

УДК 552.313 : 550.42(479.25)

Б. М. МЕЛИКСЕТЯН, С. Г. КАРАПЕТЯН

ГЕОХИМИЯ РЕДКИХ И РУДНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В НОВЕЙШИХ  
КИСЛЫХ ВУЛКАНИТАХ АРМЯНСКОЙ ССР

В работе рассматривается геохимия редких элементов новейших (верхнеплиоцен-четвертичных) кислых вулканитов Армении в ряду липарит-обсидиан-перлит. На основании большого количества количественных определений установлены явления дифференциации редких элементов в сосуществующих фазах липарита, обсидиана и перлита, что объясняется авторами явлениями расщепления (ликвации) пересохлажденных стеклоподобных кислых расплавов на безводный липарит, обсидиан и пароводонасыщенный—перлит. Гидратация вулканических стекол происходит за счет ювенильных высокоокисленных флюидов с обогащением перлитов  $K_2O$ ,  $Al_2O_3$  и пневматофильными редкими элементами (Cs, U, Nb, Mo, W, F). Рассматривая геохимические аспекты петрогенезиса, авторы склонны считать правомерным допущение, что источником кислых магм являются глубокие горизонты метаморфического фундамента при значительной роли мантийных флюидов калиевой природы с соответствующей геохимической специализацией.

Новейшие (верхнеплиоцен-четвертичные) кислые вулканиты Армении типа перлита, обсидиана и литондной пемзы, благодаря своим высоким технологическим свойствам и большим запасам (более 15 млн. км<sup>3</sup>) нашли широкое применение во многих отраслях народного хозяйства. Ими сложены слабоэродированные крупные и сложные по структуре куполовидные вулканы (Артени, Гутансар, Атис, Спитакасар, Хорапор, Мец и Покр Сатанакар, Базенк и др.), образовавшиеся в результате многоактных эксплозивных, эффузивных и экструзивных извержений кислой магмы. Вулканические сооружения приурочены к отдельным вулcano-структурным подзонам, слагающим звенья в цепи вулканических нагорий, протягивающихся параллельно осевой части Анкавано-Сюникской геантиклинальной зоны примерно на 300 км.

Новейшие кислые вулканиты, являясь ценным сырьем, одновременно представляют собой оригинальный объект для специальных геохимических исследований, поскольку содержат ряд редких и, особенно, рудных элементов. Последние формировались в условиях значительной роли флюидной фазы (в ряду перлит-обсидиан-липарит), и исследования их могут пролить свет на проблемы петрогенезиса кислых магм, эволюцию рудно-магматических систем вообще и рудоносности кислых вулканических формаций в частности [19, 6, 7 и др.].

Изучение кислых вулканических стекол Востока СССР, Забайкалья, Кавказа и др. выявило, в частности, высокие концентрации цезия—1700 г/т, 1190 г/т и даже 4230 г/т, рубидия—1500 г/т и лития—635 г/т [18, 11]. Известны случаи резкого обогащения стекол, особен-

но перлитов, цирконием—1924 г/т, ниобием—280 г/т, бериллием—500—600 г/т и др. [11]. Во многих отношениях, как и следовало ожидать, перлиты по концентрации редких элементов и летучих компонентов сопоставимы с гранитными пегматитами.

Проведенные петрологические исследования [15] указывают на значительную перегретость ( $t=900-1000^\circ$ ) исходной кислой магмы и относительную ее маловодность (1—2%). Об этом свидетельствуют геологические взаимоотношения, низкая степень раскристаллизации (1:10) и присутствие в составе вкрапленников неупорядоченных плагиоклаза (48—32%  $Al$ ), анортоклаза, а также биотита (мероксен-флогопитового состава) с высокой титанистостью (3,01%) и высокой степенью окисленности железа ( $Fe_2O_3/FeO=0,9$ ). Нередко встречаются гиперстен, базальтическая роговая обманка, моноклинный пироксен пониженной железистости ( $f=30-42$  мол. %), гранат-альмандин и оливин [4, 7].

Для новейших липаритовых вулканов Армении характерен высокий коэффициент эксплозивности в начальных стадиях их деятельности ( $F=75-100\%$ ), указывающий (с учетом состава минералов-вкрапленников) на довольно высокое давление флюидов в очагах (порядка 1—2 кбар), а также в верхних частях вулканических каналов. Здесь происходит накопление летучих и, особенно, воды. Это, с одной стороны, приводит к гидратации и вспучиванию стеклоподобного расплава, с другой—к взрыву и последующей экстремальной дегазации с выносом целого ряда редких и рудных элементов. При этом указанные процессы, ввиду высокой вязкости расплава и неравномерного распределения летучих и др. химических компонентов, протекают в различных участках его по-разному. Приведенное, а также одновременное сосуществование в обсидианах и липаритах участков и полос, а иногда и шаровидных обособлений, с различной окраской и с различными физико-химическими свойствами, позволили ранее высказать предположение об их ликвационном происхождении [4].

Различия в концентрации воды в этих породах весьма контрастны: в липаритах—0,5—1,5%, обсидианах—0,05—1,5%, перлитах—4—6%, а в литондных пемзах—еще больше.

Исследование газово-водных включений в перлитах и обсидианах [21, 8, 14, 7] указывает, что дегидратация вулканического стекла, в зависимости от прочности связи с алюмосиликатной структурой стекла, протекает в широком температурном диапазоне—от высокотемпературного ( $700-950^\circ$ ) до сравнительно низкотемпературного ( $t=650-350^\circ$  и  $370-110^\circ$ ). Состав их углекисло-водородно-азотный. Высокая степень окисленности первичных магматических флюидов, законсервированных в перлитах и обсидианах, подтверждается находками в них иоцита, гематита, а также окисленных включений битумов [6, 7, 22].

Процесс эволюции кислой магмы в близповерхностных условиях, сопровождающийся интенсивной дегазацией и явлениями, сходными с

ликвацией—разделением на богатые и обедненные водой и летучими стеклами, протекает в ряду липарит-обсидиан-перлит с понижением  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$  и суммарного железа, с одновременным возрастанием содержания  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  и отношения  $\text{K}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}=0,9-1,3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeO}=1,2-2,7$  (рис. 1).

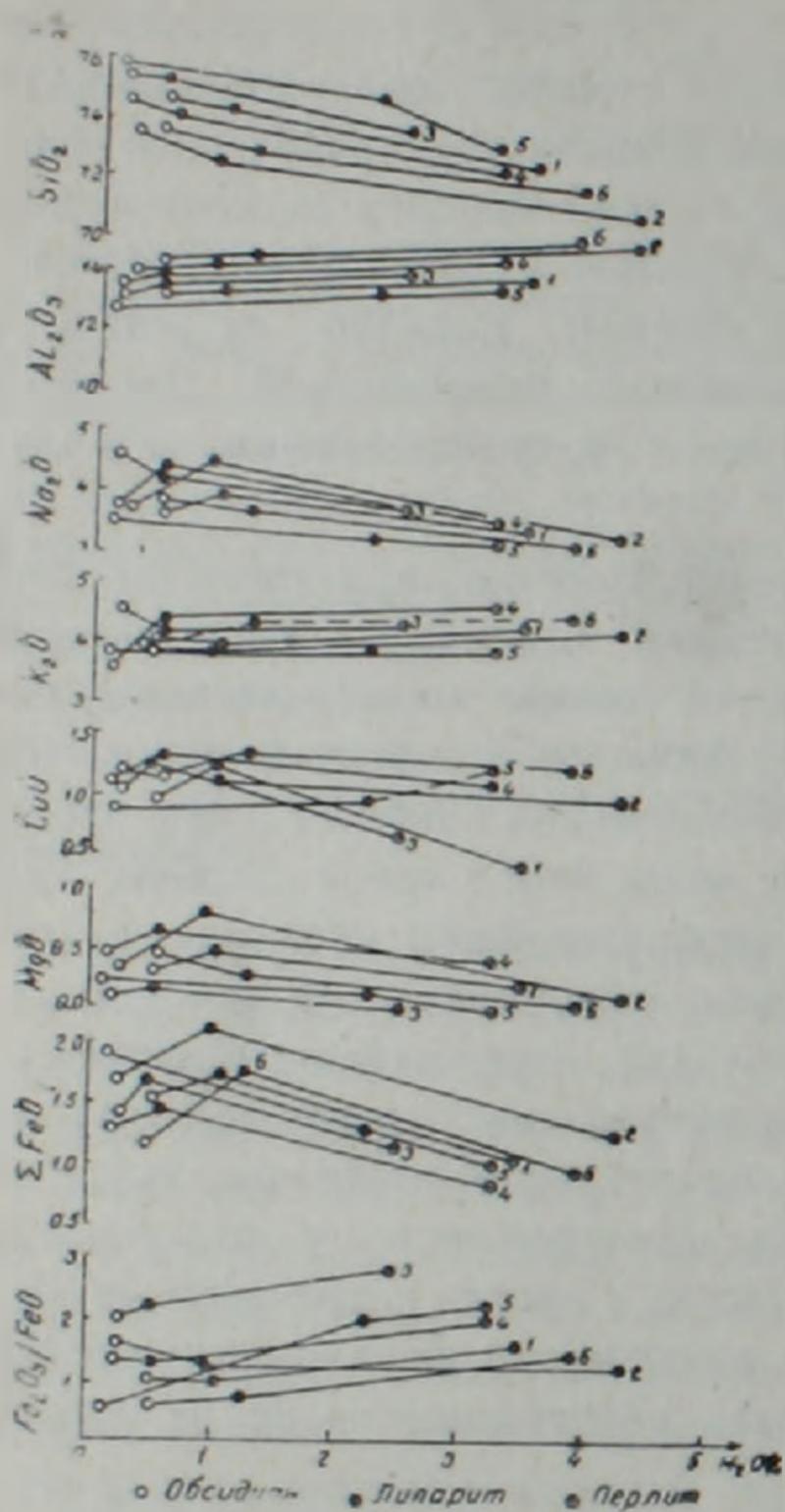


Рис. 1. Поведение петрогенных окислов в ряду липарит-обсидиан-перлит в кислых вулканических сооружениях Армении по группам (1. Артезийская, 2. Гутансарская, 3. Гегамская, 4. Сюникская, 5. Варденисская, 6. Цахкунцкая).

Малые петрогенные элементы распределены в кислых породах различных вулканов неравномерно (табл. 1). Концентрация лития в кислых породах варьирует в широких пределах (15—65 г/т).

<sup>1</sup> Количественные определения редких и рудных элементов выполнены в лабораториях ИМГРЭ, ИГЕМ АН СССР и ИГН АН Арм.ССР методами химического, рентгено-спектрального, нейтронно-активационного, пламенно-фотометрического, радиометрического и количественно-спектрального анализов. Средние содержания элементов в кислых породах приведены по А. П. Виноградову [2].

Образование в результате расщепления кислой магмы—ликвации, перлит-обсидиановой пары и полосчатых разноокрашенных стекол с различным содержанием летучих [7], доказывається также в недавней работе А. А. Маракушева и Е. Б. Яковлевой [12]. Эти явления флюидно-магматической ликвации и приводят к перераспределению редких и рудных компонентов<sup>1</sup> в сосуществующей триаде липарит-обсидиан-перлит, на особенностях которых остановимся ниже.

#### Закономерности распределения редких и рудных элементов в вулканических стеклах

Приводимые количественные определения редких элементов являются оригинальными для всех изученных вулканических сооружений (около 10), поэтому, учитывая различие в геологической позиции в разрезе прорываемых терригенных и вулканогенных толщ мел-палеогена и неогена, а также различное положение эписайкальского гранитно-метаморфического фундамента, представляется целесообразным рассмотреть весь объем полученной геохимической информации в сравнительной интерпретации.

Распределение малых петрогенных элементов в липаритах, обсидианах и перлитах  
(в г/т)\*.

№ п/п	Порода	Вулкан	Содержание в г/т						Содержание в %		Отношения						
			Li	Be	Rb	Cs	Sr	Ba	K	Na	K/Rb	Rb/Cs	Rb/Sr	K/Ba	Ba/Sr	Ba/Rb	Na/Li · 10 <sup>-3</sup>
1	Липарит	Гутансар	15	4,0	150	5,0	310	800	3,28	3,56	218	30	0,48	41	2,6	6,0	2,4
2	.	Артени	45	6,5	130	3,0	210	500	3,16	3,16	243	43	0,61	63	2,4	3,8	0,7
3	.	Сисиан	30	4,0	190	7,0	180	500	3,36	3,32	176	27	1,05	67	2,8	2,6	1,1
4	.	Атис	60	7,0	180	2,0	390	1200	3,20	3,36	177	90	0,46	26	3,1	6,7	0,6
5	.	Гехасар	20	10,0	130	8,0	410	700	3,48	3,20	267	16	0,31	49	1,7	5,4	2,8
6	Обсидиан	Артени	40	3,0	120	3,0	300	600	3,24	3,02	270	40	0,4	54	2,0	5,0	0,7
7	.	Атис	30	3,0	130	3,0	300	800	3,28	3,36	252	43	0,43	41	2,6	6,2	1,1
8	.	Джрабер	16	2,0	140	4,0	300	700	3,20	2,98	228	35	0,46	45	2,3	5,0	1,3
9	.	Сисиан	46	3,8	210	5,0	400	900	2,86	3,38	124	46	0,57	35	2,0	3,8	0,7
10	.	Херапор	18	4,0	100	6,0	400	800	3,66	2,56	192	31	0,47	45	2,0	8,0	1,4
11	.	Цахкуняц	30	6,0	120	3,0	150	900	3,32	3,12	276	40	0,8	36	6,0	7,4	1,0
12	Перлит	Артени	50	15,0	290	21,0	180	500	3,34	3,16	115	13	1,61	66	2,7	1,7	0,6
13	.	Гутанасар	25	10,0	140	5,0	280	900	3,20	2,58	228	28	0,5	35	3,2	6,4	1,0
14	.	.	36	12,0	160	5,0	360	900	3,20	2,58	200	32	0,44	35	2,5	5,0	0,7
15	.	.	30	10,0	140	5,0	210	800	3,10	3,00	206	30	0,71	38	3,8	5,5	1,0
16	.	Атис	40	7,0	110	12,0	130	600	2,64	3,32	240	19	0,84	44	4,6	5,4	0,8
17	.	Базенк	65	6,0	230	25,0	120	800	4,02	2,36	174	46	1,91	50	6,6	3,5	0,4

\* По данным пламенно-фотометрического и активационного анализов (ИМГРЭ).

Перлиты, по сравнению с обсидианами и липаритами, отличаются лишь незначительным накоплением лития. Отмечается понижение отношения  $Na/Li$  от липаритов и обсидианов к перлитам. Наиболее высокие концентрации  $Li$  характерны для вулканов Артени, Атис и Базенк (40—65 г/т).

В распределении бериллия отмечается достаточно отчетливая тенденция почти к двукратному накоплению в перлитах ( $10 \cdot 10^{-4} \%$ ) по сравнению с липаритами ( $4-7 \cdot 10^{-4} \%$ ) и, особенно с обсидианами ( $3.6 \cdot 10^{-4} \%$ ). Резко обогащены Be по сравнению с гранитами ( $5.5 \cdot 10^{-4} \%$ ) и кислыми стеклами, приводимыми В. В. Ляховичем [11] ( $4.9 \cdot 10^{-4} \%$ ), перлиты вулканов Артени, Гутансар, Гехасар (10—15 г/т), что, очевидно, связано с накоплением фтора (160—220 г/т).

Рубидий и цезий в кислых стеклах характеризуются высокой дисперсией распределения содержаний. При довольно стабильной их концентрации в пределах:  $Rb=110-160$  г/т,  $Cs=3-6$  г/т, установлены и довольно высокие концентрации  $Rb=230-290$  г/т и  $Cs=21-25$  г/т, что в 1,5—2 раза превышает средние для гранитов, но ниже чем в кислых стеклах других районов [17]. Обращает внимание постоянство  $K/Rb$  отношения (150—240), близкого к значениям коровых гранитов.

Накопление цезия в перлитах связано с тем, что крупнообъемные ионы  $Rb$  ( $r_0=1,49$  Å),  $Cs$  ( $r_0=1,65$  Å) заключены в полостях неупорядоченных алюмокремнекислородных тетраэдров вулканических стекол, предопределяющих высокую их сорбционную емкость. Как показали исследования Т. А. Шаткова, Е. Н. Гущина [18], вулканические стекла, обогащенные цезием, обладают высокой сорбционно-активной поверхностью, что, по мнению Г. В. Ицксона и М. Ф. Кутыревой [3], связано с высокой структурной рыхлостью кислых стекол.

Нами было исследовано также распределение редких щелочей между кристаллической и стекловатой фазами липаритов (табл. 2).

Таблица 2

Распределение  $Li$ ,  $Rb$ ,  $Cs$  в основной нераскристаллизованной массе и во вкрапленниках липаритов (г/т)

Порода	Вулкан	Полевошпатовые вкрапленники			Основная стекловатая масса		
		Li	Rb	Cs	Li	Rb	Cs
Липарит	Артени	4,3	90	3,0	12,5	180,0	11,0
	Базенк	30,0	100,0	2,5	120,0	180,0	7,5
	Гутансар	7,0	100,0	2,5	12,5	190,0	7,5

Как видно, редкие щелочи, и особенно цезий, проявляют отчетливую тенденцию к накоплению в основной стекловатой массе липаритов, возрастая примерно в 3—4 раза. Учитывая крайне неравномерное распределение цезия в отдельных структурных разновидностях кислых сте-

кол и разную степень гидратированности последних, можно ожидать и более обогащенные участки.

*Бериллий* проявляет достаточно отчетливую тенденцию почти к двукратному накоплению в перлитах, обогащенных летучими и водой.

Содержания *стронция и бария* не превышают кларковые величины и устойчивы в ряду липарит-обсидиан-перлит. При этом отношение  $K/Ba$  в этом ряду понижается, а отношение  $Ba/Sr$  повышается примерно втрое, отношение  $Ba/Rb$  (3,5--6) близко к таковым палингенных гранитоидов.

Имеющиеся данные по распределению элементов группы железа (табл. 3) как в целом по новейшим кислым вулканитам, так и в ряду

Таблица 3

Распределение элементов группы железа в липаритах и перлитах\*

Порода	Вулкан	Содержание в %				Содержание в г/т				Fe/Co n·10 <sup>-2</sup>	Mg/Ni n·10 <sup>-2</sup>	Ni/Co	V/Cr
		Fe	Mg	Ti	Mn	Ni	Co	V	Cr				
Липарит	Артени	1,34	0,24	0,05	0,07	7,0	3,0	25	14	4,1	3,4	2,3	6,0
	Атис	1,78	0,45	0,10	0,08	8,0	2,7	45	20	16,8	7,5	4,0	1,7
	Гутансар	1,78	0,45	0,12	0,06	6,0	1,5	10	6	11,8	4,5	4,0	1,7
	Гехасар	1,67	0,08	0,25	0,05	5,0	3,0	38	7	6,6	1,6	1,7	5,4
	Базенк	1,35	0,04	0,15	0,06	14,0	6,0	20	5	2,2	0,3	2,3	4,0
	Цахкуняц	0,92	0,14	0,10	0,03	10,0	5,0	30	3	1,8	0,4	2,0	10,0
	Хорапор	0,47	0,04	0,12	0,04	10,0	1,5	30	7	3,1	0,4	6,3	4,3
Перлит	Артени	0,77	0,1	0,04	0,08	4	4,2	10	3	1,8	3,0	1,0	3,3
	Атис	1,49	0,25	0,10	0,06	5,6	7,5	32	4	1,9	4,5	1,0	8,0
	Гутансар	0,93	0,20	0,13	0,04	4,0	4,2	28	3	2,3	5,0	1,0	9,0
	Гехасар	1,06	0,07	0,03	0,05	4,8	4,5	7	4	2,3	0,2	1,0	1,9
	Базенк	1,36	0,27	0,01	0,04	2,6	2,8	5	5	4,5	10,0	1,0	1,0
	Цахкуняц	0,64	0,21	0,05	0,03	5,6	2,8	19	4	3,5	3,7	2,0	4,2
	Хорапор	2,17	0,34	0,04	0,03	2,4	3,0	9	3	7,2	14,2	0,8	3,1

\* По данным количественного и приближенно-количественного спектральных анализов (ИГН АН Арм. ССР, ИМГРЭ).

пород липарит-обсидиан-перлит, указывают, во-первых, на заметно пониженные концентрации их (особенно Fe, Cr, Ti, V) по сравнению с кларками кислых пород и, во-вторых, на закономерное понижение их концентраций от липаритов к перлитам. В то же время, отношения Fe/Co, Mg/Ni, Ni/Co и V/Cr отличаются заметным непостоянством, хотя можно указать на некоторое их понижение к перлитам. Возможно, эти особенности поведения элементов сидерофильной группы указывают на коровый палингенный характер кислой магмы, породившей новейшие вулканиты Армении. Рассматривая распределение элементов—примесей, элементов группы железа в магнетитах, можно указать на заметную обедненность: Mg (0,2—1,2%); Ti (0,3—1,4%), Cr (0,01—0,06%), Ni (0,02—0,03%), Co (0,002—0,007%) и обогащенность Mn (1,3—3,0%), V (0,1—0,65%), а также Cu, Mo, Zn, Nb, TR, Th, Zr, Li и др.

Металлогенные элементы (табл. 4) являются характерными элементами вулканических стекол. Однако, если медь и цинк присутствуют в содержаниях ниже кларка для кислых пород, то концентрации таких

гранитофильных элементов, как *Pb*, *Sn* и *W*, лишь немногим, редко вдвое, превышают кларк, зато содержания редких рудных элементов значительно превышают средние содержания в кислых породах. Среди них выделяются элементы, характеризующиеся высокой летучестью комплексных соединений и высоким коэффициентом накопления в перлитах и обсидианах, образовавшихся в апикальных частях липаритовых куполов: *Mo* (5—10), *Cd* (10—30), *Ag* (10—25), *Au* (50—100), *As* (150—200), особенно *Bi* (200—300) и *Hg* (250—500). В двух пробах перлитов и липаритов содержание ртути составляет, соответственно, 0,0015 и 0,004%. Интересны также высокие содержания золота и серебра в кислых стеклах и находки самородных аксессуариев в составе тяжелой фракции. В целом высокие концентрации рудных элементов в новейших кислых вулканитах являются весьма примечательными в металлогеническом аспекте.

Таблица 4

Распределение металлогенных элементов в кислых вулканитах (в г/т)\*

Порода	Вулкан	Cu	Pb	Zn	Mo	Sn	W	Bi	Sb	As	Cd	Ag	Au	
Липарит	Артени	7	20	30	3	3,0	—	20	40	5	3	1,0	0,02	
	Обсидиан	10	20	40	5	2,0	—	40	60	—	3	0,3	—	
Перлит	Атис	10	20	40	3	3,0	3	40	60	10	3	—	—	
	Гутансар	9	20	29	3	3,0	—	20	30	5	2	3	0,02	
	·	10	20	40	3	3,0	4	30	30	—	3	1,0	—	
	·	12	20	40	3	3,0	—	30	50	5	3	1,0	—	
	·	9	20	40	4	2,0	1	40	50	—	3	0,3	—	
	·	Базенк	10	30	40	4,5	1,1	—	20	40	—	2	—	—
	·	Цахкуняц	7	30	50	3	1,5	—	30	50	5	3	—	—
	·	Артени	7	20	40	6	2,0	1	30	40	—	2	0,5	0,02
	·	Атис	9	30	30	8	7,0	4	40	50	—	3	0,6	0,04
	·	Гутансар	9	20	40	7,5	2,4	—	30	50	10	3	—	0,02
	·	·	10	20	40	7,5	1,0	2	20	30	30	3	1,0	—
	·	Базенк	7	30	40	7,5	1,5	2	30	40	—	3	—	—
·	Атис	8	30	40	10	2,1	—	30	20	20	3	—	0,02	
·	Гехасар	10	20	30	7,5	1,5	3	20	40	10	2	0,3	—	
·	Хорапор	12	30	40	10	1,5	3	35	30	—	3	—	—	

\* Определения *Cu*, *Zn*, *Pb*, *Bi*, *Cd*, *Sb* произведены методом пламенной фотометрии, (ИМГРЭ), а *Mo*, *Sn*, *W*, *As*, *Ag*, *Au*—количественно-спектральным анализом (ИГН АН Арм. ССР).

*Редкие и редкоземельные элементы (табл. 5)*. Среди изученных вулканических сооружений наибольшей редкометальностью характеризуются вулканы Атис, Гутансар и Цахкуняцкая группа, что вероятнее всего связано с геологической позицией и близостью гранито-метаморфического фундамента.

Вариации содержания ниобия (30—60 г/т) и тантала (2—4 г/т) достигают значительных величин, причем, если ниобий в кислых стеклах, как правило, превышает кларковые значения (в 2—3 раза), то тантал содержится в пределах кларковых величин, при этом ниобий проявляет тенденцию к накоплению в перлитах с одковременным возрастанием отношения Nb/Ta.

Таблица 5

Распределение редких и редкоземельных элементов в липаритах, обсидианах и перлитах (г/т)\*

№ п/п	Породы	Вулкан	Nb	Ta	Sc	Zr	Hf	Ga	Ge	ΣTR	La	Ce	Eu	Yb	Y	Отношения			
																Nb/Tu	Zr/Hf	ΣTR/Y	
1	Липарит	Артени	20	2,0	2,6	50	3,0	15	1,0	85	26	50	0,5	3,0	30	10	17	2,9	
2		Атис	60	3,0	3,5	60	3,0	20	1,0	138	37	60	0,7	3,0	30	20	20	4,6	
3	Обсидиан	Гутансар	25	2,0	3,6	42	4,0	30	—	120	42	60	0,1	3,0	20	12,5	11	6,0	
4		Базенк	30	4,0	3,6	30	2,0	15	1,0	80	24	50	0,3	4,0	25	7,5	15,5	3,2	
5		Артени	42	3,0	2,6	56	3,0	40	—	80	25	50	0,4	1,0	12	14	19	6,7	
6		Атис	30	2,0	2,8	44	3,0	50	—	100	35	60	0,8	2,0	30	15	14	3,3	
7		Гутансар	26	3,0	3,6	24	5,0	30	1,0	160	37	120	0,7	3,0	30	8,0	5,0	5,3	
8		Хорапор	26	3,0	2,4	56	3,0	30	1,0	110	31	60	0,2	1,5	10	8	19	11	
9		Базенк	10	3,0	2,0	42	3,0	20	2,0	141	40	70	0,1	1,0	20	3	14	7,0	
10		Цахкуняц	42	2,0	2,4	93	3,0	25	—	157	43	90	0,6	1,0	15	21	31	10	
11		Перлит	Артени	58	4,0	3,1	56	2,0	30	3,0	187	23	50	0,3	2,0	30	29	28	4,3
12			Атис	42	3,0	3,5	74	4,0	50	—	100	37	60	0,7	2,0	30	14	19	3,3
13	.	.	42	3,0	3,6	24	4,0	35	3,0	120	38	70	0,7	1,0	32	14	6	3,7	
14		Базенк	48	3,0	3,4	90	4,0	40	—	10	42	70	0,2	3,0	30	16	22	4,3	
15		Гехасар	32	2,0	5,0	37	3,0	45	2,0	125	42	60	0,5	2,0	30	16	12	4,2	

\* По данным количественно-спектрального (Nb, Tu, Sc, Zr, Hf, Ga, Ge) и нейтронно-активационного инструментального анализов (ИМГРЭ).

В то же время средние содержания гафния, по сравнению с цирконием, значительно превышают кларковые значения, хотя отношение Zr/Hf закономерных вариаций не проявляет. Как цирконий и гафний, так и Sc в ряду липарито-обсидиан-перлит не проявляют тенденций накопления в перлитах. В то же время содержание галлия отчетливо возрастает в перлитах.

При общей обедненности липаритов и вулканических стекол редкоземельными элементами (100—150 г/т), по сравнению с кларками в кислых породах, наблюдается лишь их незначительное накопление в перлитах и проявляется характерный для кислых магм «европиевый эффект». На перераспределение лантаноидов в ряду липарит-перлит влияет не миграция посредством летучих компонентов, а кристаллизационный фактор, и, в частности, ранняя кристаллизация калиевого полевого шпата, в котором концентрируются Eu и лантаноиды иттриевой группы. Лишь иттрий проявляет устойчивую тенденцию к накоплению в перлитах, с чем связано некоторое понижение отношения Th/U (от 5—7 до 4).

Радиоактивные элементы в кислых стеклах содержатся в повышенных против кларка содержаниях (табл. 6), причем коэффициент накоп-

Таблица 6

Распределение радиоактивных элементов в кислых вулканитах (в г/т)\*

№	Порода	Вулкан	U, п. ·10 <sup>-4</sup> %	Th, п. ·10 <sup>-4</sup> %	Ra, п. ·10 <sup>-10</sup> %	K, %	Th/U	K/U · п. ·10 <sup>-3</sup>
1	Липарит	Артени	9,7	15,3	3,6	4,7	1,6	4,8
2	.	Атис	9,7	14,9	3,6	3,7	2,5	3,8
3	.	Хоралор	9,2	28,8	3,4	4,8	3,1	5,2
4	.	Цахкуняц	10,3	27,2	3,8	4,0	2,6	4,0
5	.	.	10,0	26,3	3,8	4,0	2,6	4,2
6	Обсидиан	Артени	9,1	16,2	3,4	4,0	1,8	4,3
7	.	Цахкуняц	10,0	26,3	3,8	4,2	2,6	4,2
8	Перлит	Артени	9,0	16,4	3,4	3,4	1,8	3,7
9	.	Атис	11,5	16,6	2,2	3,6	1,5	3,1
10	.	Гутансар	11,8	14,2	4,4	4,0	1,3	3,4
11	.	Гехасар	15,6	27,9	5,7	4,3	1,8	2,8
12	.	Цахкуняц	9,6	19,8	3,6	4,2	2,0	4,3
13	.	.	11,9	23,6	4,4	3,5	2,0	3,0

\* Анализ выполнены в лаборатории ИГЕМ АН СССР.

ления Th, Ra и, особенно, урана, возрастает от липарита и обсидианов к перлитам (от 1,5 до 3—5) с заметным уменьшением отношения Th/U (от 1,6—3 до 1,3—2) и K/U (5—3). Высокой радиоактивностью отличаются породы вулканов Атис, Гутансар, Гехасар и Цахкуняцкой группы вулканов.

Как указывалось, содержание суммы летучих компонентов (табл. 7) увеличивается от обсидианов—0,05—0,5%, липаритов—0,5—1,5% к перлитам—4—6,5%, причем в сумме летучих содержание H<sub>2</sub>O дости-

гает 45—75%, CO<sub>2</sub>—20—48%, N<sub>2</sub>=7—18%, H<sub>2</sub>—1,0—2,5%. Помимо указанных компонентов, в составе летучих большую роль играют элементы магматических эманаций, коэффициент накопления которых от обсидианов к перлитам варьирует по-разному: возрастает для F, S, Cl (1,5—2 раза), понижается для P, B (0,5—1,0) и для отношения Cl/F (от 9 до 2). Таким образом, в составе летучих в перлитах, по сравнению с липаритами, возрастают лишь F и S.

Таблица 7

Распределение летучих компонентов в кислых вулканитах (г/г)\*

№ п/п	Порода	Вулкан	B	P	Cl	F	S <sub>общ</sub>	H <sub>2</sub> O <sup>+</sup> , % t=1000, °C
1	Перлит	Артени	25,0	200	660	220	2400	2,86
2		Атис	40,0	250	260	110	1300	2,99
3		Гутансар	30,0	350	260	130	1700	4,07
4		Гехасар	15	200	330	100	1000	2,14
5		Сисиан	20	200	480	160	1600	2,75
6		Цахкуняц	10	300	230	100	1200	4,69
7		Варденис	10	260	230	100	1500	2,65
8	Обсидиан	Артени	10,0	100	290	50	700	0,06
9		Атис	20,0	100	400	70	400	0,14
10		Гутансар	15	400	900	70	100	0,02
11		Гехасар	10	200	600	100	250	0,12
12		Базенк	30	300	700	100	300	0,31
13	Липарит	Артени	35,0	900	400	120	300	0,90
14		Атис	50,0	300	260	100	250	1,22
15		Гутансар	30,0	400	400	120	200	0,80
16		Гехасар	40,0	300	420	100	100	0,26

\* По данным химических анализов, выполненных в ИГН АН Арм. ССР.

Таблица 8

Состав газовой-жидких включений в перлитах\*

№ п/п	H <sub>2</sub> O	CO <sub>2</sub>	CO	O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	N <sub>2</sub>	Ne + Ar Kr + Xe	Сумма летучих, рассчит. на 1 вес ед.
1	45,2	47,8	—	—	—	—	7,0	сл.	6,6
2	52,1	35,8	—	—	1,1	—	11,0	.	6,14
3	65,0	19,8	—	—	2,1	—	13,1	.	5,19
4	73,0	5,9	—	—	2,4	—	17,9	.	4,02
5	44,71**	56,23	5,70	—	1,8	0,5	1,06	.	3,10

\* № 1—4 заимствованы у В. В. Наседкина (1963).

\*\* № 5—по А. Брену (1905).

Из рассмотрения особенностей распределения редких и рудных элементов можно выделить следующие ассоциации (рис. 1).

I. Ассоциация халькофильных элементов, характеризующаяся резко выраженным коэффициентом накопления: Pb, Mo, Bi, Sb, As, Hg, Cd, Ag, Au по сравнению с кларком в гранитах от 2 до 312.

II. Ассоциация редких элементов (W, Be, Cs, Hf, Th, U) и летучих (B, S, Cl), встречающаяся в вулканических стеклах с умеренным коэффициентом накопления (1,5—3).

III. Ассоциация сидерофильных и редкоземельных элементов (La,

*Se, Eu, Yb*), а также *Cu, Zn, P, F*, встречающаяся в вулканических стеклах в значительно пониженных концентрациях (0,3--0,9).

IV. Ассоциация микроэлементов, содержащаяся в кислых стеклах примерно в кларковых концентрациях (*Rb, Sr, Ba, Li, Sn, Ga, Ge*).

Аналогичные особенности редких и рудных элементов установлены В. В. Ляховичем [11] для вулканических стекол Северного Кавказа, Армении и ряда других регионов СССР и мира. Эти особенности в распределении редких элементов связаны с условиями эманационной и кристаллизационной дифференциации, а также с физико-химическими особенностями комплексных соединений редких и рудных элементов.

#### *Дифференциация редких элементов в сосуществующих липаритах, обсидианах и перлитах*

На явления дифференциации редких элементов между раскристаллизованными кислыми вулканиками (липарит) и сосуществующими стекловатыми фазами (обсидиан, перлит), с одной стороны, а также между безводными и водосодержащими вулканическими стеклами, с другой, неоднократно указывалось в литературе [6, 8, 14, 18, 11, 23]. Однако, основным механизмом разделения ряда редких элементов признавался процесс кристаллизационного фракционирования, а также низкотемпературное послемагматическое замещение: адсорбция и поздняя гидратация вулканических стекол. В то же время, некоторые исследователи [16] при рассмотрении петрографических критериев ликвации в кислых лавах отмечали различия в составах стекол основной массы и шаровидных включений по содержанию щелочей,  $SiO_2$ ,  $H_2O$ ,  $MgO$ , некоторых летучих и редких элементов: *Li, Mo, Sr, Ba*. Проведенные авторами прецизионные определения редких элементов позволили установить достаточно отчетливые явления дифференциации редких и рудных элементов в ряду липарит-обсидиан-перлит, что наглядно иллюстрируется приведенной диаграммой (рис. 2). Из рассмотрения диаграмм парных отношений концентрации редких элементов в рядах: перлит/обсидиан, обсидиан/липарит, перлит/липарит вытекают важные, на наш взгляд, выводы:

1. В перлитах, по сравнению с липаритами, наблюдается относительное накопление *Be, Cs, Co, Nb, Y, Mo, W, Ga, As*, (1,5—2 раза), *Ag, Au, S* (3—12 раз), а по сравнению с обсидианами в 3 и более раз *Be, Cs, Co, Nb, Y, Sc, Mo, W, As, Au, F, S*.

2. Одновременно в перлитах, по сравнению с липаритами, понижается относительная концентрация: *Sr, Ti, Cr, Yb, B, V, Ni* (1,5—2 раза), а остальные элементы сохраняют стабильность. Особенно это заметно для *Ba, Mn, Li, Zr, Hf, La, Eu, Cu, Pb, Zn, Sn, Bi, Sb, Th, Cl*. Липариты характеризуются меньшей изменчивостью содержания элементов.

3. В сосуществующей паре перлит-обсидиан максимумы концентрации дают *Cs, Be, Co, Y, Mo, W, Au, F, S*, а минимумы—*Sr, Ti, Ni, Cr*,

*Ci, Zn, Sb*; остальные элементы характеризуются относительно меньшей вариабельностью, причем обсидианы, как и липариты, менее изменчивы по содержанию элементов. Таким образом, в паре обсидиан/липарит изменчивость для большинства элементов меньше, чем в паре перлит/липарит, и особенно перлит/обсидиан. Подобные соотношения указывают на накопление ряда элементов в водосодержащих стеклах в большей мере *U, Cs, Nb, Be, Y, W, Mo, F* и понижение концентрации

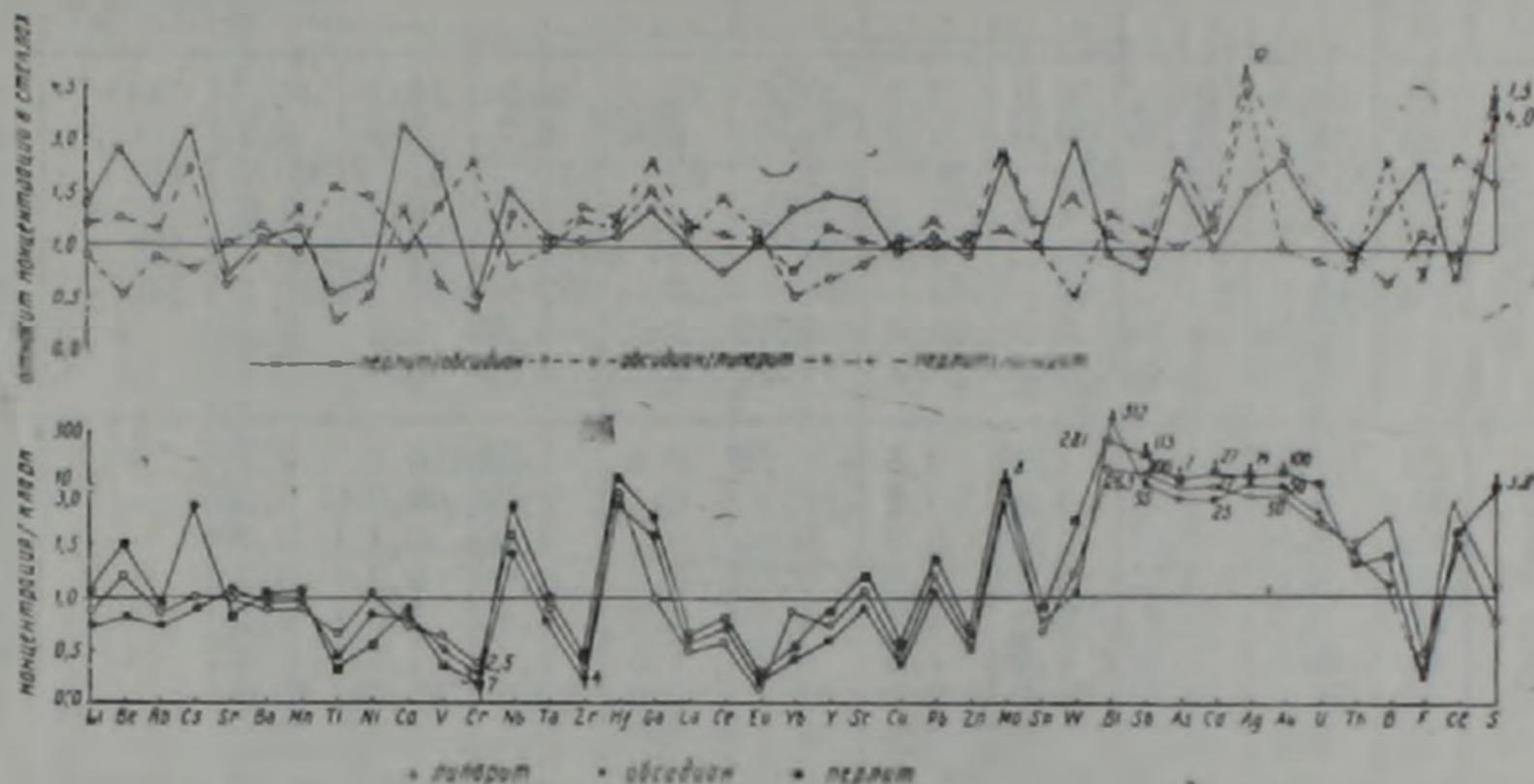


Рис. 2. Распределение и относительные концентрации редких элементов (по средним значениям) в кислых вулканических породах Армении: а) относительные концентрации: перлит/обсидиан, обсидиан/липарит, перлит/липарит; б) относительные концентрации (к кларку в кислых породах) в кислых вулканических породах. Цифры на графиках показывают высокие величины относительных концентраций.

*Sr, Ti, Ni, Cr, Cl, B*, при меньшей изменчивости остальных. Аналогично для элементов, накапливающихся в перлитах, возрастает величина дисперсии содержаний относительно среднего. Обратные закономерности распределения ряда элементов, отличающихся высокой летучестью соединений и геохимической близостью с *K, Al* и летучими, в частности с *F, S*, предопределяют подобное расщепление редких элементов. Близкие закономерности распределения в рассмотренных выше парах отмечают Р. А. Зелинский, В. Петер и др. [23], хотя основные причины дифференциации редких элементов (табл. 9) они видят в высокотемпературных процессах фракционной кристаллизации, в частности, полевых шпатов, а мобилизацию большинства редких и рудных элементов, при гидратации вулканических стекол, объясняют низкотемпературными ионными замещениями с поровой водой.

Авторы убеждены, что возрастание растворимости воды в кислых расплавах (в верхних частях магматических камер) приводит к расщеплению (ликвации) переохлажденных стеклоподобных расплавов на безводный обсидиан и пароводонасыщенный перлит, сопровождающемуся разделением редких элементов, геохимически тесно связанных с *K, Al, OH, F, Cl, S*, накапливающихся в перлитах, в частности *Mo, W, U, Nb, Be, Cs, F, Y* и др.

Средние содержания редких элементов в новейших кислых вулканитах Армении  
(в г/т)

Группа	Элемент	Липарит		Обсидиан		Перлит		Кислые стекла в целом		Средние содержания по А. П. Виноградову	Средние содержания вулканитов В. П. Ляховичу	Коэффициент концентрации
		х	σ	х	σ	х	σ	х	σ			
Малые петрогенные	Li	34,0	16,5	30,0	10,7	41,0	13,3	35,0	14,3	40	34	0,9
	Be	6,3	2,3	3,6	1,2	10,0	9,0	6,7	3,5	5,5	4,9	1,2
	Rb	156	21	136	35	178	62	157	47	200	132	0,6
	Cs	5,0	2,3	4,0	1,1	12,2	4,1	7,2	6,2	5,0	17,6	1,2
	Sr	300	92	308	8,4	213	84	272	94	300	102	0,9
	Ba	740	257	767	94	750	150	752	175	830	349	0,9
	K	3,24	0,11	3,24	0,4	3,35	0,2	3,26	0,3	3,34	—	1,0
	Na	3,31	0,14	2,83	0,3	4,06	0,3	3,05	0,3	2,77	—	1,1
Группа железа	Fe	1,32	0,4	1,26	0,3	1,20	0,5	1,25	0,5	2,70	—	0,4
	Mg	0,20	0,1	0,21	0,2	0,20	0,1	0,24	0,2	0,56	—	0,5
	Mn	0,05	0,01	0,05	0,2	0,06	0,2	0,05	0,1	0,06	—	0,9
	Ti	0,13	0,06	0,08	0,03	0,05	0,2	0,09	0,3	0,23	—	0,4
	Ni	8,6	2,8	6,0	1,2	4,1	1,2	6,4	3,0	8,0	—	0,8
	Co	3,3	1,5	4,0	1,6	4,2	1,5	3,7	1,6	5,0	—	0,7
	V	28,3	10,6	20,0	8,7	15,7	9,9	22,0	12,0	40,0	—	0,6
	Cr	8,9	3,5	7,0	0,8	3,7	0,7	6,3	1,7	25,0	—	0,3
Металлогенные	Cu	9,0	2,6	9,6	1,3	9,0	1,6	9,2	1,5	20,0	18,0	0,5
	Pb	22,0	6,5	22,5	4,3	25,0	5,0	23,5	4,8	20,0	28,7	1,2
	Zn	41,0	5,2	40,0	0,2	37,0	4,3	38,2	5,2	60,0	50,0	0,6
	Mo	3,2	1,7	3,5	0,7	8,0	1,3	5,6	2,5	1,0	2,9	5,5
	Sn	2,1	0,5	2,3	0,7	2,4	1,7	2,4	1,3	3,0	9,4	0,8
	W	2,0	—	1,0	—	3,0	—	2,0	—	1,5	1,5	1,2
	Bi	26,3	8,8	31,3	7,8	28,1	6,1	29,0	7,3	0,1	32,5	29,0
	Sb	40,0	12,0	46,3	11,1	37,0	9,7	42,0	10,6	0,26	46,3	16,2
	As	5,0	0,4	5,0	0,4	20,0	0,7	10,0	0,4	1,5	—	6,5
	Ag	0,06	—	0,4	—	0,7	—	0,5	—	0,05	—	10
	Au	0,02	—	0,02	—	0,04	—	0,03	—	0,04	—	70
	Cd	2,5	0,3	2,75	0,4	2,75	0,4	2,8	0,4	0,10	2,7	28,0
Редкие элементы	Nb	34	15	30	10	45	8,0	35	13	20	25,5	1,6
	Ta	2,75	0,8	2,6	0,5	3,0	0,6	2,8	0,6	3,5	2,0	0,9
	Zr	45,5	11	52,5	21	56	23	52	20	200	138	0,25
	Hf	3,0	0,7	3,3	0,7	3,4	0,8	3,3	0,7	1,0	3,3	3,3
	Ga	20,0	6	32,5	9,4	40	7,1	32	11	20	20,2	1,6
	Ge	1,0	—	1,0	—	2,0	—	1,2	—	1,4	5,3	0,9
	TR	105	24	123	28	134	32	121	30	295	—	0,5
	La	32	7,4	35	5,9	35	7,1	34,5	6,9	60	37,1	0,6
	Ce	55	5,0	75	24	60	7,0	65	18	100	70	0,7
	Eu	0,53	0,2	0,50	0,23	0,51	0,2	0,45	0,2	1,5	0,6	0,3
	Yb	3,2	0,4	1,5	0,7	2,0	0,8	2,2	0,7	4,0	2,2	0,6
	Y	26,2	4,1	19,5	3,0	30,0	0,6	25	7,0	34	—	0,7
	Sc	3,3	0,4	2,7	0,5	3,7	0,7	3,2	0,7	3,0	3,6	1,1
	Радио-элементы	U	9,8	0,36	9,6	0,4	11,6	2,1	10,6	1,7	3,5	—
Th		22,5	6,10	21,2	5,0	20,5	5,6	21,4	5,8	18	14,5	1,2
Ra		3,7	0,14	3,6	0,2	4,3	0,7	3,4	0,6	—	—	—
Летучие	B	38	7,4	17	7	21,5	10	24,3	13	15	43	1,6
	P	475	148	220	12	250	54	298	177	700	—	0,5
	Cl	370	64	580	22	350	150	426	190	240	—	1,7
	F	110	10	78	19	130	42	109	38	800	585	0,15
	S	212	73	350	20	1540	420	837	690	400	—	2,1

\* Содержания Na, K, Fe, Mg, Mn, Ti в весовых %, Ra—п.  $10^{-10}$ .

Таблица 10

Распределение микроэлементов в сосуществующих фазах липаритов, обсидианов и перлитов Армении и по литературным данным (г/т)\*

Микроэлементы	Армения			Нью-Мехико США			Микроэлементы	Армения			Нью-Мехико			Микроэлементы	Армения			Нью-Мехико		
	л	о	п	л	о	п		л	о	п	л	о	п		л	о	п	л	о	п
Li	34	30	41	75	133	88	Cr	8,9	7,0	3,7	10	9,0	4,0	La	32	35	35	10,8	10,6	10,7
Be	6,3	3,6	10	13	9	11	Cu	9,0	9,6	9,0	0,4	3,0	0,3	Ce	55	75	60	28,6	27,6	30
Rb	156	136	178	273	278	280	Mo	3,2	3,5	8,0	2,0	2,0	3,0	Nd	—	—	—	17,9	18,9	15,9
Cs	5,0	4,0	12,2	6,2	6,8	6,4	Pb	22	23	25	43,0	50	46	Eu	0,5	0,5	0,5	0,2	0,14	0,14
Sr	300	308	213	320	250	300	Sb	40	46	37	2,0	1,1	1,1	Vb	3,2	1,5	2,0	5,8	6,0	6,0
Ba	740	767	750	1300	1000	1200	As	5,0	5,0	20	1,0	1,0	1,0	V	26	20	30	—	—	—
K	3,3	3,2	3,4	3,8	3,5	3,7	Se	—	—	—	0,1	0,1	0,1	Sc	3,3	2,7	3,7	7,9	7,7	7,5
Na	3,3	2,8	3,1	3,6	3,5	3,3	Nb	34	30	45	130	110	120	B	38	17	22	50	30	30
Fe	1,32	1,26	1,2	0,5	0,45	0,4	Ta	2,7	2,6	3,0	8,3	8,1	7,9	F	110	78	130	1100	1900	2500
Mn	0,06	0,05	0,06	0,12	0,12	0,11	Zr	45	52	56	232	190	200	Th	23	21	20	24,1	24,3	23,4
Co	3,3	4,0	4,2	0,3	0,09	0,10	Hf	3,0	3,3	3,4	5,8	5,9	5,4	U	9,8	9,6	12	7,7	8,3	8,4

\* По данным Зелинского Р. А. и др. (1977). Содержания Na, K, Fe, Mn в вес. %; л—липартит, о—обсидиан, п—перлит.

В вопросе о формах нахождения редких элементов в липаритах и вулканических стеклах существуют значительные разногласия: одни связывают это с процессами кристаллизационной дифференциации, другие—с флюидной миграцией, структурой стекол и с явлениями ликвации и последующей дегазации. Нами было проведено детальное изучение более 42 акцессорных минералов из липаритов, перлитов и обсидианов Армении [6, 7], что позволило установить качественные и количественные различия видового состава акцессориев в раскристаллизованных и стекловатых разностях вулканитов; в количественном и качественном отношении липариты обнаруживают большое разнообразие. Они более обогащены магнетитом, ильменитом, манганильменитом, рутилом, сфеном, цирконом, апатитом, ортитом, монацитом, гранатом альмандинового состава, а обсидианы, и особенно перлиты, относительно обогащены сульфидами (халькопирит, галенит, сфалерит, реальгар, аурипигмент, молибденит, киноварь, арсенопирит, антимонит), а также, что весьма интересно, самородными элементами (*Cu, Pb, Zn, Sn, Bi, Au, Ag, Hg*) и гранатом спессартитового состава. Появление последних обязано особым условиям формирования вулканических стекол—быстрому охлаждению и резко выраженному восстановительному режиму.

Интересны факты нахождения в микропорах обсидианов не только высокотемпературной воды, но и, как отмечено выше, окисленных битумов (кислородных, производных углеводородов—0,001—0,004%), образовавшихся путем синтеза из газов вулканических эксгаляций [22]. Изучение акцессорных минералов вулканических стекол указывает еще и на одну примечательную особенность—их повышенную редкоэлементность, что связано с высокой изоморфной емкостью кристаллических решеток, и способность сорбционного рассеяния. Особенно это заметно по содержанию редкометалльных элементов—примесей в ильмените и магнетите (*Li, Mn, Nb, Zr, Y, Mo, Sn, Bi, Ag*), а также в рутиле, сфене, гранате, апатите, цирконе и в сульфидных акцессориях (*Be, Ag, Au, As, Hg, Sb, W* и др.). Как показывают подсчеты, главная масса (75—80%) малых петрогенных и радиоактивных элементов находится в дисперсном состоянии в стекловатой массе, а значительная масса (30—40%) редких и металлогенных элементов (в сорбированном состоянии или в виде дисперсных микровключений)—в порах совместно с летучими компонентами. Эти процессы мобилизации элементов с высокой летучестью соединений отчасти протекают после эруптивной фазы, при сравнительно низких температурах.

Недавно В. В. Наседкиным и Р. В. Боярской (1980)<sup>1</sup> микросондовым анализом в вакуолях обсидиана обнаружены ольдгамит (*CaS*) и

<sup>1</sup> Наседкин В. В., Боярская Р. В. Минералы в порах вулканического стекла. Известия АН СССР, серия геологич., № 11, 1980.

самородное железо, а в щелевидных порах перлитов—якобсит,  $Zn$ —шпинель, магнетит и амфибол. Весьма интересны факты обнаружения ими в перлитах шарообразных сгустков высокотемпературного флюида двух типов, обогащенных  $Fe$ ,  $Ca$ ,  $Zn$ ,  $Mn$ ,  $Ti$ ,  $Cl$ ,  $S$  и  $Si$ ,  $Na$ ,  $K$ ,  $Cl$ , указывающих, по нашему мнению, на явления флюидной ликвации.

### *Некоторые геохимические аспекты возможного образования новейших кислых вулканитов*

Условия генерации кислой магмы полностью еще не выяснены и до настоящего времени широко дискутируются в геологической литературе. Выяснение этих вопросов имеет как общее петрологическое, так и практическое значение.

Вопросы геологии и петрологии проявления кислой магмы в позднеорогенную стадию развития Армении обсуждались в ранних работах авторов и др. исследователей [7, 13, 20 и др.], поэтому здесь мы рассмотрим лишь возможные геохимические аспекты ее происхождения. В указанных работах исследователи высказывают мнение о том, что генерация кислой магмы могла происходить в результате переплавления нижних частей кристаллического фундамента, представленного докембрийской полиметаморфической гнейсово-кристаллосланцевой серией фации альмандиновых амфиболитов регионального метаморфизма [1].

Как показывают средние статистические химические составы Арзанской кристаллосланцевой сиалической серии, образованной за счет граувакк-аркозовых и полевошпатовых песчаников, а также анатектических и автохтонных мигматит-гранитов Бжнийского типа, при анатексисе происходит привнос кремнекислоты, отчасти  $K_2O$ ,  $Na_2O$ , и вынос  $CaO$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $FeO$ ,  $MgO$  и  $Al_2O_3$  [13]. С другой стороны, при сравнении химизма кислых вулканитов с породами фундамента, особенно с анатектическими гранитами, выявляются (при одинаковом содержании кремнекислоты) значительные различия по содержанию других окислов. Кислые вулканиты заметно обогащены  $K_2O$ ,  $Na_2O$  и обеднены  $CaO$ ,  $MgO$ ,  $FeO$  и  $Al_2O_3$ . Различия более отчетливы по коэффициенту агпаитности и концентрации микроэлементов. Это особенно заметно по концентрации рубидия, стронция и бария, т. е. элементов, геохимически тесно связанных с калием. Элементы редкометальной группы— $Be$ ,  $Mo$ ,  $Nb$ ,  $Y$  (за исключением олова), а также радиоэлементы, в новейших липаритах в 2,5—4 раза выше, чем в гнейсово-кристаллосланцевой серии и анатектических гранитах фундамента. Резкие различия отмечаются также при рассмотрении отношений  $K/Rb$ ,  $Rb/Sr$ ,  $Ba/Sr$ ,  $Th/U$ . Имеющиеся геохимические данные позволяют воздержаться от мнения о возможности непосредственного палингенеза исходного кислого расплава за счет сиалического гранито-метаморфического фундамента Бжнийского типа, прослеживающегося, по геофизическим данным, на глубину порядка 10—12 км. В этом варианте приходится предполагать интенсивные процессы мобилизации из субстрата таких некогерентных элементов как  $Li$ ,  $Rb$ ,  $Ba$ ,  $Th$ ,  $U$ ,  $Mo$ ,  $Nb$  и др.,

что встречает непреодолимые трудности в объяснении механизма подобного обогащения рудными и некогерентными элементами в процессе анатектического выплавления.

Такой вывод базируется на целом ряде геологических фактов. Обращает на себя внимание и то, что липарит-перлитовые вулканические сооружения, в зависимости от различного положения и состава эпибайкальского фундамента (гнейсо-гранитные и эпидот-амфиболовые плагиогранитные блоки), мощности и состава прорываемого геологического разреза (от 0 до 5—6 км), характеризуются исключительной близостью химического состава и геохимических особенностей. Отмеченные

Таблица 11

Средние химические составы и геохимические параметры древнего кристаллического субстрата и новейших кислых вулканитов

Окислы	Фундамент в %		Вулканиты	Элементы	Фундамент в г/т		Вулканиты
	сиднейская кристаллическая серия (16)	гранит-мигматовый комплекс (8)	липариты (среднее) (26)		сиднейская кристаллическая серия (12)	гранит-мигматовый комплекс (8)	липариты (среднее) (46)
SiO <sub>2</sub>	65,00	73,01	73,91	Li	10	12	35
TiO <sub>2</sub>	0,75	0,39	0,10	Rb	30	70	157
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15,94	15,55	13,73	Sr	90	120	272
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,85	0,99	0,99	Ba	110	200	752
FeO	3,09	1,57	0,72	Be	3,0	3,0	6,7
MnO	0,07	0,03	0,05	Sn	3,5	6,0	2,4
MgO	1,55	0,98	0,45	Mo	1,5	1,2	5,6
CaO	2,64	2,15	1,21	Nb	7,0	12	36
Na <sub>2</sub> O	2,86	3,45	3,96	Y	5,0	8	25
K <sub>2</sub> O	3,06	3,16	4,12	U	2,4	3,6	10,6
H <sub>2</sub> O	1,19	0,40	0,70	Th	11,0	12,0	21,4
Сумма	100,0	100,68	99,98				
K <sub>2</sub> O/Na <sub>2</sub> O	1,07	0,91	1,05	K/Rb	800	360	204
(Na <sub>2</sub> O+K <sub>2</sub> O): Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,37	0,42	0,59	Rb: Sr	0,34	0,51	0,65
FCO: MgO	2,0	1,0	1,6	Ba: Sr	1,23	1,65	2,39
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : SiO <sub>2</sub>	0,25	0,21	0,18	Th: U	4,6	3,3	2,02

некоторые различия несущественны и касаются, главным образом, относительной концентрации некоторых редких элементов, характеризующихся в целом повышенными концентрациями. Кроме того, в ряде вулканов, и в особенности в среднеплиоценовых, размещенных в пределах выходов гранито-метаморфического фундамента Бжнийского типа (Цахкуняцкая группа), содержатся ксенолиты гранитоидов, амфиболитов, габбро и амфиболитовых сланцев, встречающиеся в составе видимого разреза фундамента и не несущие следов селективного плавления.

ния. Кроме того в липаритах встречены и некоторые высокобарные акцессорные минералы.

Проявления новейших кислых вулканитов Армении, в альтернативном варианте, должны быть петрогенетически связаны с более глубокими уровнями метаморфического фундамента в пределах, вероятно, базит-гранулитовой фации. Нужно полагать, что исходные кислые магмы, возможно, возникли путем магматического замещения глубинными флюидами на непрерывно возрастающем геотермическом фронте поднимающихся мантийных оливин-базальтовых и андезито-базальтовых расплавов плиоцен-четвертичного возраста, отличающихся также высокими содержаниями таких некогерентных элементов как  $Rb—9,9$  г/т,  $Mo—1,65$  г/т,  $Sn—4,5$  г/т,  $Nb—10$  г/т,  $Li—7$  г/т,  $U—2,72$  г/т<sup>1</sup>. Бесспорно также участие в кислом петрогенезисе мантийных окисленных флюидов калиевой природы—агентов палингенеза, с соответствующей геохимической специализацией в отношении некогерентных щелочнометалльных, радиоактивных и рудных элементов.

Геохимическая специализация изученных кислых вулканитов весьма близка к таковой орогенных—олигоцен-миоценовых порфировидных гранитоидов Анкаван-Сюникской зоны, что, возможно, указывает на единство их петрогенезиса за счет многократно гранитизированных глубоких горизонтов гнейсово-метаморфического субстрата, при участии мантийных калиевых флюидов с аналогичной геохимической специализацией. Как для указанных гранитоидов (гранит-адамеллит-гранодиорит), так и рассмотренных куполовидных вулканов, характерна антидромная эволюция.

Другой важный вопрос касается роли флюидного режима в формировании кислых вулканитов. Высокий коэффициент эксплозивности (75—100%) в начальные фазы деятельности кислых вулканов указывает на значительное накопление эндогенного флюида в верхних частях вулканических каналов, в зонах пониженных  $T$  и  $P$ , приводящее к расщеплению (ликвации) переохлажденного ( $t=750—800^{\circ}$ ) расплава на гидратированное водосодержащее стекло—перлит и обезвоженное—обсидиан. Авторы с сомнением относятся к предположению о вторичном характере гидратации вулканического стекла и так же, как и А. А. Маракушев и Е. Е. Яковлева [12], считают этот процесс первичным. Выше было показано, что при ликвации в кислых стеклах с образованием сосуществующей пары перлит-обсидиан, происходит замещение части кремнекислоты водой, а также разделение микрокомпонентов; водосодержащие стекла обогащаются одновременно с  $K_2O$ ,  $Al_2O_3$ ,  $F$ ,  $S$  и такими микроэлементами, как  $Cs$ ,  $Be$ ,  $Mo$ ,  $W$ ,  $Ba$  и др. В субвулканических липаритах (и гранитоидах) с высокой степенью кристалличности в перераспределении микроэлементов значительную роль играет

<sup>1</sup> Асланян А. Т., Ширинян К. Г., Карапетян С. Г. Петрогенетические аспекты новейшего вулканизма Тавро-Кавказского орогена. Петрология. Сб. докл. сов. геол. на XXVI сессии МГК, «Наука», М., 1980.

фактор кристаллизационной дифференциации. В образовании перлитов и обсидианов весьма эффективен режим флюидного расщепления переохлажденных стекол. При этом одновременно происходит эманационное перераспределение микрокомпонентов с накоплением в перлитах целого ряда пневматофильных элементов. Следующая за этим дегазация магмы приводит к выносу экстрагирующими компонентами флюида значительных масс рудных элементов. В заключение считаем необходимым коснуться следующих основных аспектов, вытекающих из приведенных геохимических исследований.

1. Формирование кислых липаритовых магм происходило в нижних горизонтах метаморфического слоя, на фронте высокого температурного градиента, под влиянием гранитизирующих ювенильных калиевых флюидов, обогащенных некогерентными элементами.

2. Дифференциация редких элементов в ряду липарит-обсидиан-перлит с обогащением водонасыщенных стекол некогерентными элементами и летучими компонентами обусловлена явлениями флюидно-ликвационного расщепления магматического расплава.

Необходимы еще более детальные исследования вещественного состава вулканического стекла, разработка технологической схемы по извлечению микроэлементов из него и его дальнейшей переработке.

В конце считаем своим приятным долгом поблагодарить В. В. Ляховича за консультации и помощь при проведении геохимических исследований.

Институт геологических наук  
АН Армянской ССР

Поступила 6.VIII.1980.

Р. Մ. ՄԵԼԻՔՍԵՅԱՆ, Ս. Հ. ԿԱՐԱՊԵՏՅԱՆ

ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՍՍՀ ՆՈՐԱԴՈՒՅՆ ՀՐԱԲԵԱՅԻՆ ԹԹՈՒ ԱՊԱԿԻՆԵՐԻ  
ՀԱԶՎԱԳՅՈՒՏ ԵՎ ՀԱՆՔԱՅԻՆ ՏԱՐՐԵՐԻ ԵՐԿՐԱՔԻՄԻԱՆ

Ա մ փ ո փ ու մ

Հոդվածում դիտարկվում է ՀՍՍՀ լիպարիտ-օբսիդիան-պեռլիտ շարքի և նորագույն հրաբխային ապարների երկրաբանական, Հաստատվում է հազվագյուտ տարրերի դիֆերենցիան երևույթը լիպարիտի, օբսիդիանի և պեռլիտի համագոյակցող ֆազերում, որը բացատրվում է գերսառած ապակենման թթու հալոցքների տրոհման (լիկվացիայի) երևույթներով. առաջանում են անջուր օբսիդիան և գաղա-չրային գոլորշիներով հագեցած պեռլիտ: Հրաբխային ապակիների հիդրատացումը տեղի է ունենում յուզենիլ օբսիդացված հոսանուտերի (ֆլյուիդների) ազդեցության տակ: Սա ուղեկցվում է պեռլիտների հարստացումով  $K_2O$ ,  $Al_2O_3$ , ինչպես նաև պենմատոֆիլ հազվագյուտ տարրերով՝ Cs, U, Nb, Mo, W, F: Հրաբխային թթու ապակիների պետրոգենեզի երկրաբանական տեսակետները քննարկելիս, հեղինակները իրավացի

են համարում այն ենթադրությունը, որի համաձայն թթու մագմայի աղբյուրը մետամորֆիկ ֆունդամենտի խոր հորիզոններն են և, որ նրա առաջացումը կատարվում է կալիումային բնույթի հոսանուտերի նշանակալի ներդրածության պայմաններում՝ երկրաբանական համապատասխան հակումով:

B. M. MELIKSETIAN, S. H. CARAPETIAN

## GEOCHEMISTRY OF RARE AND ORE ELEMENTS IN LATEST ACIDIC VOLCANIC GLASSES OF THE ARMENIAN SSR

### Abstract

The geochemistry of rare elements in latest (Upper Pliocene—Quaternary) acidic volcanic glasses of the liparite-obsidian-perlite series are considered. On the basis of a great number of quantitative determinations the differentiation phenomena of rare elements is established in co-existing phases of liparite, obsidian and perlite which is explained by the liquation of supercooled glass-like acidic melts to the anhydrous obsidian as well as the vapor-water-saturated perlite. Volcanic glasses hydration takes place under the influence of juvenile high-oxidized fluids with the enrichment of perlitites in  $K_2O$ ,  $Al_2O_3$  and pneumatophilic rare elements (Cs, U, Nb, Mo, W, F). Considering the geochemical aspects of petrogenesis the authors are inclined to believe the source of acidic magmas to be the deep horizons of metamorphic foundation with the significant role of mantle fluids enriched in potassium and corresponding geochemical specialization.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Агамалян, В. А. Докембрий-нижний палеозой. Геология Армянской ССР, Литология, т. 5. Изд. АН Арм.ССР, 1976.
2. Виноградов А. П. Закономерности распределения химических элементов в земной коре. Геохимия, № 6, 1962.
3. Ицксон Г. В., Кутырева М. Ф. Структурное сжатие—расширение, как фактор накопления калия, рубидия и цезия в минералах и горных породах. Известия АН Арм. ССР, Науки о Земле, № 2, 1971.
4. Карапетян С. Г. Шаровидные обособления в обсидианах западных склонов Зангезурского хребта (Армянская ССР). Сб. «Петрографические критерии ликвации в кислых лавах». Тр. ИГЕМ, вып. 90, 1963.
5. Карапетян С. Г. Куполовидные вулканы Артени и Атис. Известия АН Арм. ССР, Науки о Земле, № 3—4, 1964.
6. Карапетян С. Г., Меликсетян Б. М. Особенности распределения акцессорных минералов и микроэлементов в новейших липарит-дацитовых вулканитах Армянской ССР. Зап. Арм. отд. Всесоюзн. минер. общ., вып. 5, Изд. АН Арм.ССР, Ереван, 1972.
7. Карапетян С. Г. Особенности строения и состава новейших липаритовых вулканов Армянской ССР. Изд. АН Арм. ССР, 1972.
8. Кашкай Н. А., Мамедов А. И. Перлиты и обсидианы. Изд. АН Азерб. ССР, 1961.

9. Коваленко В. И. Редкометалльные гранитоиды и их вулканогенные аналоги. Новосибирск, «Наука», 1976.
10. Ляхович В. Б. Геохимия кислых вулканических стекол. Сб. «Очерки геологической петрологии», 1976.
11. Маракушев А. А., Яковлева Е. Б. О происхождении перлитов. Вестник МГУ, геол. № 1, 1980.
12. Меликсетян Б. М. Петролого-геохимические типы гранитоидов Памбак-Зангезурской зоны Малого Кавказа. Известия АН Арм.ССР, Науки о Земле, 4—5, 1977.
13. Наседкин В. В. Водосодержащие вулканические стекла кислого состава, их генезис и изменения. Тр. ИГЕМ АН СССР, Изд. АН СССР, 1963.
14. Наседкин В. В. Петрогенезис кислых вулканитов. «Наука», М., 1975.
15. Овчинников Л. Н., Траянова И. В. Закономерности распространения рубидия в изверженных и метаморфических породах Урала и их геологическое значение. Магматизм, метаморфизм, металлогения Урала, т. 1, 1963.
16. Петрографические критерии ликвации в кислых лавах. Тр. ИГЕМ, вып. 90, 1963.
17. Пузиков Ю. М., Волынец О. И., Потока М. Г. Геохимия продуктов извержения вулканов Ичинский и Хангар (Камчатка) в связи с проблемой кислой магмы. Вулканология, сейсмология, № 6, 1979.
18. Шатков Г. А., Гуцин Е. Н. О высоких содержаниях цезия в кислых вулканических стеклах. Геохимия, № 2, № 12, 1969.
19. Ширинян К. Г., Адамян А. А., Карапетян К. И., Карапетян С. Г. Некоторые особенности распределения микроэлементов в новейших вулканических продуктах Армении. Зап. Арм. отд. Всесоюзн. минер. общ., вып. 2. Изд. АН Арм.ССР, Ереван, 1963.
20. Ширинян К. Г., Карапетян С. Г. Кислый вулканизм. Путеводитель экскурсий Междунар. Ассоц. вулканологии и химии недр Земли. Позднеорогенный кислый вулканизм Армянской ССР. Изд. АН Арм.ССР, Ереван, 1971.
21. Штейнберг Д. С., Фоминых В. Г. Состав акцессорного титаномагнетита в различных генетических типах гранитоидов Урала. ДАН СССР, т. 139, № 5, 1961.
22. Яковлева М. Е., Потапова Л. И. Включения битуминозных веществ в обсидиане. Тр. Мин. музея АН СССР, вып. 21, 1972.
23. Ziellinski R. A., Peter W. and Hugh T., Millard Jr. Minor element abundances in obsidian, perlite and felsite of alk-alkalic rhyolites. Amer. Min., v. 62, 5/6, 1977.
24. Ross C. S., Smith R. L., Water and other volatiles in volcanic glass. Amer. Min. 40, 11/12, 1955.