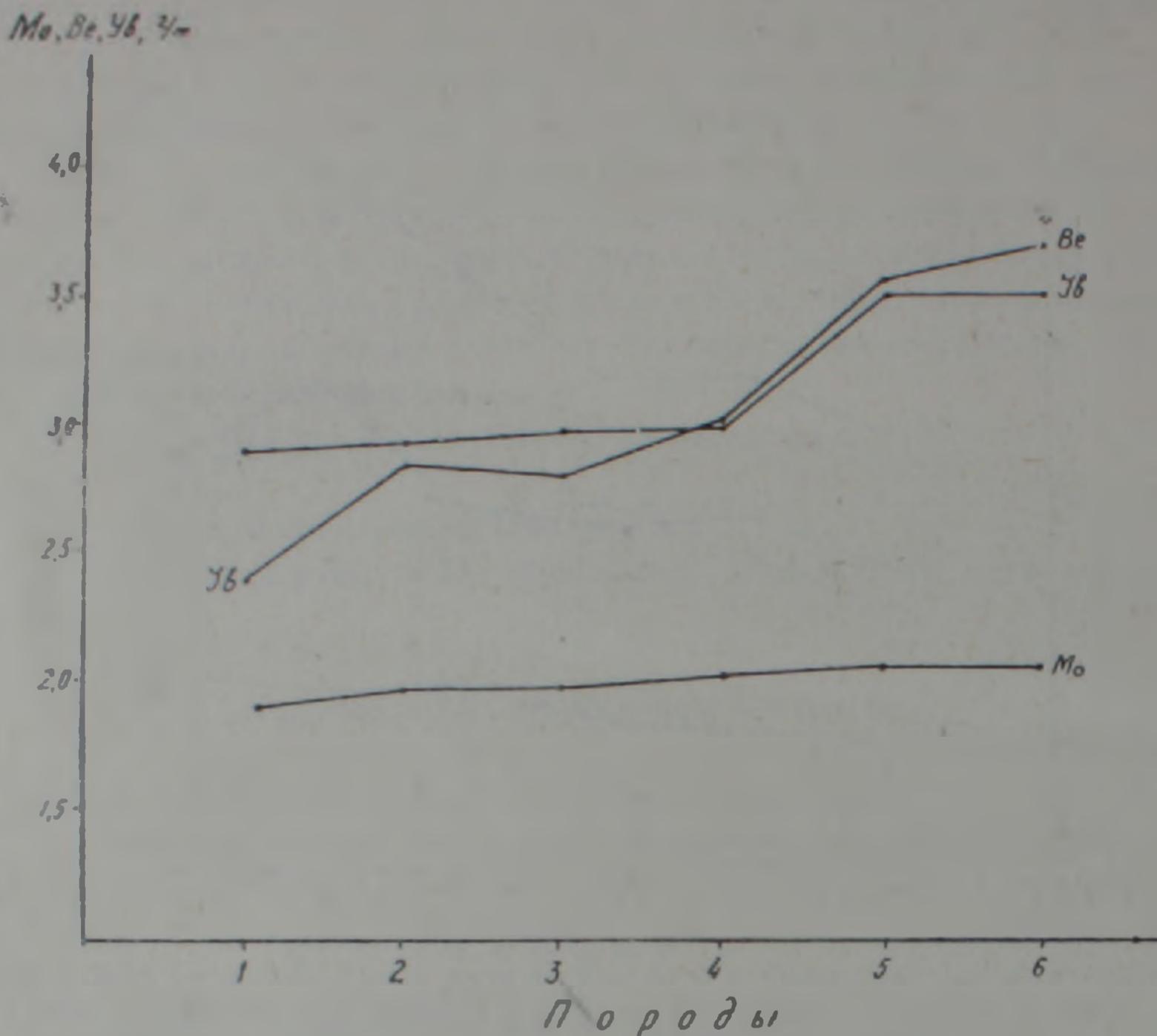
Таблица 2

Средние содержания магния, лития, кальция, бария и стронция в диатомитовых породах

Породы	Элементы (%)					Отношения		
	Mg	Li	Ca	Ba	Sr	Mg/Li	Ca/Sr	Ba, Sr
Диатомиты	0,770	0,0035	0,8875	0,092	0,0685	220	12	1,3
Глинистые диатомиты	0,948	0,0042	1,4555	0,095	0,072	224	22	1,3
Диатомитовые глины	0,852	0,042	1,2922	0,0955	0,072	203	18	1,3
Песчанистые диатомиты	1,074	0,0050	1,8602	0,13	0,091	215	20	1,4
Пепловые диатомиты	0,558	0,0060	1,1360	0,25	0,120	93	9	2,1
Брекчневые диатомиты	0,780	0,0065	1,3774	0,278	0,135	120	10	2,1

В разновидностях диатомитов отношение Ca/Sr обычно варьирует в пределах от 9 до 22, причем четкой зависимости между концентрациями кальция и стронция не наблюдается. Отношение Ca/Sr изменяется без определенной закономерности (табл. 2).

Барий является характерным элементом диатомитов. Среди разновидностей диатомитов наиболее высоким содержанием бария характеризуются брекчневые диатомиты (2780 г/т) и наиболее низким — более чис-



Фиг. 3. Характер распределения элементов-примесей в разновидностях диатомитовых пород (название пород см. фиг. 2).

тые диатомиты (920 г/т). Средние количества его в диатомитах в 1,25—3,5 раза выше кларка бария ($8 \cdot 10^{-2}$) для осадочных пород.

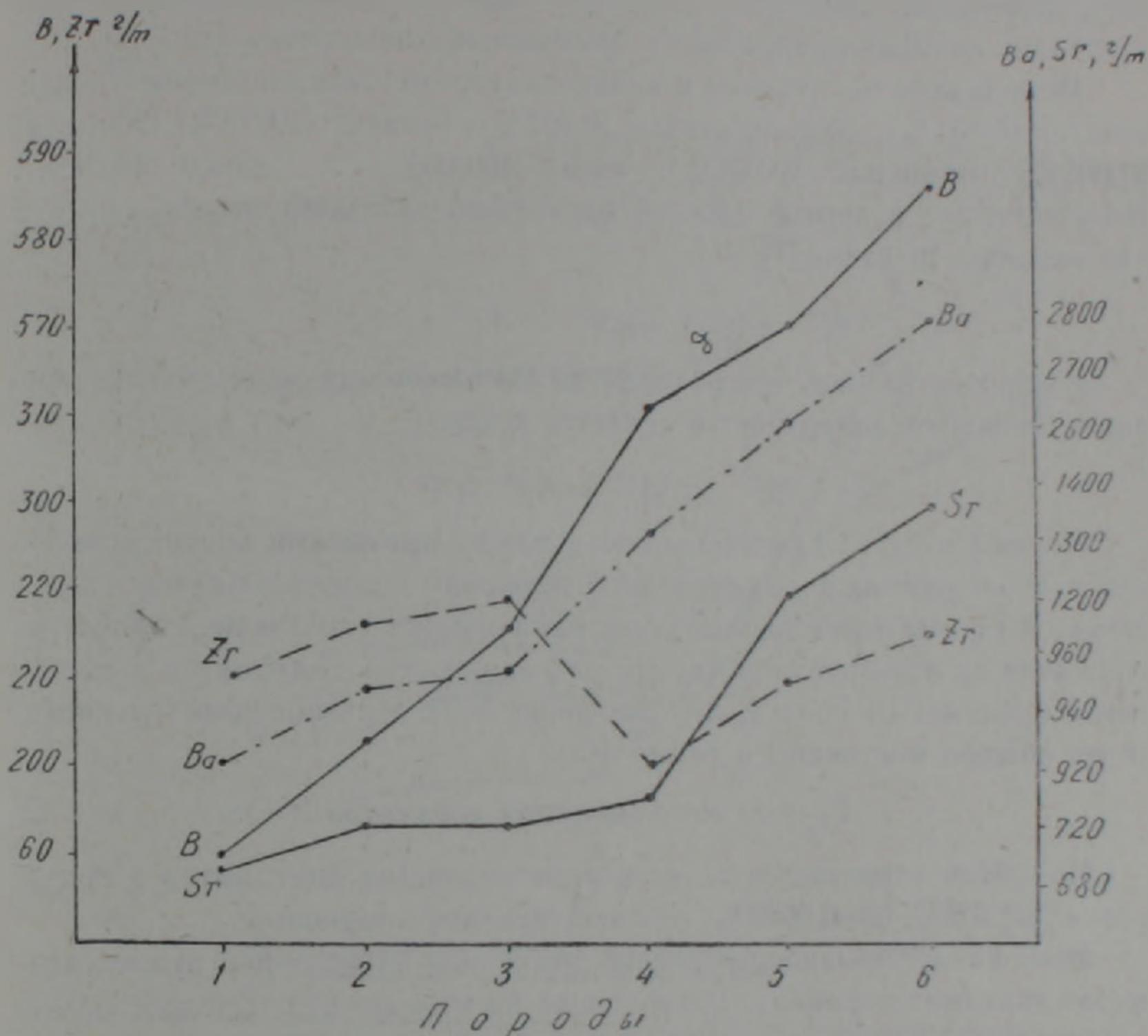
Во всех разновидностях диатомитов концентрация бария, как правило, преобладает над содержанием стронция (фиг. 4). Отношение Ba/Sr повышается от осадочно-органогенных разновидностей к вулканогенно-осадочным (табл. 2). В диатомитах барий присутствует главным образом в виде собственных минералов (барит и др.).

Элементы магматических эманаций

Бор. По содержанию бора диатомиты можно подразделить на две группы: а) диатомиты с содержаниями бора, в 2—6 раза превышающими его кларк в осадочных породах, и б) диатомиты с концентрациями бора ниже кларка в 1,5—2,0 раза.

Более заметное накопление бора происходит в пепловых и брекчиевых диатомитах, где содержание его почти в шесть раз превышает кларк. В диатомитах наблюдается уменьшение количества описываемого элемента от вулканогенно-осадочных разновидностей к осадочно-органогенным (фиг. 4).

На Сиспанском месторождении диатомитов бор дает два типа концентрации: а) в форме минералов натриево-кальциевых водных боратов (улексит, тинкалконит), б) в виде изоморфной примеси в составе породобразующих и акцессорных минералов. Основной формой нахождения бора, вероятно, является первый тип.



Фиг. 4. Характер распределения элементов-примесей в разновидностях диатомитовых пород (название пород см. фиг. 2).

Группа редких элементов

Цирконий во всех разновидностях диатомитов установлен в близкларковых содержаниях. В изученных породах элемент образует самостоятельные минералы, а также рассеивается в акцессорных и породобразующих минералах в виде изоморфной примеси. В процессе осадконакопления подавляющая масса описываемого элемента, по-видимому, выделяется в форме акцессорного циркона.

Галлий в диатомитах является типичным рассеянным элементом. Во всех разновидностях диатомитов средние концентрации галлия близки к кларковым. Близость химических свойств и размеров ионных радиусов галлия (0,63 Å) и алюминия (0,57 Å) обусловила рассеяние описываемого элемента преимущественно в алюмосиликатах. В разновидностях диато-

митов содержание элемента увеличивается от более чистых разновидностей к брекчиевым (фиг. 2).

Скандий установлен во всех исследованных образцах разновидностей диатомитов. Содержание скандия в породах варьирует от $1 \cdot 10^{-3}$ до $3 \cdot 10^{-3}$. Среднее количество его в чистых диатомитах составляет 0,001%, что равно кларку элемента в осадочных породах. Наиболее высокие концентрации скандия приурочены к брекчиевым диатомитам (фиг. 2).

Минералами-носителями и концентраторами скандия являются плагиоклаз (0,001%), титаномагнетит (0,002%), гематит (0,002%), магнетит (0,003%), ильменит (0,005%), авгит (0,005%) и циркон (0,01%). В плагиоклазе и авгите скандий изоморфно замещает железо, магний или марганец по схеме [1]:



В цирконе элемент гетеровалентно замещает цирконий; компенсирующим элементом валентностей является фосфор:



Итрий и иттербий являются постоянными примесями диатомитов. Во всех разновидностях пород средние содержания элементов близки к кларковым. В рассматриваемых породах наблюдается увеличение количества элементов от относительно чистых разновидностей диатомитов к пепловым и брекчиевым (фиг. 2, 3), отношение Y/Yb в разновидностях диатомитов обычно постоянно и равно 10.

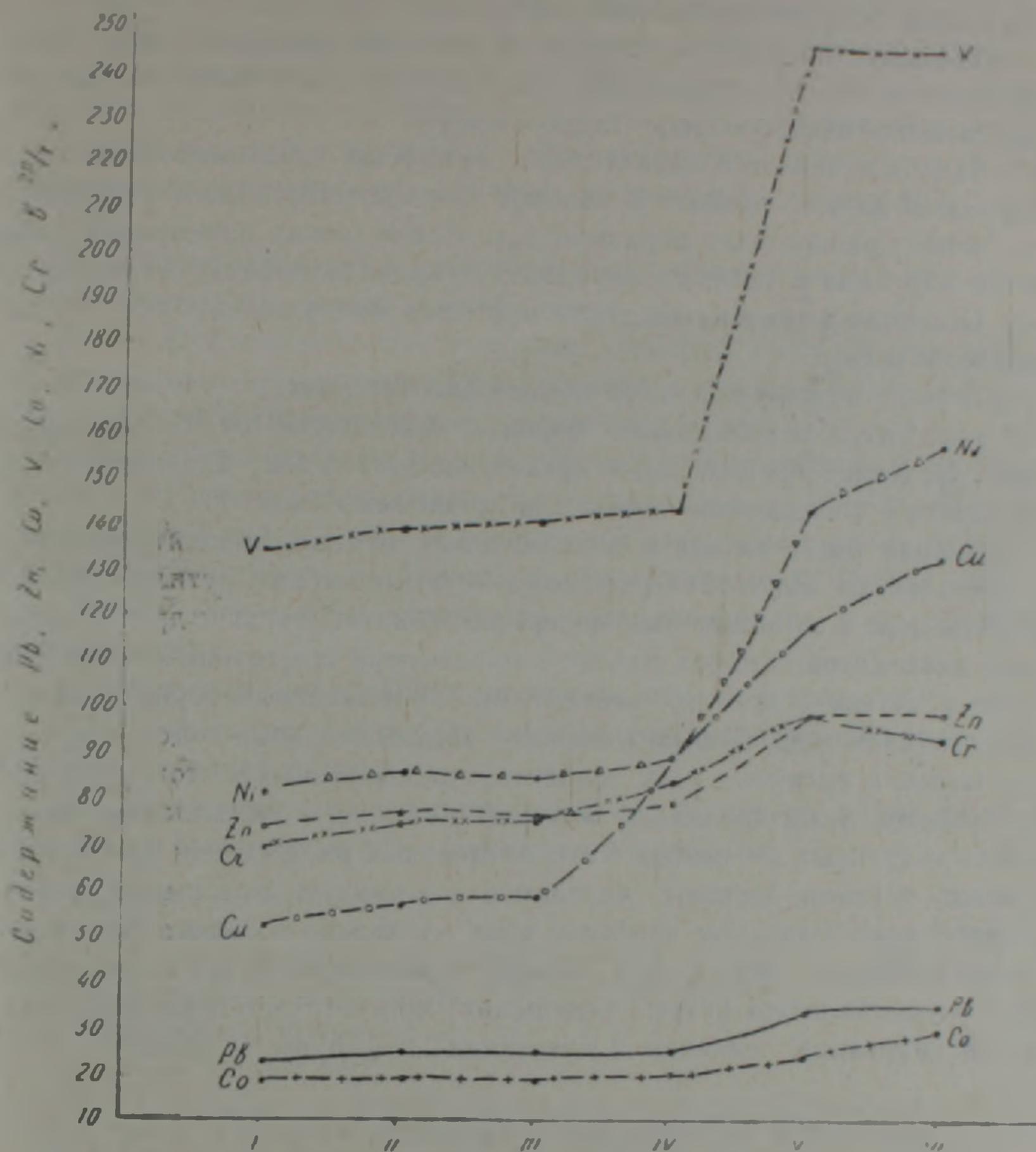
Группа металлических элементов

Молибден встречается во всех разновидностях диатомитов в содержаниях от 0,0001 до 0,0003%, соответствующих кларковым.

Медь является наиболее распространенной акцессорной рудной примесью диатомитов района. Установлена во всех пробах. Средние содержания меди в песчанистых, пепловых и брекчиевых диатомитах заметно превышают кларк. В диатомитах наблюдается закономерное увеличение концентрации металла от более чистых разновидностей к брекчиевым (фиг. 5). В изучаемых породах основной формой проявления меди, очевидно, является минеральная. В диатомитах из самостоятельных минералов меди встречаются халькопирит, малахит, азурит и самородная медь.

Свинец в повышенных количествах установлен в брекчиевых и пепловых разновидностях диатомитов. В ходе осадкообразования он проявляет отчетливую тенденцию к накапливанию в вулканогенно-осадочных разновидностях диатомитов (фиг. 5). В породах из собственных минералов свинца встречаются галенит и самородный свинец.

Цинк содержится в количествах, близких к кларковым осадочных пород. В процессе осадкоотложения содержания элемента закономерно убывают от вулканогенно-осадочных разновидностей диатомитов к органогенно-осадочным (фиг. 5). В породах характерно присутствие сфалерита.



Фиг. 5. Характер распределения элементов-примесей в разновидностях диатомитовых пород (название пород см. фиг. 2).

Элементы группы железа

Железо является широко распространенным элементом диатомитов. Встречается в виде двух- и трехвалентных катионов в составе породообразующих и акцессорных минералов. Трехвалентное железо преобладает над двухвалентным. Содержание увеличивается с понижением количества кремнезема (фиг. 1).

Перенос железа в водоем сиссианских диатомитов, по-видимому, осуществляется: а) в виде истинных или коллоидных растворов бикарбонатов, сульфатов и др.; б) в форме железистой взвеси, в составе взвешенного обломочного материала. Основной формой переноса железа явля-

ется именно железистая взвесь. Обычно растворенное железо составляет лишь незначительную часть всего переносимого железа.

Окисление распространенных в диатомитах минералов железа осуществляется по схеме: сульфиды (или другие гипогенные минералы—сульфаты или бикарбонаты)—гидроокиси [4].

Марганец является характерной примесью диатомитов района и установлен во всех пробах. В целом в каждой разновидности диатомитов элемент распределен неравномерно. Связи между изменением количества марганца и главных породообразующих элементов не наблюдается. Основная форма нахождения марганца минеральная (псиломелан, пиролюзит и др.).

Титан присутствует во всех разновидностях диатомитов. Среднее содержание TiO_2 в диатомитовых породах колеблется от 0,19 до 0,82% (табл. 1). Концентрация TiO_2 в органоогенно-осадочных диатомитах увеличивается с повышением количества кремнезема (фиг. 1).

Главная масса титана в диатомитовых породах концентрируется в его собственных минералах (титаномагнетит, ильменит, рутил и др.) и в меньшей мере в темноцветных минералах (биотит, авгит и др.). В минералах диатомитовых пород развит изовалентный и гетеровалентный изоморфизм титана с другими элементами. Изовалентный осуществляется между титаном и цирконием в цирконе. Незначительные содержания титана (сотые и тысячные доли процента), наблюдаемые в этом минерале, по-видимому, лимитировались большой разницей кристаллохимических свойств указанных элементов. Гетеровалентный изоморфизм наблюдается между титаном, железом, магнием и алюминием. Замещение трехвалентного железа титаном наиболее ярко проявлено в силикатах магния и железа (биотит, авгит и др.). Компенсация валентностей в этих минералах осуществляется путем замещения соответствующего количества магния (марганца) железом и алюминия—кремнием по схеме:



Наличие незначительных количеств Ti (сотые и тысячные доли процентов) в микроклине, по-видимому, объясняется изоморфным замещением алюминия и кремния трех- или четырехвалентными катионами титана.

Хром в диатомитах содержится в нижекларковых количествах. Исключение составляют пепловые и брекчиевые диатомиты, для которых характерны близкларковые содержания. В изученных осадочных породах концентрация хрома возрастает от сравнительно чистых разновидностей диатомитов к брекчиевым и пепловым (фиг. 5). Минералами-носителями хрома являются магнетит, гематит, титаномагнетит, ильменит, оливин и пироксен. В указанных минералах хром изоморфно замещает железо.

Никель, кобальт в близкларковых содержаниях присутствуют во всех разновидностях диатомитов, где их средние значения убывают в ряду: брекчиевые диатомиты—пепловые диатомиты—песчанистые диатомиты—глинистые диатомиты—диатомитовые глины—более чистые диатомиты.

Характерно, что в изученных разновидностях диатомитов средние концентрации описываемых элементов уменьшаются в ряду $Ni > Cr > Co$ (фиг. 5).

В породообразующих и акцессорных минералах железо и магний изоморфно замещаются никелем и кобальтом.

Ванадий. Геохимическое поведение элемента в диатомитах, вероятно, тесно связано с железом. Обнаруживается в минералах железа: магнетите, гематите, титаномагнетите, ильмените, пирите и др.

Вулканогенно-осадочные разновидности диатомитов (пепловые и брекчиевые) почти вдвое обогащены ванадием по сравнению с кларком для осадочных пород. Средние содержания элементов в органогенно-осадочных диатомитах очень близкие и изменяются от 0,0135 до 0,0145%, причем наиболее низкие количества устанавливаются в более чистых разновидностях.

Проведенные исследования позволяют отметить следующее:

1. В диатомитовых породах вышекларковые содержания отмечаются для бора, стронция и бария.
2. Содержание элементов-примесей возрастает от более чистых к пепловым и брекчиевым разновидностям диатомитов.

Институт геологических наук

АН Армянской ССР

Управление геологии СМ Армянской ССР

Министерство промышленности

строительных материалов

Армянской ССР

Поступила 7.XII.1970.

Թ. Ա. ԱՎԱԳՅԱՆ, Ռ. Ն. ԶԱՐՅԱՆ, Ա. Գ. ՀԱԿՈՔՅԱՆ, Բ. Գ. ՊԵՏՐՈՍՅԱՆ

ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՍՍՀ ՄԻՍԻԱՆԻ ՇՐՋԱՆԻ ԴԻԱՏՈՄԻՏԱՅԻՆ ԱՊԱՐՆԵՐԻ
ԳԵՈՔԻՄԻԱԿԱՆ ԲՆՈՒԹԱԳՐՄԱՆ ՄԱՍԻՆ

Ա մ փ ո փ ու լ մ

Հոգվածում բերվում են Սիսիանի շրջանի դիատոմային ապարներում տարածված տարր-խառնուրդների պարունակությունների տվյալները: Պարզվել է, որ այդ տարր-խառնուրդներից կլարկից բարձր պարունակություն են ցուցաբերում բորը, ստրոնցիումը և բարիումը: Հոգվածում բերված տարր-խառնուրդները ստորաբաժանված են պետրոգեն, փոքր պետրոգեն խմբի տարրերի, մագմատիկ էմանացիայի, հազվագյուտ տարրերի խմբի, ինչպես նաև մետաղային տարրերի:

Սիսիանի շրջանի դիատոմային ապարների նշված տարատեսակներում պարունակվող տարր-խառնուրդների բաժանակություններն աճում են դիատոմիտներից դեպի հրաբխային տարատեսակները (մոխրային դիատոմիտային բրեկչիա):

ЛИТЕРАТУРА

1. Борисенко Л. Д. Геохимия, минералогия и генетические типы месторождений редких элементов. Т. I, Изд. АН СССР, 1964.
2. Виноградов А. П. Закономерности распределения химических элементов в земной коре. «Геохимия», № 7, 1964.
3. Заварицкий А. Н. Введение в петрохимию изверженных горных пород. Изд. АН СССР, М., 1944.
4. Смирнов С. С. Зона окисления сульфидных месторождений. Изд. АН СССР, М., 1952.