

Э. С. ХАЛАТЯН

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ БОРА В ПОРОДАХ И ПОДЗЕМНЫХ ВОДАХ ПРИЕРЕВАНСКОГО РАЙОНА

Исследованный район занимает предгорную часть равнины, сложенную преимущественно верхнемеловыми и палеогеновыми породами.

Наиболее распространены в районе мощные терригенные, карбонатные и вулканогенно-осадочные образования, развиты также и лагунно-континентальные и вулканогенные породы неогена, на отдельных участках распространены мощные травертиновые щиты и купола. Восходящий геологический разрез описываемой территории представлен в следующем виде: метаморфическая свита древних сланцев нижнепалеозойского и докембрийского возрастов обнажается на север в ядре антиклинального поднятия. Докембрийские — нижнепалеозойские отложения трансгрессивно перекрываются комплексом верхнемеловых пород, представленных известняками, мергелями. Верхи мела слагают флишоидную или субфлишоидную свиту, состоящую из известняковистых песчаников, глинистых известняков, известковистых сланцевых глин и конгломератов.

Верхнемеловые породы чаще выражены осадочными образованиями, где доминируют карбонатные породы, которые из-за сильной трещиноватости инфильтрируют поверхностные воды. Широко распространены в районе третичные отложения.

Эоцен сложен переслаивающимися туфопесчаниками, туфосланцами, песчаниками, известняками, конгломератами. Доминируют флишоидные туфопесчаники. Песчаники разной структуры и плотности, в них встречаются микроконгломераты, гальки которых стоят из порфиритов и древних осадочных пород, скрепленных карбонатным цементом.

Эоцен согласно перекрывается олигоценовыми отложениями, характерными чередованием песчано-глинистых пород с туфогенными песчаниками. Глины и известковистые глины мало распространены, развиты они преимущественно в средней и верхней частях толщи. Глины разноцветны зеленовато-серые, бурые, гипсоносны. Глины всюду прорезаны вертикальными трещинами. В них встречается пиритизированный черный органический материал, указывающий на восстановительные процессы в водном бассейне.

Эоцен и олигоцен представлены всеми тремя подотделами, но если эоцен и нижний—средний олигоцен выражены нормальными морскими

осадочными породами, то верхний олигоцен—нижний миоцен представлены лагунно-континентальными фациями.

Миоцен представлен мощной толщей из чередующихся глин, песков, рыхлых конгломератов и песчаников. Среди глин преобладают кирпично-красные. К верхам миоцена относятся гипсоносно-соленосные отложения, перекрывающие пестроцветы. К верхам миоцена, среднему плиоцену относят вулканогенно-обломочные породы и подстилающие их мандельштейновые базальты. Толща эта сохранилась на возвышенностях в виде андезитовых лав и туфобрекчий.

Постплиоцен представлен озерно-речными, аллювиально-пролювиальными отложениями, базальтами, туфами, шлаками.

К плейстоцену и голоцену относятся вулканические, озерно-речные и аллювиально-пролювиальные отложения долин и предгорий. Столбчатые отдельности андезито-базальтов перекрывают галечные террасы, среди которых выходят мощные родники.

К четвертичному периоду относятся травертины — отложения угасших или еще действующих углекислых минеральных источников. Травертины образуют щиты и купола. Выделяются разновидности слоистые, мелкозернистые, плотные, брекчиевидные. Отличимы травертины не только текстурой и структурой, но и цветом. Так, выделяются серые, светло-серые бурые, кремовые, зеленые и мутные травертины.

Вышеописанные породы слагают хорошо выраженную синклиналичную структуру. Окаймлением этого синклиналичного прогиба являются верхнемеловые породы. Водоносные верхнемеловые породы подстилаются водоупорными метаморфическими породами докембрия — палеозоя и перекрыты также водоупорными мощными флишоидными отложениями третичного времени — что и превращает синклиналичный прогиб и артезианский бассейн. Области питания бассейна расположены на северных участках обнажающихся верхнемеловых карбонатных пород, где выпадает около 500 мм/год и более осадков, а гидрогеологический режим остальной части определяется аридностью климата.

Для уяснения степени обогащенности пород бором опробовались разрезы пород и керновый материал.

При спектральном определении бора обычными дуговыми методами с применением угольных электродов определение нельзя вести, так как последние обычно содержат карбид бора. Поэтому определение бора ведут либо в безборных углях, либо в медных и никелевых электродах*.

Были произведены определения бора в водных вытяжках и в водах.

* Проводились спектрографические анализы в спектральной лаборатории ИГН АН Армянской ССР (зав. лабораторией Г. М. Мкртчян). Спектрографические определения бора проводились методом приближенного количественного анализа в безборных угольных электродах (чувствительность определения бора порядка одной тысячной доли процента).

Определения бора в водах, водных вытяжках проводились в гидрохимической лаборатории ИГН АН Армянской ССР (зав. лабораторией Э. А. Кюрегян и в Институте курортологии химиком-аналитиком О. А. Бозояном).

Ниже охарактеризован метод приготовления водной вытяжки из почв, а также методы определения бора в водах.

Приготовление водной вытяжки: 100 г воздушно-сухой почвы или протолочки из пород, просеянной через сито с размером отверстий в 1 мм, взбалтывается в дистиллированной воде 5 мин. В отфильтрованной части ведется определение бора колориметрическим методом. Соотношение почва (порода) : вода = 1 : 5.

Большие амплитуды колебаний содержания бора в подземных водах исследованного района заставляют применять для его определения разные методы: высокочувствительные, колориметрически и обычные объемно-аналитические методы.

Малые количества бора определялись колориметрическим методом с кармином. Метод основан на взаимодействии борной кислоты с кармином, растворенным в концентрированной серной кислоте. При наличии борной кислоты в растворе красный цвет кармина приобретает фиолетово-синий оттенок, так как образуется внутрикомплексный сложный эфир борной кислоты.

Карминовый метод А. А. Резникова и Е. П. Муликовской [5] имеет те преимущества, что определение бора возможно осуществить в присутствии подавляющего большинства ионов, содержащих в природных водах. Незначительное количество мешающих ионов позволяет применять метод и в поле.

Колориметрический метод определения бора в воде (метод с кармином)—применим для анализа пресных, соленых и нефтяных вод. Чувствительность метода 1 мкг бора в пробе, а максимальная относительная ошибка $\pm 25\%$. Колориметрирование производят на фотоколориметре ФЭК-М или визуально, сравнивая окраски со стандартизированной серией растворов.

Обычно очень чувствительный колориметрический метод с кармином не применим в том случае, если воды содержат повышенные концентрации бора и тогда применяют объемные методы.

Из объемных методов широко применяется для определения больших количеств бора метод визуального титрования бора в растворе с маннитом, инвертным сахаром.

Метод, разработанный Н. В. Тагеевой [6] позволяет определять бор в пресных и соленых водах.

Определение бора в воде — метод прямого титрования в присутствии маннита или инвертного сахара основан на способности борной кислоты образовывать с органическими гидроокисными соединениями (маннитом и др.) сильные комплексные кислоты, которые можно оттитровать щелочью. Чувствительность метода 2 мг/л бора в пробе, а максимальная относительная ошибка $\pm 5\%$.

Высокие концентрации бора в водах определялись объемным методом—методом титрования в присутствии маннита в физико-химической лаборатории Института курортологии и физических методов лечения химиком-аналитиком О. А. Бозояном.

Результаты спектрографических и гидрохимических анализов позволяют говорить об общей зараженности исследуемой территории бором, причем это особенно относится к глинистым разностям пород. Глины представлены осадками как нормально соленосного, так и аномально соленого морского бассейна (миоценовые отложения гипсоносно-соленосных глин). Литологические разности пород по степени обогащенности их бором можно подразделить на три группы:

1. Песчанистые псаммитовые разности пород, где воднорастворимая часть 100 г протоочки либо не содержит метаборной кислоты, либо содержит ее в следах;

2. Карбонатные породы, где воднорастворимая часть 100 г протоочки содержит 2—3 мг метаборной кислоты;

3. Глинистые разности пород, где воднорастворимая часть 100 г протоочки содержит 8—14 мг метаборной кислоты.

Спектрографические определения показали в глинистых разностях сотые и десятые доли процента, причем надо отметить, что бороносность глин указывает на степень осолоненности неогенового бассейна в разные этапы развития последнего.

Между величиной зерен, слагающих породу и количественным содержанием бора в породах наблюдается обратная зависимость, о чем свидетельствует повышенная зараженность бором глинистых отложений сравнительно с другими разновидностями пород района.

Необходимо отметить, что наиболее обогащены бором верхнетретичные осадочные породы района.

Бор содержится не только в коренных породах, но и в почвенно-растительном слое. В различных типах почв общее (валовое) содержание бора и содержание воднорастворимого бора неодинаковы. Так, еще В. М. Катамыов [3] отмечал, что наиболее высокие содержания бора наблюдаются в засоленных почвах. В ряде образцов пород и почв были произведены определения хлора и бора в воднорастворимой части. Полученные результаты свидетельствуют об однозначном поведении этих элементов хотя строго количественной корреляции между бором и хлором нет. Если судить о степени осолонения бассейнов по величине хлора в осадках, то надо отметить, что регрессивные отложения района более боросны. Однако, сами галогенные породы, как и воды формирующие за счет чистого растворения последних менее бороносны чем отдельные пропласты глин в них. Воды же формирующие свой солевой состав за счет чистого растворения галогенных отложений, имея повышенную минерализацию относительно обеднены бором (степень их обогащенности, судя по отношению $B/M \cdot 10^4$ невелика).

Обычно накопление бора в почвах и растениях идет параллельно. Бороносность почв зависит от содержания бора в породах. Однако, бороносность почв зависит не только от химического состава пород, но и от механического, гранулометрического состава почвообразующих пород. Обычно высокая концентрация элементов отражается не только на почве, но и на растениях, на их внешней морфологической изменчивости.

Отдельные части растений — корни, стебли, листья по-разному накапливают бор. Так, на одном участке в коренной системе травянистых растений накапливалось меньше бора (примерно 0,03%), нежели в стеблях этого же растительного вида (0,05—0,1%). Геоботанические методы могут способствовать обнаружению площадей с повышенными концентрациями бора.

Обычно очень существенным фактором для концентраций бора в почвах является физико-географическая обстановка, в которой развивается почва — климат, рельеф, характер растительного покрова. Так в условиях сухого аридного климата района скудная глинистая почва явилась своего рода экраном, способствующим сохранению в маленьких углублениях, ложбинках поверхностных вод (обычно содержащих бор), которые в дальнейшем испарялись, оставляя белые солоноватые налеты. Были отобраны на анализы почвы как с белым налетом, так и без него. Анализ почвы с налетом показал в воднорастворимой части 100 г почвы до 35 мг метаборной кислоты. Анализ же корки почвы с налетом показал величину в 75 мг метаборной кислоты в 100 г почвы.

Таким образом, становится ясным, что в ряде случаев содержание бора в налетах и почвах представляет собой не общий геохимический показатель накопления, а показатель, связанный с микроландшафтными и климатическими условиями.

Для макроскопического определения бора в полевых условиях применялся хинализарин. Хинализариновая реакция для обнаружения бора в породах с кислотнорастворимыми борными минералами основана на образовании внутрикомплексного сложного эфира борной кислоты. Хинализарин, растворенный в концентрированной серной кислоте в присутствии даже малых количеств бора (0,005 мг) изменяет свой фиолетовый цвет на синий. Реакции мешают фториды, германий, органическое вещество.

Белые образования, встреченные на породах и почвах, горько-соленые на вкус, дают положительную реакцию с хинализарином, синеющим при взаимодействии с этими образованиями. Это уже макроскопически указывает на содержание бора в белом налете.

Опробовался ряд водопунктов района. Результаты опробования родников района показали, что химизму вод этой территории свойственны аридные черты, так наблюдается довольно повышенная общая минерализация и при этом в катионном составе преобладает натрий, а в анионном — хлор.

А. М. Овчинниковым [8] была предложена градация вод подземных величин по общей минерализации их.

Исходя из химизма вод, вернее из величины общей минерализации, а также из количественных соотношений в водах бора, немногочисленные родники можно отнести к следующим группам:

- а) Воды, близкие к рассолам (или слабые рассолы)
- б) Углекислые минеральные воды.
- в) Пресные (значительно минерализованные воды).

Рассмотрим вкратце эти типы вод.

а) Воды, близкие к рассолам.

Общая минерализация этих вод колеблется в пределах 10 000—40 000 мг/л. Отдельные роднички, скважины характерны повышенной минерализацией малым дебитом. Воды обычно хлоридно-натриевые и гидрокарбонатно-хлоридно-натриевые, в них мало кальция и сульфат-иона, насыщены углекислым газом. В этих водах обнаружены наивысшие концентрации бора (метаборная кислота в них доходит 1500 мг/л и немного более). Самые высокобороносные воды обнаружены скважинами.

б) Углекислые минеральные воды.

Распространенные в районе многочисленные щиты арагонито-травертиновых отложений свидетельствуют о мощном проявлении в недалеком прошлом углекислых минеральных вод, преимущественно гидрокарбонатно-кальциевого состава. С некоторыми травертиновыми щитами связаны выходы мелких источников углекислых минеральных вод, которые и сейчас отлагают травертины. Источники территориально тяготеют к краевым частям артезианского бассейна, разгружаясь по разрывным нарушениям. Источники гидрокарбонатно-сульфатно-кальциево-магниевые, гидрокарбонатно-натриево-кальциевые, гидрокарбонатно-кальциево-магниевые. Общая минерализация их в пределах 1—4 г/л, пересыщены углекислотой. Выходы источников преимущественно связаны с известняково-мергелистыми верхнемеловыми породами. Содержания метаборной кислоты в них достигает 2,0—4,0 мг/л в то время, как в водах, выходящих на контакте меловых и третичных пород бора значительно больше до 22,00 мг/л.

Воды, формирующие свой химический состав за счет осадочных образований третичного возраста, в большей степени обогащены бором, нежели воды, циркулирующие в породах более древних.

в) Пресные воды.

Пресные воды мало распространены. В некоторых источниках, сидящих на перемятых зонах, на разрывных нарушениях наблюдается повышение минерализации. Общая минерализация этой группы вод колеблется в пределах 1000—1500 мг/л. Воды же с подобной величиной общей минерализации лишь условно можно считать пресными; они скорее относятся к водам с относительно повышенной минерализацией.

Выходы пресных вод приурочены к перемятым зонам и к наносам сухих русел—селевым отложениям, причем по степени бороносности они отличимы: воды разрывных нарушений более бороносны, чем воды наносов.

Так, в водах нарушений в третичных породах содержится метаборной кислоты 16,0—22,0 мг/л, а воды, связанные с рыхлообломочным материалом содержит метаборной кислоты значительно меньше — 2,0—3,0 мг/л.

В рассмотренных группах вод бороносность зависит от химического типа воды и от общей минерализации. В первую очередь обращает на себя внимание то обстоятельство, что изменение содержаний метаборной

кислоты повторяет изменение общей минерализации. Аналогичная картина наблюдается для вод других районов и отмечалась многими исследователями [1, 4, 7, 11].

Помимо зависимости содержания бора от минерализации вод, бороносность увеличивается с концентрированием в них натрия и хлора (обратная зависимость между кальцием, магнием и сульфат-ионом). Так, наивысшие концентрации бора обнаружены в гидрокарбонатно-хлоридно-натриевых водах, где сульфат-ион присутствует в мизерных количествах.

Натрий оказывает высаливающее действие на борсодержащие анионы, т. е. облегчает обмен ближайших к этим анионам молекул воды, чем и объясняется однозначность поведения в водах натрия и бора (это особенно проявляется с увеличением концентрации растворов).

О. Я. Самойлов и Д. С. Соколов [9] под высаливанием понимают уменьшение энергии активации обмена ближайших к борсодержащим анионам молекул воды под влиянием катионного окружения.

Соединения бора с кальцием, магнием малорастворимы и эти элементы значительно снижают содержание бора. Широкое распространение кальция и магния ограничивает накопление бора в подземных водах.

Касаясь вопроса накопления бора в водах, мы прежде всего должны обращаться к горным породам, из которых и заимствуют подземные воды свой солевой состав. Осадочные породы, а в первую очередь глинистые и песчано-глинистые третичные породы и являются тем источником, откуда бор может извлекаться водой. Нам кажется это весьма вероятным и можно полагать, что таков генезис большинства источников, где борные соединения содержатся в количестве нескольких единиц или десятков миллиграммов на литр. Обнаруженные источники с содержаниями бора в несколько сот мг на литр редки и надо думать, что воды этих источников выщелачивают скрытые в недрах скопления твердого борного сырья.

Необходимо отметить также еще одно немаловажное обстоятельство: содержание бора в водах зависит не только от состава вмещающих пород, степени их обогащенности бором, но и от химизма самих вод. Так, в одном случае глинистые отложения содержали 0,1—0,5% бора (по данным О. А. Алексеевой), в то время как дренирующие их воды двух источников сульфатного типа содержали бора менее 1 мг/л (по определениям Э. А. Кюрегян).

В газовой составляющей источников обычно углекислый газ резко преобладает над другими компонентами. В отдельных случаях, в ряде источников наблюдается выделение сероводорода (устанавливается по запаху), что указывает на восстановительные процессы. Как отмечалось рядом исследователей углекислые воды обычно более бороносны. Наиболее высокобороносные источники описываемой территории содержат углекислоты до 2000—2200 мг/л.

Наличие углекислоты в водах способствует увеличению растворимо-

сти подземных вод. Последние, становясь более агрессивными, быстрее и легче выщелачивают бороскопления, рассеянный в породах бор.

Эксперименты Н. И. Хитарова [10] и его сотрудников показали, что растворимость углекислоты растет с увеличением давления и температуры, образуя после 300°C легкую газовую смесь, где вода и углекислота могут быть в любых соотношениях. В таком случае переход твердого бора в жидкую фазу сильно интенсифицируется. Обычно растворяющая и разлагающая способность воды увеличивается и при увеличении в растворах хлоридных соединений.

Полученные аналитические данные по бороносности пород, вод приводят нас к выводу о том, что:

1) бор тесно генетически связан с отложениями третичной морской толщи.

2) Наибольшие скопления бора приурочены к мелкозернистым разностям пород. По возрастающей обогащенности бором породы располагаются в таком ряду — песчанистые породы — карбонатные породы — глинистые породы.

3) В воднорастворимых частях протолочек из коренных пород и почв обычно увеличение содержания хлора сопровождается и увеличением содержания бора.

4) Воды, формирующие свой химический состав за счет пород третичного комплекса более бороносны, нежели воды, омывающие более древние образования.

5) Между содержанием бора в водах и их минерализацией существует прямая связь. Увеличение концентраций бора в водах обычно сопровождается увеличением концентраций натрия из катионного состава и хлора из анионного состава. Разнозначно поведение бора с такими компонентами как магний, кальций и сульфат-ион.

6) Ввиду того, что бор хороший мигрант, легко переходит в воду (конечно, это зависит от характера соединения и химического типа воды) большое значение для поисков борного сырья могут приобрести гидрогеохимические работы.

Опробование выходов минеральных источников, родников и скважин позволит выявить наиболее перспективные территории нахождения подземных вод с повышенными концентрациями в них бора.

Институт геологических наук
АН Армянской ССР

Поступила 25.VIII.1964.

Է. Ս. ԽԱԼԱՏՅԱՆ

ՔՐՈՒՄ ԲՈՐԻ ԲԱՇԽՈՒՄԸ ՄԵՐՉԵՐԵՎԱՆՅԱՆ ՇՐՋԱՆԻ ԱՊԱՐՆԵՐԻ ԵՎ ՍՏՈՐԵՐԿՐՅԱ
ՋՐԵՐԻ ՄԵՋ

Ա Վ Փ Ն Փ Ն Ի Վ

Նկարագրվող տերիտորիայի երկրաբանական կառուցվածքում մասնակցում են տարբեր հասակի և կազմի ապարներ: Բոր պարունակող ապարները

քստ քանակական հարաբերությունների բաշխում են հետևյալ կարգով՝ ալա-
պարներ, կարրոնատային նստվածքներ, կավային նստվածքներ (վերջիններս
ավելի շատ բոր են պարունակում)։ Ուսումնասիրվել է նաև տվյալ շրջանի
ստորերկրյա ջրերում բորի պարունակության աստիճանը։

Ելնելով հանքայնացման ընդհանուր բնույթից, քիմիական կազմից և բորի
պարունակությունից, շրջանի ստորերկրյա ջրերը ստորաբաժանվում են հետև-
յալ երեք խմբերի.

1. Լիցի ջրեր,
2. Հանքային ածխաթթվային ջրեր,
3. Քաղցրահամ ջրեր։

Բորի պարունակությունը առավել մեծ չափերի է հասնում առաջին խմբի
ստորերկրյա ջրերում, որոնք ձևավորվում են երրորդական ավազակավային
նստվածքներում։ Հաջորդ խմբերին պատկանող ստորերկրյա ջրերում բորի
պարունակությունն ընկնում է։

Հոգվածում համառոտակի բնութագրված է շրջանի ստորերկրյա ջրերի
վերոհիշյալ երեք խմբերի բորի պարունակության աստիճանը, ջրերի
քիմիական բաղադրությունը։ Ցույց է տրված ստորերկրյա ջրերում բորի բաշխ-
ման որոշ օրինաչափություններ, որը կախված է ջրի քիմիական բաղադրու-
թյունից և առանձին բաղադրիչներից։ Ուսումնասիրությունը ցույց է տվել, որ
ստորերկրյա ջրերի ընդհանուր հանքայնացման և բորի պարունակության աս-
տիճանի փոփոխությունները կատարվում են դուրահեռ։ Ընդհանրապես, բորի
պարունակությունը (մի քանի միլիգրամ/լ.) ստորերկրյա ջրերում բացատրվում
է լեռնային ապարների աղազերծման պրոցեսներով, իսկ բորով հարուստ
ջրերը, հավանորեն լուծում են բորի կարծր կուտակումները։

Հոգվածում նշված է, որ բորի կուտակումների հայտնաբերման գործում և
բորով հարուստ ջրերի որոնումների համար մեծ նշանակություն կունենան նա-
խապես անցկացվող հիդրոքիմիական աշխատանքները։

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Валяшко М. Г. Геохимия бора. Сб. статей. Изд. УССР. Киев, 1960.
2. Гольдшмидт В. М. Сб. статей по геохимии редких элементов ГОНТИ, 1958.
3. Катамыов В. М. Микроэлементы и их роль в повышении урожайности. Госхимиз-
дат, Москва, 1957.
4. Крайнов С. Р. Гидрогеохимический метод поисков месторождений бора. Изд. «Нед-
ра», Москва, 1964.
5. Резников А. А., Муликовская Е. П. Определение борной кислоты. Методы анализа
природных вод. 1954.
6. Тагеева А. В. Объемный метод определения малых количеств бора в природных ра-
створах. Ж. «Прикл. химия», № 8, 528, 1935.
7. Оборин А. А., Заякин Н. Э. К геохимии бора в гипергенных условиях. «Геохимия»,
№ 2, 1964.
8. Овчинников А. М. Общая гидрогеология. Госгеолтехиздат. Москва, 1955.
9. Самойлов О. Я., Соколов Д. С. Влияние ионов натрия и кальция на миграцию бора
в подземных рассолах. ДАН СССР, т. 133, № 6, 1960.
10. Хитаров Н. И. Химическая природа растворов, возникающих в результате взаимо-
действия воды с горными породами при повышенных температурах и давлениях
«Геохимия», 1957.
11. Щербаков А. В. Гидрогеохимические исследования при поисках и развитии подзе-
мных бороносных вод. Госгеолтехиздат, Москва, 1961.