Известия АН Армянской ССР, Науки о Земле, 2, 55–61, 1975

УДК 550.73

Э. А. КЮРЕГЯН, Ц. О. ЭКСУЗЯН

О РАСПРОСТРАНЕНИИ ГЕРМАНИЯ В ПОДЗЕМНЫХ ВОДАХ НЕКОТОРЫХ РАЙОНОВ АРМЯНСКОЙ ССР

Германий относится к наиболее рассеянным элементам земной коры, где его содержание составляет $2 \cdot 10^{-4}$ %.

Представляет большой интерес изучение распространения германия в природных водах, с целью применения гидрохимического метода поиска этого элемента.

По литературным данным известно, что германий обнаружен в азотных термальных водах кристаллических пород [1].

Нами изучалось содержание и поведение германия в водах, отобранных из различных родников некоторых районов Армянской ССР (Туманянский, Разданский, Степанаванский и Кироваканский).

Отобранные пробы воды анализировались в гидрохимической лаборатории Института геологических наук АН Арм. ССР на содержание германия и ряда других элементов.

Определение германия проводилось колориметрическим методом, основанным на цветной реакции германия с фенилфлюороном, образующим в кислой среде коллоидное соединение красного цвета [2].

Мы располагаем результатами анализа 100 проб воды, в которых обнаружен германий; в 50-ти из этих проб определены: натрий, кальций, магний, бикарбонат-ион, сульфаты, хлор-ион и величина pH.

В табл. 1 приведены содержание германия и количество проб по районам.

Таблица 1

Содержание германия в водах районов

Район отбора (административный)	Количество проб	Экстремальные значения, *мг/л*	
		минимум	максимум
Туманянский	72	0,0014	0,035
Разданский	21	0,0012	0,010
Степанаванский	4	0,0035	0,011
Кироваканский	3	0,0028	0,0042

В следующей таблице даны фоновые и аномальные содержания германия по двум месторождениям, в пределах которых отобрано большое количество проб.

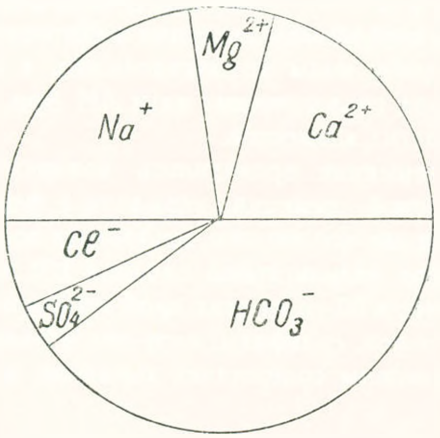
На содержание и миграцию элементов большое влияние оказывает химический состав природных вод.

Таблица 2

Фоновые и аномальные содержания германия в водах

Район отбора	Содержание германия, *мг/л*		
	фоновое	аномальные экстремальные значения	
		минимум	максимум
Туманянский	0,0046	0,005 0,015 0,025	0,015 0,025 0,035
Разданский	0,0038	0,004 0,007	0,007 0,010

Исследуемые воды относятся в основном к классу гидрокарбонатных, натриево-кальциевых вод, в которых преобладают гидрокарбонат и натрий-ионы (фиг. 1).



Фиг. 1. Круг—диаграмма химического состава вод.

Содержание германия в водах колеблется в широком диапазоне: от 0,0014 до 0,035 *мг/л*.

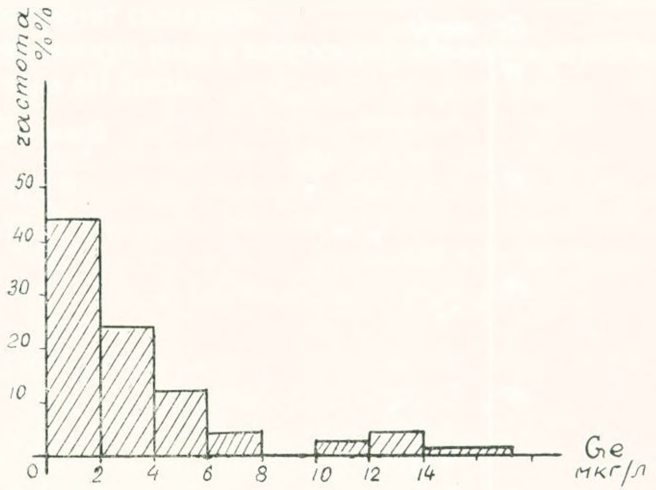
Составленные гистограммы распределения германия в водах Туманянского и Разданского районов (фиг. 2 и 3) показывают, что наиболее часто встречаются пробы, содержащие германий от 0 до 0,004 *мг/л*.

Рассмотрим поведение германия при переносе его водами.

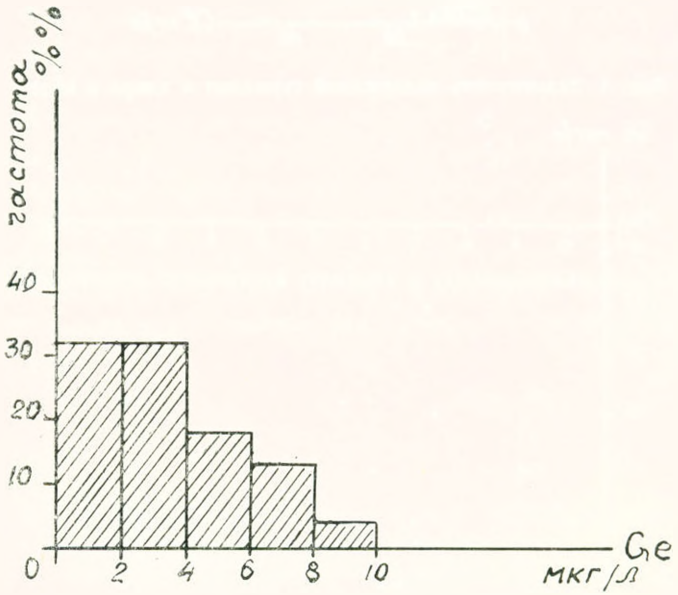
В результате взаимодействия германия с хлорсодержащими водами, образуется четыреххлористый германий $GeCl_4$, который подвергается полному гидролизу

$$GeCl_4 + 2H_2O \rightleftarrows GeO_2 + 4HCl.$$

Реакция обратима и при избытке воды протекает прямо. Как видно по данным фиг. 4, германия тем больше, чем больше в водах хлор-иона: наибольшее количество анализов концентрируется в местах с почти одинаковым количеством хлора.



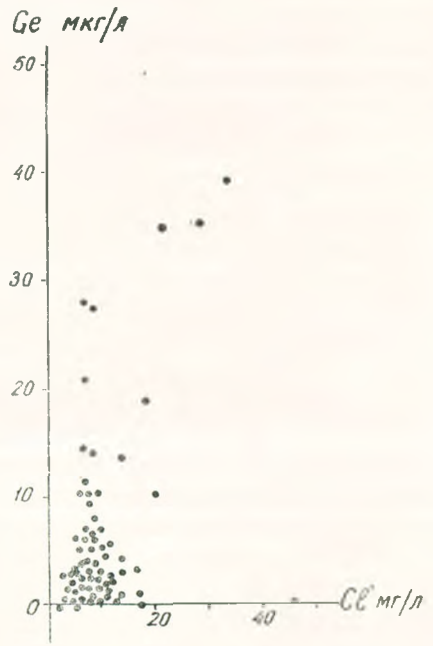
Фиг. 2. Гистограмма распределения содержаний германия в водах Туманянского района.



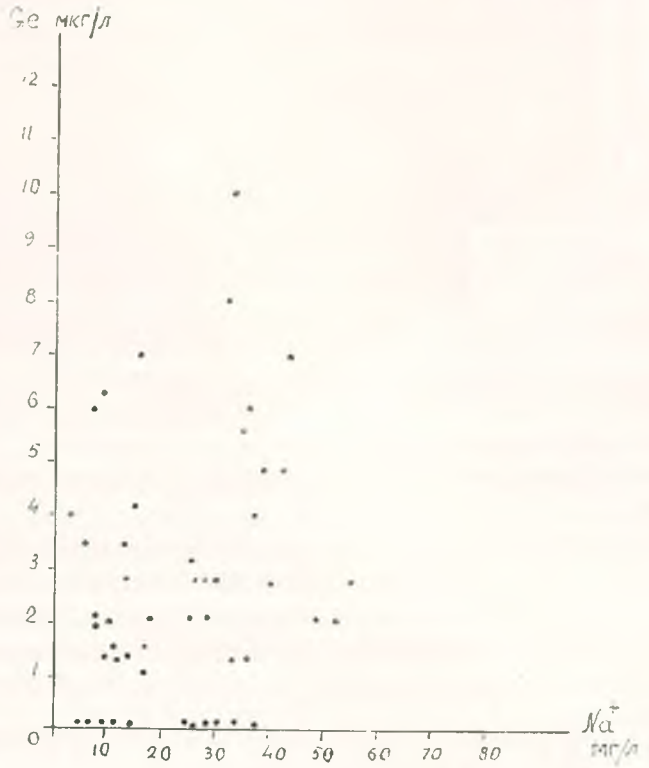
Фиг. 3. Гистограмма распределения содержаний германия в водах Разданского района.

Образующаяся в результате взаимодействия четыреххлористого германия с водой — двуокись германия (GeO_2) — легко растворяется в нейтральных, слабощелочных водах, образуя соли германиевой кислоты H_2GeO_3-германаты, среди которых калиевые и натриевые соли хорошо растворимы.

Содержание натрия в исследуемых водах довольно повышенное (фиг. 1). Поэтому можно представить, что натрий-ион, содержащийся в водах, при взаимодействии с двуокисью германия (GeO_2) образует гер-



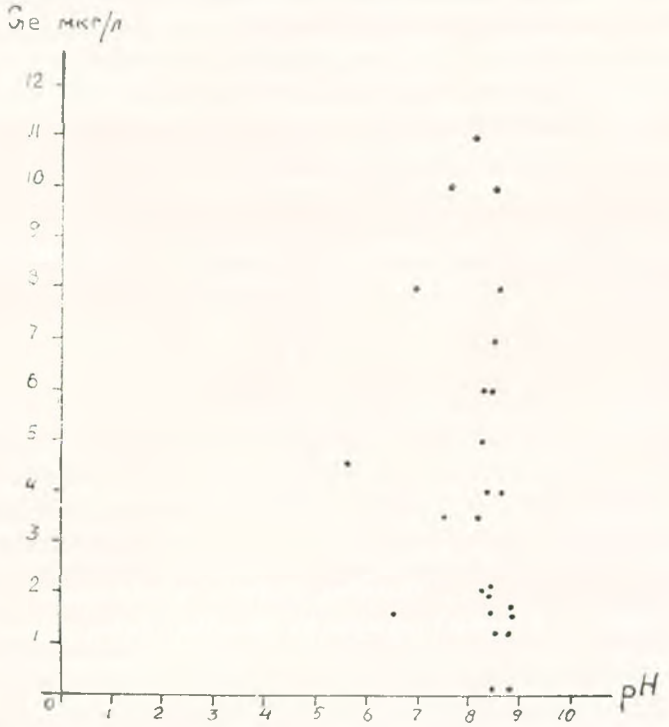
Фиг. 4. Зависимость содержаний германия и хлора в водах.



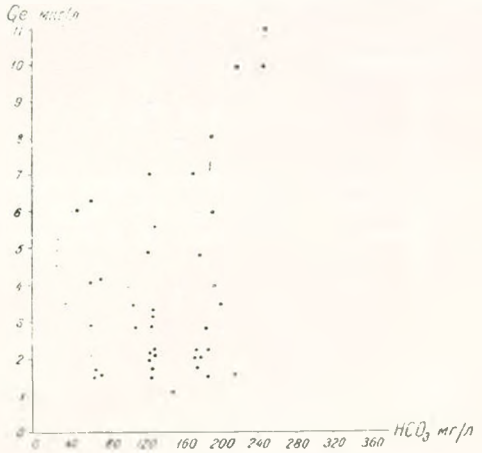
Фиг. 5. Зависимость содержаний германия и натрия в водах.

манаты натрия, хорошо растворимые и легко подвижные. Составленная фиг. 5 иллюстрирует сказанное.

Не менее важную роль в вопросе растворения и переноса элементов играет величина pH среды.



Фиг. 6. Зависимость содержаний германия и гидрокарбонат-иона в водах.



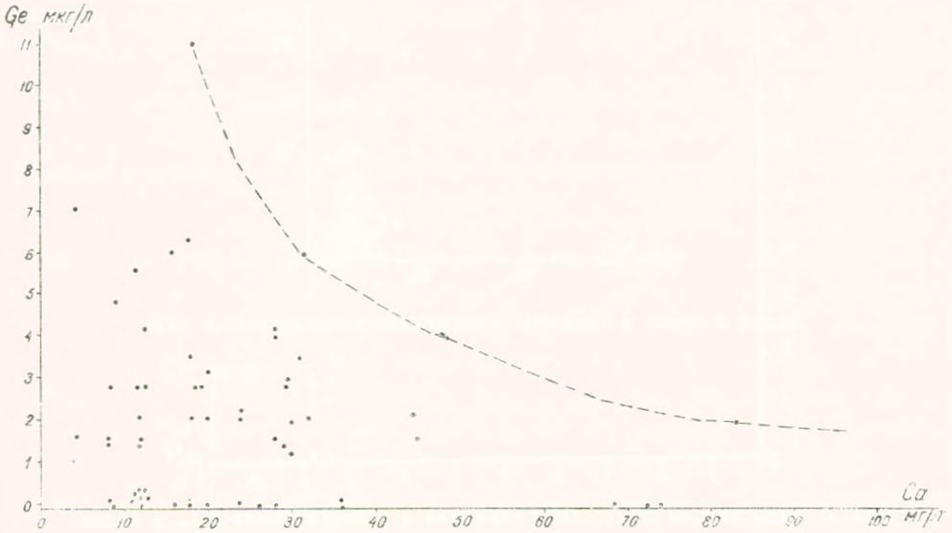
Фиг. 7. Влияние величины pH на наличие германия в водах.

Величина pH вод колеблется от 7,5 до 8,8. Следует сказать, что растворимость германатов натрия проходит интенсивнее в щелочной среде; щелочная среда исследуемых вод характеризуется преобладанием гидро-

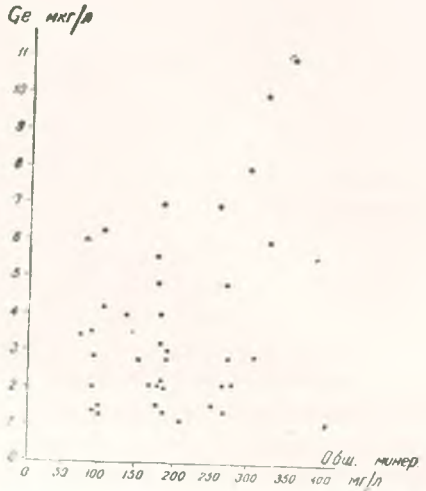
карбонат- и натрий-ионов. Это положение иллюстрируется данными фиг. 6 и 7.

Привлекают внимание соединения германия с кальцием, который представлен в исследуемых водах в довольно значительном количестве. Соединения германия с кальцием — труднорастворимы; с возрастанием содержания кальций-иона уменьшается содержание германия (фиг. 8).

Содержание германия связано и с величиной общей минерализации. По данным фиг. 9, наблюдается увеличение содержания германия с возрастанием общей минерализации вод.



Фиг. 8. Зависимость содержаний германия и кальция в водах.



Фиг. 9. Зависимость содержаний германия и общей минерализации в водах.

Таким образом, природные воды, содержащие в своем составе повышенное количество гидрокарбонат- и натрий-ионов, способствующих образованию легко растворимых германатов натрия в щелочной среде, создают, по-видимому, те благоприятные условия, которые обеспечивают широкую миграцию германия.

Институт геологических наук
АН Армянской ССР

Поступила 6.XII.1973.

Է. Ա. ԿՅՈՒՐԵՂՅԱՆ, Ժ. Հ. ԷԿՍՈՒԶՅԱՆ

ԳԵՐՄԱՆԻՈՒՄԻ ՏԱՐԱԾՈՒՄԸ ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՍՍՀ ՈՐՈՇ ՇՐՋԱՆՆԵՐԻ ՍՏՈՐԳՏՆՅԱ ՋՐԵՐՈՒՄ

Ա մ փ ո փ ո ւ մ

Հոդվածում արծարծված են Հայկական ՍՍՀ տարբեր շրջաններից վերցված (100 նմուշ) ջրերի մեջ գերմանիումի որոշման արդյունքները։

Ստացված արդյունքներից երևում է, որ հետազոտվող ջրերը պատկանում են հիդրոկարբոնատ-նատրիումա-կալցիումային խմբին։ Հետազոտվող ջրերում հիդրոկարբոնատ և նատրիում իոնները նպաստում են գերմանիումի լուծմանը և նրա տարածմանը բնական ջրերում։

Հետազոտվող ջրերի հիմնային միջավայրը (պայմանավորված ջրերի pH-ի մեծությամբ) աջակցում է գերմանատների լուծմանը։ Գերմանիումը քլորի հետ առաջացնում է բաղադրիչ միացություն, որը լրիվ հիդրոլիզվում է, այս պրոցեսը ևս նպաստում է գերմանիումի տարածմանը ջրերում։ Նկատվում է նաև ընդհանուր միներալացման ազդեցությունը գերմանիումի քանակության վրա՝ ընդհանուր միներալացման աճին համընթաց աճում է գերմանիումի պարունակությունը ջրերում։

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. *Крайнов С. Р.* О геохимии фтора, вольфрама и германия в азотных термальных водах кристаллических пород. «Геохимия», № 11, 1965.
2. *Резников А. А., Муликовская Е. П., Соколов И. Ю.* Методы анализа природных вод. «Недра», М., 1970.