

О ПАРАГЕНЕТИЧЕСКИХ АССОЦИАЦИЯХ P_2O_5 С ОКИСЛАМИ Fe, Mn, Ca, Si В ВОРОТАН-ГОРИССКОМ ДИАТОМИТОНОСНОМ БАССЕЙНЕ

© 2010г. Т.А. Авакян, А.С.Сааков, Б.А.Талиашвили

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

Поступила в редакцию 26.07.2010г.

Комплексные научно-исследовательские работы показали, что в большинстве случаев в составе верхнеплиоцен-четвертичных диатомитовых и вулканогенно-диатомовых пород содержание P_2O_5 находится в прямой зависимости от содержания окислов Fe, Mn, Ca и Si. Однако в отдельных участках бассейна эта закономерность не проявляется, что свидетельствует о различных геохимических условиях образования рассматриваемых окислов. В отличие от этого, вариации кремнезема в ассоциации с другими окислами, особенно с P_2O_5 , в составе диатомитовых отложений Воротан-Горисского диатомитоносного бассейна обнаруживают обратную зависимость.

В фосфоритах верхний плиоцен-четвертичного Воротан-Горисского диатомитоносного бассейна общее содержание фосфора, пересчитанное на P_2O_5 , колеблется в пределах 0.84 – 12%. Фосфорсодержащие породы представлены диатомовыми глинами, глинистыми диатомитами, пемзово-пепловыми, песчанистыми диатомитовыми породами, ожелезненными диатомитовыми, опаловыми породами, а также ожелезненными конкрециями и т.д.

Морфологически эти породы образуют слои, прослой, линзы, гнезда, конкреции. Формы их разнообразны – вытянутые, эллипсоидные и др. Размеры отмеченных тел варьируют значительно: для конкреций и гнезд в пределах 5-10 – 25 см, иногда до 30-35 см. Конкреции состоят из 3-х, 4-х, в отдельных случаях 6-и тонких слоев, мощностью 0,3 – 0,8 – 1,2 см; состоят они из гидроокисных соединений железа, марганца, фосфора, зачастую с панцирями диатомей в ядре (рис.2), а также из прослоек сидерита, кальцита. Содержание P_2O_5 в конкрециях по химическому анализу колеблется от 1.0 до 5,9%. Конкреции в бассейне распространены неравномерно, местами они образуют скопления (на квадратном метре 4-5 шт.) и сливаются в линзовидные тела (Авакян, Талиашвили, 2007). Мощность слоев 10-40 см, содержание P_2O_5 в слоях 3,0 - 12%. Мощность фосфорсодержащих зон колеблется от 2-х до 20 – 25 м, а прослеживаются они до нескольких сотен метров (от 5 до 900 и более). В фосфорсодержащих зонах высоким содержанием фосфора характеризуются глинистые, пемзово-пепловые, песчанистые, диатомитовые породы, в которых содержание P_2O_5 колеблется от 5 до 12%. Как известно, первоначально фосфор усваивался диатомовыми

Результаты химического анализа фосфорсодержащих пород

N	Породы	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	FeO	CaO	MgO	CO ₂	P ₂ O ₅	MnO	Na ₂ O	K ₂ O	H ₂ O	ппп	SO ₃	Сумма
1	Диатомовая глина	34.04	20.78	0.28	7.52	0.89	13.6	1.02	9.84	8	0.91	0.6	0.5	1.09	0.62	0.6	100.29
2	Диатомовая глина ожелезненная	26.38	1.91	0.39	36.51	0.51	2.82	1.35	0.88	6.28	0.88	1.50	0.40	0.10	18.27	1.85	100.03
3	Диатомовая глина ожелезненная	36.82	2.58	0.06	18.01	0.5	7.07	3.08	7.55	9.66	6.3	1.4	1.1	0.12	5.63	0.15	100.03
4	Диатомовая глина ожелезненная	24.17	4.94	0.40	43.64	0.51	1.128	-	0.528	6.28	2.3	0.45	0.3	0.1	12.23	3.018	99.99
5	Известковая диа- томовая глина	33.81	18.06	0.24	0.59	0.26	20.23	1.95	0.31	11.00	0.1	1.0	0.4	0.09	7.6	4.4	100.04
6	Пемзово-диато- мовая порода	21.97	4.27	0.33	41.6	0.48	3.1	-	0.49	3.93	2.1	0.45	0.4	0.11	17.96	3.21	100.4
7	Ожелезненный песчаник	21.59	2.24	0.045	22.92	0.91	12.61	2.36	9.23	12.00	3.25	1.7	0.6	0.09	10.34	0.12	100.05
8	Ожелезненный песчаник	28.03	7.6	0.37	26.27	1.38	12.11	0.71	4.24	9.8	1.41	0.8	0.6	0.09	6.09	0.51	100.01
9	Ожелезненная конкреция	8.65	7.07	0.28	35.84	0.94	-	-	8.44	12.00	15.12	0.4	0.3	0.09	9.13	1.83	100.09
10	Ожелезненная конкреция	13.45	4.81	0.53	38.47	1.91	12.18	0.15	8.05	10.85	2.51	0.55	0.45	0.1	5.5	0.51	100.02
11	Ожелезненная конкреция	20.14	5.85	0.03	45.01	0.28	7.2	1.59	3.28	4.37	0.9	0.45	0.8	3.22	6.06	0.66	99.84

Анализы выполнены в ИГН НАН РА, аналитик Б.А. Талиашвили

водорослями вместе с кремнеземом, позже уже с железом, нитритами Mn и др. После отмирания диатомовых водорослей они 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 образовались глинистые минералы (монтмориллонит и др.), содержащие значительную примесь P_2O_5 . Помимо этого, глинистые минералы сорбировали фосфор и из других гидратов. Именно поэтому глинистые разновидности диатомитовых пород более обогащены P_2O_5 (Авакян и др., 2009). Фосфорсодержащие породы в Воротан-Горисском диатомитоносном бассейне находятся в парагенезе с марганцево-железистыми, карбонатно-фосфоритовыми породами. Есть участки, где содержание Fe_2O_3 достигает 45,01% (табл. 1), в то же время выделяются участки с содержанием марганца до 15% (табл. 1). Отмеченный парагенез (кремнисто-железисто-марганцевый и карбонатный) является одним из критериев для поисков как марганцевых, железистых руд, так и фосфоритов. В этой связи отметим Барцратумбское проявление марганца в Сисианском районе, которое связано с поствулканической деятельностью верхнеплиоценового вулканизма. Представлено оно главным образом кремнисто-марганцевым парагенезом минералов (Карапетян и др., 1986). В западном направлении от описываемого бассейна находится аналогичное Барцратумбскому (по генетической принадлежности и по возрасту) Мартиросское проявление марганца. Руды обоих проявлений, а также и железо-марганец-фосфорсодержащие породы Сисианского диатомитоносного бассейна содержат повышенное количество бора, V, Zr, Mo, Sr, Ba, а из редкоземельных элементов - иттрия и др. Таким образом, парагенез отмеченных элементов и пород позволяет выделить в Воротан – Горисском диатомитоносном бассейне следующие типы минеральных ассоциаций:

1. Кремнисто – карбонатно – фосфоритовая
2. Кремнисто – железисто – фосфоритовая
3. Кремнисто – железисто – марганцево – фосфоритовая
4. Кремнисто – железисто – карбонатно – марганцево – фосфоритовая

Каждый тип минеральной ассоциации содержит характерные минералы (табл. 2)

В Воротан-Горисском диатомитоносном бассейне для образования диатомитовых пород среди прочих источников главным поставщиком SiO_2 являются пеплово-пемзовые продукты (Авакян 1969, 1973; Авакян, Джрбашян, 2009) андезито – базальтового, андезито-дацитового, риолитового и других составов. Названные породы легко разлагаются и усваиваются диатомовыми водорослями в качестве питательного вещества для построения панцирей. Пепловые породы сорбируют ряд элементов, в том числе и фосфор. Сорбированные при взрывах пепловыми продуктами элементы обычно накапливаются на поверхности пепловых частиц в виде пленки. Размер пленки колеблется от 10^4 до

10⁶ см. На размер пленки существенное влияние оказывают интенсивность и тип извержения. Эта пленка неустойчива в условиях гипергенеза, и накопленные компоненты быстро подвергаются захоронению на дне бассейна вместе с диатомово – глинистыми породами. О фосфоронакоплении в связи с вулканической деятельностью имеется много работ, среди них отметим данные Н.Г.Бродской (1974), свидетельствующие о связи накопления фосфора с вулканической деятельностью, где упоминается о переносе фосфора в осадок в составе пирокластического материала и последующей миграции его в стадию диагенеза с образованием фосфатизированных пород и конкреций. В Воротан – Горисском диатомитоносном бассейне в тех горизонтах диатомитовой толщи, где присутствуют вулканические образования (пеплово – пемзовые и др.), содержание P₂O₅ больше, чем там, где нет пирокластиков. Отмеченные явления часто повторяются и при незначительном усилении вулканической деятельности – вновь возрастает содержание P₂O₅. В силу подобных условий в Воротан-Горисском диатомитоносном бассейне образуются несколько фосфоритоносных горизонтов как в туфогенно-диатомовых породах, так и в диатомовых глинах (рис.1).

Таблица 2

Химический состав компонентов в некоторых типах минеральных ассоциаций Воротан - Горисского диатомитоносного бассейна

Названия ассоциаций	Компоненты в %					Характерные минералы
	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	MnO	CaCO ₃	P ₂ O ₅	
Кремнисто - карбонатно - фосфоритовая	33.81	0.59	0.10	20.54	11.0	Опал, кальцит, гипс, рансьеит, подолит
Кремнисто - железисто - фосфоритовая	26.38	36.51	0.88	3.70	6.28	Опал, гётит, гидрогётит штрэнгит, метавоксит
	21.97	41.6	2.10	3.59	3.93	
Кремнисто - железисто - марганцево - фосфоритовая	8.65	35.84	15.12	8.44	12.00	Опал, гётит, гидрогётит, пиролюзит, псиломелан, хюнеркомбелит, лимонит, варулит
	24.17	43.64	2.30	2.65	6.28	
Кремнисто - железисто - карбонатно - марганцево - фосфоритовая	21.59	22.92	3.25	21.84	12.00	Опал, гётит, сидерит, гипс, штрэнгит
	36.82	18.01	6.30	14.63	9.66	

В Воротан-Горисском диатомитоносном бассейне фосфор ассоциирует с такими распространенными окислами, как водные соединения

SiO_2 . Далее членом этого парагенеза является железо, содержание которого в бассейне колеблется от 0,59 до 45%, вплоть до образования железистых конкреций (табл. 1). В верхних частях диатомитовой толщи, где преобладают пепловые разновидности диатомитовых пород, железо ассоциирует с халцедоном, образование которого связано с обезвоживанием названных соединений SiO_2 . В таких участках часто наблюдаются иголки апатита. В тех частях бассейна, где имеется избыток кислорода, железо окисляется до Fe^{3+} и образует гидрат окиси железа. В глубинах, богатых углекислотой и сероводородом, соли железа восстанавливаются и опять попадают в круговорот, как фосфаты, нитраты и другие соли.

Исследование пород бассейна показало, что фосфор, рассеянный в глинистых диатомитовых породах, парагенетически связан с железистыми минералами. В итоге образуется кремнисто-железисто-фосфоритовая ассоциация минералов (табл. 2). В тех частях диатомитового бассейна, где преобладает щелочная среда, корреляция фосфора с железом нарушается, и здесь фосфор оседает вместе с карбонатом и образуется кремнисто-карбонатно-фосфоритовая ассоциация минералов с характерными минералами – это опал, кальцит, гипс, рансьеит, подолит (табл. 2).

Карбонат, смешанный с глинистым веществом, препятствует оседанию диатомовых водорослей, поэтому в таких условиях нет панцирей диатомовых водорослей, отмечаются только их фрагменты. Наоборот в тех местах, где отсутствует карбонат кальция, наблюдаются целые панцири диатомовых водорослей (Авакян и др., 2009). Рассмотрим парагенез фосфора с марганцем, впервые отмеченный Л Дэлоне пятьдесят лет назад. В настоящее время этот парагенез используется в качестве одного из критериев для поисков как марганцевых руд, так и фосфоритов. В бассейне Мп находится в виде ионов различной валентности. Фазовым анализом в пробах удалось определить содержание окислов марганца с валентностью (+2 и +4). Анализы показали, что в верхних частях диатомитовой толщи с полным доступом кислорода происходят окислительные процессы – за счет разложения соединений низших окислов марганца образуются соединения высших окислов четырехвалентного марганца MnO_2 (пиролюзит, псиломелан и др.). Марганец присутствует исключительно в виде четырехвалентных ионов. В зонах окисления основные минеральные ассоциации – это кремнисто-железисто-марганцево-фосфоритовые, где среди железисто-марганцевых минералов присутствуют такие фосфатные минералы, как хюнеркомбелит и варулит (табл. 2). В более глубоких зонах, с падением окислительного потенциала, марганец присутствует исключительно в виде 2-валентного иона (MnO); здесь идет разложение органических веществ, и происходит сероводородное брожение с образованием кремнисто-железисто-карбонатно-марганцево-фосфоритовой ассоциации минералов (табл. 2).

Концентрация Mn в диатомитоносном бассейне колеблется от 0,1 до 15 % (табл. 1). Наиболее высокие концентрации Mn наблюдаются в диатомитовых глинах темно-коричневого цвета, которые расположены в нижней части окислительной зоны, на границе с зоной восстановительной.

Высокая концентрация марганца заметна также в светло-коричневых диатомитовых глинах, которые содержат незначительные количества $C-C_{орг}$, и, наоборот, в тех участках бассейна, где присутствуют серые диатомитовые глины, содержащие повышенное количество $C-C_{орг}$, содержание Mn очень низкое, и соединения Mn высшей валентности отсутствуют.

В глубоких зонах бассейна, где содержание $C_{орг}$ высокое (до 15%), наблюдаются образования карбонатных соединений марганца ($MnCO_3$), которые входят в состав Fe-Mn конкреций (Авакян, Яшвили 1988).

В этом парагенезе нельзя не отметить содержание $CaCO_3$, которое местами в пробах (в основном в конкрециях) достигает 21,8%. С фосфором, марганцем и железом $CaCO_3$ формирует кремнисто-карбонатно-марганцево-фосфоритовую ассоциацию минералов (табл. 2).

Парагенетические связи между P_2O_5 и окислами Fe_2O_3 , MnO , $CaCO_3$, в диатомитоносном бассейне характеризуются прямыми зависимостями. Но в отдельных участках бассейна эта закономерность не проявляется, что объясняется различиями геохимических условий в процессе осадкообразования. Связь содержаний SiO_2 с другими окислами, особенно с P_2O_5 , характеризуется обратной зависимостью. Изучение парагенетических ассоциаций минералов в Воротан-Горисском диатомитоносном бассейне в определенной мере поможет выявить геохимические условия



Рис. 1. Фосфоритовые горизонты (а) в туфогенно-диатомитовых и диатомитовых глинах

образования фосфоритов, связанных с вулканическими процессами, а также выяснить роль петрохимического состава пород в концентрациях фосфора.



Рис.2. а. Кремнево-железисто-марганцево-карбонатно-фосфоритовые конкреции. б. Поперечный разрез многослойной конкреции; в ядре видны панцири диатомовых водорослей

Таким образом, отмеченный парагенез компонентов, минералов и пород может служить одним из критериев при поисковых работах с целью обнаружения как марганцевых, железистых, так и фосфоритовых руд.

Работа выполнена в рамках базового финансирования Института геологических наук НАН РА.

Литература

- Авакян Т.А. Некоторые вопросы генезиса диатомитов Сисианского месторождения. Изв. АН Арм ССР, Науки о Земле, 1969, XXII, №5 с. 91 – 96.
- Авакян Т.А. Диатомиты Сисианского месторождения Армянской ССР. Ереван: Изд. АН Арм ССР, 1973, 134 с.
- Авакян Т.А., Яшвили Л.П. Об обнаружении рудных конкреций в сисианской диатомитовой толще (Армянская ССР). Изв. АН Арм ССР, Науки о Земле, 1988, XLI, №2, с. 71 – 75.
- Авакян Т.А., Талиашвили Б.А. О фосфорсодержащих железорудных скоплениях в диатомитовой толще Сисианского диатомитоносного бассейна. Изв. НАН РА, Науки о Земле, 2007, LX, №3, с. 35 - 38.
- Авакян Т.А., Джрбашян Р.Т. Источники кремнезема и формы его поступления в верхнеплиоцен – четвертичные диатомитоносные бассейны Армении. Изв. НАН РА, Науки о Земле, 2009, Т.62 №2, с. 44 – 47.
- Авакян Т.А., Израелян В.Р., Степанян Ж.О. Об обнаружении некоторых фосфатных минералов в отложениях Воротан–Горисского диатомитоносного бассейна

Сюникского марза. Изв. НАН РА, Науки о Земле, 2009, Т.62, №3, с. 38 – 42.
Бродская Н.Г. Роль вулканизма в образовании фосфоритов. Тр. ГИН АН СССР, вып. 28. Изд. «Наука», 1974, 199 с.

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. XXIX, №6. с. 19 – 30.

Рецензент А.Х. Мнацаканян

**ՈՐՈՏԱՆ-ԳՈՐԻՍԻ ԳԻՎՏՈՍԻՏԱԲԵՐ ԱՎԱԶԱՆՈՒՄ P_2O_5 ՀԵՏ
ԵՐԿԱԹԻ, ՄԱՆԳԱՆԻ, ԿԱԼՑԻՈՒՄԻ, ՍԻԼԻԿԱԿՈՂԻ ՕՔՍԻԴՆԵՐԻ
ՊԱՐԱԳԵՆԵՏԻԿ ԱՍՈՑԻԱՑԻԱՆԵՐԻ ՄԱՍԻՆ**

Թ.Ա. Ավագյան, Ա.Ս. Սահակով, Բ.Ա. Թալիաշվիլի

Ամփոփում

Հողվածում բերվում են տվյալներ P_2O_5 հետ երկաթի, մանգանի, կալցիումի և սիլիցիումի օքսիդների պարագենետիկ ուղղակի կապի, ինչպես նաև անուղղակի համեմատական կապի մասին:

Որոտան-Գորիսի դիատոմիտաբեր ավազանից վերցված բազմաթիվ նմուշների համալիր անալիտիկ հետազոտությունների արդյունքները ցույց են տալիս, որ մեծ մասամբ Fe, Mn, Ca օքսիդների բարձր պարունակությունները ուղիղ կախվածության մեջ են գտնվում ֆոսֆորի պարունակության հետ: Դիատոմիտային ավազանի շատ հատվածներում այդ ուղղակի կապը չի արտահայտվում, այստեղ նկատվում են ֆոսֆորի համեմատաբար բարձր պարունակություններ Fe, Mn, Ca ցածր պարունակությունների առկայության դեպքում: Դա նշանակում է, որ դիատոմիտային ավազանում նշված օքսիդների առաջացման երկրաքիմիական պայմանները տարբեր մասերում տարբեր են եղել: Ինչ վերաբերում է սիլիկահողի պարունակությանը, ապա ֆոսֆոր պարունակող հանքային մարմիններում, որտեղ ֆոսֆորի պարունակությունը հասնում է 8-12%, SiO_2 համար բնորոշ է ամենացածր պարունակությունը (7,52-8,65%): Այն ուղղակի համեմատական կապը, որը գոյություն ունի ֆոսֆորի և վերը նշված օքսիդների միջև, SiO_2 -ի դեպքում արտահայտվում է անուղղակի կապով:

**ON P_2O_5 PARAGENETIC ASSOCIATIONS WITH Fe, Mn, Ca, Si
OXIDES IN VOROTAN-GORIS DIATOMITIC BASIN**

T.A. Avakyan, A.S. Sahakov, B.A. Taliashvili

Abstract

Complex researches have shown that in most cases P_2O_5 content is in direct dependence on the contents of aforementioned oxides. However in separate sites of the basin this rule is not revealed, which is evidence to various geochemical conditions of examined oxides formation. Silica oxide content in diatomitic sediments in contrast with other oxides, especially with P_2O_5 , is revealed inverse relationship in Vorotan-Goris diatomite-bearing basin.