

ХАРАКТЕР ПОВЕДЕНИЯ РАСТВОРИМОГО ЖЕЛЕЗА В ФОСФОР СОДЕРЖАЩИХ ПОРОДАХ ВОРОТАН-ГОРИССКОГО ДИАТОМИТОНОСНОГО БАСЕЙНА

Т. А. Авакян, Б. А. Талиашвили

*Институт геологических наук НАН РА
0019, Ереван, пр. Маршала Баграмяна 24а, Республика Армения
E-mail: hrshah@sci.am
Поступила в редакцию 22.10.2012 г.*

В статье приводятся результаты литолого-стратиграфических, химических, минералого-петрографических, рентгеноструктурных исследований, доказывающих, что в Воротан-Горисском диатомитоносном бассейне много фосфорсодержащих участков со значительным содержанием растворимого железа аморфно-биогенной структуры и повышенной реакционной способностью. В этих породах железо присутствует в виде сульфидов, сульфатов, карбонатов, силикатов и главным образом гидроокислов железа. Фосфорсодержащие разновидности диатомитовых пород легко обогащаются и полученный концентрат по своим агрохимическим свойствам (по усвояемости P_2O_5 растениями) и содержанию растворимого железа соответствует требованиям Минсельхоза и может использоваться в качестве фосфорных удобрений.

Целью предлагаемой статьи является обсуждение поведения растворимого железа во вновь выявленных фосфоритовых участках Воротан-Горисского диатомитоносного бассейна. В связи с этим, основной задачей станет проведение литолого-стратиграфических, минералого-петрографических, химических, рентгеноструктурных исследований, а также изучение ископаемых диатомитовых водорослей в породе. В фосфорсодержащих диатомитовых породах Воротан-Горисского бассейна железо присутствует в виде сульфидов, гидроокислов, сульфатов, карбонатов, а также силикатов и т.д. Среди них более распространены гидроокислы железа. По Е.Е. Успенскому железо является важным фактором в жизни диатомовых водорослей, которые по сравнению с другими водорослями относятся к железолюбивым организмам. Гарвей доказал, что для роста диатомовых водорослей большую роль играет растворимое железо, особенно неритической зоны, которая богаче питательными веществами, чем и обуславливается разнообразие флоры диатомовых водорослей.

В водоемах железо, особенно в верхних слоях бассейна, при избытке кислорода окисляется до Fe^{3+} и, образуя гидроокись, выпадает в осадок. На глубинах же бассейна, бедных кислородом, но богатых углекислотой и сероводородом, соли железа восстанавливаются и попадают в круговорот, как фосфаты, нитраты и др. Растворение железа зависит от рН водоема. Обычно рН водоема близко к щелочным условиям, и тогда железо легко гидролизуются. В подобных условиях оно превращается в коллоиды,

которые далее в соответствующей обстановке образуют гелевые образования, а затем переходят во взвешенное состояние. В нейтральных или слабо кислых растворах тоже образуются гидроокислы железа, но здесь они образуются за счет сульфата железа, который неустойчив, и гидролизуясь, распадается на серную кислоту и гидроокислы железа.

В связи с колебанием pH водоема изменяются и разновидности диатомовых водорослей. Так, например, в кислых водоемах преобладают виды *Pinnularia Eunotia*, *Frustula rhomboides*, *Meridion circulare* и др. В щелочных водоемах наблюдается примесь таких видов, как *Rhopalodia gibba*, *Rhoicosphenia curvata*, *Epithemia sorex*, *Socconeis pediculus*, виды *Aptoeoneis Curvata*, *Amphora* и др. Таким образом, рассматривая историю развития диатомовых водорослей в Воротан-Горисском диатомитоносном бассейне от верхнего плиоцена до четвертичного периода, выясняется, что диатомовые формы в бассейне составляют, по нашим определениям, примерно 185 форм. В основном эти формы пресноводные, однако присутствуют также диатомовые формы, характерные для щелочных, кислых и др. типов бассейнов. В связи с этим можно отметить, что в развитии Воротан-Горисского диатомитоносного бассейна выделяются отрезки времени с разными условиями pH. По Н.М. Страхову (1963), повышение pH раствора влечет последовательное выпадение в осадок Al, Fe, Ti и др. Соединения железа выпадают в осадок одними из первых.

Обычно железо в бассейн поступает в виде твердых продуктов и взвешенных гидроокислов. Железо из твердых обломочных продуктов поступает в бассейн главным образом с железосодержащими минералами, такими как титаномагнетиты, сильно железистые пироксены и др. Как известно, в прибрежных частях (Дарабас, Лцен и др.) соединений железа в несколько раз больше (в связи механической дифференциацией обломочного материала), чем в центральных частях бассейна. В прибрежных зонах накопление растворимых форм железа заметно меньше ввиду отсутствия соответствующих условий: ловушки, лагуны и др. (Павлидис, 1965). Кроме твердых продуктов в бассейн поступает значительное количество растворимых и взвешенных гидроокислов. Взвешенные состоят из частиц различных размеров от крупных (более 100 мкм) до коллоидно-дисперсных (1-100 мкм) и молекулярно-ионно-дисперсных (<1 мкм) (Кузнецов, 1965). Таково минеральное железо в составе терригенной мути, гелевых сгустков, гидроокислов железа, адсорбированных поверхностью минеральных частиц, а также железо в органическом детрите.

В растворимую форму железа минерального происхождения может входить железо растворимых бикарбонатов, сульфидов, хлоридов, фторсилкатов и др., существование которых определяется кислой средой (с pH не выше 3).

Литологическое изучение пород Воротан-Горисского диатомитоносного бассейна показало, что содержание растворимого железа в бассейне зависит от литологического состава пород (рис. 1).

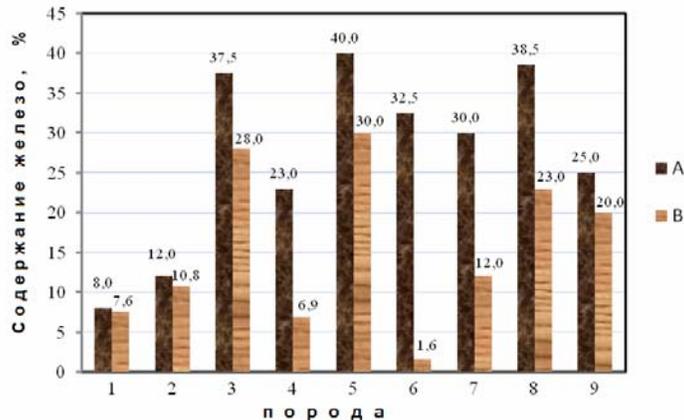


Рис. 1. Зависимость содержания растворимого железа от литологического состава пород. Диатомовая порода, 2. Диатомовая глина, ожелезненная, 3. Ожелезненная конкреция, 4. Песчано-глинистая диатомовая порода, 5. Диатомовая глина, ожелезненная, 6. Брекчированная диатомовая порода, 7. Ожелезненная песчано-глинистая диатомовая порода, 8. Ожелезненная конкреция, 9. Пемзо-пепловая диатомовая порода, А - общее содержание железа; В - содержания растворимого железа (в %) к общему содержанию железа: 1-95%, 2-90%, 3-74,6%, 4-30%, 5-75%, 6-4,9%, 7-40%, 8-59,7%, 9-80%.

Из рис.1 видно, что среди фосфорсодержащих разновидностей пород выделяются такие разновидности, в которых процент растворимого железа весьма высокий, что связано с составом и дисперсностью фосфорсодержащих пород и глинистых минералов в них (монтмориллонит и др.), а также формой панцирей диатомовых водорослей. Такие фосфорсодержащие породы легко обогащаются, а полученный концентрат по своей усвояемости P_2O_5 растениями и содержанию железа вполне соответствует требованиям Министерства сельского хозяйства в качестве фосфорного удобрения.

В частях бассейна, где преобладают глинистые породы, содержание растворимого железа выше, чем в брекчированных, песчаных и других разновидностях. Таким образом, содержание растворимого железа увеличивается от брекчированных разновидностей к глинистым. По данным К.Н. Зеленова (1961), в термальных водах с рН равным 3-5 выпадает железо, переходящее из закисной формы в окисную. А окисное железо может находиться в растворе лишь при рН не превышающем 2-3. Часть гидроокислов железа, выпавших из раствора, выносятся в бассейн в виде тонкодисперсной взвеси. Следовательно, если рН меньше 3, железо выносятся в бассейн в растворимом состоянии.

Кроме всего отмеченного, железо в Воротан-Горисском диатомитовом бассейне представлено сульфидами (пирит и др.). Сульфидное железо находится в панцирях диатомовых водорослей (рис. 2), образуя шарики, стяжения неправильной формы и кубики. Железо поглощается

диатомовыми водорослями в процессе питания. Подобное явление было отмечено в работах Э.А. Остроумовой (1957) при изучении содержания серы в донных отложениях Охотского моря. В ходе изучения Остроумова

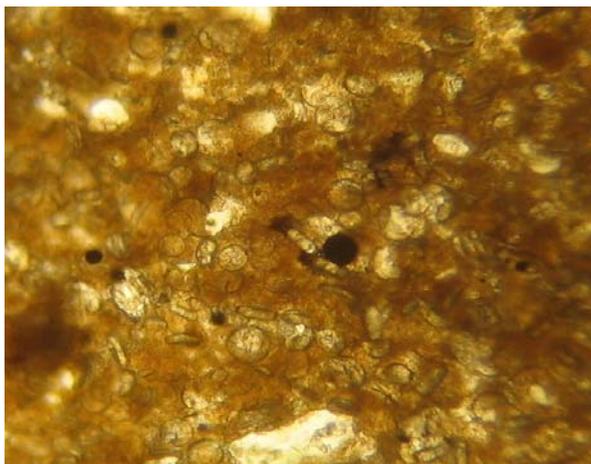


Рис. 2. Шарообразные включения пирита в панцирях диатомовых водорослей.

пришла к выводу, что сульфидное железо тяготеет к органическому веществу. В большинстве случаев существенную роль в переносе гидроокислов железа играют диатомовые водоросли, которые используют железо как важный биологический элемент в процессе жизнедеятельности организмов для построения панцирей диатомовых водорослей (Герасименко и др., 2011). Согласно данным Гарнам (Garnham et al., 1992) в процессе жизнедеятельности организмов происходит процесс аккумуляции клетками металлов - это адсорбция металлов на поверхности клеток, а также медленное проникновение ионов металлов в клетки. В результате металлы легко образуют комплексные соединения и накапливаются на поверхности клеток. Местами на поверхности накапливающиеся металлические комплексные соединения могут иметь практический интерес. Отмеченные явления характерны также для диатомовых водорослей Воротан-Горисского диатомитоносного бассейна.

Геолого-минералогические исследования показывают, что в Воротан-Горисском диатомитоносном бассейне в глинистых диатомитовых породах фосфор парагенетически связан с железистыми минералами, в частности, с гетитом, гидрогетитом и др., которые в бассейне вместе с железистыми фосфатными минералами составляют такие минеральные ассоциации (Авакян и др., 2010), как кремнисто-железисто-фосфоритовая, кремнисто-железисто-марганцево-фосфоритовая, кремнисто-железисто-карбонатно-марганцево-фосфоритовая и др. В этих ассоциациях железисто-фосфатные минералы в основном представлены подолитом, штрэнгитом, метавоксидом, варулитом, хюнеркомбелитом и др.

Характерной особенностью состава фосфоритовых руд в Воротан-Горисском диатомитоносном бассейне является почти постоянная ассоциация гидроокислов железа и марганца в различных соотношениях. Электронно микроскопические и рентгеноструктурные изучения фосфорсодержащих пород Воротан-Горисского диатомитоносного бассейна показывают, что в большинстве фосфоритовых пород присутствует легко растворимое железо. Благодаря этому фосфоритовые породы приобретают сильно реакционную поверхность, а наличие хлопьевидных включений и присутствие в них карбонатов ведут к быстрому и полному их разложению. В результате отмеченные разновидности фосфоритовых пород Воротан-Горисского диатомитоносного бассейна легко обогащаются и из них относительно легко растениями усваивается P_2O_5 - в среднем от 30 до 65%. Именно поэтому при проведении поисковых работ необходимо обратить особое внимание на участки фосфорсодержащих пород, представляющих собой практическую ценность.

Литература

- Авакян Т.А., Сааков А.С., Талиашивили Б.А.** О парагенетических ассоциациях P_2O_5 с окислами Fe, Mn, Ca и Si в Воротан-Горисском диатомитоносном бассейне. Изв. НАН РА, Науки о Земле 2010, т. 63, № 2. с. 33-41.
- Герасименко Л.М., Орлеанский В.К., Жегало Е.А.** Роль биогенного фактора в образовании строматолитов Керченского п-ва. Сборник материалов VI Международн. научн. конф. «Вулканизм, биосфера и экологич. проблемы». Майкоп-Туапсе, 2011, с. 176-178.
- Зеленов К.Н.** Образование взвесей гидроокислов железа и алюминия в морских бассейнах в результате вулканической деятельности. Современные осадки морей и океанов. Тр. совещ. Изд. СССР, М., 1961, с. 65-72.
- Кузнецов В.В.** Физическая и коллоидная химия. Изд. "Вышая школа", М., 1964, с. 295-373.
- Остроумова Э.А.** Соединения серы в донных отложениях Охотского моря. Тр. Ин-та океанологии АН СССР, 1957, т. 22, с.140-157.
- Павлидис Ю.А.** Особенности распределения железа в прибрежных отложениях Курильских островов. Литология и полезные ископаемые, 1965, № 5, с. 57-64.
- Страхов Н.М.** Типы литогенеза и их эволюция в истории земли. Институт Океанологии АН СССР, Госгеолизд. М., 1963, 534 с.
- Gernham G. W., Codd G.A., Codd G.M.** Effect of nutritional regime on accumulation of cobalt, manganese and zinc by green microalgae. FEMS Microbiol., Lett.98, p.45-50.

Рецензент Ж.О. Степанян

**ՈՐՈՏԱՆ-ԳՈՐԻՍ ԴԻԱՏՈՄԻՏՍԱՅԻՆ ԱՎԱԶԱՆԻ ՖՈՍՖՈՐ
ՊԱՐՈՒՆԱՎՈՂ ԱՊԱՐՆԵՐՈՒՄ ԼՈՒԾՎՈՂ ԵՐԿԱԹԻ ՎԱՐՔԱԳԻԾՐ**

Թ.Ա. Ավագյան, Բ.Ա. Թալիաշվիլի

Ամփոփում

Հոդվածում բերվում են Որոտան-Գորիս դիատոմիտաբեր ավագանի ֆոսֆոր պարունակող ապարների լիթո-շերտագրական, քի-

միական, միներալա-պետրոգրաֆիական, ռենտգեն-ստրուկտուրային և այլ ուսումնասիրությունների արդյունքները, որոնք ցույց են տալիս, որ երկաթը դիատոմիտային ավազանում ներկայանում է սուլֆիդների, սուլֆատների, կարբոնատների, սիլիկատների գլխավորապես երկաթի հիդրօքսիդների ձևով: Նշված ավազանում գոյություն ունեն մի շարք տեղամասեր, որտեղ ֆոսֆոր պարունակող դիատոմիտային ապարները բնորոշվում են լուծվող երկաթի բարձր պարունակությամբ: Այս ապարները ունեն ամորֆ-կենսածին ստրուկտուրա և բարձր ռեակցիոն հատկություններ, որի հետևանքով տվյալ ֆոսֆոր պարունակող ապարները հեշտությամբ են մշակվում և հարստացվում: Իսկ ստացված կոնցենտրատը իր ագրոքիմիական հատկություններով (բույսերի կողմից P_2O_5 -ի կլանման բարձր տոկոսով) և լուծված երկաթի պարունակությամբ համապատասխանում է Գյուղատնտեսական նախարարության կողմից ընդունված պահանջներին և կարող է օգտագործվել, որպես ֆոսֆորային պարարտանյութ:

CHARACTER OF SOLUBLE IRON IN PHOSPHORUS-BEARING ROCKS OF THE VOROTAN-GORIS DIATOMITIC BASIN

T.A. Avagyan, B.A. Taliashvili

Abstract

The article presents the litho-stratigraphic, chemical, mineralogical, petrographic and X-ray diffraction studies, confirming that phosphorus-containing areas in the Vorotan-Goris diatomitic basin are many and have high contents of soluble iron of amorphous-biogenic composition and enhanced reactivity. In these rocks, iron is present in the form of sulfides, sulfates, carbonates, silicates and, mainly, iron hydroxides. The phosphorus-containing diversities of diatomite rocks are easily concentrated and the resulting concentrate by its agrochemical properties (P_2O_5 assimilation by plants) and the content of soluble iron corresponds to the requirements of the Agriculture Ministry and can be used as a phosphate fertilizer.