

ОБ ОБНАРУЖЕНИИ НЕКОТОРЫХ ФОСФАТНЫХ МИНЕРАЛОВ В ОТЛОЖЕНИЯХ ВОРОТАН-ГОРИССКОГО ДИАТОМИТОНОСНОГО БАССЕЙНА СЮНИКСКОГО МАРЗА

© 2009г. Т.А. Авакян*, В.Р. Исраелян**, Ж.О. Степанян***

*Институт геологических наук НАН РА
0019, Ереван, пр. Маршала Баграмяна, 24а, Республика Армения
e-mail: janeta.stepanyan@gmail.com

** Институт общей и неорганической химии НАН РА
e-mail: roubenhar@web.am
Поступила в редакцию 30.10.2009 г.

В статье приводятся результаты комплексных исследований (рентгеноструктурных, минералогическо-петрографических и др.) фосфатных минералов в отложениях Воротан-Горисского диатомитоносного бассейна. Выявлена группа нетрадиционных фосфатных минералов, не содержащих фтора, который характерен для фосфоритов. Выяснено, что именно этими минералами обусловлена легкая усвояемость P_2O_5 растениями и в связи с этим возможность их применения в качестве удобрения.

Как известно, фосфориты - это горные породы осадочного происхождения, сложенные более чем на 50% аморфными, скрыто- или микрокристаллическими фосфатами кальция группы апатита. Из почти 150 известных фосфатов, представляющих собой соли фосфорной кислоты (H_3PO_4), простейшими являются фосфат калия, трехкальциевый фосфат - $Ca_3(PO_4)_2$, фосфат алюминия - $AlPO_4$, фосфат железа - $FePO_4$ и др. Общее содержание фосфата в фосфоритах, пересчитанное на P_2O_5 , колеблется от 5-12 до 40%. Образование P_2O_5 в исследованном нами диатомитоносном бассейне протекало таким образом: развивающиеся диатомовые водоросли поглощали фосфор и нитраты для построения и развития своих панцирей. Отметим, что фосфор первоначально усваивался с кремнеземом. Но кроме этих веществ большое значение для питания и развития диатомовых водорослей имеет железо, так как диатомовые водоросли, по сравнению с другими водорослями, являются железозлюбивыми. После отмирания диатомовые водоросли выносили с собой фосфор, который оседал как на дне бассейна, так и по пути ко дну. Далее в осадке происходило некоторое перераспределение вещества: в результате взаимодействия глинозема с кремнеземом образовывались глинистые минералы (например, монтмориллонит и др.), содержащие значительную примесь P_2O_5 . Помимо этого, глинистые минералы сорбировали фосфор и из других гидратов. Этим и объясняется наиболее высокое содержание P_2O_5 в глинисто-диатомитовых разновидностях пород. С целью выяснения пригодности в качестве удобрения фосфорсодержащих железистых диатомитовых глин нами было проведено их обогащение. В результате выяснилось, что в процессе обогащения все содержимое железа переходит в раствор (Авакян, Талиашвили, 2007). Полученный концентрат по своим качественным свойствам (усвояемость P_2O_5 растениями) вполне соответствует требованиям Минсельхоза РА.

Микроскопическое изучение глинистых

диатомитовых пород показало, что в них наблюдаются микрокристаллические фосфатные минералы, а также заметно замещение панцирей водорослей глинисто-фосфатным веществом.

Кроме фосфатных минералов в отмеченном диатомитоносном бассейне в состав фосфоритов входят: пирит, аморфный SiO_2 , кварц, гетит, гидрогетит, сидерит, кальцит, магнетит, глауконит, из марганцовых минералов - пиролюзит, псиломелан, рансеит, криптомелан и др., участками отмечается примесь монтмориллонита. Фосфориты почти всегда содержат в виде загрязняющих примесей разные количества органического вещества, окислов железа, алюминия, соединения фтора и др. Среди фосфатов наибольшее значение имеет первичный фосфат кальция (Бушинский, 1956), исходным веществом которого является трикальцийфосфат - $Ca_3(PO_4)_2$, обычно присутствующий в виде фторапатита.

Для 7 проб фосфоритовых пород, отобранных нами из Воротан-Горисского диатомитоносного бассейна, выполнен рентгенофазовый анализ.

На рентгенограмме были зарегистрированы отражения, идентификация которых позволила установить наличие: хюнеркомбелита ($Ca, Na, (Fe, Mn)_3(PO_4)_3$)- d/n- 6,5; 6,3; 5,5; 4; 4,35; 3,20. Последний рефлекс характерен также для железистого лазулита ($Mg, Fe) Al_2(PO_4)_2(OH)_2$ - d/n-3,20; 3,03. Эти рефлексы совпадают и с гейландитом (из группы цеолитов)- ($Ca, Na_2)(AlSi_6O_{16}) 5H_2O$. Для гейландита характерны также рефлексы d/n - 5,34; 5,15; 3,96.

Кроме указанных выше минералов на рентгенограмме отражены слабые рефлексы подолита - $Ca_{10}(PO_4)_6CO_3$ d/n - 2,81; 2,63, а также были зарегистрированы таранакит - $(Al, Fe)_3(PO_4)_3(OH)8H_2O$ с рефлексами d/n - 3,86; 3,64; 2,04, штрентит-Fe $(PO_4)2H_2O$ с рефлексами d/n - 3,70; 2,42; 1,67. Рефлексы d/n - 4,67; 2,76 свидетельствуют о наличии метавоксита $Fe^{2+}Al_2(PO_4)_2OH8H_2O$, а рефлексы d/n - 2,36 и 1,67 характерны для зарулита - $(Na_2Ca)(MnFe)_2(PO_4)_2$. Некоторые рефлексы

штрингита совпадают с таковыми, характерными для баррандита $(Al,Fe)(PO_4)_3 \cdot nH_2O$ – d/n – 4,8; 2,36, а рефлексы d/n – 2,9; 2,61 совпадают с семплеитом – $Na Ca Cu_5 (PO_4)_4 Cl_5 H_2O$. Полученные результаты, позволяют установить, что во всех пробах доминируют фосфатные минералы. Отмеченные фосфатные минералы не являются традиционными, и среди них нет фторсодержащих фосфатов, которые трудно усваиваются растениями. С целью определения качественной характеристики в лаборатории Агрохимической службы Минсельхоза РА (ст. аналитик А. Мхитарян) было проведено исследование проб, взятых из отложений диатомитоносного бассейна. Результаты показали, что усвояемость P_2O_5 растениями соответствует требованиям Минсельхоза, и они могут быть использованы в качестве удобрения. В фосфоритах присутствуют также сопутствующие марганцевые и железистые минералы. На основании рентгеноструктурных и микроскопических исследований установлено, что в фосфоритовых породах марганецсодержащие минералы – это псиломелан, пиролюзит, криптомелан, рансеит, а железосодержащие – гетит, гидрогетит и др.

Результаты изучения фосфорсодержащих пород в Воротан-Горисском диатомитоносном бассейне позволили выделить среди них следующие минеральные ассоциации: железисто-карбонатно-фосфоритовую, железисто-карбонатно-марганцево-фосфоритовую, кремнисто-марганцево-фосфоритовую, кремнисто-марганцево-железисто-фосфоритовую (Авакян, Талиашвили, 2007).

Фосфориты Воротан-Горисского диатомитоносного бассейна залегают слоями, линзами, разнослойными конкрециями (рис.1).



Рис.1. Железо-марганцевые конкреционные образования в диатомитоносной толще

Мощность фосфорсодержащих зон варьирует от 10 до 15-20 м, а содержание P_2O_5 в исходном сырье достигает до 6-12%, а после обогащения содержание P_2O_5 повышается до 19 – 32%. Фосфорсодержащие зоны протягиваются на несколько сот (от 100 до 800-900) метров, зачастую они перекрываются глинистыми пемзопепловыми диатомитовыми породами, а также андезито-базальтами. Наблюдаемые фациальные изменения сопровождаются образованием петрографических разновидностей фосфатных пород (фосфориты песчанистые, пепло-пемзовые, диатомитово-глинистые и т.д.) (рис.2 а,б,с).

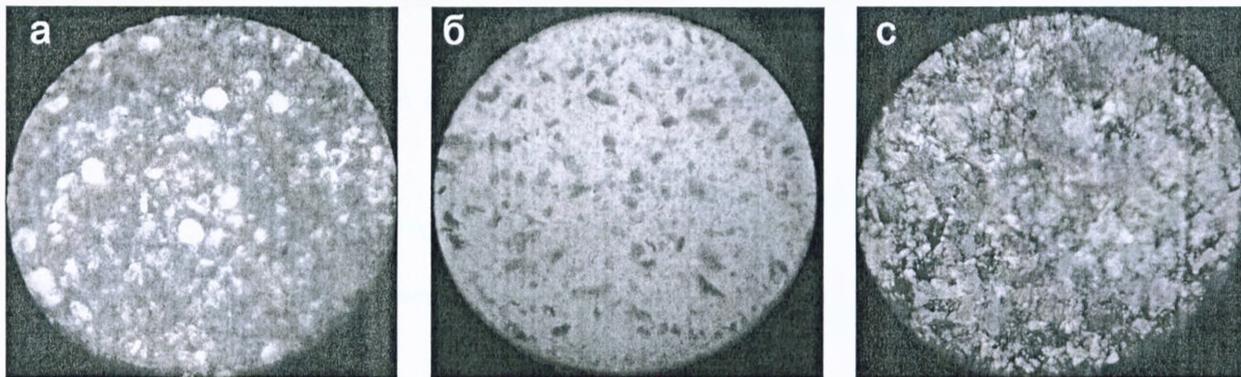


Рис.2. а) Округлые зерна кварца в зернистом фосфорите. Шлиф, увел. 20, ник.1.

б) Фосфоритовый песчаник. В поле зрения видны бурые зерна фосфорита в фосфатном цементе. Шлиф, увел.20, ник.1

с) В поле зрения видны цельные панцири диатомитовых водорослей. Шлиф, увел.20, ник.1.

Причиной подобного фациального сочетания является вулканический пеплово-пемзовый материал (андезито-базальтового, риолитового, андезит-дацитового и др. составов), выпадающий в диатомитоносном бассейне в верхнеплиоцен-четвертичное время и создающий благоприятные условия для пышного развития диатомовых водорослей.

Диатомиты на отдельных участках находятся в парагенезе с марганцево-фосфоритовыми породами. На кремнисто-марганцевый парагенез данных пород впервые указал Л. Делонэ, что впоследствии было подтверждено разными авторами (Кармазин, 1950).

В настоящее время отмеченный парагенез является одним из критериев для поисков как

марганцевых руд, так и фосфоритов. Есть участки, на которых содержание Mn составляет от 0,15 до 15%, а P_2O_5 – от 1,8 до 12%. Необходимо отметить, что в Воротан-Горисском регионе известно небольшое по масштабам Барцратумбское проявление марганца, которое связано с поствулканической деятельностью верхнеплиоценового вулканизма и представлено главным образом кремнисто-марганцевым парагенезом минералов (Карпетян и др., 1986). В западном направлении от описываемого бассейна находится аналогичное Барцратумбскому (по генетической принадлежности и возрасту) Мартиросское проявление марганца. Руды обоих проявлений содержат повышенные количества бора, ванадия, цинка, молибдена, из редкоземельных элементов – иттрия и др. Эти элементы характерны для железо-марганец-фосфор-содержащих конкреций линз, прослоев в отложениях исследованного бассейна (Авакян, Яшвили, 1988).

Как уже было отмечено ранее, в Воротан-Горисском диатомитоносном бассейне наблюдается взаимосвязь фосфора с рядом минералов железа (гетит, гидрогетит и др.). Содержание Fe_2O_3 в них колеблется от 6 до 25-35%, а содержание P_2O_5 – от 4 до 8-9%. Интересно, что здесь вмещающие породы также содержат P_2O_5 , количество которого достигает 2-3%. На отдельных участках, где изменение pH создает щелочную среду, вместе с железом отмечается также карбонат кальция с глинистой примесью. Последний подавляет развитие диатомовых водорослей. Напротив, там, где отсутствует карбонат кальция, наблюдаются цельные панцири диатомовых водорослей, как *Stephanodiscus niagarae* (Ehr), *St. Astraea* var. *Minutulus* (Kotz) Grun и др. формы (рис.2с).

Электронно-микроскопическими исследованиями установлено, что характерными чертами фосфоритов Воротан-Горисского диатомито-

носного бассейна, в отличие от других пород, являются их пористость, аморфная и микрокристаллическая структура, сетчато-ячеистое строение. Такое строение способствует более быстрому и полному их разложению по сравнению с концентратом апатита, обладающим меньшей реакционной способностью.

В заключение отметим, что для рекомендации фосфоритов в качестве удобрения важное значение имеет усвояемость P_2O_5 растениями, а это в основном обусловлено минеральным составом пород. Таким образом, при проведении геолого-поисковых работ необходимо выделить и оконтурить отдельные зоны, либо участки с такими минеральными ассоциациями, которые по усвояемости растениями дают высокий процент содержания P_2O_5 .

Литература

- Авакян Т.А., Талишвили Б.А. О фосфорит-содержащих железорудных скоплениях в диатомитовой толще диатомитоносного бассейна. Изв. НАН РА, Науки о Земле, 2007, т. LX, №3, с. 35-39.
- Авакян Т.А., Яшвили Л.П. Об обнаружении рудных конкреций в Сисианской диатомитовой толще Армянской ССР. Изв. АН Арм ССР. Науки о Земле, 1988, №2, с. 71-75.
- Бушинский Г.П. Фосфаты кальция фосфоритов. В кн. "Вопросы геологии агрономических руд". М: Изд. АН СССР, 1956, 240с.
- Кармазин В.Н. О связи фосфора с минералами марганца в марганцевых рудах. Изв. АН СССР, серия геол., 1950, №4, с. 158-160.
- Карпетян С.Г., Меликсетян Б.М., Ширинян К. Г., Яшвили Л. П. Минеральный состав, геохимические и генетические особенности Барцратумбского проявления марганца в Зангезуре. Изв. АН Арм ССР, Науки о Земле, 1986, т. XXXIX, №6, с. 19-30.

Рецензенты А.К. Костанян, А.Х. Мнацаканян

ՍՅՈՒՆԻՔԻ ՍԱՐԶԻ ՈՐՈՏԱՆ-ԳՈՐԻՍ ԳԻՍՏՈՄԵՏԱԲԵՐ ԱՎԱԶԱՆՈՒՄ ՄԻ ՔԱՆԻ ՖՈՍՖԱՏԱՅԻՆ ՄԻՆԵՐԱԼՆԵՐԻ ՀԱՅՏՆԱԲԵՐՈՒՄԸ

Թ.Ա. Ավագյան, Վ.Ռ. Իսրաելյան, Ժ.Հ. Ստեփանյան

Ամփոփում

Հոդվածում բերվում են Որոտան-Գորիս դիատոմիտաբեր ավազանում հայտնաբերված մի խումբ ֆոսֆատային միներալների համալիր ուսումնասիրությունների (ռենտգեն-ստրուկտուրային, միներալա-պետրոգրաֆիական, քիմիական) ամփոփումը: Այդ միներալները ֆոսֆորիտային հայտնի հանքավայրերում ոչ ավանդական են, չեն պարունակում ֆտոր, որը հատուկ է ֆոսֆորիտային հանքավայրերի համար և համարվում են Ca, K, Na, Fe, Al, Mn, Mg պարունակող ֆոսֆատային միներալներ:

Վերը նշված միներալների ուսումնասիրություններից պարզվում է, որ գրեթե բոլոր միներալներում մասնակցում է երկաթը, որը ցանկալի էլեմենտ չէ որոշակի տոկոսային պարունակությունների դեպքում, սակայն մեր ներկայացված ֆոսֆորիտային ապարներում նշված երկաթը հարստացման աշխատանքների ժամանակ լրիվ լուծվում է հետևաբար չի խանգարում տվյալ մուշի մեջ գտնվող P_2O_5 –ին բույսերի կողմից կլանվելու, այնպիսի տոկոսային քանակներով, որոնք լրիվ բավարարում են գյուղատնտեսության համար նախատեսվող ֆոսֆորային պարարտանյութերի օգտագործման պահանջարկին: Ահա այս հանգամանքը հեռանկարային է, անհրաժեշտություն առա-

ջացնելով ուրոնողա-հետախուզական աշխատանքների ժամանակ անջատելու և սահմանագծելու այն տարածքները և տեղամասերը, որտեղ առկա են վերը նշված ֆոսֆատային միներալները: Նշված ֆոսֆատային միներալների ուսումնասիրությունները ունեն կարևոր տեսական և կիրառական նշանակություններ: Այս միներալների ուսումնասիրությունները կբացահայտեն դիատոմիտային ավազանում հրաբխականության գործունեության հետ կապված ֆոսֆատային միներալների առաջացման և զարգացման օրինաչափությունները, ինչպես նաև հնարավորություններ կստեղծվեն ընդլայնելու բարձր P_2O_5 սլարունակող ֆոսֆորիտային ապարների ֆացիալ սարածման սահմանները, նրանց հզորությունները և պաշարները:

ON DISCOVERING SOME PHOSPHATE MINERALS IN VOROTAN-GORIS DIATOMITE BASIN OF SYUNIK MARZ

T.A. Avakian, V.P. Israelian, J.H. Stepanian.

Abstract

The article contains outcomes of crosscutting investigations (X-ray-structural, mineralogo-petrographic etc) of phosphate minerals in the sediments of Vorotan-Goris diatomite basin. Indicated was a group of non-traditional phosphate minerals not containing fluorine, which is typical of phosphorites. As found out, it is these minerals, which predetermine easy absorption of P_2O_5 by plants and thus may be used as fertilizers.