

## ОБ ОСАДОЧНЫХ И ПИРОКЛАСТИЧЕСКИХ ПОРОДАХ ШИРАКСКОГО ДИАТОМИТОВОГО БАССЕЙНА КАК МИНЕРАЛЬНОЕ СЫРЬЕ

© 2001 г. Т. А. Авакян\*), Г. Г. Мартиросян\*\*), Н. Б. Князян\*\*)

\*) Институт геологических наук НАН РА  
375019 Ереван, пр. Маршала Баграмяна, 24а, Республика Армения

\*\*) Институт неорганической химии НАН РА  
375051 Ереван, ул. Фиолетова, 2-й пер., 10, Республика Армения

Поступила в редакцию 27.05.2001 г.

На основании результатов научно-исследовательских и экспериментальных работ обсуждаются возможности использования ассоциирующих с диатомитами диатомово-монтмориллонитовых, диатомово-известковистых, пемзопемзовых и других разновидностей диатомитовых пород Ширакского марза в качестве сырья для получения адсорбирующих, фильтрующих порошков, цветных стекол, пористо-легких строительных кирпичей, перегородочных плит.

Диатомитовые и ассоциирующие с ними породы Ширакского марза распространены в районах города Гюмри, сс. Мармашен, Ваграмаберд, Хачкар, Арапи, Ахурик и ряда других пунктов. Занимаемая этой озерной толщей площадь составляет около 200 кв. км, при мощности толщи в 360 м. Ввиду глинистой и других примесей месторождения диатомитов низко-среднекачественные, запасы качественных диатомитов в Ширакском регионе малы (Карнутское, Мусаелянское месторождения). Это обстоятельство направляет технологические исследования на использование низко-среднекачественного сырья.

Выделяются три литологические ассоциации пород, соответствующие стадиям развития древнего Ширакского озера; нижняя – озерно-аллювиальная, средняя – озерная и верхняя – озерно-аллювиальная [2]. Объектом наших исследований является ассоциация озерных отложений, включающих также внутриформационные потоки андезито-базальтовых лав, игнимбритовые туфы и пемзовые пески. На основании литолого-стратиграфических исследований в среднем озерном комплексе пород (в районе сс. Арапи, Мармашен, Хачкар, около гор. Гюмри) нами выделены 2 литологических горизонта. Нижний горизонт сложен в основном светло-серыми, почти белыми диатомитами и диатомовыми глинами. Диатомитовые породы залегают почти горизонтально (5-6°), мощность этого горизонта до 5.0 м. Местами они содержат тонкие (до 20 см) прослойки черных пемзов. Верхний литологический горизонт представлен диатомово-известковистыми глинами. Мощность этого горизонта, по данным скважин, достигает 30 и более метров.

Породы выделенных горизонтов различаются по содержанию цельных панцирей диатомей. Сохранность диатомовых панцирей низкая в осадках верхнего горизонта. Отложения верхнего литологического горизонта вверх по разрезу сменяются известково-ракушечными глинами, в которых панцири диатомовых водорослей растворены – в шлифах видны лишь единичные экземпляры или отдельные фрагменты диатомовых форм. Среди отложений диатомитового горизонта наиболее распространены глинистые диато-

миты, глины диатомовые, диатомово-известковистые глины, диатомиты песчанистые, пемзо-пемзовые диатомиты, туффиты, монтмориллонит-диатомовые глины, а также их миктиты.

Ниже приводится характеристика вещественного состава наиболее распространенных в Ширакском диатомитовом бассейне отложений, перспективных как минеральное сырье. В сравнительных целях приведено также краткое описание собственных диатомитов.

*Диатомиты* светло-серого цвета, мощность слоев от нескольких сантиметров до 5-6 метров. Распространены у сс. Карнут, Мусаелян, Мармашен, Арапи, Ваграмаберд, Хачкар. Нередко диатомиты включают прослойки пемзов мощностью 1-5 см. Микроскопически диатомиты имеют органогенную структуру, состоят из обильного количества диатомовых панцирей, размеры варьируют от нескольких до 70-80 микрон, форма панцирей разная, преобладает дискообразная. По составу панцири сложены опалом. Цементом породы служит кремнистое вещество с незначительной примесью глинистого материала, состоящего в основном из монтмориллонита и гидрослюда, а также алевритовых частиц полевого шпата, чешуек слюды и хлорита. Химический состав диатомитов варьирует значительно (табл.1).

*Диатомиты глинистые и диатомовые глины.* Цвет серый, светло-серый, в зависимости от количества глинистого компонента. Структура органогенная, алевритовая или пелитовая, состоит из обильных остатков панцирей, в глинистых диатомитах кластический материал составляет до 20-25%, в диатомовых глинах – до 40-50%, иногда и более. В его составе определяются кварц, чешуйки биотита и хлорита (от 0.05 до 0.1 мм). Цемент кремнистый и кремнисто-глинистый, местами с примесью карбоната. Кремнистая масса представлена опалом, глинистая примесь – ассоциацией монтмориллонита, гидрослюд и изредка каолинита. В зависимости от минеральной ассоциации [1] находятся и структурные особенности пород. Наиболее развита гидрослюда-монтмориллонитовая ассоциация с резким преобладанием монтмориллонитового компонента

(участки Арапи, Вартбах, Карнут и т.д.). Химический состав пород приведен в табл.1

**Диатомово-известковистые глины.** Макроскопически отличаются от диатомовой глины темно-серым, серым цветом с зеленоватым оттенком. Породы плотные, с беспорядочной текстурой, обусловленной неравномерным содержанием раковин дрейсенсий, размерами от 1 до 6 см. Структура органогенно-пелитовая-алевритовая. Излом полураковистый. Под микроскопом в шлифах определены обломки и цельные раковины дрейсенсий, сцементированные кремнисто-

известковистой мелкозернистой массой, присутствуют мельчайшие ( $d < 0.001$  мм), неправильной формы частицы опала. Диатомовых панцирей гораздо меньше, чем в диатомовых глинах. Химический состав диатомово-известковистых глин приведен в табл.1. В разрезе снизу-вверх диатомово-известковистые глины постепенно переходят в известково-ракушечную глину. Мощность последних достигает 30-70 и более метров. В глине нередки 2-3-метровой мощности слои ракушечных известняков (сс. Арапи, Мармашен и др.). При увеличении содержания дрейсенсий

Таблица 1

Химические составы диатомитов и диатомитово-глинистых пород Ширакского марза

Наименование пород	Компоненты												Сумма
	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O	ппп	
Диатомит	74.20	0.08	9.0	3.57	0.30	сл.	1.02	0.9	1.12	1.1	3.5	5.0	99.52
	77.34	0.2	7.0	2.30	0.57	0.02	0.8	1.4	1.2	1.0	3.6	4.2	99.83
Глинистый диатомит	63.0	0.3	12.8	6.5	0.80	0.02	1.8	1.62	1.5	1.5	4.8	5.0	99.7
	69.8	0.3	11.65	4.29	0.64	0.02	0.41	0.68	1.3	1.0	4.7	4.8	99.59
Диатомитовая глина	59.0	0.2	15.0	4.9	0.8	0.03	2.0	2.8	2.0	2.5	5.4	5.06	99.51
	65.0	0.8	11.0	3.7	0.7	0.01	1.80	2.5	0.8	1.2	6.0	6.0	99.51
Диатомово-известковистая глина	53.8	0.85	14.0	5.7	1.04	0.04	1.8	7.01	1.2	1.2	5.0	8.2	99.84
	55.5	0.60	17.6	5.0	0.3	0.02	1.2	3.2	0.8	1.2	6.0	8.0	99.73
Монтморилло-нит-диатомовая глина	65.02	0.5	11.0	5.0	0.3	0.03	1.8	2.0	2.2	1.85	4.0	6.0	99.70
	67.00	0.3	11.0	3.90	0.2	0.01	1.7	1.7	1.2	1.85	5.0	5.5	99.31

количество диатомей в породе падает, что обусловлено интенсивным их растворением в условиях повышенного значения рН вод.

Как видно, с течением времени поступление растворенного кремнезема в бассейн и кремне-накопление были ослаблены.

Глинистые минералы в диатомитовых породах Ширакского марза изучались методом термического, рентгеноструктурного и электронно-микроскопического анализов.

Термограммы глинистых минералов в диатомитовых породах Ширакского марза свидетельствуют о присутствии в глинистой фракции в качестве основного компонента минерала монтмориллонитовой группы.

В рентгенографической лаборатории анализу подверглись тонкие фракции  $d < 0.001$  и  $d=0.01-0.001$  мм, а также фракции  $d=0.1-0.01$  мм. О присутствии монтмориллонита свидетельствует серия рефлексов  $d(001)$  – до  $15.7\text{Å}$  (участки Вартбах, Хачкар, Арапи). На дифрактограммах глинистых минералов в образцах фиксируются кроме того каолинит и гидрослюда. Из неглинистых минералов в диатомитовых породах установлены низкотемпературный кристобалит (рефлексы  $d=4.04, 4.07$ ), а также кварц и полевые шпаты. Отмеченные результаты подтверждены также электронно-микроскопическими исследованиями. На электронно-микроскопических снимках фиксируются более или менее изометричные плотные частицы гидрослюды с резкими линиями ограничения и сравнительно крупные агрегаты монтмориллонита с сильно размытыми краями.

Результаты изучения обменной емкости и состава обменного комплекса и гидрофильности

приведены в табл.2. В сравнительно чистом диатомите отмечается наименьшая емкость обменных катионов- $14.2\text{мг/экв./100г}$  при явном преобладании суммы обменных ионов  $\text{Mg}^{2+}$  и  $\text{Ca}^{2+}$ . Кроме того, характерно весьма низкое значение теплоты смачивания до  $3.2\text{к/г}$ . Для диатомовых глин и глинистых диатомитов, где среди глинистой примеси преобладает монтмориллонит, показательны повышенные значения величины емкости обмена (до  $68.7\text{мг/экв./100г}$  образца) и теплоты смачивания до  $7.3\text{к/г}$ , причем в емкости обмена диатомовых глин преобладают щелочноземельные катионы, а в остальных разновидностях диатомитовых пород (пепловые, песчаные и др.), где преобладает гидрослюдистая ассоциация, показатели емкости обмена и особенно теплоты смачивания низкие.

Таблица 2

Показатели обменной емкости и состав обменного комплекса и гидрофильности диатомитовых пород Ширакского марза

Наименование пород	Обменный комплекс м.экв./100г образца					Гидрофильность	
	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Сумма	Эффективная поверхность м <sup>2</sup> /г	Теплота смачивания к/г
Диатомит	1.9	0.5	3.5	4.3	14.2	111	3.2
Глинистый диатомит	15.1	5.2	12.4	7.6	40.3	132	5.8
Диатомовая глина	16.5	2.2	32.0	18.0	68.7	235	7.3
Пепловый диатомит	3.7	2.1	6.9	3.7	16.4	49	1.72

По данным спектрального анализа, в диатомитовых породах Ширакского диатомитового бассейна содержания элементов-примесей (за исключением бора, стронция и бария) обычно близки к их кларковым значениям. В диатомитовых породах Ширакского марза определялись формы и размеры панцирей, их сохранность, а также количество цельных панцирей на 1 г осадка. Как отмечалось выше, породы выделенных двух литологических горизонтов характеризуются различным количественным содержанием цельных панцирей. В диатомитовых породах нижнего литологического горизонта (для которого характерны глинистые диатомиты, диатомовые глины) содержание цельных панцирей достигает 75%, а в породах верхнего литологического горизонта (для которого характерны диатомово-известковистые глины) — составляет от 10 до 25%. Количество цельных панцирей в 1 г осадка глинистых диатомитов Ширакского марза составляет 10-20 млн.шт. Панцири в основном диско-видные (*Stephanodiscus*, *Cyclotella*, со своими разновидностями). В Институте неорганической химии АН Армении изучалась возможность получения адсорбирующих фильтрующих порошков, цветных стекол, пористо-легких строительных кирпичей, перегородочных плит и т.д.

По фильтрационным способностям глинистые разновидности диатомитовых пород в 3-5 раз уступают фильтрационному порошку "Специал-2" (Чехия). Сорбционные свойства определялись,

исходя из удельной поверхности, по БЭТ-методу низкотемпературной адсорбции азота. Были получены также изотермы по парам воды и бензола, на основе которых рассчитаны параметры пористой структуры исходных глинистых диатомитов. Удельные поверхности исходных пород, как и следовало ожидать, невысокие (40-60 м<sup>2</sup>/г), адсорбционные и фильтрационные способности отмеченных диатомитовых пород низкие. С целью улучшения указанных свойств пород наиболее приемлемым представляется метод известковой активации. В гидротермальных условиях при взаимодействии аморфной SiO<sub>2</sub> и Ca(OH)<sub>2</sub> образуется гидрометасиликат кальция. После связывания аморфного SiO<sub>2</sub> происходит частичное разрушение глинистых компонентов и образование гидроалюмосиликатных продуктов. Предварительно готовится водная суспензия из диатомитовых пород и известкового молока, суспензия диатомитовых пород подогревается в реакторе до 90-95°C и к нему добавляется стехиометрическое количество известкового молока. Оптимальное время перемешивания составляет 6 часов. Изменения химического состава и некоторых адсорбционных фильтрационных свойств глинистых диатомитов при обработке известковым молоком приведены в табл.3 и 4. В таблицах показаны изменения как химического состава, так и некоторых других свойств (в том числе адсорбционных и фильтрационных) диатомитовых пород.

Таблица 3

Изменения химического состава и некоторых свойств глинистых диатомитов при обработке известковым молоком

Молярное соотношение CaO:SiO <sub>2</sub> в исходной смеси	Химический состав продукта, %										pH водной вытяжки	Удельный вес, г/см <sup>3</sup>	Объемный вес, г/см <sup>3</sup>	Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г	Общий объем пор см <sup>3</sup> /г
	CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO свободный	SiO <sub>2</sub> аморфный	CO <sub>2</sub>	ppn	N <sub>2</sub> O+K <sub>2</sub> O	MgO					
Сходный диатомит *	3.0	66.8	10.5	4.35	0.00	28.5	1.5	10.2	2.0	1.6	5.23	2.2	0.45	55.0	0.100
0.11	9.7	60.4	10.2	4.30		-	1.6	11.0	1.95	1.55	9.3	2.12	0.39	90.5	0.155
0.20	11.8	59.3	10.1	4.20		-	1.75	11.5	1.9	1.5	9.5	2.10	0.26	120	0.256
0.31	17.0	54.5	10.0	4.0		-	1.96	11.7	1.8	1.45	9.8	2.30	0.23	150	0.45
0.4	20.2	49.5	9.3	3.9		-	2.11	11.9	1.71	1.40	9.85	2.35	0.18	165	0.47
0.51	23.4	48.0	9.1	3.8		0.00	2.15	12.0	1.65	1.35	10.2	2.23	0.22	150	0.44
0.75	28.5	42.8	9.0	3.7	0.45	0.00	2.22	12.3	1.60	1.30	11.3	2.25	0.24	90	0.29
0.85	34.1	40.1	8.5	3.6	3.54	0.00	2.50	12.4	1.50	1.25	12.5	2.25	0.24	56	0.24

\* Представительная проба из изучаемых диатомитовых пород, которая по вещественному составу и некоторым физико-химическим свойствам является средней.

Приобретенные после обработки новые адсорбционно-фильтрационные свойства пород (табл.4) выявляют возможность производства адсорбирующих и фильтрующих порошков, которые не только не уступают, но и по ряду параметров превосходят известные производственные фильтрующие порошки (табл.5). Полученные этим путем адсорбенты по технологическим и качественным показателям превосходят традиционный и дорогостоящий адсорбент "Асканит" при очистке как минерального, так и хлопкового масла.

Известковая активация низкокачественных диатомитовых пород Ширакского марза расши-

рит запасы сырья, пригодного для синтеза эффективных адсорбентов и наполнителей.

Отметим также, что глинисто-диатомитовые породы по химическому составу, без предварительного обогащения, соответствуют требованиям, предъявляемым алюмосодержащему сырью для производства цветных тарных стекол.

Диатомиты и диатомитовые глины Ширакского марза легко измельчаются и просеиваются, что имеет немаловажное значение при изготовлении шихты. По физико-химическим свойствам полученное из шихты тарное стекло не уступает заводским маркам стекла. Вязкостно-температурное измерение полученного и заводского сте-

кол показало их сходство. Из пемзо-пепловых разновидностей получено цветное стекло (от светло-зеленого до темно-зеленого и черного), которое по своим физико-химическим свойствам превосходит стекла, полученные из сырья на основе глинистых диатомитов.

Таблица 4  
Адсорбционные и фильтрационные свойства известково-обработанного глинистого диатомита

Наименование п/п адсорбента	Обработка загрязненного уайт-спирита адсорбентом			
	Время фильтрации, с	Скорость фильтрации м <sup>3</sup> /м <sup>2</sup> час	Светопропускание уайт-спирита, %	Степень отбеливания уайт-спирита, %
1 Обработанный глинистый диатомит (CaO·SiO <sub>2</sub> =0.4), высушенный при 110°C	69	7.8	69	60.4
2 Высушенный при 350°C	43	12.5	72	67.4
3 Специаль-2, Чехия	75	7.2	64	48.8
4 Кизельгурь Украина	83	6.5	52	21

Следует обратить внимание на возможность получения из пемзо-пепловых пород в лабораторных условиях: а) пористых строительных кирпичей, имеющих объемный вес 1.2-1.40г/см<sup>3</sup>, прочность при сжатии 70-100 кг/см<sup>2</sup>, температуру обжига 950-1000°C, б) перегородочных плит, а также легких строительных кирпичей.

Известково-ракушечные породы могут быть использованы как добавка в птичий корм.

Таким образом, в результате научно-экспериментальных работ выявлены разнообразные

Результаты адсорбционной очистки масел

Наименование адсорбента	Минеральное масло (нафтенное белое НМП-12)		Растительное масло (хлопковое)				Время фильтрации		
	Светопропускание масла по ФЭК-М, %		Цветное число		Время фильтрации суспензии, минут	До очистки		После очистки	
	До очистки	После очистки	Цветное число по КНС	красное					желтое
					До очистки	После очистки			
"Асканит"	41	80	6	40	25	35	16	35	45
Известково-обработанный образец	41	85	5.5	33	25	35	13	35	38
Известково-обработанный воротанский диатомит	41	88	5.0	30	25	35	10	35	30

виды минерального сырья, которые могут быть использованы в промышленности.

ЛИТЕРАТУРА

1. Авакян Т.А. Глинистые минералы и их значение в качественной характеристике диатомитовых пород Сисианского и Ахурянского районов. Изв.АН Арм.ССР, Науки о Земле, 1979, N1, с.67-70.
2. Саядян Ю.В. К стратиграфическому расчленению и палеогеографии времени образования антропогенных озерных и озерно-речных отложений Ленинанканской котловины. Сов.геология, 1966, N2, с.141-144.

ՇԻՐԱԿԻ ԴԱՇՏԻ ԱՎԱԶԱՆԻ ՆՍՏՎԱԾՔԱՅԻՆ ԵՎ ՀՐԱԲԽԱԲԵԿՈՐԱՅԻՆ ԱՊԱՐՆԵՐԸ ՈՐՊԵՍ ՄԻՆԵՐԱԼԱՅԻՆ ՀՈՒՄՔ

Թ. Ա. Ավագյան, Գ. Գ. Մարտիրոսյան, Ն. Բ. Կնյազյան

Ա մ փ ո փ ու մ

Հոդվածում բերվում են Շիրակի մարզում մեծ տարածում ունեցող դիատոմիտային, դիատոմա-կրաքարային կավերի, պեմզային, հրաբխային փոշու, ինչպես նաև կրաքարա-խեցային ապառների վրա կատարված գիտական և գիտա-փորձարարական աշխատանքների արդյունքները, որոնք ցույց են տալիս վերը նշված ապառների միներալային հումքեր օգտագործելու հնարավորությունները՝ արտորդիկոն նյութեր, տարային գունավոր ապակիներ, ծակոտկեն և թեթև շինարարական աղյուսներ, միջնորմային սալիկներ, ինչպես նաև առանձին կրաքարա-խեցային տարատեսակները գյուղատնտեսության մեջ, որպես թռչնակերի խառնուրդ օգտագործելուն այլն:

ABOUT SEDIMENTARY AND PYROCLASTIC ROCKS OF THE SHIRAK DIATOMITE BASIN AS MINERALS

T. A. Avagyan, G. G. Martirosyan, N. B. Kniazyan

Abstract

The possibilities for the use of diatomite-associated diatomite-montmorillonite, diatomite-calciferous, ash-and-pumice and other diversities of diatomite rocks in the Shirak Marz as raw mineral for production of adsorbing and filtrating powders, stained glass, porous and light building bricks, and partition walls are discussed based on the results of scientific research and experimental works.