

ИСТОЧНИКИ КРЕМНЕЗЕМА И ФОРМЫ ЕГО ПОСТУПЛЕНИЯ В ВЕРХНЕПЛИОЦЕН-ЧЕТВЕРТИЧНЫЕ ДИАТОМИТОНОСНЫЕ БАССЕЙНЫ АРМЕНИИ

© 2009г. Т. А. Авакян, Р.Т.Джрбашян

Институт геологических наук НАН РА
0019, Ереван, пр. Маршала Баграмяна, 24а, Республика Армения
E-mail: jrb_rub@sci.am
Поступила в редакцию 17.04. 2009г.

Рассмотрены возможные источники и пути поступления кремнезема в диатомитоносные бассейны Армении, а также встречающиеся в них формы и генетические типы аморфного кремнезема. В образовании кремнезема значительная роль отводится тейфре, связанной с извержениями из вулканических центров, обрамляющих диатомитоносные бассейны. Изучение данных вопросов способствует выделению участков качественных диатомитовых пород и оценке их запасов.

Известно, что кремнезем является ведущим минеральным соединением, участвующим в формировании панцирей диатомиевых водорослей. В статье впервые обсуждаются вопросы источников кремнезема и форм его нахождения в диатомитоносных бассейнах Армении. В настоящее время принято считать, что в природных водах кремнезем находится в двух формах: а) в молекулярно-диспергированной, т.е. в виде истинного раствора, и б) в полимеризованной или коллоидной. Установлено, что до стадии насыщения (т.е. содержаний до 100-120 мг/л) кремнезем находится в виде истинного – молекулярного раствора и присутствует, главным образом, в биогенной форме - в виде раковин диатомей. Для хемогенного осаждения кремнезема необходимо, чтобы его содержание было >100-120 мг/л, т.е. выше уровня насыщения. Кремнезем растворяется в воде и при комнатной температуре, образуя истинный раствор (H_2SiO_4) с концентрацией до 0,002 – 0,014%. Поэтому кремнезем никогда не полимеризуется в истинном растворе до тех пор, пока его концентрация ниже растворимости аморфного кремнезема (Страхов, 1966). Содержание растворенного кремнезема в поверхностных и подземных водах составляет менее 0,01%, следовательно, кремнезем в них находится в молекулярно-диспергированном состоянии. Основные процессы, ведущие к изменениям концентрации кремнекислоты, – это биогенное извлечение кремнезема из ненасыщенного раствора с переходом в твердое аморфное состояние и обратный процесс растворения аморфной кислоты из постепенно оседающих органогенных взвесей, которые формируют донные осадки. Следует отметить, что наряду с аморфным кремнеземом, находящимся в состоянии истинного раствора, реки приносят большое количество взвешенного кремнезема в виде кварца, силикатов и алюмосиликатов. Известно, что в речных водах Армении содержание кремнезема (в пересчете SiO_2 в мг/л и рН средн.) находится от 13,6 до 22,3 мг/л, а рН – в интервале от 6,2 до 7,9. Диатомовые водоросли в озерных бассейнах способствуют интенсивному осаждению кремнезема. В процессе жизнедеятельности они способны разлагать и извлекать

кремнезем из пепловых продуктов, а также из взвешенных частиц глин и алюмосиликатов. Поскольку при построении панцирей для образования диатомитов требуется значительное количество кремнезема, то ясно, что накопление диатомитов возможно в бассейнах с большой насыщенностью SiO_2 .

В конце плиоцена и начале четвертичного времени территория Армении и смежных областей Южного Кавказа представляла собой арену бурного проявления вулканической деятельности (Джрбашян и др., 2009), вследствие чего в озерные бассейны поступали большие объемы пеплов и тейфры разного состава, богатые кремнеземом. При выпадении вулканического материала на первых стадиях происходит растворение адсорбированных на пеплах веществ, в том числе и кремнезема, затем начинается разложение самих частиц пепла. Указанный процесс протекает интенсивно в условиях щелочной среды как в стадии седиментогенеза, так и диагенеза. Каждый атом кремния с окружающими его атомами кислорода отделяется от поверхности и вступает в реакцию с водой, в результате чего образуется монокремниевая кислота $Si(OH)_4$. Этот процесс можно представить в виде реакции $(SiO_2)_n + 2n(H_2O) = nSi(OH)_4$. Таким образом, твердый кремнезем в воде подвергается гидратации и деполимеризации. Скорость растворения кремнезема в 0,01% нормальном растворе щелочи (при рН примерно 12) зависит от суммарной площади и поверхности частиц кремнезема (Balthis, 1962). Для насыщения чистой воды тонкоизмельченным кремнеземом требуется несколько дней, а для насыщения плотным кремнеземом требуются месяцы и даже годы. Структура монокремниевой кислоты включает атом кремния, координирующий четыре атома кислорода. По существу, монокремниевая кислота не имеет ионной формы и не проводит электрического тока, однако в щелочном растворе она ионизируется. Обычно монокремниевая кислота быстро полимеризуется в результате пересыщенности раствора*.

* Пересыщенность раствора вызвана выпариванием, охлаждением, изменением рН и т.д.

чале возникают разновидности, имеющие низкую молекулярную массу, в дальнейшем молекулярная масса возрастает, и возникают разновидности в виде коллоидного кремнезема или геля кремнезема. По данным Р.К. Айлера (1959), обычно монокремниевая кислота наиболее устойчива при pH от 1,0 до 3,0. При pH от 3 до 7 растворенная кремниевая кислота или коллоидный кремнезем обычно превращаются в гель. Этот процесс наиболее интенсивно протекает при значениях pH от 5 до 7, и образованный гель постепенно твердеет, превращаясь в опал.

Кроме аморфного кремнезема широко распространены кристаллический кремнезем, представленный силикатами и алюмосиликатами, а также кварцем (от единичных зерен в собственных диатомитах до 30% в глинистых разновидностях). В отличие от аморфной формы кремнезема, вышеотмеченные кристаллические формы не связаны с биосом, а служат индикатором поступления терригенного материала. Содержание аморфного кремнезема зависит от типа пород (табл. 1), от видов диатомовых, а также от размера и толщины диатомовых створок. По данным Дж.Уэльса, содержание кремнезема в панцирях форм вида *Chaetoceros* доходит до 40%, а в панцирях крупных толстостворчатых *Coscinodiscus* иногда достигает 75% и т.д. Таким образом, содержание аморфного кремнезема находится в зависимости от размеров и толщины створок.

Таблица 1

Содержание аморфного SiO_2 в зависимости от типа диатомитовых пород

Наименование пород	Содержание аморфного кремнезема в % к общему количеству
Диатомиты	72-95
Диатомиты глинистые	50-65
Глины диатомовые	40-60
Песчано-глинистые диатомовые породы	20-25
Диатомово-известковистые породы	10-30
Диатомово-пепловые породы	5-20

Для диатомитовых месторождений Армении вулканогенно-осадочного генезиса нами рассматриваются разные источники поступления кремнезема в бассейны, связанные: 1) с разложением продуктов вулканических выбросов (пеплы, пемзы и т.д.); 2) с поступлением кремнезема гидротермальными растворами, сопровождающими вулканическую деятельность; 3) с разложением и выщелачиванием более древних (интрузивных, вулканических, осадочных и др.) пород. Среди отмеченных

источников основную роль играют вулканические выбросы — пепловые, пеплово-пемзовые продукты.

Областями, питающими вулканическим материалом изученные диатомитоносные бассейны, могут служить: для Ахурянского — вулканы Джавахетского нагорья с севера и Арагацкого массива с юга, для Арзнинского — вулканы Гегамского нагорья и Приереванского района с востока, а также Арагацкого массива с запада, а для Сисианского — вулканы Сюникского хребта. Во всех отмеченных областях в верхнеплиоцен-четвертичное время активная вулканическая деятельность носила взрывной характер, по типу извержений приближаясь к стромболианскому типу и формируя значительные объемы пирокластики. Состав продуктов вулканических извержений варьирует в широком диапазоне — от базальтов и трахибазальтов до дацитов, риолитов и трахириолитов. Макроскопические и микроскопические исследования показывают, что везде присутствует вулканический продукт, в основном пеплового характера с размерами частиц 0,001-0,005 мм в поперечнике. Пепел в пробах в виде вулканического стекловатого материала местами составляет до 75%. При изучении разрезов в пределах различных участков вулканогенно-осадочных диатомитовых месторождений видно, как вулканические продукты (пепел, пемза, пемзо-пепловые продукты, вулканические пески, вулканогенно-обломочные породы) образуют самостоятельные слои, пласты, пачки, мощность которых варьирует от нескольких сантиметров до 40-50 м и больше. (Авакян, 1974)

Поступление кремнезема в вулканогенно-осадочные месторождения (бассейны) происходило также и из гидротермальных растворов. О подобных связях с гидротермами впервые отмечено Ю.Горецким (1945) для Нурнусского диатомитоносного бассейна (Котайкский марз). Здесь в образовании диатомитов основная роль отведена термальным водам, выходы которых находятся в непосредственной близости к водоему. Они снабжали бассейн большим количеством растворенного кремнезема. Благодаря таким исключительным условиям, в Нурнусском бассейне образовались очень чистые диатомиты, в которых SiO_2 доходит до 92 и более процентов, Fe_2O_3 — от следов до 1%. Благодаря пересыщенности кремнеземом, воды Нурнусского диатомитоносного бассейна сбрасывали в осадок кремнезем в виде геля-опала. По нашим данным (рентгено-структурным, электронно-микроскопическим), состав опала определяется как опал-кристобалит-халцедон. Ими слагаются прослойки 0,15-0,25 м, а также желваки и линзы, приуроченные к определенным стратиграфическим горизонтам.

О наличии возможных связей с гидротермами в месторождениях вулканогенно-осадочного типа, в частности для Сисианской группы месторождений, впервые отмечали Ю.Баранов, Н.Игнатъева (1960, фонды Арм. ГУ): В ряде участков Сисианской группы месторождений пирокластические породы подвергнуты слабому

гидротермальному изменению, в них выявлены бораты (улексит, тинкальконит), гидротермальный опал, халцедон, пирит, сера, которые присутствуют также в породах Арзнинского, Нурнусского и др. бассейнов. Роль термальных вод в формировании диатомитовой толщи зависит от удаленности бассейна от места поступления гидротерм. Так, например, для Сисианского, Ахурянского и ряда других бассейнов вулканогенно-осадочного типа, где выходы термальных вод, вероятно, находились в значительном удалении от места накопления диатомитов, а растворимость кремнезема в термальных водах в связи с их охлаждением по пути стока падала, проявлялось незначительное гидротермальное изменение пород, в то время как в разрезах отмечается наличие мощных толщ пепловых образований и др. вулканических пород. В результате термальные воды могут рассматриваться в качестве второстепенных источников поступления в бассейн растворенного кремнезема. При микроскопическом изучении диатомитовых пород разных месторождений Армении вместо диатомовых панцирей часто наблюдаются бесформенные опаловые частицы ($d \leq 0,001 \text{ мм}$), шарики-глобулы (до 50 мкм), а также линзы-прослойки ($15\text{-}25 \text{ см}$) (рис.1). Содержание их в отложениях вулканогенно-диатомитовой формации колеблется от 10 до 30%. Отмеченные явления описаны, в частности, в разрезах Арзнинского, Нурнусского (Котайкский марз), Карнутского (Ширакский марз) и др. диатомитовых бассейнов Армении.



Рис. 1. Опаловые глобулы в диатомитах (ув.280*)

Подобные формы аморфного кремнезема могли образоваться в бассейнах в стадии их пересыщенности кремнеземом, когда диатомовые организмы не в состоянии были усвоить весь кремнезем, в результате чего избыток последнего выпадал в виде геля – опала в разных формах скоплений, имеющих хемогенное происхождение. При микроскопическом изучении диатомитовых пород, в частности при изучении форм и условий образования аморфного кремнезема, наблюдались опаловые шарики, часто содержащие фрагменты панцирей диатомовых водорослей, что указывает на их более позднее образование (Авакян, 2003).

Как было отмечено выше, определенное количество кремнезема поступало в бассейны также за счет разложения и выщелачивания вулканических, интрузивных и осадочных пород доплиоценового комплекса. На разных участках вулканогенно-диатомитовых месторождений Армении: Арапи, Ваграмаберд и др. (Ахурянский диатомитовый бассейн), Арзни, Нурнус и ряд других (Касах – Раздан – Азатский диатомитовый бассейн), Шамб, Дарабас, Уз, Гор-Айк и др. (Воротан – Горисский диатомитовый бассейн) в разрезах диатомитовых толщ присутствуют в основном окатанные, полуокатанные, местами остроугольные обломки различных древних пород размером от нескольких миллиметров до нескольких сантиметров. Они представлены вулканиками разного состава – базальтами, трахибазальтами, андезитами, трахиандезитами, риолитами, обсидианами, туфами, пемзами, а также интрузивными и редко метаморфическими породами, что указывает на сложный состав питающих провинций. По расчетам В. Н. Холодова (1987), Н. А. Лисицкой (1973), В.В. Гордеева (1983), а также по экспериментальным данным Ж. Педро (1971), магматические породы, в отличие от пород осадочных, являются важным поставщиком кремнезема. Так, из 1 м^3 базальта извлекается до 1112 кг кремнезема, а из гранита – 802 кг , тогда как из 1 м^3 средней осадочной породы – только 42 кг кремнекислоты.

Для выноса кремнекислоты большую роль играет минеральный состав пород. Так, суммарное содержание кремнезема в гранитах достигает 1866 кг/м^3 , однако, заметно уступает базальтам, т. к. в гранитах почти треть кремнезема заключена в устойчивом при выветривании кварце и в зоне гипергенеза не подвержена разложению. В то время как основные плагиоклазы, пироксены и оливины, преобладающие в базальтах, слабо устойчивы, базальты бесспорно являются самым основным поставщиком кремнезема.

Из отмеченных многочисленных источников кремнезема для образования диатомитовых пород в диатомитовых месторождениях Армении преобладающую роль играют пепло-пемзовые продукты. Для полного представления о связи с вулканизмом, как источнике кремнезема, можно привести данные фацеального анализа, проведенного по Арзнинскому, Сисианскому, Ширакскому и другим разрезам. В тех частях разреза, где преобладает терригенная фация, кремнезем в основном присутствует в виде кварца или в алюмосиликатной форме, и только малая часть кремнезема представлена остатками диатомовых панцирей. С поступлением вулканического материала процент биогенного кремнезема резко возрастает, достигая 78 и более процентов. Таким образом, можно допустить, что главным источником значительного количества растворенного кремнезема является вулканический материал.

Обобщая приведенные данные, можно заключить, что при изучении закономерностей размещения диатомитовых месторождений Ар-

мении, а также качественных особенностей диатомитовых пород, безусловно, необходимо выяснять источники кремнезема и пути его поступления в бассейны, формы и генетические типы аморфного кремнезема (биогенный, хемогенный и т.д.). Химический тип аморфного кремнезема несравним с биогенным, т.к. аморфный кремнезем химического генезиса не обладает теми же физико-химическими (сорбционными, фильтрационными) и структурными (объемный вес, пористость и др.) особенностями, как биогенный кремнезем. Результаты этих исследований помогут более обоснованно выделять участки качественных диатомитовых пород, а также правильно ориентироваться при проведении границ блоков балансовых и забалансовых запасов диатомита.

ЛИТЕРАТУРА

Авакян Т.А. Диатомиты Сисианского месторождения Армянской ССР. Ереван: Изд.АН Арм.ССР, 1974, 133с.
 Авакян Т.А. Характеристика качества и структурных особенностей диатомитов Армении. Изв. НАН РА,

Науки о Земле, 2003, т.56, №3, с. 46-49.
 Айлер Р.К. Коллоидная химия кремнезема и силикатов. М.: Госстройиздат, 1959, 288с.
 Гордеев В.В. Речной сток в океан и черты его геохимии. М.: Наука, 1983, 159с.
 Горещкий Ю.К. Кремневые отложения озер вулканического ландшафта в Армении. В кн. "Диатомиты и трепелы". М: Госгеолтехиздат, 1945, т.1, с.29-52.
 Джрбашян Р.Т., Гукасян Ю.Г., Каралетян С.Г., Мнацакяня А.Х., Навасардян Г.Х. Позднеколлизийный вулканизм северо-восточной части Армянского нагорья. «Магматизм и рудообразование», Материалы конфер., посв.125-летию А.Н.Заварицкого.М.: ИГЕМ РАН, 2009, с.39-42
 Лисицына Н.А. Вынос химических элементов при выветривании основных пород. М.: Наука, 1973, 224с.
 Педро Ж. Экспериментальные исследования геохимического выветривания кристаллических пород. М.: Мир, 1971, 352с.
 Страхов Н.М. О некоторых вопросах геохимии кремнезема. В кн.: "Геохимия кремнезема". М.: Наука, 1966, с.5-11.
 Холодов В.Н. Эволюция кремненакопления в истории Земли. В кн. "Происхождение и практическое использование кремнистых пород". М.: Наука, 1987, с.6-43.
 Balthis J.S. Patent 2b, 14995, 1962.

Рецензент Р. А.Мандалян

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՎԵՐԻՆ ՊԼԻՈՑԵՆ –ՉՈՐՐՈՐԳԱԿԱՆ ՀԱՍԱԿԻ ԴԻԱՏՈՄԻՏԱՅԻՆ ԱՎԱԶԱՆՆԵՐ ՄՈՒՏՔ ԳՈՐԾՈՂ ՄԵԼԻԿԱՀՈՂԻ ԱՂՔՅՈՒՐՆԵՐԸ ԵՎ ՉԵՎԵՐԸ

Թ.Ա.Ավագյան, Ռ.Տ.Ջրբաշյան

Ամփոփում

Հոդվածում բերվում են տվյալներ սիլիկահողի ձևերի, ինչպես նաև դիատոմիտային ավազաններ մուտք գործող սիլիկահողի տարբեր աղբյուրների մասին: Հայաստանի հրաբխա-դիատոմիտային ֆորմացիայի հանքավայրերում սիլիկահողի հիմնական տեսակը՝ բիոգեն-ամորֆ սիլիկահողն է, որը ներկայացված է դիատոմային ջրիմուռների զրահներով: Ուսումնասիրման ժամանակ պարզվել է, որ դիատոմիտային առանձին ավազաններում բացի բիոգեն ծագման սիլիկահողից մասնակցում են քիմիական ճանապարհով առաջացած սիլիկահողեր՝ ներկայացված գնդաձև, հատիկանման, ոսպնյականման ձևերով: Վերջիններս առաջանում են այն փուլերում, երբ դիատոմային ջրիմուռների զարգացման ընթացքում մեծ քանակությամբ սիլիկահող է մուտք գործում ավազան: Նման պայմաններում դրատոմային ջրիմուռները ի վիճակի չեն լինում կլանելու սիլիկահողի ամբողջ քանակությունը, որի հետևանքով չկլանված սիլիկահողը ավազանում նստվածք է տալիս քիմիական ճանապարհով գելի՝ օսլալի ձևով:

Հարկ է ընդգծել, որ դիատոմիտային հանքավայրերի ուսումնասիրման ժամանակ կարևոր է որոշել ամորֆ սիլիկահողի՝ որպես միներալային հումքի տեսակը (քիմիական, բիոգեն): Դա թույլ կտա ընտրել բարձր որակի դիատոմիտային տեղամասեր, ինչպես նաև ճիշտ կողմնորոշվել հաշվեկշռային և արտահաշվեկշռային պաշարների տեղամասերը սահմանազննելիս:

SOURCES OF SILICA AND ITS FORMS TRANSFER IN UPPER PLIOCEN-QUATERNARY DIATOMACEOUS BASINS OF ARMENIA

T.A.Avakyan, R.T. Jrbashyan

Abstract

Possible sources and ways of transfer silica in diatomaceous basins of Armenia, and also forms meeting in them and genetic types amorphous silica are considered. In formation of silica the significant role is give tephra, connected with volcanic eruptions from the volcanic centers framing diatomaceous basins. Studying of these questions promotes distinguish of sites qualitative diatomitic rocks and an estimation of their stocks.