

Г. Б. НИСАНЯН, И. Х. ПЕТРОСОВ

О МИНЕРАЛОГИЧЕСКОМ СОСТАВЕ ГЛИНИСТЫХ СЛАНЦЕВ ПАЛЕОЗОЯ ЮГО-ЗАПАДА АРМЯНСКОЙ ССР

Среди терригенных палеозойских отложений юго-запада Армянской ССР значительным распространением пользуются глинистые сланцы. Они распределены крайне неравномерно. Так, в северной части они встречаются в виде отдельных прослоев, а в южной залегают в виде пластов среди других обломочных и карбонатных пород, иногда достигая значительной мощности — до 50 м и более.

Максимальное распространение глинистые сланцы имеют в отложениях девона. В вышележащих породах нижнего карбона глинистые сланцы имеют ничтожно малое распространение, а в отложениях пермского возраста в описываемом районе они вообще не зарегистрированы.

Для решения вопроса о характере глинистой составной части сланцев нами, наряду с обычными методами исследований, — минералогическими, химическими, микропетрографическими, — применены также термический, спектральный и рентгеноструктурный методы, в совокупности позволившие решить в первом приближении поставленную задачу.

Макроскопически глинистые сланцы палеозойских отложений юго-запада Армянской ССР весьма плотные, тонко- и толстослоистые, обычно разной степени алевроитовые. Наиболее распространенным цветом глинистых пород является серый, темно-серый, почти черный, реже желтовато-бурый и малиновый. Желтовато-бурая и малиновая окраска имеет вторичное происхождение — результат выветривания (окисление органических веществ и гидротации окислов железа).

Слоистость глинистых пород обычно нормальная, горизонтальная, но иногда наблюдаются неправильно-линзовидные прослои и другие мелкие нарушения слоистости. На плоскостях напластования отмечаются налеты гидроокислов железа и чешуйки бесцветной слюды. По содержанию кальцита, высчитанному по результатам определения (объемным методом) в породах CO_2 , мы имеем среди глинистых сланцев в основном некарбонатные разности, только сланцы среднего девона имеют незначительную примесь кальцита.

Текстура этих пород преимущественно тонко- и микрослоистая, реже толстослоистая (отложения среднего девона). Изучение шлифов позволило выделить среди глинистых сланцев преимущественно пелито-

вую и алеврито-пелитовую структуры. Внутри этих структур выделены следующие разновидности:

1) микрозернистая структура, которая характеризуется беспорядочным распределением слюдистых и глинистых минералов, а также тонкодисперсных зерен кварца;

2) микрослоистая структура; характеризуется чередованием слоев, состоящих из разного материала;

3) сланцевая структура, где слюдистые, глинистые и другие минералы располагаются параллельно своими вытянутыми сторонами.

Основную массу в них составляет изотропный глинистый материал, участками слабо раскристаллизованный в тонкочешуйчатые агрегаты глинистых минералов. Глинистый материал большей частью импрегнирован гидроокислами железа и тонкозернистым кварцем. Кластический материал или рассеян в породе или нередко образует мелкие линзовидные скопления и тонкие прослои, обуславливающие тонкую слоистость глинистых сланцев. Интересно, что подобные прослои глинистых сланцев палеозоя нередко насыщены органическим материалом и, кроме того, часто содержат довольно многочисленные, очень мелкие зерна пирита. Органическое вещество тесно связано с глинистым материалом и наблюдается обычно в рассеянном состоянии, реже — в форме сгустков, а иногда в виде линзовидных скоплений, приуроченных к плоскостям наложения.

Глинистые сланцы юго-запада Армянской ССР относятся к категории алевритовых, относительно грубодисперсных разновидностей. Содержание в глинистых сланцах пелитового материала от наиболее древних к молодым образованиям увеличивается, а содержание обломочного материала соответственно уменьшается. Для более полной характеристики минералогии палеозойских глинистых сланцев следует осветить в общих чертах минералогический состав крупных фракций.

Выход тяжелых минералов из них незначительный, обычно в пределах долей процента. Повышенное содержание тяжелых минералов обусловлено концентрацией стяжений пирита. В составе тяжелых и легких фракций выявляются две неоднозначные по развитию генетические группы минералов — терригенные и аутигенные. Среди указанных генетических групп в тяжелых и легких фракциях наиболее распространены терригенные минералы. Терригенный материал представлен почти полностью угловатыми и полуокатанными зернами кварца, мусковитом и незначительным количеством полевых шпатов и тяжелых минералов. Среди последних наиболее часто встречаются циркон, турмалин, рутил, авгит, гиперстен, роговая обманка, базальтическая роговая обманка и рудные минералы. Аутигенные минералы представлены пиритом, гидроокислами железа, анатазом, баритом, измененными титаносодержащими минералами. Размер зерен кластического материала 0,01—0,04 мм, реже больше.

Состав терригенных компонентов девонских и нижнекаменноугольных отложений в качественном отношении довольно сходный. Количественная роль отдельных минералов несколько иная. Так, например, в

глинистых сланцах девона в легких фракциях преобладают разрушенные неопределимые зерна (возможно полевые шпаты), свежие зерна полевых шпатов, кварц, а в тяжелых — черные рудные минералы и циркон.

В нижнекаменноугольных глинистых сланцах возрастает роль кварца в легких фракциях, а в тяжелых — циркона, турмалина, анатаза, мусковита, менее заметно — рутила и некоторых аксессуарных примесей. Близость состава тяжелых и легких фракций из пород девона и карбона объясняется, вероятно, наличием единого источника сноса терригенного материала при формировании этих отложений. Надо думать, что он располагался севернее исследованной территории, — в пределах выступов кристаллического фундамента. За счет эрозии и размыва пород последнего, главным образом гранито-гнейсов, и поступал обломочный материал. Очевидно существовал и другой источник сноса — перетолжение терригенных компонентов из более древних отложений.

Для более полного представления об элементарном составе глинистых сланцев спектрографическими исследованиями (см. табл. 1) в составе этих пород, наряду с породообразующими элементами, постоянно обнаруживается Mn (от сотых до десятых долей процента), Ti (до 1%);

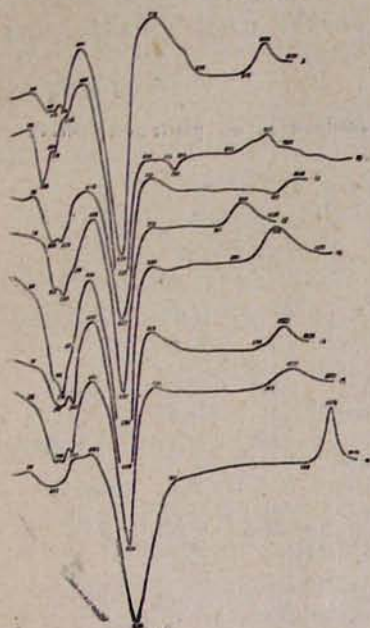
Таблица 1

№ образцов	Содержание элементов												
	Si	Al	Mg	Ca	Fe	Mn	Ni	Co	Ti	V	Cr	Zr	Cu
8	~10	>10	3—10	3—10	3	0,1—0,3	0,003 0,001	0,001 0,003	~1	0,01— 0,03	0,01 0,03	0,01 0,03	0,001 0,003
14	5~10	~10	≥0,3	1—3	≥3	≥0,01	≤0,01	≥0,003	1	0,01 0,03	0,03	0,01 0,03	0,01 0,03
7	~10	~10	1—3	5—10	≥3	0,03 0,1	0,003	0,003	0,5—0,1	≤0,03	0,01 0,03	0,01 0,03	0,001 0,003
15	5—10	≥10	≥1	≥0,3	≥3	~0,3	0,003	~0,003	≤1	0,01 0,03	≥0,03	0,01 0,03	≥0,003

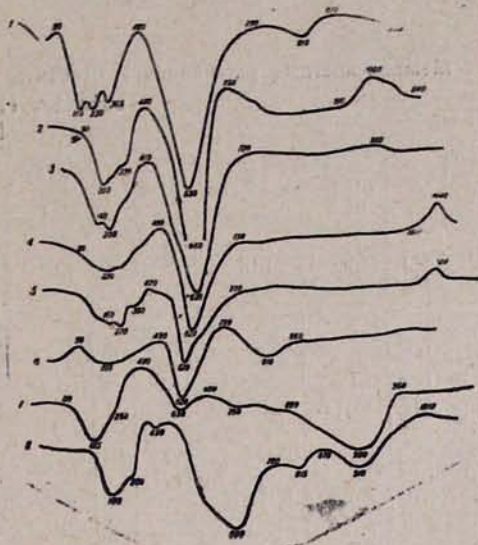
№ образцов	Содержание элементов											
	Pb	Zn	Sn	Ga	Yt	La	Sr	Ba	Na	K	Li	Be
8	~0,01	—	<0,001	0,003 0,01	0,003 0,01	0,003	~0,003	≥0,003	0,1—0,3	~3	0,03 0,01	~0,001
14	0,01	0,01?	—	≥0,003	<0,01	—	0,03	≤0,03	0,1—0,3	≤3	0,03 0,1	0,0003
7	<0,003	—	—	~0,003	0,003	—	0,01 0,03	≤0,03	0,3—1	≤3	0,01 0,03	<0,003
15	~0,001	~0,01	—	≥0,003	0,003 0,01	—	~0,03	≥0,03	0,3—0,1	≥0,3	0,01 0,03	≤0,0003

Ni, Co, V, Cr, Zr, Cu, Ga, Pb, Yt, St, Ba (от тысячных до сотых долей процента), а также довольно часто Zn, Sn, Be (от десятитысячных до тысячных долей процента). Следует отметить повышенное содержание щелочных элементов (Na, K), которых в большинстве проб обнаружено до 3%. Наличие в глинистых сланцах таких сравнительно редких элементов, как Co, Cr, Pb, Bi и Yt в некоторой степени объясняется высокой поглощательной способностью этих пород.

Дифференциальные кривые нагревания большинства образцов глинистых сланцев характеризуются главным образом двумя эндотермическими и одной экзотермической реакциями.



Фиг. 1. Кривые нагревания глинистых сланцев (фракция $<0,001$ м) 9, 10, 12, 13, 14, 15, 16,—каолинит с незначительной примесью гидрослюда; 11 — гидрослюда—каолинит.



Фиг. 2. Кривые нагревания глинистых сланцев (фракция $<0,001$ мм) 1,6 — гидрослюда с примесью каолинита; 2, 3, 4, 5 — каолинит—гидрослюда; 7, 8 — гидрослюда

Первая эндотермическая реакция, являющаяся результатом выделения межслойной воды, протекает довольно сложно и имеет два (образцы 12, 8, 3) или три (образцы 12, 1, 15) максимума: при $150-160$, $200-220$ и $300-310^{\circ}$ С. Сложный характер этого эффекта, очевидно, вызван влиянием реакции окисления железа на эндоэффект при выделении межпакетной воды; наиболее низкотемпературный максимум возможно связан с характером и составом поглощенного комплекса.

Вторая эндотермическая реакция (потеря кристаллизационной воды и разрушения решетки минерала) протекает чрезвычайно интенсивно и имеет максимум при $590-640^{\circ}$ С. Указанный эффект является типичным для изученных сланцев и имеет на всех кривых почти одинаковую форму и интенсивность.

Помимо указанных эффектов, характерных почти для всех термограмм, на некоторых из них (обр. 15, 16, 14) наблюдаются еще две экзотермические реакции: первая имеет строгий максимум при 480° С и связана с горением метаморфизованной тонкодисперсной органики, — другая, имеющая максимум при 550—570° С, вызвана, по-видимому, окислением наиболее устойчивой части рассеянного органического материала.

Среди кривых нагревания сланцев намечается и другой тип термограмм (8, 7, 6, 1), характеризующийся тем, что экзотермический эффект при 900—1080° С исчезает, но появляются два незначительных интенсивности эндотермического эффекта — соответственно с максимумами при 760—810 и 900—930° С (последняя является результатом окончательной аморфизации

Таблица 2

Межплоскостные расстояния и относительная интенсивность на рентгенограммах образцов 11, 7, 16, 6

11			Гидро- слюда			Каолинит			7			Гидро- слюда			16			Каолинит			Гидро- слюда			6			Гидро- слюда			
$\frac{d\alpha}{n}$			J	hkl	hkl			$\frac{d\alpha}{n}$			J	hkl	$\frac{d\alpha}{n}$			J	hkl	hkl			$\frac{d\alpha}{n}$			J	hkl	$\frac{d\alpha}{n}$			J	hkl
10,2	4	001			—			10,1	3	001			10,0	3	—			001			10,1	4	001							
7,1	2	—			001			5,0	2	002			7,15	10	001			—			4,96	3	002							
4,98	3	002			—			4,4	6	100,020			4,94	2	—			002			4,47	7	100,020							
4,48	10	110,020			020,110			3,23	7	—			4,45	9	020,110			020,110			4,22	2	—							
4,26	1	—			—			3,51	3	—			3,57	10	002			—			3,33	10	003							
3,52	2	—			002			3,33	10	003			3,35	7	—			003			3,02	1	hkl							
3,35	10	003			—			2,57	7	130			2,56	9	201 др.			130			2,86	1	hkl							
2,57	10	130			201 др.			2,45	4	—			2,50	3	200,131			—			2,57	9	130							
2,46	2	—			—			2,38	2	hkl			2,45	3	—			—			2,45	3	—							
2,39	2	hkl			—			2,28	4	—			2,38	2	003			hkl			2,38	3	hkl							
2,30	1	—			—			2,24	3	220			2,34	5	202 др.			—			2,27	2	—							
2,24	2	220			—			2,11	4	—			2,28	2	113,131			—			2,23	2	220							
2,13	3	—			—			2,01	1	005			2,24	2	—			220			2,19	1	—							
1,986	4	005			203,132			1,974	3	—			2,19	2	132,220			hkl			2,13	3	—							
1,812	5	—			—			1,887	2	—			2,13	2	—			—			1,983	4	—							
1,694	3	310			—			1,813	7	—			1,989	4	203,132			—			1,811	5	—							
1,664	4	hkl			—			1,697	2	310			1,889	1	133			—			1,694	3	310							
1,538	5	—			—			1,670	3	—			1,840	1	133 др.			—			1,660	3	—							
1,497	8	060			—			1,539	6	—			1,810	1	—			—			1,534	5	—							
1,484	1	—			060			1,498	5	060			1,779	1	004			—			1,497	8	060							
1,451	1	—			—			1,450	1	—			1,655	4	240 др.			—			1,447	1	—							
1,381	3	—			—			1,378	2	—			1,534	2	203			—			1,337	3	—							
1,371	4	—			—			1,370	3	—			1,489	7	060			—			1,369	5	—							
1,296	4	400			—			1,283	1	—			1,449	3	061			—			1,295	4	400							
1,286	1	—			—			1,254	1	—			1,425	1	005			—			1,296	2	—							
1,202	3	—			—			1,200	2	—																				

минерала); реакция при 760—810° С вызвана либо удалением остатков воды типа «ОН» — либо различными примесями.

Таким образом, судя по результатам термического анализа, породообразующими минералами глинистых сланцев палеозоя являются каолинит и гидрослюда, причем в одних случаях преобладает каолинит, в других — гидрослюда.

Наличие в сланцах породообразующего каолинита устанавливается также при помощи детального рентгеноструктурного анализа, результаты которого сведены в прилагаемую таблицу.

Рентгеноструктурному анализу* было подвергнуто четыре образца глинистых сланцев, выбранные с таким расчетом, чтобы выяснить природу описанных выше типовых термограмм. Как и следовало ожидать, два образца оказались типичными гидрослюдами диоктаэдрического типа, третий — гидрослюдой с примесью каолинита и четвертый — каолинитом с примесью гидрослюды.

Поскольку каолинит в древних морских осадках, как правило, до сих пор определялся лишь в качестве незначительной примеси, считаем необходимым несколько подробнее рассмотреть вопрос о возможном присутствии его как породообразующего минерала в палеозойских глинистых сланцах.

Литолого-минералогическое изучение осадочной толщи палеозоя Армении привело нас к выводу о том, что источником мобилизации минерального вещества в бассейн седиментации, помимо древних осадочных толщ, явились также широко распространенные во всех древних массивах Армении кислые интрузии. По данным Р. А. Аракеляна, последние представлены лейкократовыми гранитами, мигматитами, а также их жильными дериватами — аляскитами, аплитами, реже пегматитами (Сюникский, Мегринский и др. районы Армении). Судя по интенсивному осаждению карбонатов, наличию большого количества каолинита в осадках, а также биоценозам, населяющим палеозойский бассейн, в период накопления глинистых сланцев господствовал гумидный климат.

Указанные факторы (климат и состав пород), по установившемуся мнению, являются решающими для развития каолинитовой коры выветривания. Поэтому нужно полагать, что каолинит транспортировался в бассейн седиментации преимущественно в виде взвесей, хотя определенная его часть могла находиться и в коллоидальном состоянии. Этими же водными артериями сносилось также очень большое количество органического материала, часть которого находилась в виде органоминеральных комплексов. В такой системе часть органической молекулы оказывается тесно связанной с активными центрами минерала. Естественно, что превращения, испытываемые органическим веществом, находящимся в подобном тесном срастании с минералом, в процессе седиментации и в осадке должны были влиять на изменения вмещающих минералов. Это обстоятельство не исключает того, что определенное влияние на глинистые минералы оказывала и та часть органического вещества, которая не образовывала органоминеральных смесей, а находилась в осадке в виде рассеянных частиц. Одним из таких превращений в палеозойских глинистых сланцах явились процессы окисления

* Анализы были выполнены Ю. Дьяконовым в лаборатории рентгеноструктурного анализа ВСЕГЕИ. Рентгенограммы регистрировались в интервале углов Вульфа-Брегга $1-40^\circ$.

обильного органического материала, которые приводили к разложению молекулы со сложной структурой и образованию углекислоты.

Из изложенного следует, что органоминеральные смеси со временем оказывались в химически более активной среде, создаваемой изменением органического материала. Это изменение выражалось главным образом в окислении тонко-дисперсной органики и образовании кислой реакции вокруг частиц глинистого минерала. Другими словами, возникали условия, при которых каолинит в течение длительного времени может быть устойчив. В дальнейшем в результате непрерывного процесса осаждения и захоронения осадков эти условия в известной мере консервируются, что и способствует сохранению в них значительного количества каолинита. Однако эти условия развивались в бассейне неравномерно и с неодинаковой интенсивностью, в результате значительная часть осадка подвергалась сравнительно большему изменению, выражавшемуся в разрушении двухэтажных структур, захвату калия и образовании гидрослюда.

ЛИТЕРАТУРА

1. Андреев П. Ф. О влиянии степени дисперсности на процессы преобразования органического вещества осадочных пород. Сб. «Геология и геохимия», т. II, Гостоптехиздат, 1958.
2. Викулова М. Ф. и др. Методическое руководство по петрографо-минералогическому изучению глин. Госгеолиздат, 1957.
3. Винчелл А. Н. Оптическая минералогия. Изд. ИЛ, М., 1949.
4. Горбунов Н. И. и др. Рентгенограммы, термограммы и кривые обезвоживания минералов глин и почв. Изд. АН СССР, 1952.
5. Грим. Минералогия глин. Изд. ИЛ, 1956.
6. Методы изучения осадочных пород. Госгеолтехиздат, том I и II, М., 1957.
7. Мильнер Г. Б. Петрография осадочных пород. Госгеолнефтеиздат, 1934.
8. Преображенский И. А., Саркисян С. Г. Минералы осадочных пород. Гостоптехиздат, 1954.
9. Спиро И. С. и др. О границах изменений химического состава глинистых минералов. ДАН СССР, том 100, № 1, 1955.
10. Страхов И. М. и др. Образование осадков в современных водоемах. Изд. АН СССР, 1954.
11. Чухров Ф. В. Коллоиды в земной коре. Изд. АН СССР, 1955.