

Санкт-Петербургский государственный университет

ЧЕРНОВА Ирина Геннадьевна

Выпускная квалификационная работа

Геохимические особенности углей Армении

Уровень образования: Бакалавриат

Направление: 05.03.01 «Геология»

Основная образовательная программа: СВ.5018.2018 «Геология»

Научный руководитель:

д.г.-м.н., проф.

Панова Елена Геннадьевна

Рецензент:

к.г.-м.н., ст. науч. сотр. ВСЕГЕИ

Енгалычев Святослав Юрьевич

Санкт-Петербург

2022

Оглавление	
Введение.....	3
Глава 1. Литературный обзор.....	4
1.1. Элементы-примеси углеродсодержащих пород.....	4
1.2. Изученность металлоносности углей Армении.....	7
Глава 2. Краткий геологический очерк.....	8
2.1. Географическое положение.....	8
2.2. Геологическое строение.....	10
Глава 3. Описание месторождений углей и черных сланцев Армении.....	12
Глава 4. Характеристика углей и черных сланцев Армении.....	16
4.1. Структурно-текстурные особенности образцов.....	16
4.2. Элементный состав углей и углистых сланцев.....	24
4.3. Алевро-песчаная и аутигенная составляющие черных сланцев.....	28
4.4. Глинистая составляющая черных сланцев.....	38
Глава 5. Геохимические особенности углей и черных сланцев Армении.....	48
5.1. Макроэлементный состав.....	48
5.2. Микроэлементный состав.....	53
Заключение.....	60
Список литературы.....	61

Введение.

Одним из важных направлений экономического развития Армении является использование новых ресурсов, в том числе углей и углистых сланцев, как исходного сырья для получения благородных металлов и других редких элементов.

Потребности в благородных и редких металлах год за годом увеличиваются, что становится очередной причиной увеличения их производства, которое возможно путем усовершенствования действующих технологий, или нахождением новых источников драгоценных металлов. Для получения благородных металлов в основном применяются сульфидные, окисные и другие руды, однако этот ряд также дополняют сланцевые и бурые угли. В рудах этого типа также содержатся редкие и благородные металлы.

В рамках сотрудничества ИГН НАН Армении и СПбГУ начаты работы по изучению особенностей углей и черных сланцев с акцентом на содержание в них ценных металлов.

Цель исследования – дать геохимическую характеристику разным типам углей и углистым сланцам Армении для выявления их металлогенического потенциала.

Задачи:

- Охарактеризовать структурно-текстурные особенности пород
- Определить компонентный состав
- Выявить элементы-примеси углеродсодержащих пород

Методы исследования:

- Макроскопическое описание
- Петрографические исследования
- Рентгенофлуоресцентный анализ
- СЭМ и микрорентгеноспектральный анализ
- CHN анализ
- ИСП МС
- Рентгенофазовый анализ

Автор выражает благодарность научному руководителю Пановой Елене Геннадьевне за чуткое руководство и помощь в выполнении работы, а также Платоновой Наталии Владимировне за помощь в диагностике глинистых минералов методом порошковой рентгенографии. Работа была выполнена в ресурсных центрах СПбГУ “Микроскопии и микроанализа”, “Методы анализа состава вещества”, “Рентгенодифракционные методы исследования”.

Глава 1. Литературный обзор.

1.1. Элементы-примеси углеродсодержащих пород.

Черные сланцы – осадочные породы, содержащие больше 0.5% органического углерода. Ключевой вопрос образования ЧС является сохранение органического вещества в осадке, что обычно требует осаждения в низкоокислородных или эвксиновых донных средах (безкислородных, сульфидных) (Parviainen et al., 2019).

Тип органического вещества в металлоносных черных сланцах может происходить как из морских, так и из наземных источников, но до силурийского или девонского времени не было наземных растений. Таким образом, досилурийское органическое вещество поступало только из морских источников и состояло из остатков морских организмов, в том числе растений, водорослей, бактерий, животных и продуктов их разложения (Leventhal, 1993).

Помимо того, что черные сланцы обогащены органическим веществом, в них также повышенное содержание сульфидов и металлов по сравнению с обычными сланцами. Однако такое происходит не всегда, потому что в некоторых случаях металлы либо недоступны для концентрирования, либо скорость осадконакопления настолько высока, что обломки удерживают содержание металлов на низком уровне.

Металлы рассматриваются как составная часть минеральных компонентов углей и углистых сланцев. Состав минеральных компонентов определяется их содержанием в растениях-торфообразователях, возникновением органоминеральных соединений в результате взаимодействия органического вещества торфа с водными растворами торфяной залежи в период ее формирования и раннего диагенеза, процессами аутигенного минералообразования и заносом в торфяник терригенного минерального материала внутриболотными водотоками и ветром (Войткевич и др., 1983).

Обычно содержание металлов в торфе значительно выше, чем в растениях торфообразователях, однако некоторые металлы (такие как Pb, Zn, Mn, Sn, Co, Cu, Ca, Na, Mg) содержатся в большей концентрации в растениях. После гибели в процессе разложения растения теряют металлы, которые перераспределяются в массе торфа и выносятся на другие участки или за пределы торфяного массива. Неустойчивость соединений металлов в составе растений обуславливает практическую невозможность оценить роль растений в накоплении металлов. Уровень накопления металлов органического вещества на торфяной стадии формирования определяется составом органических лигандов и ландшафтно-геохимической обстановкой. Основными факторами являются: концентрация металлов в водах, питающих торфяники и физико-

химические условия среды торфяных залежей – что отражается на уровне накопления металлов в органическом веществе ископаемых углей (Войткевич и др., 1983).

С черными сланцами могут быть прямо (генетически), либо косвенно (парагенетически) связаны крупнейшие месторождения фосфора, урана, золота, полиметаллов и редких элементов. Например, такие месторождения, как Фосфория, Брокен-Хилл, Карлин, Маунт-Айза, Витватерсранд, Мак-Артур Ривер, Мансфельд, Раммельсберг, Оутокумпу (Юдович и др., 1988).

Различные провинции черных сланцев США и Канады были исследованы на наличие залежей богатого металлами черного сланца. Обломочная фракция большинства месторождений черных сланцев характеризуется элементами: алюминий, титан, галлий, циркон, скандий, может включать бериллий, бор, барий, натрий, калий, магний, железо. Карбонатная фракция черных сланцев обычно включает кальций, магний, стронций и марганец, обычно осаждаются непосредственно из морской воды. Органическая фракция локально обогащена: серебро, молибден, цинк, никель, медь, хром, ванадий, реже кобальт, свинец, лантан, иттрий, селен, уран, таллий. Золото в данной работе не было обнаружено, из-за того, что его концентрация находилась ниже пределов обнаружения (Vine et al., 1970).

Девонские пласты черных сланцев Юкона в Канаде имеют минерализацию, состоящую главным образом из сульфидов гидротермального и биогенного происхождения. Породы содержат высокие концентрации Ni, Zn, Re и МПП, аномальные уровни U, Mo, Ba, Se, As, V и P (Horan et al., 1994). Нижнекембрийские черные сланцы Китая содержат руды Mo-Ni-МПП. В этом случае обогащение металлов связано с высокой биологической продуктивностью и гидротермальными процессами (Parviainen et al., 2019). Месторождение Талвиваара в Финляндии состоит из метаморфизованных черных сланцев, в которых присутствует горизонт мощностью до 330 м с содержанием Ni-Cu-Zn более 0.8% (Loukola-Ruskeeniemi, 1996)

Постседиментационные диагенетические и метаморфические процессы оказывают влияние на минералогию черных сланцев и распределение микроэлементов. Кроме того, органические соединения и биоминерализация могут играть важную роль в генезисе руды (Parviainen et al., 2019). Сингенетически – концентрация элементов одновременно с отложением вмещающей породы, диагенетически – концентрация второстепенных элементов после захоронения вмещающих отложений, но до вымывания из первоначальных пород, эпигенетически – концентрация элементов из растворов не присущих осадку (Vine et al., 1970).

Сингенетически органическое вещество обогащается путем концентрирования металлов живыми организмами из морской воды, либо концентрирования из морской воды разлагающимся органическим веществом, либо путем осаждения сульфидов в восстановительной среде. Распад органического вещества обеспечивает источник серы и восстановительную среду, в которой сульфиды могут осаждаться. Химическое изменение осадка местными водами можно рассматривать как диагенетическое изменение, но обогащение органического вещества такими микроэлементами бывает трудно распознать. Рудные месторождения обычно называют эпигенетическими, если есть гидротермальные изменения, два или более периодов минералообразования. Многие из основных месторождений металлических руд в мире были сформированы эпигенетическим путем (Vine et al., 1970).

Черные сланцы распространены в осадочных толщах по всему миру. Они являются важным источником загрязнения из-за высокого содержания в них серы, металлов и органических веществ. Естественные процессы выветривания усиливаются антропогенными действиями (добыча полезных ископаемых, дорожное строительство), которые выводят черный сланец на поверхность. В результате чего под воздействием кислородных условий, угли и сланцы могут быть одними из источников кислотных дренажей. Районы, подстилаемые этими породами, могут страдать от плохого качества воды в окружающей среде (Parviainen et al., 2019).

Кроме того, воздействие на человека может происходить в результате биоаккумуляции металлов в сельскохозяйственных культурах из загрязненной сельскохозяйственной почвы или воды, а также через богатые металлами грунтовые воды. Антропогенная деятельность усиливает воздействие черных сланцев на окружающую среду (Parviainen et al., 2019). Однако сейчас для улучшения извлечения энергии при одновременном ограничении газообразных и жидких выбросов современная технология использует промывку угля, газификацию, десульфурацию дымовых газов и устройств контроля твердых частиц (Blowes et al., 2014).

1.2. Изученность металлоносности углей Армении.

Армения богата осадочными породами, в частности углерод содержащими разностями, имеющими различный возраст. В начале XX в. была показана металлоносность черносланцевых комплексов Армении П.Г. Алоян и Г.П. Алоян (Алоян и др., 2003). Были исследованы закономерности размещения рудных и нерудных месторождений в зависимости от геодинамического режима развития складчатых областей Армении, что дало им основание доказать металлоносность черносланцевых комплексов. Этот вид рудного сырья по качеству и количеству может составить конкуренцию уже разведанным и эксплуатируемым месторождениям редких и благородных металлов.

Черносланцевые формации представлены терригенно-углеродистыми и терригенно-карбонатно-углеродистыми отложениями – с переслаиванием маломощных пачек бурых углей, горючих сланцев, битуминозных углефицированных аргиллитов, песчаников и известняков. Общая мощность 60-120 – 200 м, комплексы прослеживаются на сотни метров. Возраст комплексов – от нижнего триаса до плиоцена. Почти везде отложения залегают на небольшой глубине и благоприятны для открытой добычи (Алоян и др., 2003).

За последние столетия черносланцевые комплексы Армении рассматривались только как топливное сырье. Геологоразведочными работами разведано более 10 месторождений углей и черных сланцев в Армении, однако из-за их высокой зольности и низкого качества объекты считаются неперспективными. На данный момент они используются только местными жителями как бытовое топливо. Но твердые горючие ископаемые имеют другую сторону – металлоносность. По данным 200 анализов содержание благородных металлов для наиболее крупных объектов составляет: золото – от 1.5-3 до 7-8 – 11.2 г/т, серебро – от 28-50 до 150-350 г/т, МПГ – от 0.1-0.005 до 1 г/т (Алоян и др., 2003). На данном этапе нет принятой концепции рудообразования, но имеет место – связь черных сланцев с процессами рифтогенеза и активизации глубинных разломов.

Айрапетян С.Г. и Мартиросян В.А. в своих статьях 2015 года описали технологии извлечения благородных металлов из сланцевых и бурых углей Армении. Платиновые металлы – путем предварительного обжига соляно-кислотного выщелачивания и солевого хлорирования, золото и серебро – путем тигельной плавки (Айрапетян и др., 2015а, 2015б).

Таким образом, актуальным является систематическое исследование накопления широкого спектра химических элементов в углерод содержащих формациях Армении.

Глава 2. Краткий геологический очерк.

2.1. Географическое положение.

Кавказ делится на Предкавказье (Северный Кавказ), Закавказье (Южный Кавказ) и Большой Кавказ. Предкавказье простирается от Кумо-Манычской впадины до подножия Большого Кавказа и включает в себя Западное, Среднее и Восточное Предкавказье. Большой Кавказ – горная система, которая расположилась между Черным и Каспийским морями. Выделяют осевую полосу, северный и южный склоны, а по длине делят на Западный, Центральный и Восточный Кавказ, границами для которых служат горы Эльбрус и Казбек. Закавказье подразделяется на Колхидскую низменность, Куринскую впадину, Малый Кавказ, Джавахетско-Армянское нагорье (Закавказское нагорье) и Талыш (рис. 1).

Армения находится в северо-восточной части Армянского нагорья с широким развитием вулканических и тектоногенно-вулканических форм рельефа. С севера и востока страну обрамляет Малый Кавказский хребет (Мильков и др., 1976).

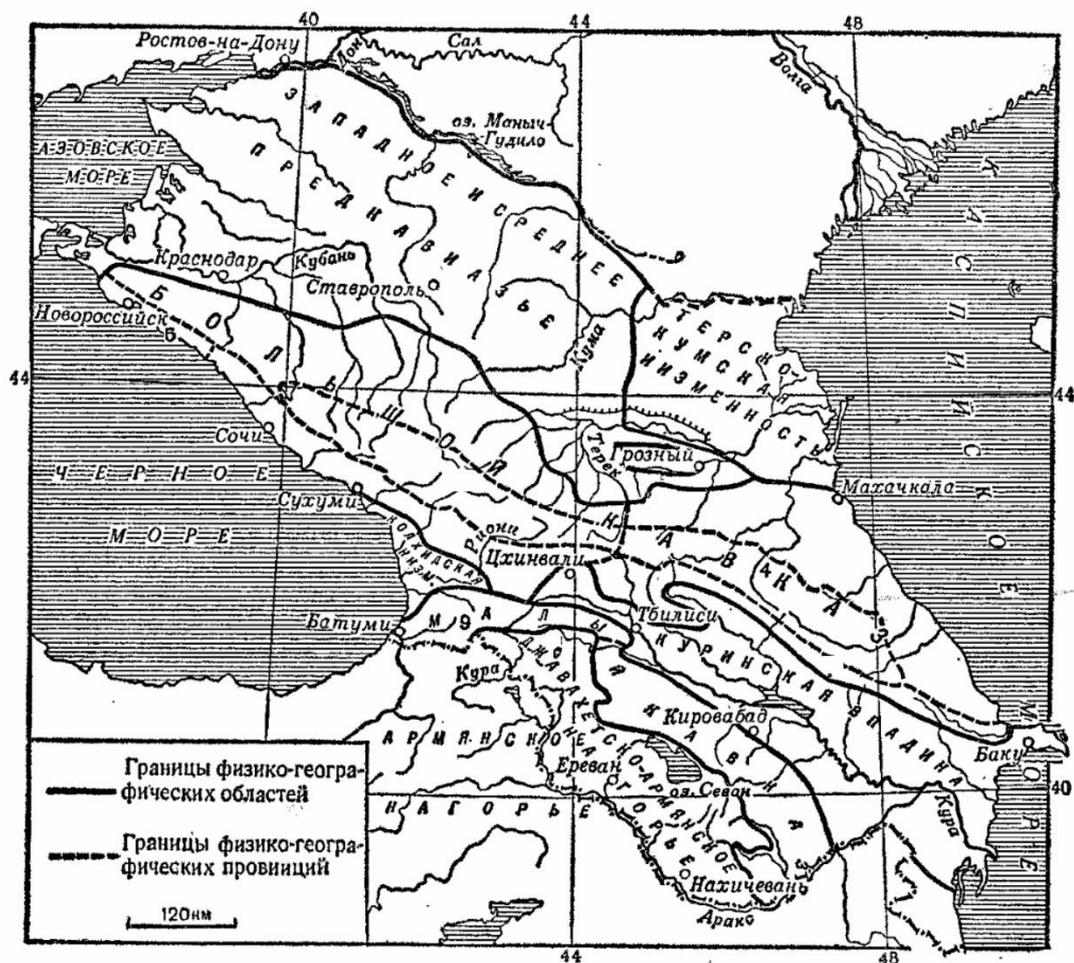


Рис. 1. Схема физико-географического районирования Кавказа (Мильков и др., 1976).

Рельеф составляет горные хребты, разделенные глубокими долинами. В ряде случаев высота массивов Джавахетско-Армянского нагорья превышает хребты Малого Кавказа: гора Арагац (4090 м), гора Капыджик (3904 м). Лавовые плато и равнины в большинстве случаев лежат на высоте 1500-2000 м. Самые низкая часть рельефа находится в долинах рек Аракс (на юге) – 380 м и Дебед (на северо-востоке) – 430 м. Северные горные хребты можно разделить на 2 группы – внешний ряд хребтов (Вираайоц, Гугарац, Миапор) и внутренний ряд (Базум, Ширак, Бовакар, Иджеван, Памбак, Севан и др). В данном регионе находятся Лорийская и Ширакская равнины, Севанская впадина, долины Памбак, Дебед и Агстев. Центральная часть – Егнахахский и Джавахетский хребты, горы Арагац и Ара, Гегамский и Ваденисский хребет и Сюникское нагорье. Характерны высокие плато, вулканические конусы и поверхностные водные потоки. Южные горные хребты – Зангезурский, Вайкский, Баргушатский, Мегринский, Хуступ-Катар, простираются от долины реки Азат до долины реки Аракс. Местность имеет неровную поверхность, глубокие долины и ущелья, горы (Мильков и др., 1976).

Климат. Кавказ находится на границе умеренного (Северный Кавказ) и субтропического (Закавказье) климатических поясов. Горы Большого Кавказа затрудняют перенос холодных воздушных масс с севера и теплых с юга. Зима продолжительная и суровая: средние температуры от -6 до -12, а средняя температура летом достигает +25 градусов. Средняя величина выпадения осадков 250-300 мм. В Закавказском нагорье практически отсутствует современное оледенение: небольшие ледники на вершине Арагаца и на Зангезурском хребте (Короновский, 2011).

Реки и озера. Большинство рек имеет горно-континентальный режим. Весной и в начале лета для рек характерно половодье за счет таяния сезонного снега, а уже в разгар лета расход воды снижается. Озеро Севан, имеющее в широчайшей точке ширину 72.5 км и длину 376 км, является крупнейшим источником пресной воды не только в Армении, но и во всем Закавказье. Оно расположено в межгорной котловине на высоте 2070 м над уровнем моря. Кроме Севана в Армении находятся около 100 мелких озёр общей ёмкостью 300 млн м³. Питание большинства озёр снегодождевое, исключение составляет равнинное озеро Айгерлич, питающееся за счёт подводных вод (Мильков и др., 1976).

Армения на севере граничит с Грузией, на юге с Ираном, на востоке с Азербайджаном, на западе с Турцией. Общая площадь страны около 29.8 тыс. кв. км. Общая протяжённость границ составляет 1254 км.

2.2. Геологическое строение.

На территории Армении выделяются: Сомхето-Капанский комплекс, Базум-Зангезурский и Приараксийский пояса (рис. 2).

Сомхето-Капанский комплекс образовался в альпийскую эпоху на погруженной части Закавказского массива и сложен мощными вулканогенно-осадочными толщами, в основном среднеюрского возраста прорванными позднеюрскими и меловыми гранитоидами. Все толщи смяты в простые складки ввиду жесткого кристаллического фундамента Закавказского массива (Короновский, 2011).

В составе Базум-Зангезурский комплекса, расположенного южнее, принимают участие материковые, вулканогенно-осадочные и карбонатные породы мелового периода. В нем выделяют: Севан-Амасийский офиолитовый пояс и Цахкуняц-Зангезурский пояс.

Приараксийский пояс делится на подпояса: Ереван-Ордубадский и орогенных впадин. В первой зоне известны верхнемеловые и палеогеновые флишевые и андезибазальтовые толщи, в позднем эоцене смяты в систему простых складок, прорванных интрузиями гранитов (Короновский, 2011).

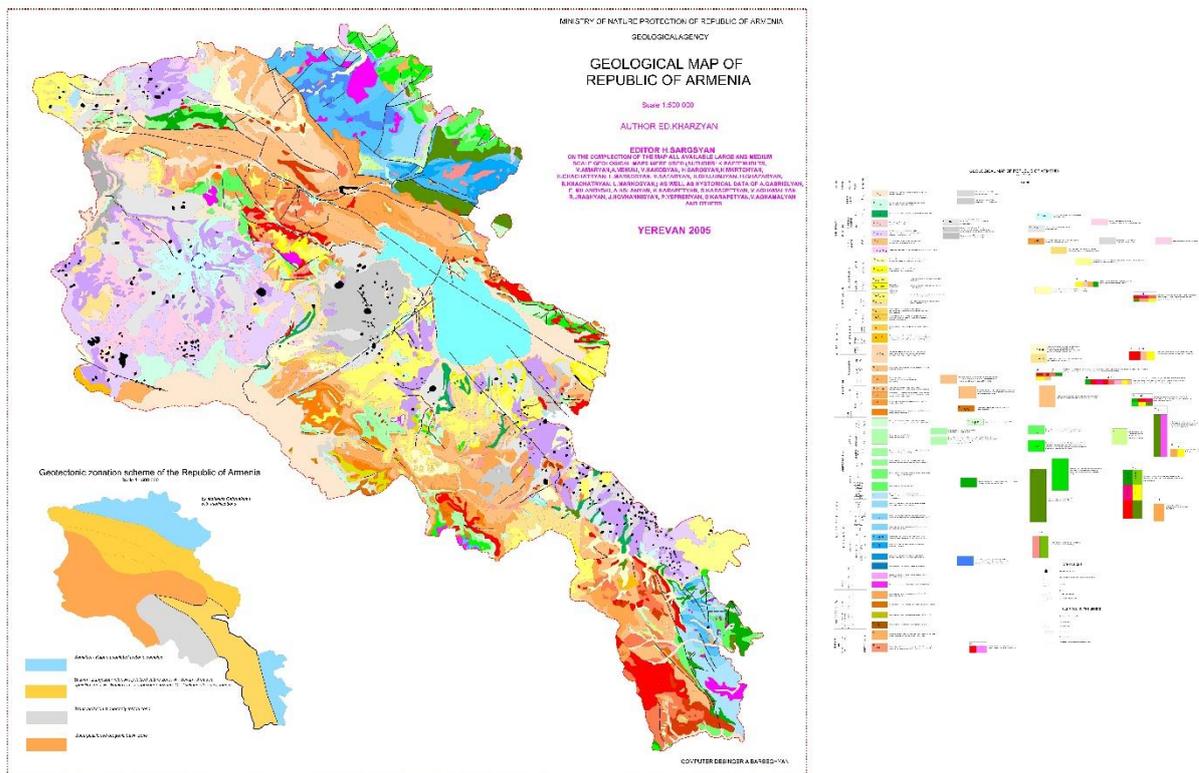


Рис. 2. Геологическая карта Республики Армения (Kharzuyan, 2005).

Район подвергся складкообразованию во второй половине эоцена и олигоцене, поднятие отчетливо проявилось с сарматского века позднего миоцена, когда четко оформились передовые Предкавказские прогибы и Закавказские впадины. К началу

плейстоцена на территории Северо-Западной Армении был низкогорный рельеф, созданный тектоническими движениями. Доминировала продольная тектоническая зональность, на фоне которой образовались Лорийская, Верхнеахурянская и Ширакская впадины. Последняя начала прогибаться в позднем миоцене, а в позднем плиоцене ее северная часть была озерным бассейном, в юго-западную часть распространились базальтовые андезиты с соседнего Карс-Дигорского нагорья. Начало раннего плейстоцена характеризовалось интенсивным вулканизмом, на первой стадии (2.5–2.0 млн. лет назад) базальтового и трахиандезитового состава, на второй стадии (2.0–1.85 млн. лет назад) трахиандезитового, андезитового и дацитового. Вулканы первой стадии располагались на юге Джавахетского нагорья. Большинство вулканов второй стадии группировалось вдоль меридионального Джавахетского хребта (Трифонов и др., 2017).

Глава 3. Описание месторождений углей и черной сланцев Армении.

Месторождения углей и черных сланцев располагаются в виде 2 полос, протягивающихся с северо-запада на юго-восток. Из множества объектов были выбраны те, которые расположены в наиболее доступном месте и информативны с геологической точки зрения. Возраст комплексов – от триаса до плиоцена (рис. 3).

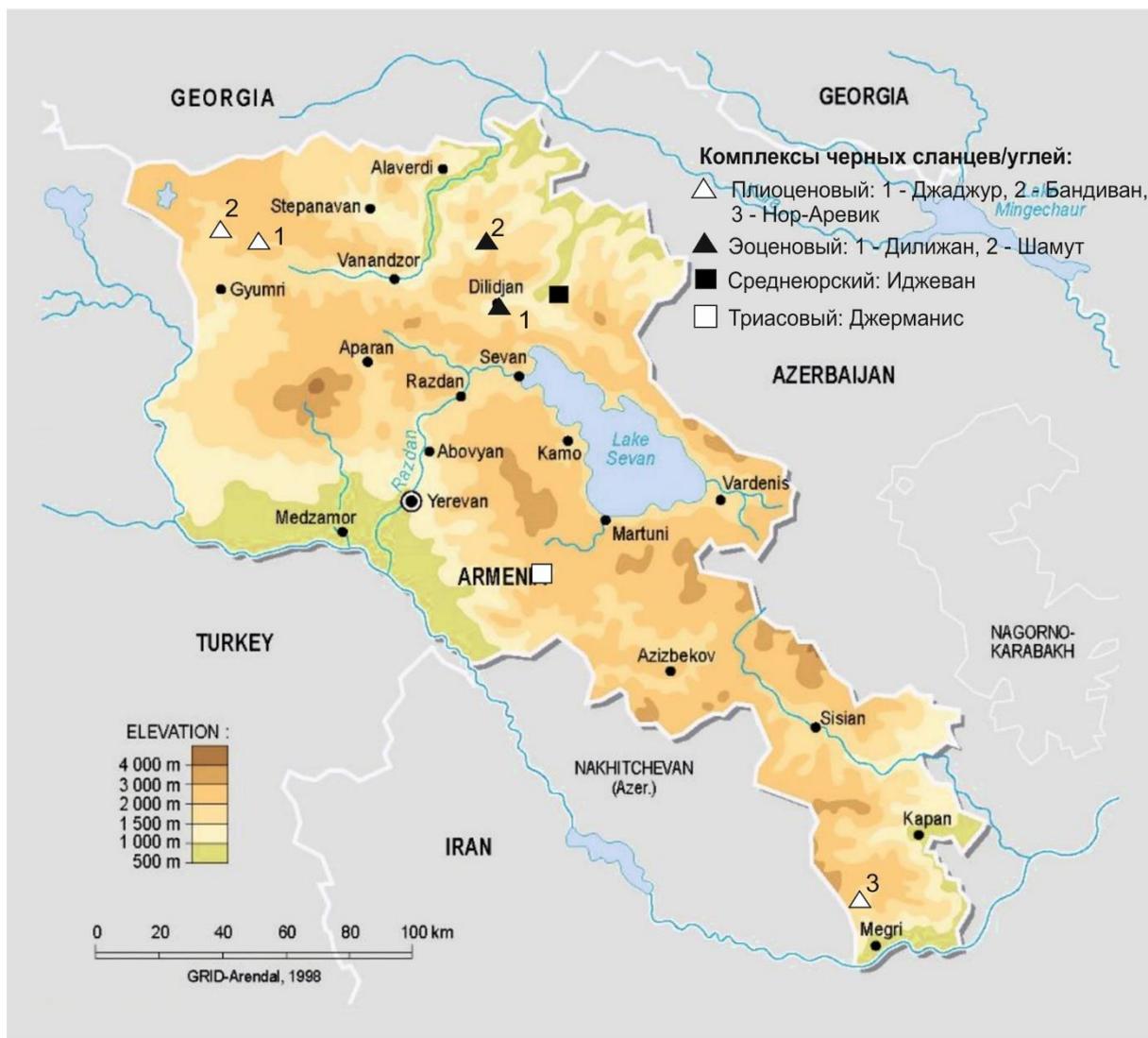


Рис. 3. Физическая карта Армении (GRID-Arendal, 1998).

Материалами для работы послужили угли из Шамутского, Иджеванского, Дилижанского, Нор-Аревикского, Джаджурского, Джерманиского, Бандиванского месторождений с Армении; сборы 2021 г.

Джерманис

Джерманисское месторождение угля и углистых сланцев находится в Араратской области, вблизи г. Веди. Известно еще с конца прошлого столетия, первые литературные сведения в отчетах А.Н. Крахмалевой и А.Н. Назаряна (Геология Армянской ССР, 1966).

Месторождение приурочено к южному и юго-западному крылу Джерманиской брахиформной антиклинали, в ядре которой обнажаются известняки нижнего – среднего триаса. Антиклинальная структура осложнена разломом, из-за чего угленосная свита разделена на 2 участка: Юго-Восточный и Северо-Западный. Отмечено также несколько второстепенных разрывных нарушений (Геология Армянской ССР, 1966).

Угленосная свита приурочена к отложениям верхнего триаса. Запасы углей и углистых сланцев, подсчитанные по категории C_1 в количестве 225 тыс. тонн, отнесены к забалансовым. Прогнозные запасы – 2 млн. тонн.

Иджеван

Иджеванское месторождение выявлено в 1972 г. В районе месторождения залегает мощная вулканогенная толща средней юры, сложенная кварцевыми порфирами и их брекчиевыми разновидностями, плагиоклаз-пироксеновыми порфиритами, слоистыми вулканогенно-осадочными породами. К верхней части разреза приурочена терригенная угленосная свита мощностью 150-200 м (Геология Армянской ССР, 1966).

Наземными выработками угленосная свита прослежена по простиранию на протяжении 2 км, к западу она перекрывается аллювиальными отложениями. Прогнозные запасы месторождения оцениваются в 150-200 млн. тонн.

Шамут

Шамутское месторождение угля и углистых сланцев расположено в Лорийской области, в окрестностях с. Шамут. Угленосная свита среднего эоцена в виде узкой полосы прослеживается с западной окраины с. Шамут – на восток до с. Атан. Первые сведения о проявлении угля имеются в работе Н.Я. Монахова (Геология Армянской ССР, 1966).

Месторождение приурочено к северному крылу Бабаджанской синклинали, породы падают на юг. Пласты углей и сланцев приурочены к песчано-глинистым отложениям, которые залегают трансгрессивно на отложениях средней юры и с небольшим угловым несогласием перекрываются известковистыми туфопесчаниками среднего эоцена. На месторождении выявлено 3 пологопадающих угольных пласта, они прослеживаются на 0.6-0.8 км с мощностями до 3 м.

Цвет углей характеризуется от серого до черно-бурого, породы являются гумусовыми образованиями с большой примесью глинистого вещества. Их образование происходило в заливах эоценового мелководного бассейна, где в основном отлагался

тонкозернистый материал. По условиям образования аллохтонный тип (Геология Армянской ССР, 1966).

Дилижан

Дилижанское месторождение углистых и горючих сланцев расположено в окрестностях г. Дилижан и прослеживается вдоль среднего течения р. Агстев на протяжении до 2 км. Район месторождения сложен отложениями верхнего мела, эоцена, олигоцена и постплиоцена. Впервые угли и углистые сланцы были разведаны в 1954 г. Н.Г. Оситашвили и А.Н. Назаряном (Геология Армянской ССР, 1966).

Проявления углей, углистых и горючих сланцев приурочены к песчано-глинистым отложениям, относящимся по возрасту к эоцену. Доминирующую роль на месторождении играют углистые сланцы, плотные, сцементированные породы. Угли в основном гумусовые с примесью сапропелевого материала. Угленосные отложения имеют мощность 80-90 м. Геологические запасы ориентировочно оцениваются в 150 млн. т.

Бандиван

Бандиванское месторождение горючих сланцев расположено в районе с. Верхний Бандиван, в 27 км от г. Гюмри (Ленинакан).

В основании свиты отмечается слой базального конгломерата с гальками из подстилающих туфогенных пород эоцена. Выше происходит чередование горючих сланцев, аргиллитов и алевролитов с прослоями мергеля и песчаника. Общая мощность свиты достигает 200-220 м. В породах встречены скудные остатки флоры и мелкие пресноводные гастроподы (Геология Армянской ССР, 1966).

В свите установлено 5 пачек сланцевидных пород, мощностью 6-10 м включающие пласты битуминозных сланцев. Горючие сланцы месторождения внешне напоминают алевролисто-глинистую, иногда известковистую породу, которая почти неотличима от вмещающих ее рассланцованных алевролитов.

Нор-Аревик

Нор-Аревикское (Мегринское) месторождение находится к востоку от с. Нор-Аревик Сюникской области. Здесь выявлена пачка песчаников с пластами углистых сланцев и прослоями угля, залегающая на гранодиоритах Мегринского плутона и прослеживающаяся по простиранию на протяжении около 2 км. В разрезе встречаются остатки гастропод и плохо сохранившиеся остатки флоры, благодаря чему возраст свиты датируется как нижний плиоцен (меотис-понт). Выявлены 6 пластов углистых (горючих) сланцев, мощностью до 6.5 м (Геология Армянской ССР, 1966).

Нор-Аревикское месторождение бурого угля и углистых (горючих) сланцев мало изучено. Запасы горючих сланцев (по А.Н. Назаряну), подсчитанные по категориям В и С для одного участка, составляют 3740 тыс. т; общие предположительные запасы оцениваются в 3 млн. т.

Рудные минералы представлены пиритом, марказитом, магнетитом, гематитом и самородными Au, Ag и МПГ.

Джаджур

Джаджурское месторождение бурого угля расположено в Ширакской области Армении, в 12 км к северу от ж.-д. ст. Джаджур. Расположено на северных отрогах Ширакского хребта, в котловине.

Отложения угленосной толщи, предположительно плиоценового возраста, приурочены к южному крылу синклинали складки и несогласно налегают на туфогенные отложения эоцена. Породы в основном представлены чередующимися слоями глин и алевролитов с прослоями песчаников, ракушечников, углей и углистых глин. По данным С.И. Наумовой угли битуминозные и имеют невысокую степень углефикации. Угли месторождения нестойки к атмосферному воздействию – быстро распадаются на частицы (Геология Армянской ССР, 1966).

Мощность угленосной толщи 100-130 м. Продуктивной является нижняя часть толщи, включающая шесть сближенных пластов лигнита, общая мощность которых не превышает 16 м. Запасы углей подсчитаны в количестве 565.0 тыс. т по категориям А+В+С и 241.0 тыс. т забалансовых сажистых углей.

Глава 4. Характеристика углей и черных сланцев Армении.

4.1. Структурно-текстурные особенности образцов.

Джерманис

Образец 24. Нижняя часть разреза. Черный сланец темно-серого – черного цвета с глянцевым блеском на поверхности напластования, по степени блеска – полублестящий. Хрупкий с неоднородной структурой, слоистой текстурой. Присутствуют примазки желтоватого цвета (рис. 4).

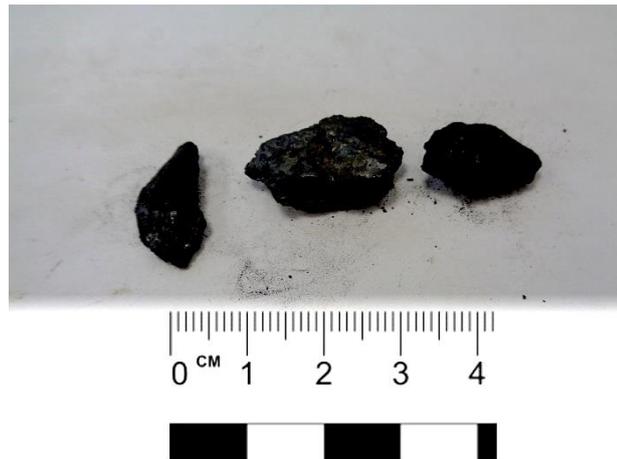


Рис. 4. Черный сланец, образец 24.

Образец 25. Средняя часть разреза. Черный сланец темно-серого цвета с глянцевым блеском на поверхности напластования, по степени блеска – полублестящий. Хрупкий с неоднородной полосчатой структурой, слоистой текстурой (рис. 5). Легко разрушается по слойкам мощностью 0.05 мм.

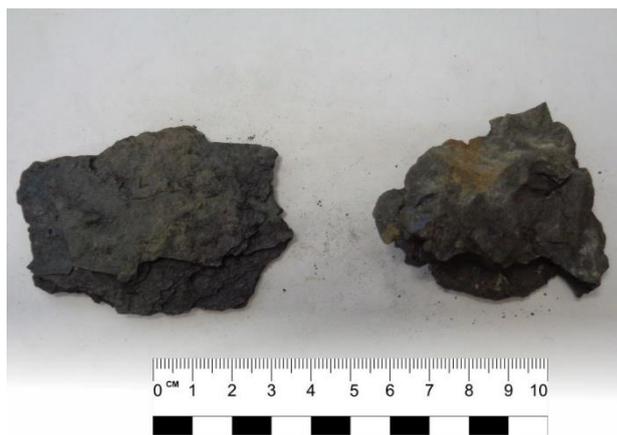


Рис. 5. Черный сланец, образец 25.

Образец 26. Верхняя часть разреза. Уголь темно-серого – черного цвета с глянцевым блеском на поверхности напластования. Хрупкий с неоднородной

полосчатой структурой, слоистой текстурой. Легко разрушается по слойкам 0.05 мм. Также присутствует образец с комковатой текстурой. Присутствуют примазки желтого цвета, предположительно гидроксид железа (рис. 6).



Рис. 6. Уголь, образец 26.

Иджеван

1 участок.

Образцы 4-5. Образец 5 – нижняя часть разреза, образец 4 – верхняя. Песчаник с углистым веществом. Крепкая плотная порода, массивная текстура, от светло-серого до желтого цвета. На поверхности образцов видны зерна кварца и полевых шпатов (рис. 7).



Рис. 7. Песчаник с углистым веществом (слева образец 4, справа образец 5).

2 участок.

Образцы 6-7. Образец 7 – нижняя часть разреза, образец 6 – верхняя. Углисто-кремнистый сланец серого цвета, крепкий с неоднородной структурой и слоистой текстурой. В породе чередуются слойки с углистым материалом и кремнистым веществом (рис. 8). На породе также присутствует желтовато-белый налет.

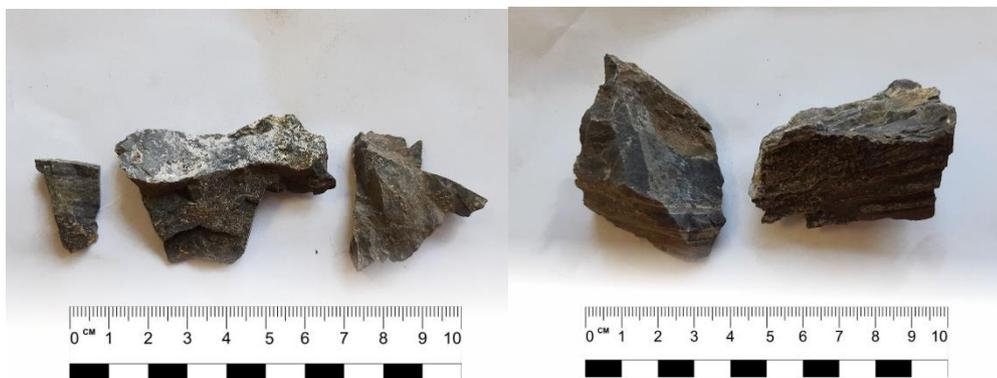


Рис. 8. Углисто-кремнистый сланец (слева образец 6, справа образец 7).

3 участок.

Образцы 8. Верхняя часть разреза. Углисто-кремнистый сланец похож на образцы 6 и 7. Такая же крепкая породы, однако слоистость неярко выражена и содержание углистого материала больше. На поверхности породы видны зерна кварца (рис. 9).



Рис. 9. Углисто-кремнистый сланец, образец 8.

Образец 9-10. Образец 9 – нижняя часть разреза. Образец 10 принадлежит к участку 4. Кварцевая граувакка с углистым веществом имеет цвет светло-серый. В породе видна крупнозернистая структура: зерна кварца и полевого шпата (рис. 10).



Рис. 10. Песчаник с углистым веществом, образец 9.

Шамут

Образцы 1-2-3. Верхний прослой – образцы 1 (верх) и 2 (низ), нижний прослой – образец 3. Черный сланец с карбонатным веществом темно-серого – коричневого цвета с матовым блеском на поверхности напластования, рассыпчатые, имеют слоистую текстуру, легко разрушаются (рис. 11). На породе присутствуют оксиды и гидроксиды железа. Содержат кальцит в виде налетов по плоскостям сланцеватости и трещинам.

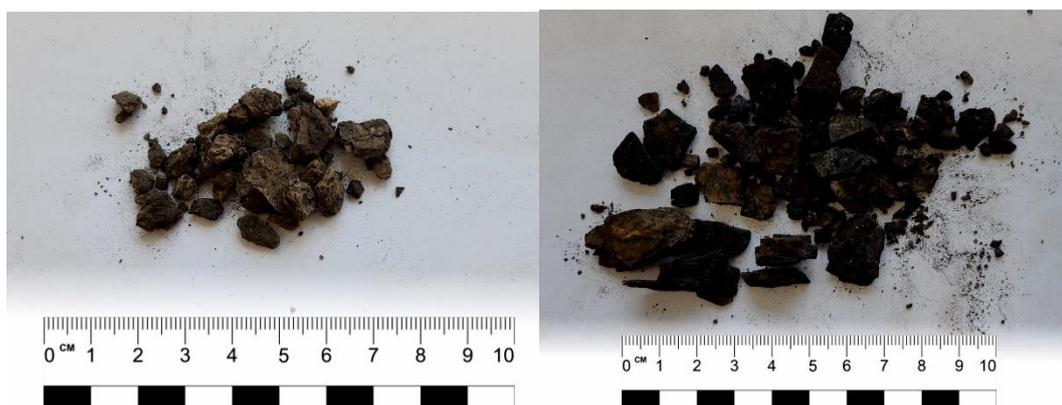


Рис. 11. Черный сланец (слева образец 1, справа образец 2).

Дилижан

1 участок.

Образец 12. Аркозовый песчаник с углистым веществом светло-серого цвета, плотный, крепкий, текстура массивная (рис. 12).



Рис. 12. Песчаник, образец 12.

2 участок.

Образец 13-14. Образец 13 – низ разреза, образец 14 – середина. Черный сланец темно-серого цвета с глянцевым блеском на поверхности напластования и ступенчатым изломом, легко разламывается. Структура неоднородная, текстура слоистая (рис. 13).



Рис. 13. Черный сланец (слева образец 13, справа образец 14).

Образец 15. Верхняя часть разреза. Черный сланец темно-серого – черного цвета с матовым блеском на поверхности напластования. Структура неоднородная, текстура слоистая. Слойки легко отделяются от образца, мощность слоек примерно 0.03-0.05 мм. На поверхности образца присутствует налет светло-желтого – коричневатого цвета (рис. 14).



Рис. 14. Черный сланец, образец 15.

3 участок.

Образец 17. Углисто-кремнистый сланец светло-серого цвета, крепкий, массивный и плотный. На породе присутствуют зерна кварца, полевого шпата (рис. 15).



Рис. 15. Углисто-кремнистый сланец, образец 17.

Бандиван

Образцы 28. Верхняя часть разреза. Углисто-кремнистый сланец серого цвета, крепкая, твердая порода. Неоднородная структура и слоистая текстура, чередование углистого вещества и кремнистого (рис. 16).



Рис. 16. Углисто-кремнистый сланец, образец 28.

Образец 29. Нижняя часть разреза. Углисто-кремнистый сланец светло-серого цвета, порода крепкая и твердая. На поверхности напластования присутствует фрагменты растений. Структура неоднородная, текстура слоистая со слойками мощностью 0,05 мм (рис. 17).



Рис. 17. Углисто-кремнистый сланец, образец 29.

Нор-Аревик

Образцы 18-19. Образец 18 – нижняя часть разреза, 19 – верхняя часть. Черный сланец темно-серого цвета с матовым блеском на поверхности напластования с раковистым изломом. Структура неоднородная, текстура слоистая. Образец 18 – в сухом виде слойки легко отделяются от образца, листоватая текстура. На породах присутствуют примазки желтоватого цвета (рис. 18).



Рис. 18. Черный сланец (слева образец 18, справа образец 19).

Джаджур

Образец 21. Уголь черного цвета, маркий, легко разрушается с матовым блеском на поверхности напластования. Текстура слоистая, структура неоднородная (рис. 19).



Рис. 19. Уголь, образец 21.

Образцы 22-23. Черный сланец темно-серого – черного цвета с матовым блеском на поверхности напластования. Порода крепкая, твердая, текстура слоистая (рис. 20). В породе присутствуют зерна кварца и пирита.



Рис. 20. Черный сланец (слева образец 22, справа образец 23).

4.2. Элементный состав углей и углистых сланцев.

Элементным составом называют содержание основных элементов: углерода, водорода, кислорода, азота – определение которых необходимо для характеристики углеродсодержащих пород.

Исследования элементного анализа были выполнены в ресурсном центре СПбГУ “Методы анализа состава вещества” на приборе LECO TruSpec MICRO (рис. 21), который обеспечивает получения точных результатов при определении содержания углерода, водорода, азота в микрообразцах. Взвешенный образец помещается в автозагрузчик и сбрасывается в печь, где происходит его сгорание. После газообразные продукты попадают в систему детектирования.



Рис. 21. Элементный анализатор LECO TruSpec MICRO.

Во всех образцах были определены содержания элементов С, Н, N. Получилась следующая таблица (табл. 1).

Таблица 1. Содержание С, Н, N % в образцах

Номер образца	Возраст	С, %	Н, %	N, %
Шамутское месторождение				
1	Эоцен	19.57	2.50	1.05
2	Эоцен	17.50	2.38	1.02
3	Эоцен	43.54	3.59	1.27
Иджеванское месторождение				
4	Юра	0.52	1.43	0.45
5	Юра	0.56	1.43	0.46
6	Юра	1.50	0.10	0.50

7	Юра	1.44	1.39	0.60
8	Юра	3.22	0.12	0.52
9	Юра	0.61	0.14	0.45
10	Юра	0.99	0.09	0.59
Дилижанское месторождение				
12	Эоцен	0.78	0.11	0.34
13	Эоцен	21.83	2.30	0.64
14	Эоцен	40.09	3.53	0.88
15	Эоцен	13.63	2.35	0.61
17	Эоцен	2.10	1.76	0.65
Нор-Аревикское месторождение				
18	Плиоцен	20.28	3.20	0.46
19	Плиоцен	1.23	0.10	0.27
Джаджурское месторождение				
21	Плиоцен	35.96	3.37	1.80
22	Плиоцен	17.94	2.12	0.27
23	Плиоцен	20.79	2.35	0.16
Джерманисское месторождение				
24	Триас	34.35	2.07	0.13
25	Триас	23.07	1.09	0.10
26	Триас	73.06	2.49	0.09
Бандиванское месторождение				
28	Плиоцен	1.26	0.56	0.12
29	Плиоцен	10.26	2.22	0.11

CHN-анализ показывает общее содержание углерода в породе, как в органической составляющей, так и в составе карбонатов. Для разделения карбонатных пород и образцов с $C_{орг}$ были рассчитаны потери массы при прокаливании (ППП) при 550 и 900 градусах. По данным при 550 градусах рассчитывается содержание в процентах органической составляющей и при 900 – всех летучих компонентов в образцах, в том числе CO_2 из карбонатов.

Формула для расчета $C_{орг}$: $C_{орг} = \frac{m_c - m_{п}}{m_c} * 100\%$, где m_c – масса образца до прокаливании, $m_{п}$ – масса образца после прокаливании.

Из-за недостаточной точности весов (2 знака после запятой), на которых взвешивались пробы до и после отжига, получилась не сходимость результатов анализов CHN и ППП в пределах 10%. Значения приведены в таблице 2 и на рисунке 22.

Таблица 2. Значения потери массы при прокаливании при 550 градусах и $C_{\text{общ}}$

Номер образца	$C_{\text{орг}}$	$C_{\text{общ}}$
4	0.68	0.52
5	0.92	0.56
6	1.56	1.50
7	1.69	1.44
8	3.64	3.22
9	1.09	0.61
10	1.43	0.99
12	1.38	0.78
13	23.94	21.83
14	42.86	40.09
15	16.94	13.63
17	-	2.10
18	24.22	20.28
19	34.62	1.23
21	72.73	35.96
22	17.58	17.94
23	20.51	20.79
24	44.16	34.35
25	24.24	23.07
26	80.85	73.06
28	1.33	1.26
29	10.34	10.26

В образцах 1, 2, 3 присутствует карбонатная составляющая, что делает затруднительным точную диагностику и характеристику пород по органическому углероду на основе CHN анализа. Данные образцы были исключены из дальнейшей интерпретации.

В образцах 19 и 21 большая разница между результатами анализов. Учитывая петрографические и микрорентгеноспектральные исследования, автор склоняется к достоверности анализа ППП и в дальнейшей работе с этими данными.

В результате был построен следующий график (рис. 22).

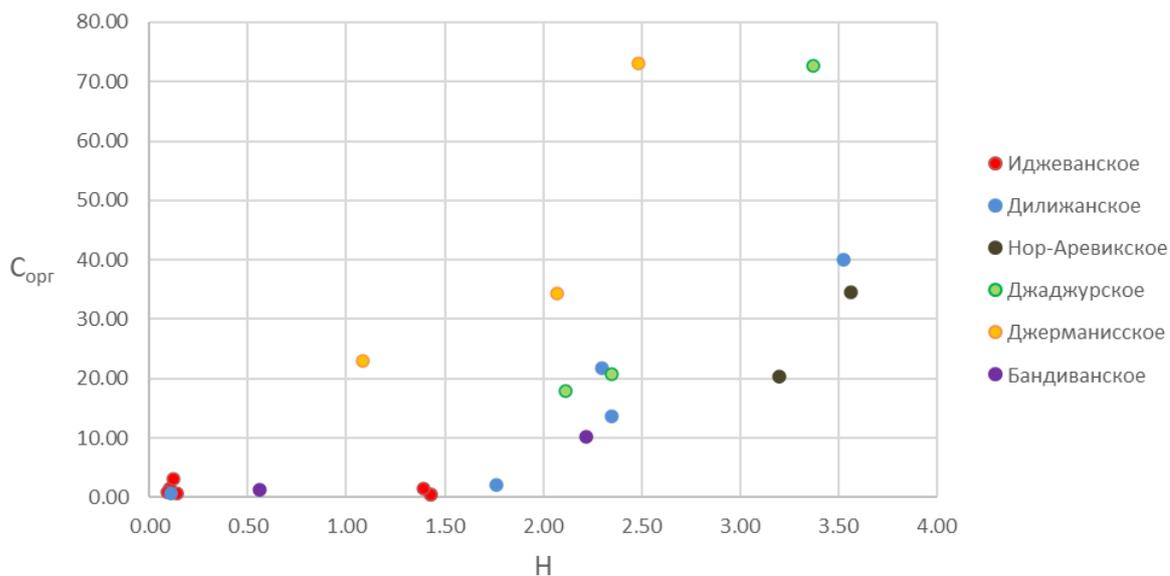


Рис. 22. График процентного содержания $C_{орг}$ от H .

Я.Э. Юдовичем и М.П. Кетрис (Юдович и др., 1988) выделяются следующие типа черных сланцев по содержанию органического углерода:

1. Низкоуглеродистые сланцы ($C_{орг} = 0.5-3\%$)
2. Углеродистые сланцы ($C_{орг} = 3-10\%$)
3. Высокоуглеродистые сланцы ($C_{орг} = 10-50\%$)

Используя диаграмму выше (Рис. 22) и общее описание образцов, автор данной работы выделяет следующие типы:

1. Низкоуглеродистые сланцы ($C_{орг} = 0.5-1\%$) – образцы 4, 5, 9, 10 с месторождения Иджеван, 12 с месторождения Дилижан.
2. Углеродистые сланцы ($C_{орг} = 1-11\%$) – образцы 6, 7, 8 с месторождения Иджеван, 17 с месторождения Дилижан, 28 и 29 образцы с месторождения Бандиван.
3. Высокоуглеродистые сланцы ($C_{орг} = 11-50\%$) – образцы 13-15 с месторождения Дилижан, образцы 18-19 с месторождения Нор-Аревик, 22-23 – месторождения Джаджур, 24-25 – месторождения Джерманис.
4. Угли (концентрированное ОВ, $C_{орг}$ более 50%) – образец 21 с месторождения Джаджур и образец 26 с месторождения Джерманис.

4.3. Алевро-песчаная и аутигенная составляющие черных сланцев.

Изучение алевро-песчаной и аутигенной составляющих углей проводились на основе 19 петрографических шлифов, изготовленных в лаборатории Пробоподготовки СПбГУ. Петрографические исследования показали, что все породы можно разделить на 4 петротипа, которые согласуются с данными по $C_{орг}$ (табл. 3).

Таблица 3. Описание 4 петротипов образцов

Название породы	Перечень объектов (возраст)	Описание породы
Бурый уголь Образцы 21 и 26	Джаджурское месторождение (плиоцен) Джерманисское месторождение (триас)	Содержание в породе органического углерода около 70%. В проходящем свете порода черного цвета, предположительно из-за высоко содержания оксидов и гидроксидов железа (рис. 23). Также в породе присутствует обломочная часть: слюда, кварц, полевые шпаты.
Углистый сланец Образцы 18 и 19 22 и 23 13, 14 и 15	Нор-Аревикское месторождение (плиоцен) Джаджурское месторождение (плиоцен) Дилижанское месторождение (эоцен)	Образцы 22, 23 Основная масса представлена органическим веществом. Мацералами группы витринита (желтовато-оранжевого цвета) и инертинита - фюзенит (коричневого цвета) (рис. 24) (Жемчужников и др., 1960). Обломочная часть преимущественно представлена зернами кварца и кристаллами пирита. В образцах 18, 19, 13, 14 и 15 основная масса представлена органическим веществом темно-коричневого – черного цвета, также присутствуют другой микрокомпонент угля оранжевого цвета неправильной формы размером 0.08-0.16 мм – липтинит (смоляные тела) (рис. 25). Обломочная часть состоит из зерен кварца, слюды, халцедона. Минимальный размер зерен 0.04 мм, максимальный – 0.12 мм. В породе присутствуют кубические изотропные кристаллы пирита. Структура обломочной части: мелко-тонкозернистая, плохо

		окатанная. Соотношение органического вещества и обломочной части 40% и 60% соответственно. В некоторых породах присутствуют несколько этапов внедрения кварцевых прожилков. Более ранние прожилки смещаются относительно поздних.
Углисто-кремнистый сланец Образцы 6, 7, 8, 28, 29	Месторождение Иджеванское (юра) Месторождение Бандиванское (плиоцен)	Порода преимущественно состоит из тонкозернистого кварца и полевых шпатов (90%) с прослойками углистого вещества (10%) и кристаллами пирита, распространенными по всей породе (рис. 26). Также в породе присутствуют многочисленные кварцевые прожилки.
Песчаники с углистым веществом Образцы 12 4, 5, 9, 10,	Дилижанское месторождение (эоцен) Месторождение Иджеван (юра)	Обломочная часть (рис. 27). Наибольшее количество зерен представлены кварцем. Часть зерен покрыта желто-бурым – серым налетом, что затрудняет их диагностику. Минимальный размер зерен – 0,12 мм, максимальный – 0.32 мм, средний – 0.2 мм. Зерна плохо окатанные и в основном имеют неправильную форму. Содержание кварца от всей обломочной части составляет 50-60%. Зерна полевых шпатов покрыты желтовато-бурыми продуктами выветривания, из-за чего некоторые зерна становятся непрозрачными (пелитизация). Полевые шпаты представлены калиевыми разновидностями и плагиоклазом, который диагностируется по полисинтетическим двойникам и серой интерференционной окраске. Угол погасания в симметричной зоне 20 градусов, что соответствует 37% содержания анортитовой составляющей, т.е. андезину. Минимальный размер зерен составляет 0.16 мм, максимальный – 0.24 мм. Обломки плохо окатаны и имеют неправильную форму. Содержание полевых шпатов от всей обломочной части составляет 20-30%. Зерна обломков пород составляют кварциты. Так же, как и другие обломочные части, зерна обломков

		<p>плохо окатаны и имеют размеры 0.16 – 0.36 мм. Содержание обломков зерен от всей обломочной части составляет 8-10%.</p> <p>Слюды. Определяются в породе по пластинчатому облику и оптическим свойствам, имеют изогнутую форму. Содержание слюд от всей обломочной части около 2-5%. Также в некоторых образцах присутствует пирит и ромбические кристаллы доломита.</p> <p>Структура обломочной части - средне-мелкозернистая, среднесортированная, плохо окатанная.</p> <p>Содержание обломочной части и цемента в породе составляет 90% и 10%.</p> <p>Цемент. Состав цемента - окисло-железистый с примесью органической составляющей (образцы 9, 10, 12). Структурный тип цемента: по количеству и распределению в породе - прерывистый контурный, по равномерности заполнения порового пространства - точечный, по взаимоотношению с обломочными зернами – коррозионный.</p>
--	--	--

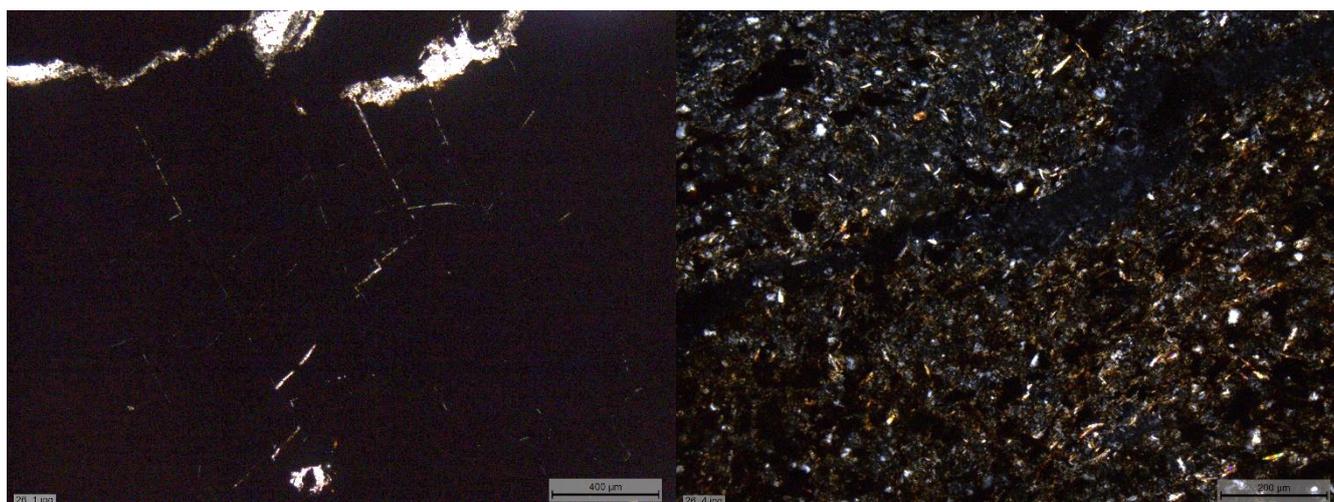


Рис. 23. 1 тип. Уголь. Шлиф 26 (слева в параллельных николях и справа в скрещенных).

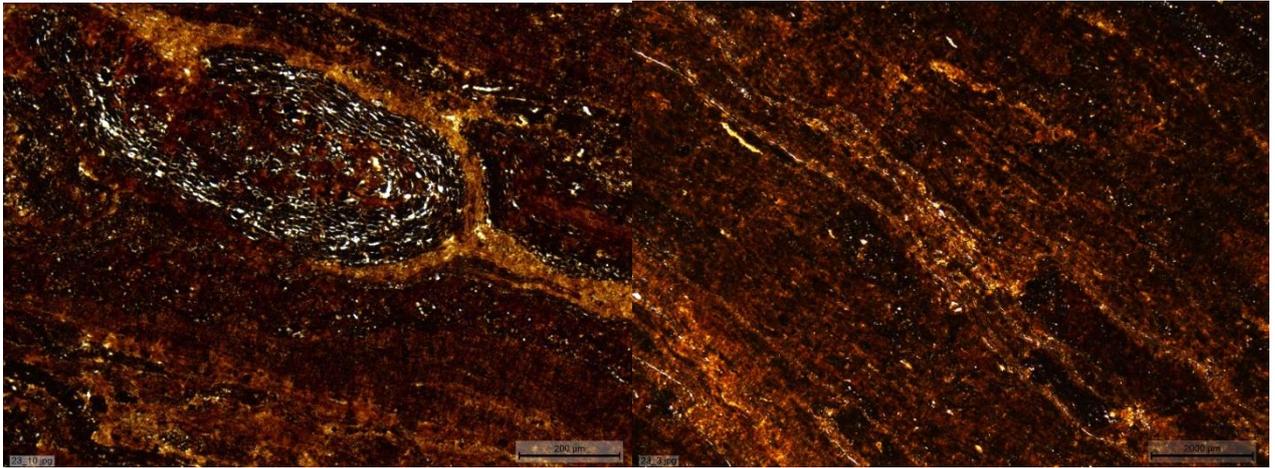


Рис. 24. 2а тип. Углистый сланец. Шлиф 23 в параллельных николях.

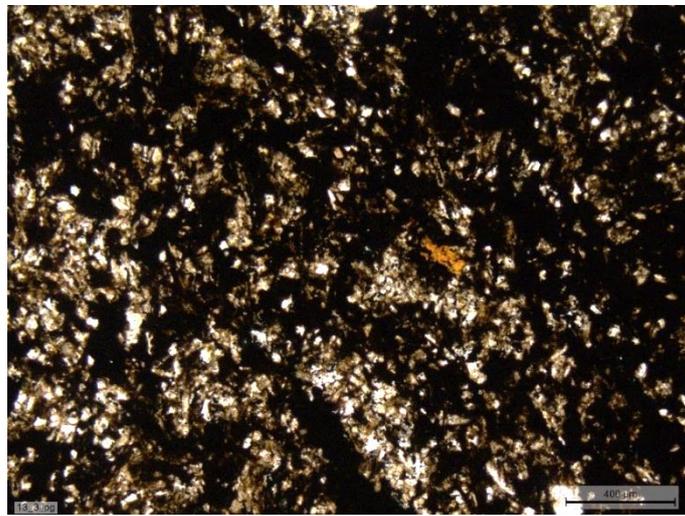


Рис. 25. 2b тип. Углистый сланец. Шлиф 13 в параллельных николях.



Рис. 26. 3 тип. Углисто-кремнистый сланец. Шлиф 6 (слева в параллельных николях и справа в скрещенных николях).

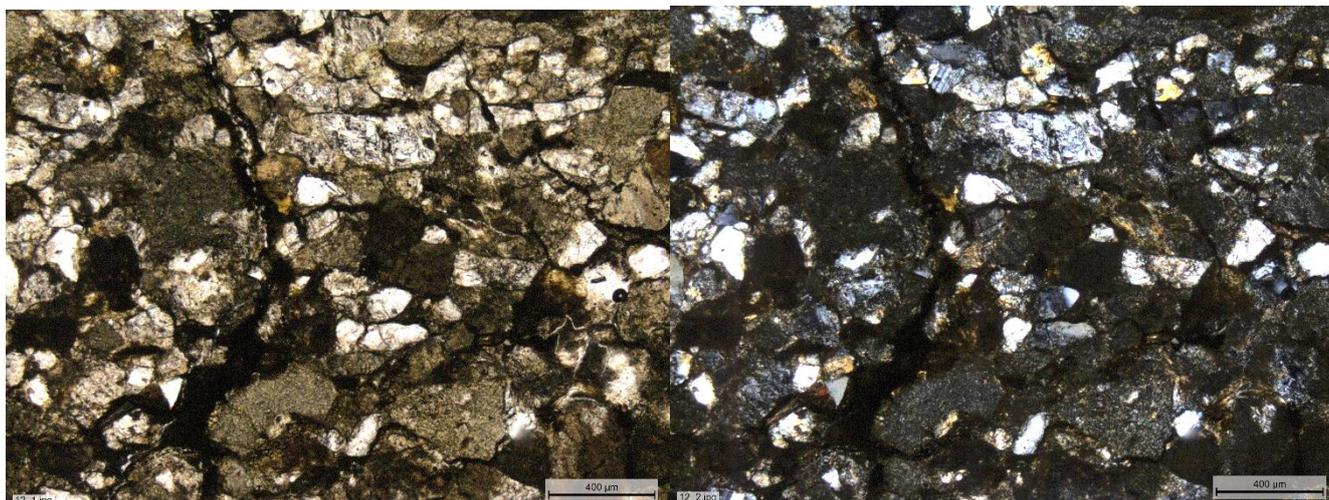


Рис. 27. 4 тип. Песчаник с углистым веществом. Шлиф 12 (слева в параллельных николях и справа в скрещенных николях).

Также для определения терригенной и аутигенной составляющих и выявления микротекстур углей и углистых сланцев проводились микрорентгеноспектральные исследования и сканирующая электронная микроскопия.

Исследования выполнены в ресурсном центре СПбГУ «Микроскопии и микроанализа» на приборе Hitachi. Настольный растровый электронный микроскоп-микроанализатор ТМ 3000 (HITACHI, Япония, 2010) имеет компактные размеры. Прибор оснащен приставкой энерго-дисперсионного микроанализа OXFORD, что существенно расширяет круг решаемых задач (рис. 28).



Рис. 28. Общий вид настольного растрового электронного микроскопа-микроанализатора ТМ 3000 (HITACHI, Япония) (Ресурсный центр “Микроскопии и микроанализа” СПбГУ).

Изучение микротекстур и микроструктур с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ-анализ) выполнено с использованием растрового электронного

микроскопа, который предназначен для получения изображения объекта с высоким пространственным разрешением. Метод основан на принципе взаимодействия электронного пучка с исследуемым объектом. Это позволяет работать в диапазоне увеличений от 40^x до $10\ 000^x$, что в сотни раз превышает предел увеличения оптического микроскопа. Для зондирования поверхности используется сканирование по ней сфокусированного пучка электронов. Для формирования изображения используется детектирование различных сигналов, включая вторичные электроны, обратно рассеянные электроны, рентгеновское излучение и ток через образец.

Информация о составе образца получается при выборе точки исследования, установке в ней электронного пучка, выборе элементов для определения и получении спектра содержаний химических элементов. Чем больше содержание элемента в пробе, тем выше пик элемента на спектре. Расшифровка спектра происходит автоматически при сравнении анализируемой пробы с внутренними эталонами. Кроме того, информация со спектра дублируется данными в таблице состава в пересчете на 100%

Анализ. Объектами микрорентгеноспектральных исследований стали образцы углей и углистых сланцев, которые были описаны выше.

Иджеванское месторождение

Песчаник с углистым веществом

Общий вид образца (рис. 29). В породе присутствуют зерна кварца размером 10-40 мк, калиевого полевого шпата, плагиоклаза, гидрослюда, гидроксидов железа. Аутигенные минералы: пирит размером 10-15 мк.

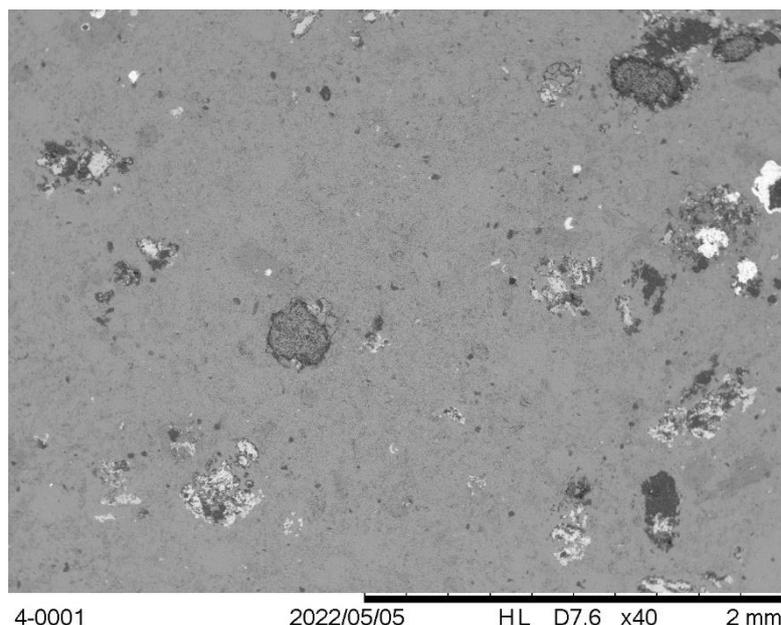


Рис. 29. Образец 4. Общий вид.

Углисто-кремнистый сланец

В образцах содержатся зерна кварца размером 10-15 мк, плагиоклаза, калиевого полевого шпата, рутила размером 15 мк. В качестве аутигенных минералов: кристаллы кубической формы пирита размером 3 мк, фрамбоиды пирита размером 20 мк и халькопирит размером 30 мк (рис. 30). Также в образец 8 присутствуют прожилки пирита (рис. 31).

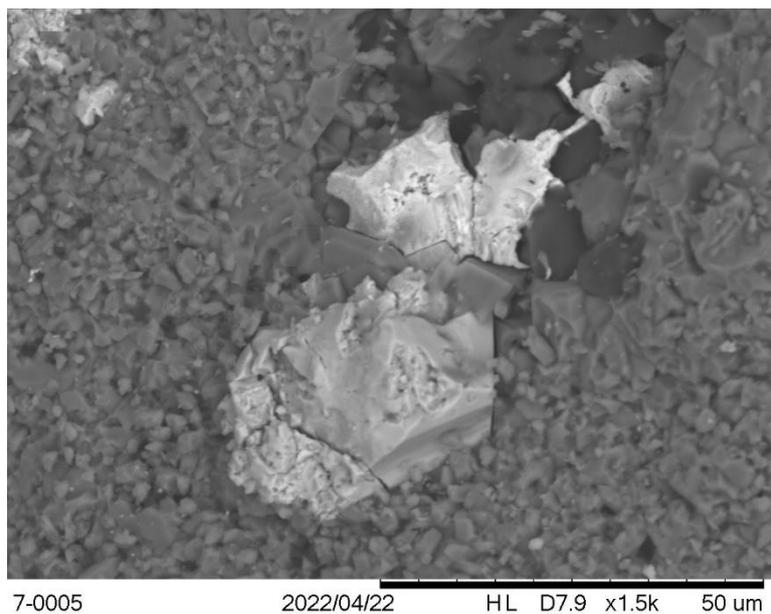


Рис. 30. Образец 7. Зерно халькопирита.

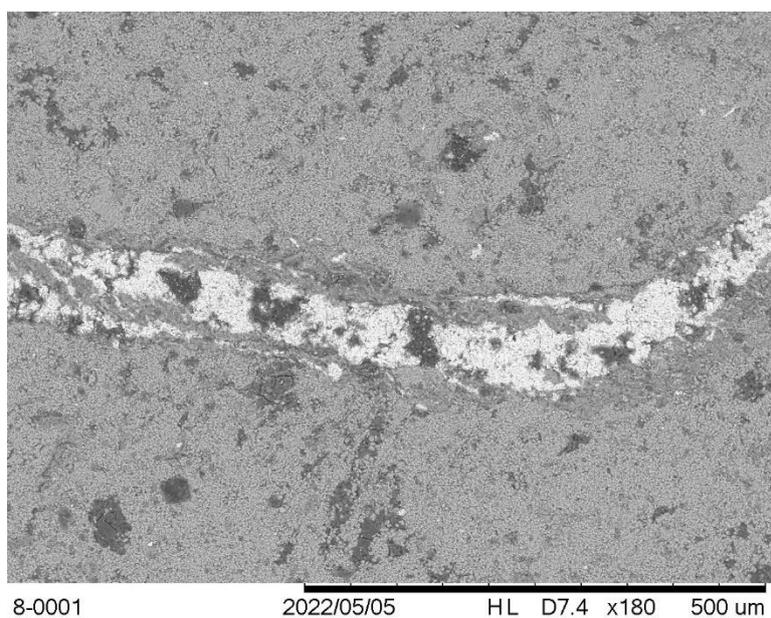


Рис. 31. Образец 8. Жилка пирита.

Шамутское месторождение

Углистый сланец

В образцах содержатся зерна кварца 6-15 мк, плагиоклазов, калиевых полевых шпатов размером 10-40 мк, гидрослюды, гидроксидов железа. Кроме этого, присутствуют аутигенные минералы: фрамбоидальный пирит размером 10 мк (рис. 33) и пирит кубической формы. В углистых сланцах большое количество трещин (рис. 32).

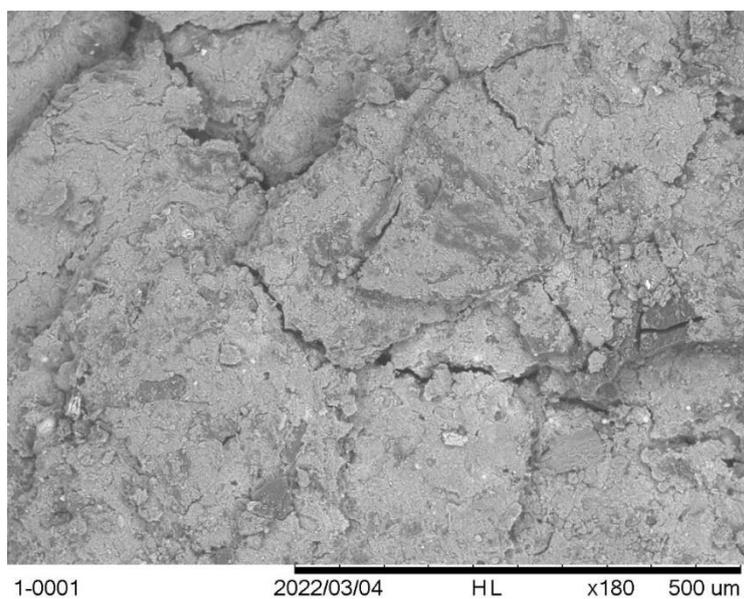


Рис. 32. Образец 1. Общий вид.

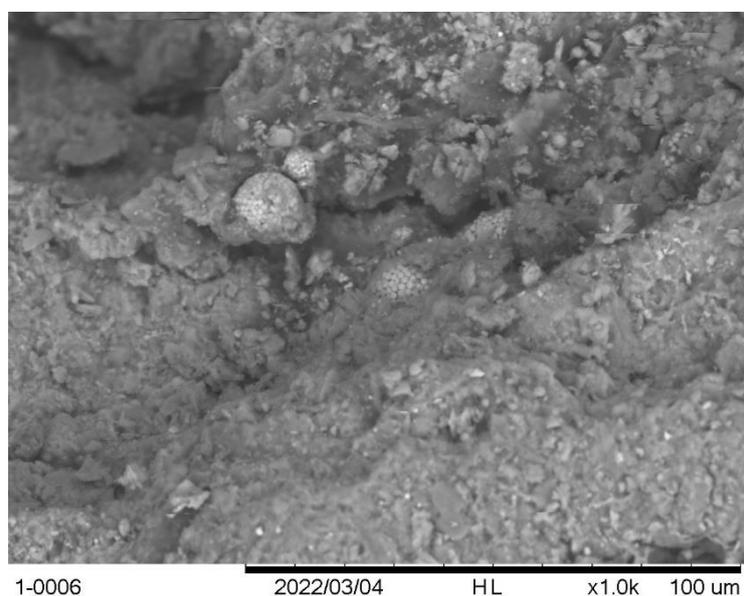


Рис. 33. Образец 1. Фрамбоидальный пирит.

Бандиванское месторождение

Углисто-кремнистый сланец

В породе присутствуют зерна кварца размером 10-15 мк, плагиоклаза, калиевого полевого шпата размером 5-10 мк, апатит. Аутигенные минералы: пирит.

Дилижанское месторождение

Песчаник с углистым веществом

В образце присутствуют зерна кварца размером 50-100 мк, калиевого полевого шпата, плагиоклаза, гидрослюды, апатит – размером 50 мк, рутил.

Углистый сланец.

В образце присутствуют зерна кварца размером 10 мк, калиевого полевого шпата размером 20 мк, плагиоклаза. Аутигенные минералы: в большом количестве присутствует фрамбоидальный пирит (рис. 34) размером 20 мк и пирит октаэдрической формы.

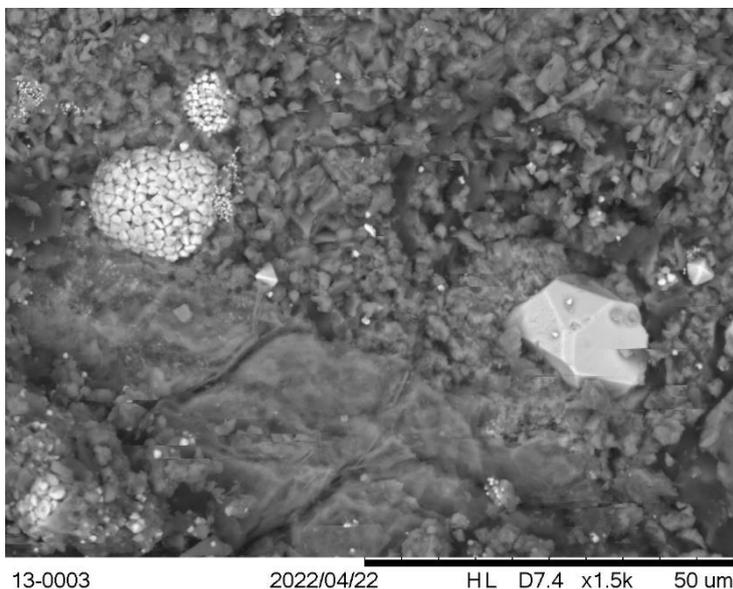


Рис. 34. Образец 13. Кристаллы пирита.

Нор-Аревикское месторождение

Углистый сланец

В породе присутствуют зерна кварца размером 5-15 мк, калиевого полевого шпата, плагиоклаза, гидроксиды железа. Аутигенные минералы: кристаллы пирита октаэдрической и фрамбоидальной форм размером 10 мк (рис. 35).

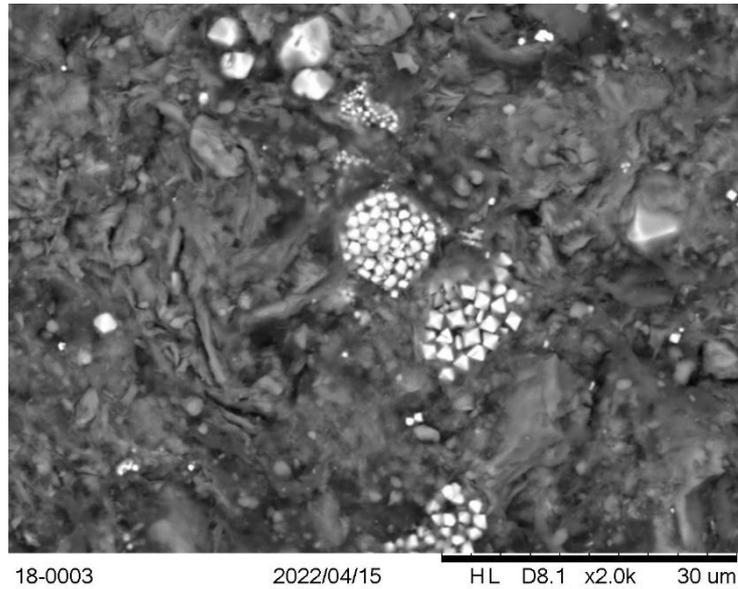


Рис. 35. Образец 18. Кристаллы пирита.

Джаджурское месторождение

Углистый сланец

В образце присутствуют зерна кварца размером 10 мк, калиевого полевого шпата размером 20 мк, плагиоклаза. Аутигенные минералы: кристаллы пирита размером около 10 мк.

4.4. Глинистая составляющая черных сланцев.

Одним из компонентов черных сланцев и углей является глинистые частицы. Порошковая рентгенография – это наиболее информативным методом для диагностики глинистых минералов.

Исследования проводились в ресурсном центре СПбГУ “Рентгенодифракционные методы исследования” на дифрактометре Rigaku MiniFlex с медным и кобальтовым анодом.

Образцы 2, 21, 24 были взяты для рентгенофазового анализа. Сначала на породах производилась обзорная съемка для выяснения наличия глинистых минералов. Для данной задачи был использован дифрактометр с Cu анодом начальный угол съемки – 3, конечный – 75 (80), скорость сканирования – 3 градуса/минута, после съемки счетчик возвращается в исходное положение.

Седиментационным методом в воде производилось разделение в образцах грубообломочных зерен от тонкозернистых, после чего пробы сушили и наносили на круглую стеклянную пластинку диаметром – 25 мм, для исключения неровностей на образец капали спиртом и равномерно распределяли по стеклу. После высыхания образец поместили стекло в кювет и далее в прибор.

Обработка данных велась в программе PDXL2. Полученные в результате обработки данные приведены ниже на рисунке 36 и в таблице 4.

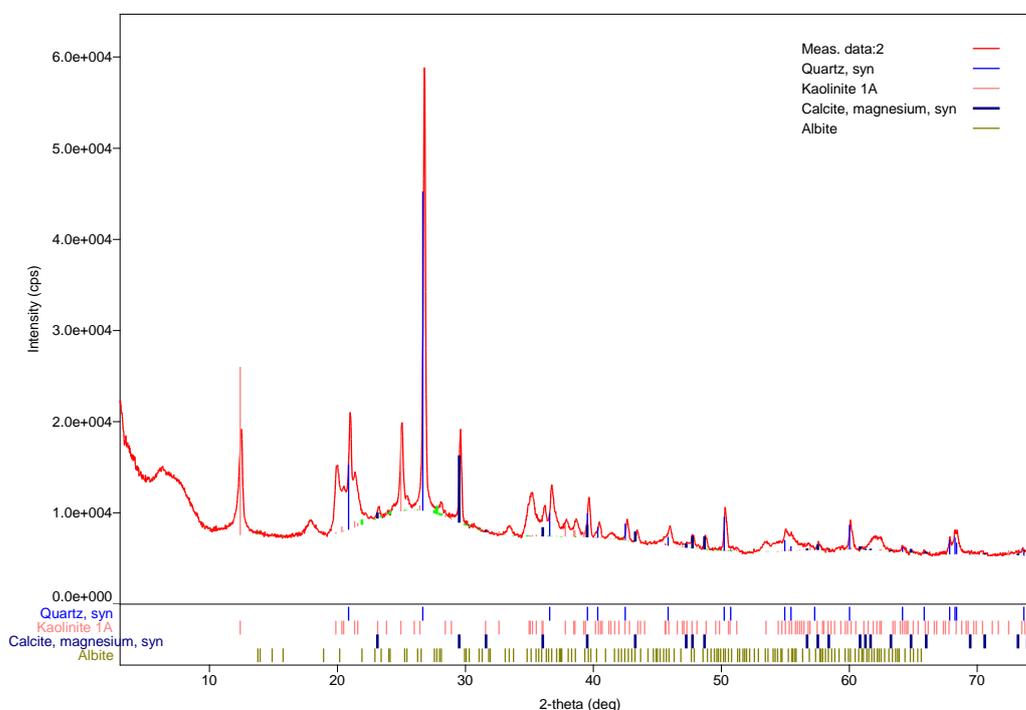


Рис. 36. Дифрактограмма образца 2.

На картинке видим пики, которые мы сравниваем с эталонными пиками. Ниже приведена таблица с характеристиками каждого пика (табл. 4).

Таблица 4. Результаты определения фазового состава образца 2

No.	2-theta(deg)	d(ang.)	Phase name	Rel. height(a.u.)
1	6.21(6)	14.22(14)	Unknown	2.91
2	7.56(4)	11.68(7)	Unknown	5.09
3	12.495(6)	7.078(3)	Kaolinite 1A(0,0,1)	21.88
4	17.929(16)	4.943(4)	Unknown	3.18
5	19.932(5)	4.4508(12)	Kaolinite 1A(0,2,0)	10.81
6	20.481(9)	4.3328(19)	Kaolinite 1A(1,-1,0),Albite(0,2,1)	8.39
7	20.988(2)	4.2292(4)	Quartz, syn(1,0,0)	20.06
8	21.346(9)	4.1591(17)	Kaolinite 1A(1,1,-1)	6.02
9	21.56(5)	4.119(10)	Kaolinite 1A(1,-1,-1)	5.42
10	22.191(15)	4.003(3)	Albite(2,0,-1)	1.49
11	22.60(3)	3.931(4)	Unknown	0.59
12	23.209(7)	3.8294(11)	Calcite, magnesium, syn(0,1,2),Kaolinite 1A(0,2,-1),Albite(1,-1,1)	2.28
13	24.397(15)	3.645(2)	Unknown	1.07
14	25.027(6)	3.5551(8)	Kaolinite 1A(0,0,2)	18.78
15	25.452(14)	3.4967(19)	Albite(1,1,-2)	2.02
16	26.7970(17)	3.3242(2)	Quartz, syn(1,0,1),Albite(2,-2,-1)	100
17	28.12(2)	3.170(2)	Albite(0,0,2)	2.22
18	29.596(5)	3.0158(5)	Calcite, magnesium, syn(1,0,4)	21.37
19	33.391(11)	2.6812(9)	Albite(2,0,1)	2.14
20	34.93(13)	2.567(10)	Albite(2,4,-1)	0.17
21	35.160(7)	2.5503(5)	Kaolinite 1A(1,-3,0),Albite(3,1,-2)	8.69
22	36.186(5)	2.4803(4)	Calcite, magnesium, syn(1,1,0),Kaolinite 1A(1,-3,-1),Albite(3,-1,-2)	4.72
23	36.757(5)	2.4431(4)	Quartz, syn(1,1,0),Albite(2,-4,-1)	9.84
24	37.88(2)	2.3733(12)	Kaolinite 1A(0,0,3),Albite(3,-1,0)	2.66
25	38.64(2)	2.3282(12)	Kaolinite 1A(1,-3,1),Albite(1,1,-3)	3.27

26	39.657(2)	2.27082(13)	Quartz, syn(0,1,2),Calcite, magnesium, syn(1,1,3),Kaolinite 1A(1,3,1),Albite(2,2,-3)	8.91
27	40.449(14)	2.2282(7)	Quartz, syn(1,1,1),Kaolinite 1A(1,3,-2),Albite(1,-3,2)	3.36
28	41.42(4)	2.1780(18)	Kaolinite 1A(1,-3,-2),Albite(2,-4,- 2)	1.08
29	42.636(8)	2.1188(4)	Quartz, syn(2,0,0),Kaolinite 1A(0,2,-3),Albite(1,5,1)	5.19
30	43.407(14)	2.0829(6)	Calcite, magnesium, syn(2,0,2),Albite(2,-4,1)	3.05
31	45.957(8)	1.9731(3)	Quartz, syn(0,2,1),Kaolinite 1A(1,-3,2),Albite(3,-1,1)	4.39
32	47.814(18)	1.9007(7)	Calcite, magnesium, syn(0,1,8),Kaolinite 1A(1,1,3),Albite(4,-2,-2)	2.48
33	48.224(17)	1.8855(6)	Kaolinite 1A(1,3,-3)	1.01
34	48.735(9)	1.8670(3)	Calcite, magnesium, syn(1,1,6),Kaolinite 1A(0,4,2),Albite(3,-3,-3)	3.78
35	50.300(6)	1.81246(19)	Quartz, syn(1,1,2),Albite(4,2,-3)	11.7
36	53.418(16)	1.7138(5)	Kaolinite 1A(2,-2,2),Albite(0,6,2)	1.82
37	55.056(10)	1.6666(3)	Quartz, syn(2,0,2),Kaolinite 1A(2,4,-1),Albite(1,-7,1)	4.05
38	57.583(13)	1.5993(3)	Calcite, magnesium, syn(1,2,2),Kaolinite 1A(2,-4,-2)	1.48
39	60.092(5)	1.53843(11)	Quartz, syn(2,1,1),Kaolinite 1A(1,-1,4),Albite(4,-2,-4)	7.73
40	62.11(3)	1.4932(6)	Calcite, magnesium, syn(2,0,8),Kaolinite 1A(3,- 1,1),Albite(2,8,-1)	2.92
41	64.15(2)	1.4506(5)	Quartz, syn(1,1,3),Kaolinite 1A(3,-3,0),Albite(5,1,0)	1.69
42	67.864(8)	1.37992(14)	Quartz, syn(2,1,2),Kaolinite 1A(3,-1,-4)	3.47
43	68.369(13)	1.3710(2)	Quartz, syn(0,2,3),Kaolinite 1A(0,4,4)	5.28

44	69.57(13)	1.350(2)	Calcite, magnesium, syn(2,1,7),Kaolinite 1A(3,1,-4)	0.52
45	73.53(4)	1.2869(6)	Quartz, syn(0,1,4),Calcite, magnesium, syn(1,2,8),Kaolinite 1A(1,-3,-5)	1.05

№ – номер пика по порядку, 2-theta – угол дифракции 2θ , d – межплоскостное расстояние, height – относительная интенсивность пика (в 100 бальной шкале), phase name – фазовый состав, где Unknown обозначены пики, которые на данном этапе не были идентифицированы.

Из полученных данных видно, что в образце 2 присутствуют минералы: кварц, кальцит, полевой шпат (предположительно альбит). Пик 1 и 2 (14 и 11 Å) несимметричный двойной, так как образец не ориентирован и не упорядочен – возможно следы хлорита и смешаннослойное образование. Для точного определения необходимо детальное изучение.

В образце 21 дифрактометром был выявлен только пик кварца и широкие бугры органической составляющей (рис. 37 и табл. 5).

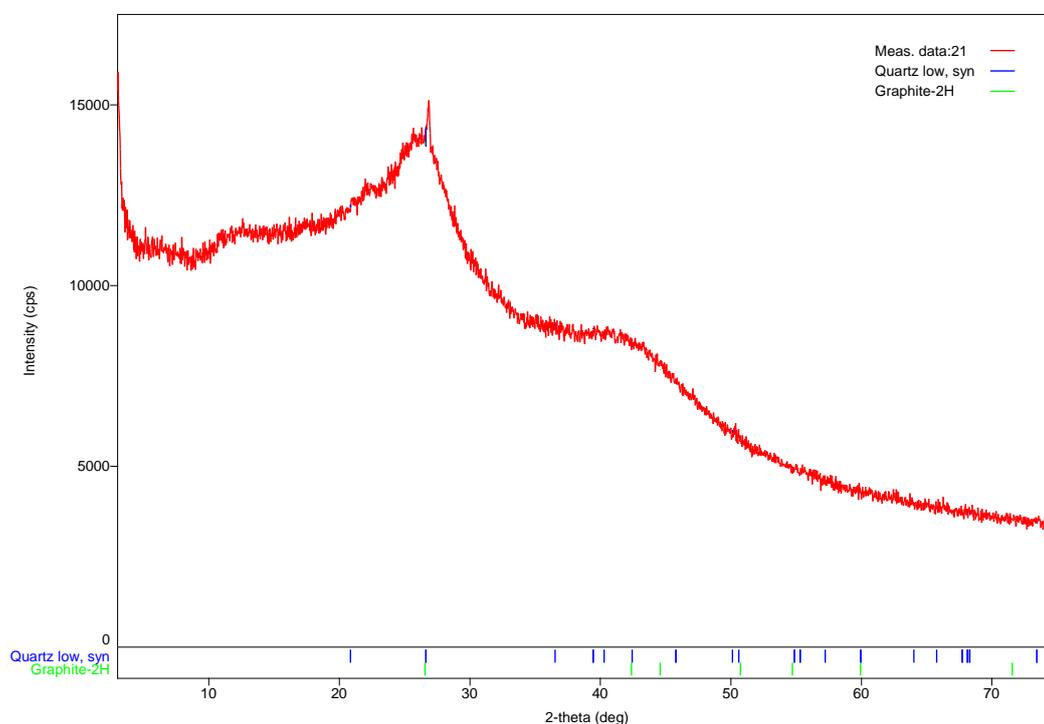


Рис. 37. Дифрактограмма образца 21.

Таблица 5. Результаты определения фазового состава образца 21

No.	2-theta(deg)	d(ang.)	Phase name	Rel. height(a.u.)
1	26.855(19)	3.317(2)	Quartz low, syn(1,0,1),Graphite-2H(0,0,2)	100

По результатам данных с рисунка 38 и таблицы 6 в образце 24 присутствуют минералы: кварц, каолинит, слюда (мусковит), следы хлорита.

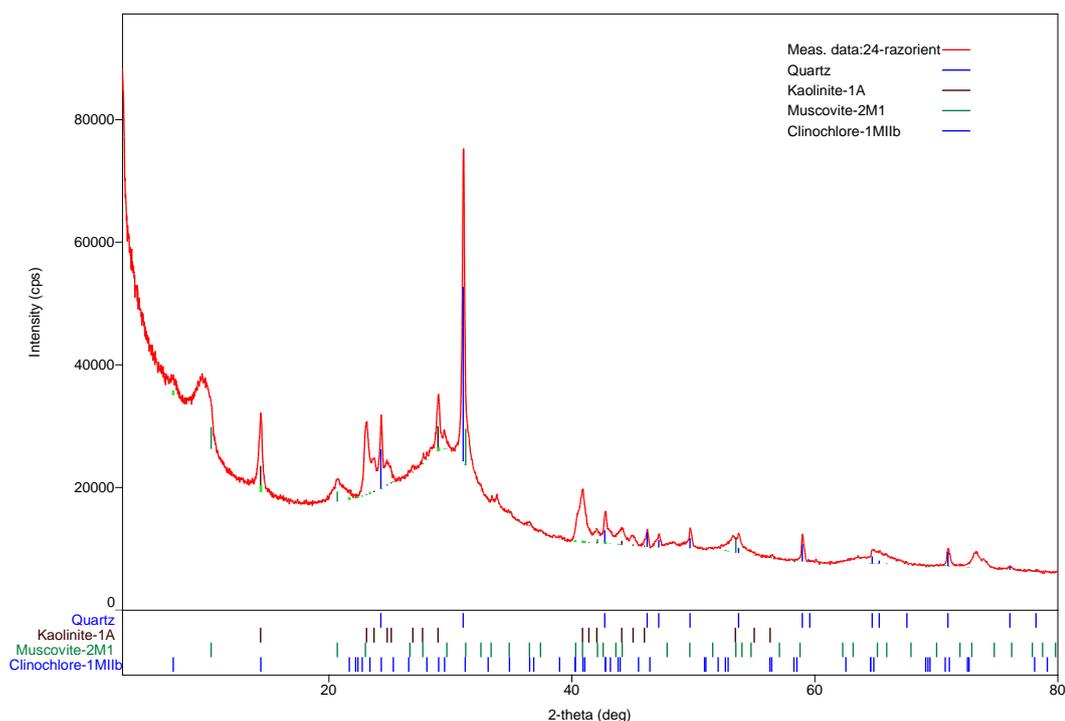


Рис. 38. Дифрактограмма образца 24.

Таблица 6. Результаты определения фазового состава образца 24

No.	2-theta(deg)	d(ang.)	Phase name	Rel. height(a.u.)
1	7.31(4)	14.03(8)	Clinochlore-1MIlb(0,0,1)	4.46
2	9.94(4)	10.33(4)	Muscovite-2M1(0,0,2)	19.77
3	14.412(6)	7.131(3)	Kaolinite-1A(0,0,1),Clinochlore-1MIlb(0,0,2)	25.86
4	20.80(2)	4.954(5)	Muscovite-2M1(0,0,4),Clinochlore-1MIlb(0,0,3)	6.47

5	23.067(6)	4.4737(11)	Kaolinite-1A(0,2,0),Muscovite-2M1(1,1,0),Clinochlore-1MIIb(1,-1,-1)	22.17
6	23.67(2)	4.362(4)	Kaolinite-1A(1,-1,0),Clinochlore-1MIIb(0,2,-1)	9.39
7	24.293(4)	4.2511(6)	Quartz(1,0,0),Clinochlore-1MIIb(1,-1,1)	20.55
8	24.832(13)	4.160(2)	Kaolinite-1A(1,1,-1),Clinochlore-1MIIb(1,-1,-2)	6.74
9	29.003(7)	3.5721(8)	Kaolinite-1A(0,0,2),Clinochlore-1MIIb(0,0,4)	16.91
10	29.47(2)	3.517(3)	Muscovite-2M1(1,1,-4),Clinochlore-1MIIb(1,1,-3)	4.56
11	31.084(3)	3.3383(3)	Quartz(1,0,1)	100
12	31.263(19)	3.3197(19)	Muscovite-2M1(0,0,6),Clinochlore-1MIIb(0,2,-3)	12.65
13	31.85(19)	3.260(19)	Muscovite-2M1(1,1,4)	2.91
14	33.80(3)	3.077(3)	Muscovite-2M1(1,1,-5),Clinochlore-1MIIb(1,1,3)	1.98
15	33.829(11)	3.0744(10)	Unknown	2.56
16	36.53(2)	2.8539(17)	Muscovite-2M1(1,1,5),Clinochlore-1MIIb(0,0,5)	1.29
17	37.44(3)	2.7873(19)	Muscovite-2M1(1,1,-6)	0.8
18	40.470(10)	2.5862(6)	Muscovite-2M1(1,3,-1),Clinochlore-1MIIb(1,3,1)	6.96
19	40.905(8)	2.5598(5)	Kaolinite-1A(1,-3,0),Muscovite-2M1(1,3,1),Clinochlore-1MIIb(1,-3,-2)	16.27
20	42.061(13)	2.4925(7)	Kaolinite-1A(1,-3,-1),Muscovite-2M1(0,0,8)	3.56
21	42.778(6)	2.4527(3)	Quartz(1,1,0),Muscovite-2M1(1,3,-3),Clinochlore-1MIIb(2,0,-3)	9.72

22	44.092(19)	2.3831(10)	Kaolinite-1A(0,0,3),Muscovite-2M1(0,2,7),Clinochlore-1MIIb(1,-3,-3)	4.53
23	45.003(12)	2.3373(6)	Kaolinite-1A(2,0,-2)	2.45
24	46.228(9)	2.2786(4)	Quartz(0,1,2),Kaolinite-1A(1,3,1),Clinochlore-1MIIb(1,3,3)	5.22
25	47.190(13)	2.2347(6)	Quartz(1,1,1)	3.6
26	48.31(4)	2.1857(16)	Muscovite-2M1(2,2,1)	1.45
27	49.72(4)	2.1275(15)	Unknown	1.89
28	49.790(6)	2.1249(2)	Quartz(2,0,0),Muscovite-2M1(1,3,5),Unknown	5.57
29	53.263(10)	1.9955(4)	Unknown	1.65
30	53.749(14)	1.9788(5)	Quartz(0,2,1),Kaolinite-1A(2,0,-3),Muscovite-2M1(0,2,9),Clinochlore-1MIIb(1,3,-5)	5.18
31	56.490(13)	1.8901(4)	Kaolinite-1A(1,3,-3),Clinochlore-1MIIb(2,0,-6)	1.07
32	58.995(4)	1.81663(10)	Quartz(1,1,2)	12.17
33	63.56(5)	1.6984(13)	Unknown	0.9
34	64.904(13)	1.6670(3)	Quartz(2,0,2),Muscovite-2M1(2,0,-10),Clinochlore-1MIIb(1,3,-7)	4.05
35	70.974(6)	1.54084(11)	Quartz(2,1,1),Clinochlore-1MIIb(0,6,-1)	7.94
36	73.19(2)	1.5004(4)	Muscovite-2M1(2,0,10),Clinochlore-1MIIb(3,3,-3)	5.36
37	73.920(15)	1.4877(3)	Unknown	2.3
38	76.068(6)	1.45177(10)	Quartz(1,1,3),Muscovite-2M1(2,4,-8)	1.5

Для более детального изучения после обзорной съемки на образцах 2, 18, 24 производилась съемка ориентированных образцов, насыщенных этиленгликолем и при отжиге 550 градусах.

Сначала пробы просеивались через сито размером 106 микрон, после чего для приготовления ориентированного препарата использовалось осаждение в результате высушивания тонкодисперсных частиц из водной суспензии на стеклянную пластинку. В химические стаканы с дистиллированной водой были помещены исследуемые образцы, тщательно перемешаны и через 1 минуту (для образца 18)/2 минуты (для остальных образцов) с помощью шприца перелиты за один прием на круглые стеклянные подложки с гладкими краями (рис. 39). Для каждого образца было приготовлено 2 препарата: один для снятия в ориентированном виде и насыщенном этиленгликолем, а второй прокаленный.

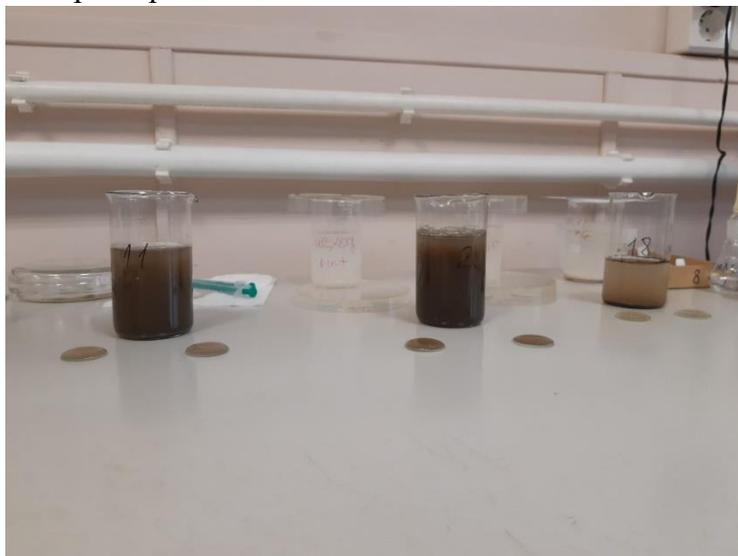


Рис. 39. Подготовка к рентгенофазовому анализу.

Для данной задачи был использован дифрактометр с Co анодом начальный угол съемки – 3, конечный – 40.

Образец 2. Пик на 10 Å слюды, предположительно мусковита (рис. 40). Небольшой пик на 16.48 Å – следы смешаннослойного образования, что подтверждается на дифрактограмме после отжига: схлопыванием пика на 16.48 Å и увеличением пика на 10 Å (Moore et al., 1997). Пики 7.16 и 3.58 Å относятся к каолиниту, подтверждение этому – исчезновение пиков при прокаливании 550 градусов, так как при этой температуре разрушается структура минерала.

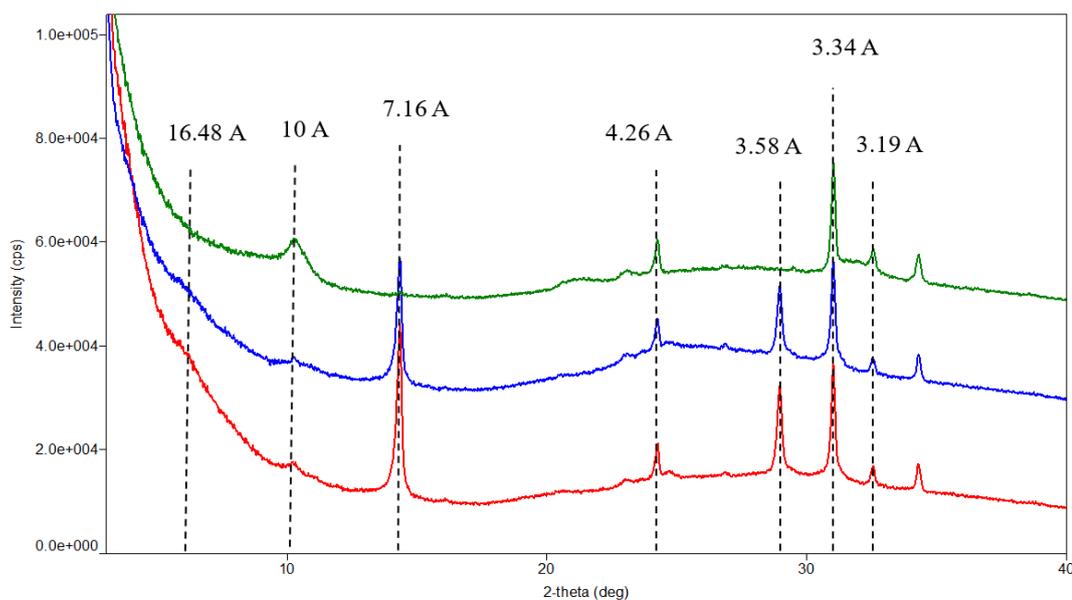


Рис. 40. Диффрактограммы образца 2. Красная линия ориентированный образец, синяя – насыщенный этиленгликолем, зеленый – прокаливании 550 градусов.

Образец 18. Пик на 3.34 Å с интенсивностью 100 отвечает кварцу (рис. 41). Пик на 3.2 Å – полевому шпату ближе к альбитовой составляющей, пик 10 Å – слюда (предположительно мусковит). Пики 7.17 и 3.58 Å – каолиниту, после отжига пики исчезли. Хлорит на диффрактограмме не обнаружен. Пики 16.6 и 13.7 Å отвечают смешаннослойному неупорядоченному образованию (предположительно иллит-сметтит). Его диагностические пики находятся в районе 14 Å, после насыщения этиленгликолем примерно в районе 17 Å, после отжига при 550 градусах пик исчезает и усиливает пик при 10 Å.

Образец 24. Пики 4.26 и 3.35 Å отвечает кварцу, пики 10.1 и 5 Å – слюда (рис. 42). После отжига, пик слюды вырос – это косвенный признак, что в образце есть смешаннослойное образование. Также присутствуют каолинит (3.58 и 7.16), следы хлорита (14). Бугры на диффрактограммах, предположительно, дает органическая составляющая, либо же из-за малого количества вещества появляются бугры от стекла.

Таким образом, с помощью РФА было показано, что в углях и углистых сланцах присутствуют глинистые минералы: во 2 и 24 образцах – каолинит, слюда (мусковит), следы смешаннослойного образования и хлорита; в 18 – каолинит, слюда, смешаннослойное образование (предположительно иллит-сметтит).

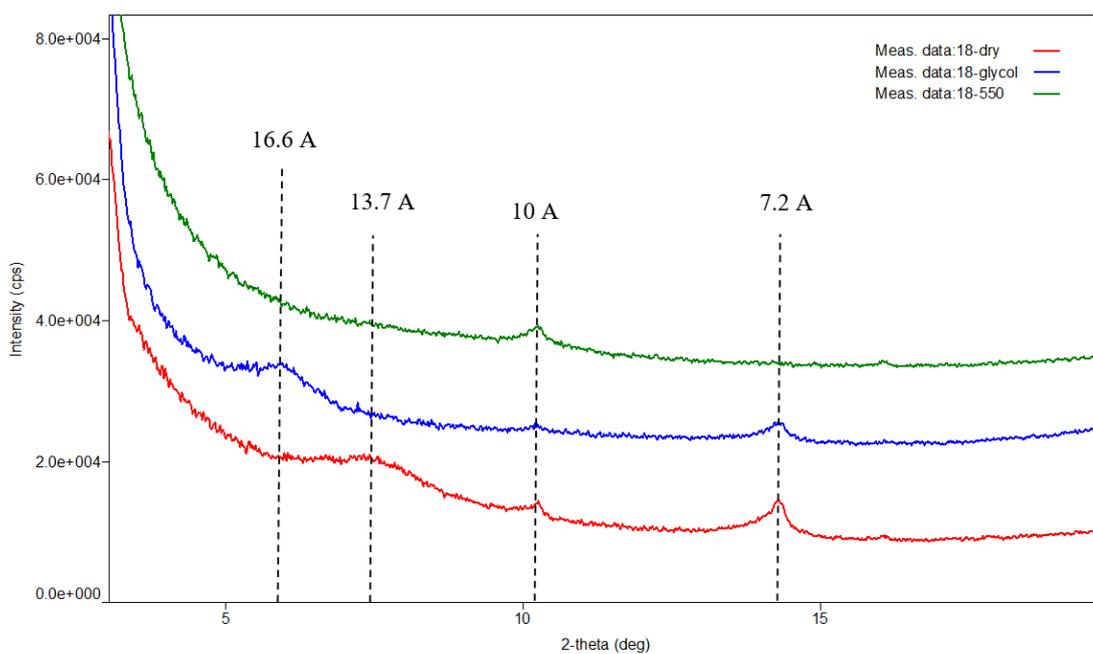


Рис. 41. Дифрактограммы образца 18. Красная линия ориентированный образец, синяя – насыщенный этиленгликолем, зеленый – прокаливании 550 градусов.

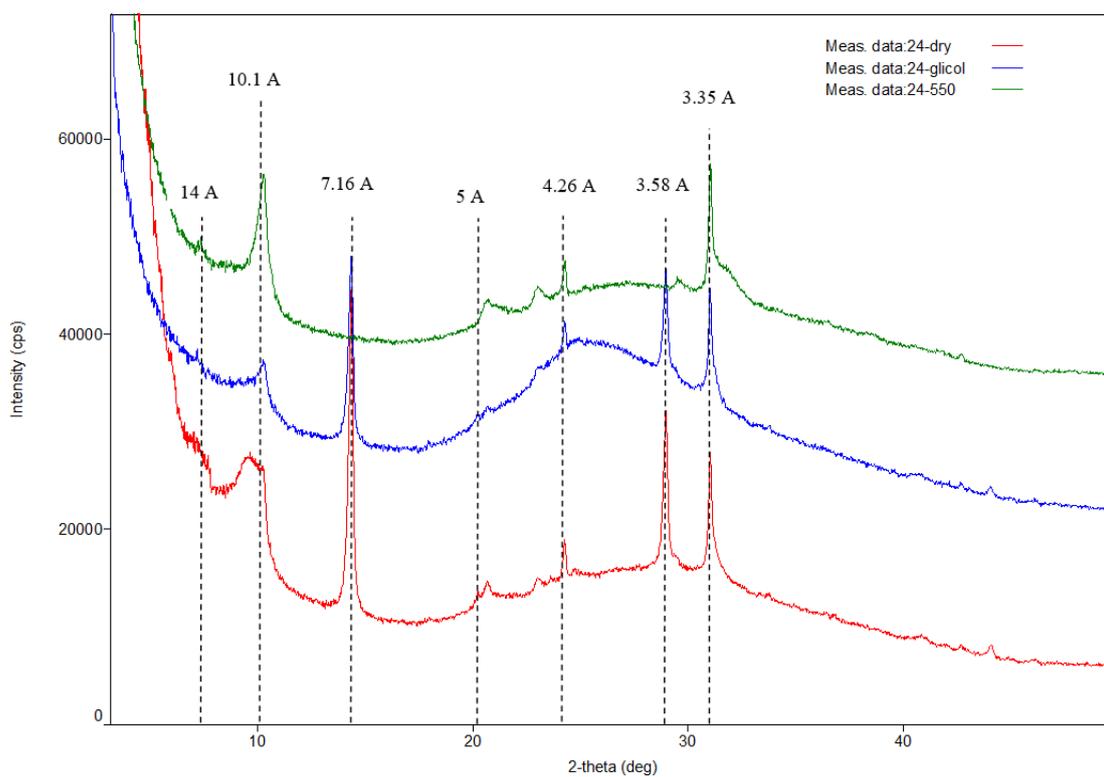


Рис. 42. Дифрактограммы образца 24. Красная линия ориентированный образец, синяя – насыщенный этиленгликолем, зеленый – прокаливании 550 градусов.

Глава 5. Геохимические особенности углей и черных сланцев Армении.

5.1. Макроэлементный состав.

Для оценки содержаний петрогенных оксидов в черных сланцах был использован рентгенофлуоресцентный анализ.

Исследования выполнены в ресурсном центре СПбГУ “Методы анализа состава вещества” на спектрометре EDX – 8100. Энергодисперсионный рентгенофлуоресцентный спектрометр EDX – 8100 предназначен для быстрого неразрушающего определения качественного и количественного элементного состава (6С - 92U) образцов (рис. 43). Анализ проводился в среде гелия.



Рис. 43. Общий вид энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного спектрометра EDX - 8100 (РЦ "Методы анализа состава вещества").

Определение элементного состава проводится методом энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного анализа. Метод основан на эффекте взаимодействия электронов рентгеновского пучка, падающего на материал пробы, с электронами пробы. При этом происходит испускание энергии в виде рентген-фотона, длина волны которого для каждого энергетического уровня строго определена. Это вторичное рентгеновское излучение называется рентгеновской флуоресценцией, а интенсивность такого излучения напрямую связана с концентрацией атомов изучаемых элементов пробы. Чувствительность метода зависит от порядкового номера элемента и меняется от $n \times 10^{-4}$ до $n \times 10^{-2}$ %.

Анализ. Объектами исследований стали образцы, содержащие углистое вещество, описанные в главе выше. Полученные данные приведены в таблицах 7, 8, 9.

Таблица 7. Содержание петрогенных оксидов в углях и углистых сланцах (%)

Номер пробы	1	2	3	4	5	6	7	8	9	Порог обнаружения
SiO ₂	54.09	52.40	28.83	48.91	50.85	92.99	97.29	84.18	88.46	0.1
TiO ₂	0.74	0.78	0.59	0.39	0.45	0.21	0.14	0.67	1.13	0.03
Al ₂ O ₃	21.90	22.57	10.65	17.46	17.94	3.03	0.97	9.98	5.99	0.1
Fe ₂ O ₃	7.30	8.01	16.37	2.09	2.60	1.78	0.83	1.48	2.88	0.1
MnO	0.16	0.12	0.16	0.46	0.45	0.01	0.01	0.01	0.01	0.03
MgO	1.01	1.08	0.41	3.26	3.33	0.10	0.10	0.10	0.10	0.1
CaO	11.76	11.86	34.81	9.44	7.86	0.28	0.18	0.31	0.34	0.03
Na ₂ O	0.10	0.10	0.10	0.10	1.32	0.10	0.10	0.10	0.10	0.1
K ₂ O	1.83	2.13	0.22	0.39	0.48	0.20	0.04	1.61	0.71	0.03
SO ₃	1.12	0.96	7.86	17.51	14.71	1.30	0.34	1.56	0.27	0.02
Сумма	100	100	100	100	100	100	100	100	100	

Таблица 8. Содержание петрогенных оксидов углей и углистых сланцах (%)

Номер пробы	10	12	13	14	15	17	18	19	Порог обнаружения
SiO ₂	69.36	66.13	74.25	59.08	65.87	62.84	61.62	50.88	0.1
TiO ₂	0.53	0.71	0.24	0.66	0.63	1.04	0.80	0.44	0.03
Al ₂ O ₃	17.50	20.34	10.36	17.15	17.55	24.76	21.93	19.58	0.1
Fe ₂ O ₃	6.82	3.04	3.95	5.24	6.11	4.08	5.40	8.00	0.1
MnO	0.36	0.05	0.00	0.01	0.02	0.05	0.03	0.14	0.03
MgO	3.06	0.61	0.10	0.17	0.32	1.22	0.44	0.54	0.1
CaO	1.55	1.40	0.03	1.25	0.18	2.57	0.73	0.70	0.03
Na ₂ O	0.10	3.15	0.10	0.10	0.10	0.10	0.44	0.10	0.1
K ₂ O	0.53	4.48	0.89	1.78	2.15	3.20	1.11	0.91	0.03
SO ₃	0.20	0.10	10.08	14.57	7.09	0.15	7.50	18.71	0.02
Сумма	100	100	100	100	100	100	100	100	

Таблица 9. Содержание петрогенных оксидов в углях и углистых сланцах (%)

Номер пробы	21	22	23	24	25	26	28	29	Порог обнаружения
SiO ₂	5.77	97.59	97.22	52.82	63.39	19.31	67.73	65.69	0.1
TiO ₂	0.39	0.03	0.03	1.09	1.09	0.86	1.11	1.05	0.03
Al ₂ O ₃	6.03	0.26	0.27	25.13	24.67	11.42	20.64	18.54	0.1

Fe ₂ O ₃	9.21	0.21	0.26	9.54	2.26	49.39	1.17	4.22	0.1
MnO	0.00	0.01	0.01	0.02	0.01	0.06	0.04	0.07	0.03
MgO	2.55	0.10	0.10	1.18	0.91	0.10	0.73	1.40	0.1
CaO	67.56	0.49	0.45	2.29	0.03	0.74	1.15	3.02	0.03
Na ₂ O	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	4.52	2.99	0.1
K ₂ O	0.07	0.02	0.02	5.09	5.65	2.50	2.75	2.78	0.03
SO ₃	8.30	1.18	1.54	2.73	1.88	15.52	0.16	0.24	0.02
Сумма	100	100	100	100	100	100	100	100	

По данным таблицы видно, что содержание SiO₂ уменьшается от верхней части разреза к нижней, что свидетельствует об уменьшении обломочной составляющей. В месторождениях Иджеван (образцы 6-9) наиболее высокие значения SiO₂, что объясняется высокой долей алевро-песчаной примеси в породе. Образцы Джерманисского и Шамутского месторождений обогащены Al₂O₃ и K₂O, что объясняется высокой долей глинистых минералов в них. Наибольшее значения сульфидов присутствует в угле с Джерманисского месторождения.

По результатам рентгеноспектрального флуоресцентного анализа были рассчитаны гидролизатный (ГМ), алюмокремнистый (АМ), фемический (ФМ), титановый (ТМ), калиевый (КМ), железный (ЖМ) модули по методики Я.Э. Юдович и М.П. Кетрис (Юдович и др., 2000). Данные приведены в таблицах 10, 11, 12.

Таблица 10. Петрохимические модули углей и углистых сланцев

	1	2	3	4	5	6	7	8	9
ГМ	0.56	0.60	0.96	0.42	0.42	0.05	0.02	0.14	0.11
АМ	0.40	0.43	0.37	0.36	0.35	0.03	0.01	0.12	0.07
ФМ	0.15	0.17	0.58	0.11	0.12	0.02	0.01	0.02	0.03
ТМ	0.03	0.03	0.05	0.02	0.03	0.07	0.15	0.07	0.19
КМ	0.08	0.09	0.02	0.02	0.03	0.07	0.04	0.16	0.12
ЖМ	0.33	0.35	1.47	0.14	0.17	0.55	0.76	0.14	0.41
КМ+НМ	0.09	0.10	0.03	0.03	0.10	0.10	0.15	0.17	0.14

Таблица 11. Петрохимические модули углей и углистых сланцев

	10	12	13	14	15	17	18	19
ГМ	0.36	0.37	0.20	0.39	0.37	0.48	0.46	0.55
АМ	0.25	0.31	0.14	0.29	0.27	0.39	0.36	0.38
ФМ	0.14	0.06	0.05	0.09	0.10	0.08	0.09	0.17

ТМ	0.03	0.03	0.02	0.04	0.04	0.04	0.04	0.02
КМ	0.03	0.22	0.09	0.10	0.12	0.13	0.05	0.05
ЖМ	0.40	0.15	0.37	0.29	0.34	0.16	0.24	0.41
КМ+НМ	0.04	0.37	0.10	0.11	0.13	0.13	0.07	0.05

Таблица 12. Петрохимические модули углей и углистых сланцев

	21	22	23	24	25	26	28	29
ГМ	2.71	0.01	0.01	0.68	0.44	3.20	0.34	0.36
АМ	1.05	0.00	0.00	0.48	0.39	0.59	0.30	0.28
ФМ	2.04	0.00	0.00	0.20	0.05	2.56	0.03	0.09
ТМ	0.07	0.11	0.11	0.04	0.04	0.08	0.05	0.06
КМ	0.01	0.06	0.09	0.20	0.23	0.22	0.13	0.15
ЖМ	1.43	0.76	0.88	0.36	0.09	4.03	0.06	0.22
КМ+НМ	0.03	0.44	0.45	0.21	0.23	0.23	0.35	0.31

Наибольшее значение гидролизатного модуля (ГМ) в углях Джаджурского и Джерманисского месторождений, что свидетельствует о том, что породы подверглись сильному выветриванию в области сноса. Углистые сланцы с месторождения Джаджур наиболее химически зрелые осадочные породы. Практически все породы (кроме месторождения Иджеван на участках 2 и 3) являются глинистыми.

Наибольшие значения ТМ характеризуются для отсортированных кварцевых песчаников или пород, содержащих титан в материале, поступавшем в осадок (Иджеванское месторождение). Повышенные значения модуля общей нормативной щелочности в образцах углистых сланцев месторождения Джаджур свидетельствует о наличии в породе повышенных содержания полевых шпатов. По данным модулей ЖМ и ФМ образцы 21 и 26 углей относятся к высоко железистым породам.

Модуль АМ показывает степень химического выветривания так же, как и гидролизатный модуль. Использование этих модулей может дать дополнительную информацию о содержании примесей другого генезиса (Панова и др., 2011). Для данных модулей типична положительная корреляция, что мы и наблюдаем на рисунке 44. Это говорит об отсутствии таких примесей в данных образцах.

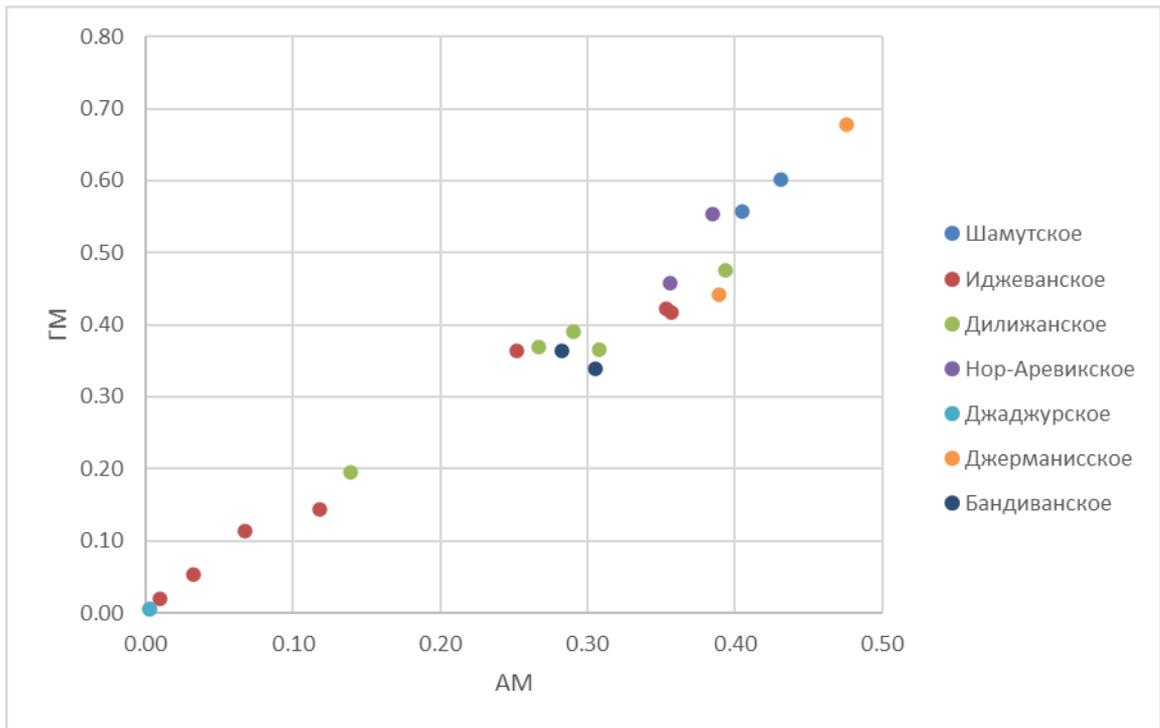


Рис. 44. Вариационная диаграмма петрохимических модулей АМ-ГМ.

5.2. Микроэлементный состав.

Форма проявления благородных металлов в черносланцевых комплексах сложна и разнообразна, при этом не всегда можно ее установить. Однако, известно, что благородные металлы могут находиться в четырех формах в углях: в виде примеси в составе сульфидной минерализации; в глинистом веществе, что определяется его высокой сорбционной емкостью; с органическим веществом пород; в микроминеральной форме (Юдович и др., 2006).

Благородные металлы и Re углей и черных сланцев Армении были проанализированы методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой, а редкие элементы рентгенофлуоресцентным методом.

В таблицах 13, 14, 15 приведены полученные данные.

Таблица 13. Содержание элементов-примесей в углях и черных сланцах в Армении (ppm)

Номер образца	4	6	7	9	10	12	Порог обнаружения
Rb	8	5	3	12	10	110	2
Sr	69	101	55	391	316	504	2
Zr	34	34	26	90	42	458	2
U	3	3	1	1	1	8	2
W	4	1	18	1	1	1	5
Bi	1	1	1	1	1	1	5
V	29	23	18	85	66	134	5
Cr	20	135	87	73	33	58	2
Mo	9	28	17	19	13	10	2
As	16	334	134	564	59	9	3
Cu	11	69	79	46	45	22	5
Co	145	112	50	159	355	217	5
Ni	8	32	20	14	3	1	5
Zn	120	3	13	19	114	58	3
Pb	3	148	167	52	7	19	2
Sn	1	1	4	1	22	18	10
Sb	1	22	9	15	1	1	10
Cd	39	20	37	16	31	40	10
Au	0.0061	0.21	0.083	0.02	0.022	0.0043	0.002
Ag	0.06	10.5	10	0.2	0.065	0.094	0.01
Pt	0.0028	0.0023	0.0005	0.0041	0.0033	0.0061	0.002
Pd	0.0021	0.0024	0.0005	0.012	0.015	0.0210	0.002
Re	0.0052	0.034	0.028	0.0099	0.005	0.0050	0.005

Таблица 14. Содержание элементов-примесей в углях и черных сланцах в Армении (ppm)

Номер образца	17	18	19	21	22	23	Порог обнаружения
Rb	90	29	15	1	1	1	2
Sr	191	80	1198	395	8	8	2
Zr	197	84	31	12	1	1	2
U	7	1	1	75	1	1	2
W	2	1	1	1	1	1	5
Bi	1	1	1	1	1	1	5
V	132	92	53	21	5	4	5
Cr	45	43	60	1	3	3	2
Mo	6	15	10	1	1	1	2
As	9	10	19	1	1	1	3
Cu	76	66	18	8	1	1	5
Co	240	353	34	31	1	1	5
Ni	1	1	38	1	1	1	5
Zn	79	21	11	40	1	1	3
Pb	14	1	30	1	14	26	2
Sn	1	1	1	1	1	1	10
Sb	16	1	1	1	1	1	10
Cd	23	1	115	1	18	28	10
Au	0.004	0.21	0.0034	0.0051	0.005	0.0031	0.002
Ag	0.076	2.4	0.05	0.063	0.038	0.074	0.01
Pt	0.0028	0.0028	0.0005	0.0005	0.0031	0.0033	0.002
Pd	0.011	0.0021	0.0021	0.0005	0.011	0.014	0.002
Re	0.005	0.04	0.005	0.004	0.0042	0.0037	0.005

Таблица 15. Содержание элементов-примесей в углях и черных сланцах в Армении (ppm)

Номер образца	24	25	26	28	29	Порог обнаружения
Rb	131	154	17	64	51	2
Sr	101	71	22	289	165	2
Zr	114	151	20	245	139	2
U	1	1	1	1	1	2
W	1	1	1	1	1	5
Bi	1	1	1	1	1	5
V	94	97	29	95	106	5
Cr	87	89	25	132	121	2
Mo	1	1	1	5	8	2
As	139	6	14	12	55	3
Cu	38	21	44	100	79	5

Co	383	121	704	84	268	5
Ni	1	1	1	94	104	5
Zn	42	32	1	66	74	3
Pb	27	28	14	24	20	2
Sn	1	1	1	1	1	10
Sb	1	1	1	1	1	10
Cd	8	13	1	56	20	10
Au	0.0073	0.0022	0.1	0.0042	0.004	0.002
Ag	0.094	0.076	1.8	0.04	0.03	0.01
Pt	0.0005	0.0055	0.0031	0.0005	0.0005	0.002
Pd	0.012	0.02	0.002	0.002	0.023	0.002
Re	0.0041	0.0033	0.042	0.005	0.005	0.005

В Иджеванском месторождении наибольшее содержание благородных металлов в песчанике с углистым веществом находится в образце 9, в углисто-кремнистых сланцах – в образце 6 (верхняя часть разреза). В Нор-Аревиксиком месторождении наибольшее содержание БМ в углистых сланцах в образце 18 (нижняя часть разреза). В Джаджурском месторождении концентрация выше в черном сланце в образце 22. В Джерманисском месторождении – в угле в образце 26 (верхняя часть разреза).

Рассчитаны кларк концентрации по М.П. Кетрис и Я.Э. Юдович (Ketris et al., 2009). В таблицах 16, 17, 18 находятся полученные данные.

Таблица 16. Кларки концентраций химических элементов (нормировано на Ketris et al., 2009)

Химический элемент	Кларк (Ketris et al., 2009)	4	6	7	9	10	12
Rb	74	0.11	0.07	0.04	0.16	0.14	1.49
Sr	190	0.36	0.53	0.29	2.06	1.66	2.65
Zr	120	0.28	0.28	0.22	0.75	0.35	3.82
U	8.5	0.35	0.35	0.12	0.12	0.12	0.94
W	2.9	1.38	0.34	6.21	0.34	0.34	0.34
Bi	1.1	0.91	0.91	0.91	0.91	0.91	0.91
V	205	0.14	0.11	0.09	0.41	0.32	0.65
Cr	96	0.21	1.41	0.91	0.76	0.34	0.60
Mo	20	0.45	1.40	0.85	0.95	0.65	0.50
As	30	0.53	11.13	4.47	18.80	1.97	0.30
Cu	70	0.16	0.99	1.13	0.66	0.64	0.31
Co	19	7.63	5.89	2.63	8.37	18.68	11.42
Ni	70	0.11	0.46	0.29	0.20	0.04	0.01
Zn	130	0.92	0.02	0.10	0.15	0.88	0.45
Pb	21	0.14	7.05	7.95	2.48	0.33	0.90
Sn	3.9	0.26	0.26	1.03	0.26	5.64	4.62
Sb	5	0.20	4.40	1.80	3.00	0.20	0.20
Cd	5	7.80	4.00	7.40	3.20	6.20	8.00

Au	0.007	0.87	30.00	11.86	2.86	3.14	0.61
Ag	1	0.06	10.50	10.00	0.20	0.07	0.09
Pt	0.0009	3.11	2.56	0.56	4.56	3.67	6.78
Pd	0.001	2.10	2.40	0.50	12.00	15.00	21.00
Re	0.9	0.01	0.04	0.03	0.01	0.01	0.01

Таблица 17. Кларки концентраций химических элементов (нормировано на Ketriss et al., 2009)

Химический элемент	Кларк (Ketriss et al., 2009)	17	18	19	21	22	23
Rb	74	1.22	0.39	0.20	0.01	0.01	0.01
Sr	190	1.01	0.42	6.31	2.08	0.04	0.04
Zr	120	1.64	0.70	0.26	0.10	0.01	0.01
U	8.5	0.82	0.12	0.12	8.82	0.12	0.12
W	2.9	0.69	0.34	0.34	0.34	0.34	0.34
Bi	1.1	0.91	0.91	0.91	0.91	0.91	0.91
V	205	0.64	0.45	0.26	0.10	0.02	0.02
Cr	96	0.47	0.45	0.63	0.01	0.03	0.03
Mo	20	0.30	0.75	0.50	0.05	0.05	0.05
As	30	0.30	0.33	0.63	0.03	0.03	0.03
Cu	70	1.09	0.94	0.26	0.11	0.01	0.01
Co	19	12.63	18.58	1.79	1.63	0.05	0.05
Ni	70	0.01	0.01	0.54	0.01	0.01	0.01
Zn	130	0.61	0.16	0.08	0.31	0.01	0.01
Pb	21	0.67	0.05	1.43	0.05	0.67	1.24
Sn	3.9	0.26	0.26	0.26	0.26	0.26	0.26
Sb	5	3.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20
Cd	5	4.60	0.20	23.00	0.20	3.60	5.60
Au	0.007	0.57	30.00	0.49	0.73	0.71	0.44
Ag	1	0.08	2.40	0.05	0.06	0.04	0.07
Pt	0.0009	3.11	3.11	0.56	0.56	3.44	3.67
Pd	0.001	11.00	2.10	2.10	0.50	11.00	14.00
Re	0.9	0.01	0.04	0.01	0.00	0.00	0.00

Таблица 18. Кларки концентраций химических элементов (нормировано на Ketriss et al., 2009)

Химический элемент	Кларк (Ketriss et al., 2009)	24	25	26	28	29
Rb	74	1.77	2.08	0.23	0.86	0.69
Sr	190	0.53	0.37	0.12	1.52	0.87
Zr	120	0.95	1.26	0.17	2.04	1.16

U	8.5	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12
W	2.9	0.34	0.34	0.34	0.34	0.34
Bi	1.1	0.91	0.91	0.91	0.91	0.91
V	205	0.46	0.47	0.14	0.46	0.52
Cr	96	0.91	0.93	0.26	1.38	1.26
Mo	20	0.05	0.05	0.05	0.25	0.40
As	30	4.63	0.20	0.47	0.40	1.83
Cu	70	0.54	0.30	0.63	1.43	1.13
Co	19	20.16	6.37	37.05	4.42	14.11
Ni	70	0.01	0.01	0.01	1.34	1.49
Zn	130	0.32	0.25	0.01	0.51	0.57
Pb	21	1.29	1.33	0.67	1.14	0.95
Sn	3.9	0.26	0.26	0.26	0.26	0.26
Sb	5	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20
Cd	5	1.60	2.60	0.20	11.20	4.00
Au	0.007	1.04	0.31	14.29	0.60	0.57
Ag	1	0.09	0.08	1.80	0.04	0.03
Pt	0.0009	0.56	6.11	3.44	0.56	0.56
Pd	0.001	12.00	20.00	2.00	2.00	23.00
Re	0.9	0.00	0.00	0.05	0.01	0.01

По данным таблиц 16, 17, 18 наибольший кларк концентрации Au в песчаниках с углистым веществом в месторождении Иджеван (КК Au = 2.86), МПГ – месторождение Дилижан (КК Pt = 6.75, Pd = 21). В образце 9 (Иджеван) ассоциация микроэлементов $As_{18.8} - Pd_{12} - Co_{8.37} - Pt_{4.56} - Cd_{3.2} - Sb_3 - Au_{2.86}$, в образце 12 (Дилижан) – $Pd_{21} - Co_{11.42} - Cd_8 - Pt_{6.78} - Sn_{4.62} - Zr_{3.82} - Sr_{2.65}$ (рис. 45).



Рис. 45. Спектры элементов-примесей песчаников с углистым веществом.

Наибольший кларк концентрации Au и Ag в кремнисто-углистых сланцах в месторождении Иджеван (КК Au = 30, Ag = 10.5), МПГ – месторождение Дилижан (КК Pt = 3.11, Pd = 11). В образце 6 (Иджеван) ассоциация микроэлементов $Au_{30} - As_{11} -$

Ag₁₁ – Pb₇ – Co₆ – Sb_{4.4} – Cd₄ – Pt_{2.6} – Pd_{2.4}, в образце 17 (Дилижан) – Co_{12.63} – Pd₁₁ – Cd_{4.6} – Sb_{3.2} – Pt_{3.11} – Zr_{1.6} (рис. 46).

Наибольший кларк концентрации Au и Ag в черных сланцах в месторождении Нор-Аревик (КК Au = 30, Ag = 2.4), МПГ – месторождение Джерманис (КК Pt = 20, Pd = 6.11). В образце 18 (Нор-Аревик) ассоциация микроэлементов Au₃₀ – Co_{18.58} – Pt_{3.11} – Ag_{2.4} – Pd_{2.1}, в образце 25 (Джерманис) – Pd₂₀ – Co_{6.37} – Pt_{6.11} – Cd_{2.6} – Rb_{2.08} (рис. 47).

Наибольший кларк концентрации Au, Ag и МПГ в бурых углях в месторождении Джерманис (КК Au = 14.29, Ag = 1.8, Pt = 3.44, Pd = 2). В образце 26 (Джерманис) ассоциация микроэлементов Co_{37.05} – Au_{14.29} – Pt_{3.44} – Pd₂ – Ag_{1.8} (рис. 48).

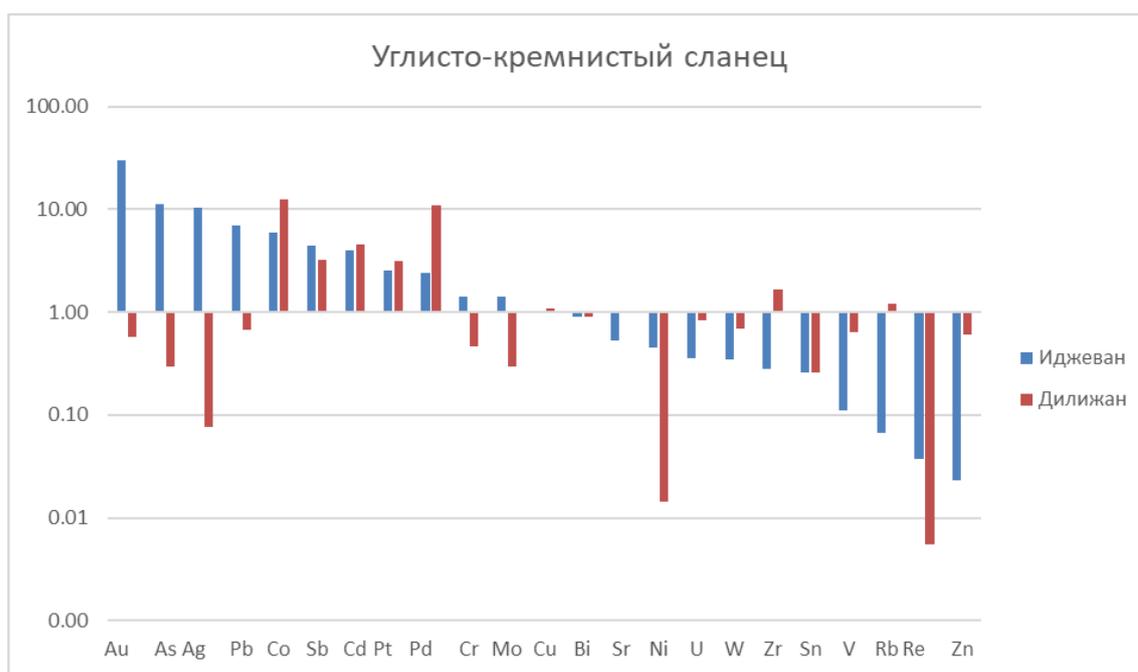


Рис. 46. Спектры элементов-примесей углисто-кремнистых сланцев.



Рис. 47. Спектры элементов-примесей черных сланцев.

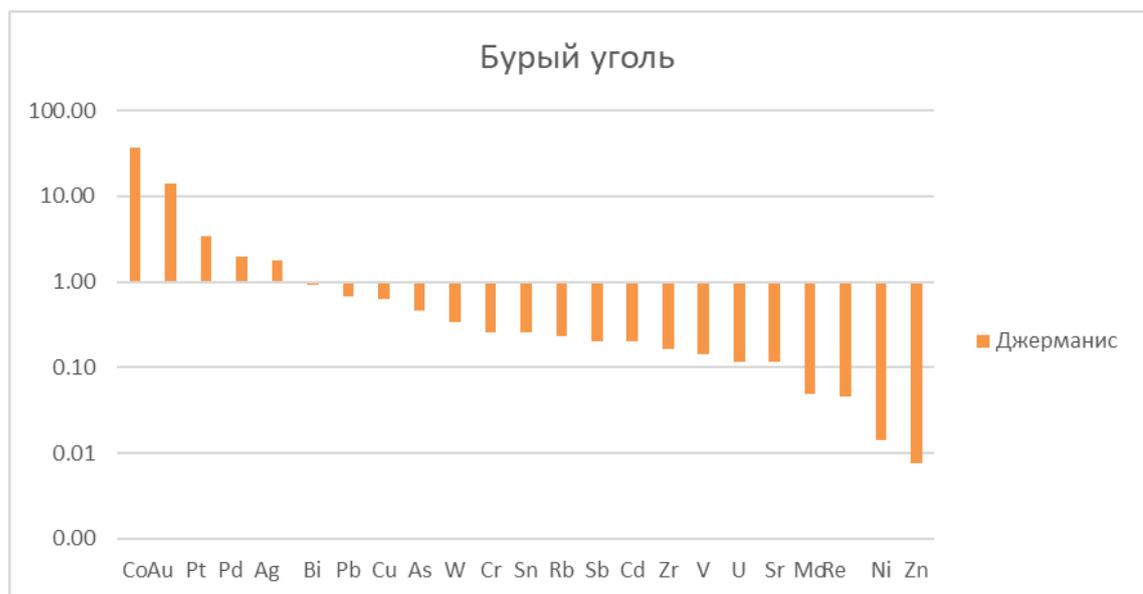


Рис. 48. Спектры элементов-примесей бурых углей.

Заключение.

В результате проделанной работы можно сделать следующие выводы.

1. Все образцы с углистым веществом разделены на 4 группы по результатам петрографических исследований и содержанию органического углерода:

- угли ($C_{орг} > 50\%$),
- углистые сланцы ($C_{орг} = 11-50\%$),
- углисто-кремнистые сланцы ($C_{орг} = 1-11\%$),
- песчаники с углистым веществом ($C_{орг} = 0.5-1\%$).

2. Терригенные минералы черных сланцев представлены: кварцем, полевыми шпатами, рутилом, глинистыми минералами (каолинит, гидрослюда, смешаннослойные образования). Аутигенные минералы: пирит, халькопирит, халцедон и кальцит.

3. Минеральный состав подтвержден данными о макрокомпонентном составе. Наибольшее значение гидролизатного модуля в углях свидетельствует о том, что породы подверглись сильному выветриванию в области сноса (Джаджурского и Джерманисского месторождений), также эти породы классифицируются как высокожелезистые. Наиболее химически зрелые осадочные породы - углистые сланцы месторождения Джаджур. Практически все породы содержат глинистую примесь. Повышенные значения модуля общей нормативной щелочности в образцах углистых сланцев свидетельствует о наличии в породе повышенных содержания полевых шпатов (месторождение Джаджур).

4. Углеродсодержащие породы обогащены золотом, серебром и платиноидами. Среди элементов-спутников присутствуют Co, Cu, Ni, Mo, Zn, Pb.

5. Перспективными для дальнейшего изучения являются следующие месторождения:

- Песчаники с углистым веществом месторождения Иджеван $Pd_{12} - Co_{8.4} - Pt_{4.6} - Sb_3 - Au_{2.9}$
- Песчаники с углистым веществом месторождения Дилижан $Pd_{21} - Co_{12} - Pt_7$
- Углисто-кремнистые сланцы месторождения Иджеван $Au_{30} - Ag_{11} - Pb_7 - Co_6 - Pt_{2.6} - Pd_{2.4}$
- Черные сланцы месторождения Нор-Аревик $Au_{30} - Co_{19} - Pt_3 - Ag_{2.4} - Pd_2$
- Черные сланцы месторождения Джерманис $Pd_{20} - Co_6 - Pt_6$
- Угли месторождения Джерманис $Co_{37} - Au_{14} - Pt_{3.4} - Pd_2 - Ag_{1.8}$

Список литературы.

1. Айрапетян, С. Г., Мартиросян, В. А. Изучение возможности извлечения золота и серебра из сланцевых углей Армении // *Металлургия*. 2015а
2. Айрапетян, С. Г., Мартиросян, В. А. Технология переработки сланцевых и бурых углей Армении содержащие благородные металлы // *Вестник ГИУА. Химические и Экологические Технологии*. 2015б. 16(1).
3. Алоян, П. Г., Алоян, Г. П. Металлоносность черносланцевых (терригенно-углеродистых) комплексов Армении // *Известия НАН РА, Науки о Земле*. 2003. LVI (3), 8–13 с.
4. Войткевич, Г. В., Кизильштейн, Л. Я., Холодков, Ю. И. Роль органического вещества в концентрации металлов в земной коре. М.: Недра. 1983. 160 с.
5. Геология Армянской ССР. Том 7. Неметаллические полезные ископаемые / под ред. Цамерян, П.П., Вартапетян, Б.С., Петросов, И.Х., Ширинян, К.Г. 1966
6. Жемчужников, Ю. А., Гиинзбург, А. И. Основы петрологии углей. М.: Академии наук СССР. 1960
7. Короновский, Н.В. Геология России и сопредельных территорий. Учебное пособие. М.: Академия. 2011
8. Мильков, Ф. Н., Гвоздецкий, Н. А. Физическая география СССР. М.: Мысль. 1976. 448 с.
9. Панова, Е. Г., Ахмедов, А. М. Геохимические индикаторы генезиса терригенных пород: учебное пособие. СПб.: С.-Петербург. гос. ун-т. 2011. 64 с.
10. Трифонов, В. Г., Шалаева, Е. А., Саакян, Л. Х., Бачманов, Д. М., Лебедев, В. А., Трихунков, Я. И., Симакова, А. Н., Авагян, А. В., Тесаков, А. С., Фролов, П. Д., Любин, В. П., Беляева, Е. В., Латышев, А. В., Ожерельев, Д. В., Колесниченко, А. А. Четвертичная тектоника новейших впадин Северо-Западной Армении // *Геотектоника*. 2017. №5, 42–64 с.
11. Юдович, Я. Э., Кетрис, М. П. Геохимия черных сланцев. Л.: Наука. 1988. 272 с.
12. Юдович, Я. Э., Кетрис, М. П. Основы Литохимии. СПб.: Наука. 2000. 479 с.

13. Юдович, Я. Э., Кетрис, М. П. Ценные элементы-примеси в углях. Екатеринбург: УрО РАН. 2006. 538 с.
14. Blowes, D. W., Ptacek, C. J., Jambor, J. L., Welsener, C. G., Paktunc, D., Gould, W. D., Johnson, D. B. The Geochemistry of Acid Mine Drainage // Treatise on Geochemistry. 2014. №11, 131–190 с.
15. Horan, M. F., Morgan, J. W., Grauch, R. I., Coveney, R. M., Murowchick, J. B., Hulbert, L. J. Rhenium and osmium isotopes in black shales and Ni-Mo-PGE-rich sulfide layers, Yukon Territory, Canada, and Hunan and Guizhou provinces, China // Geochimica et Cosmochimica Acta. 1994. №58, 257–265
16. Ketris, M. P., Yudovich, Y. E. Estimations of Clarkes for Carbonaceous biolithes: World averages for trace element contents in black shales and coals // International Journal of Coal Geology. 2009. 78(2), 135–148.
17. Leventhal, J. Metals in Black Shales // Organic Geochemistry. 1993. 581–582 с.
18. Loukola-Ruskeeniemi, K. Geochemistry and Genesis of the Black Shale-Hosted Ni-Cu-Zn Deposit at Talvivaara, Finland // Economic Geology. 1996. 91, 80–110 с.
19. Moore, D. M., Reynolds, R. C. X-Ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals. New York: OXFORD UNIVERSITY PRESS. 1997
20. Parviainen, A., Loukola-Ruskeeniemi, K. Environmental impact of mineralised black shales // Earth-Science Reviews. 2019. Vol. 192, pp. 65–90.
21. Vine, J. D., Tourtelot, E. B. Geochemistry of Black Shale Deposits // Economic Geology. 1970. 65, 253–272.
Электронные ресурсы
22. Geological map of Republic of Armenia. Scale 1:500000. 2005. Editor H. Sagsyan. Author Ed. Kharzyan / Ministry of nature protection of Republic of Armenia. URL:
http://neotec.ginras.ru/neomaps/M005_Armenia_2005_Geology_Geologicheskaya-karta-respubliki-armeniya.html
23. GRID-Arendal, 1996. URL: <https://www.infokart.ru/vse-osnovnye-karty-armenii/>