

УДК 550.4:551.3:549.73

О.П. ГОНЧАРЕНКО, Г.А. МОСКОВСКИЙ, Т.Ф. БУКИНА, А.Г. МАНИКИН, Н.С. РУЗЛЯЕВА

ОСОБЕННОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ БОРНЫХ МИНЕРАЛОВ В ПРЕДЕЛАХ ЗАПАДНОЙ И ЮГО-ЗАПАДНОЙ ЧАСТЕЙ ПРИКАСПИЙСКОЙ ВПАДИНЫ

На основании данных химического анализа кунгурских галогенных отложений и иммерсионного анализа нерастворимых в воде остатков солей рассмотрены особенности образования борных минералов в западной и юго-западной частях Прикаспия. Анализ выявленной борной минерализации свидетельствует, что состав боратов менялся от западной к юго-западной и южной частям морского бассейна от магнеиевого к магнеиево-кальциевому и стронциевому, а затем к натриево-кальциевому, возможно, и натриево-магнеиевому. Основными источниками бора являлись высококонцентрированная морская рапа и гидротермальные растворы, которые могли поступать в бассейн по зонам региональных разломов.

К настоящему времени накоплен огромный материал по особенностям поведения бора в различных геологических процессах и его накоплению в определенных геологических формациях [1, 4, 15, 17, 18, 20]. Известны эндогенные, вулканогенные (вулканогенно-осадочные, вулканогенные, вулканогенно-гидротермальные) бораты. Они образуются также в морских и континентальных условиях осадконакопления сингенетично хлоридам и сульфатам, как элювиальные образования в кепроках соляных структур, выцветы среди продуктов извержения грязевых вулканов, при выветривании ранее образованных боросодержащих пород. Если происхождение эндогенной борной минерализации не вызывает резких разногласий среди исследователей, то на образование борных минералов в экзогенных условиях, главным образом в морских осадках, до сих пор нет единой точки зрения. Основной спорный вопрос при этом — проблема источника бора. Согласно представлениям Я.Г. Вант-Гоффа [25], Е. Йеннике [24], Г. Бёке [22], Н.С. Курнакова [11], А.В. Николаева [11], Н.М. Страхова [16], О. Брайта [23], М.В. Валяшко [4], А.И. Спирагиной [4], источник бора — морская вода. Осаждение бора, по их мнению, происходит в конечные фазы галогенеза. Я.Я. Яржемский [19, 20], Д'Анс [21], Ф. Хайде [18] указывают на вулканический источник бора, за счет которого обогащались рассолы солеродных бассейнов. Существует также представление о проникновении в уже сформировавшиеся отложения «посторонних» вод, богатых бором [7, 12, 18].

Анализ распределения борной минерализации в солянокупольных структурах Прикаспия показал, что количество борных минералов возрастает в фациях, характеризующихся минералами заключительных стадий галогенеза (карналлит и бишофит). Большая часть всех известных проявлений боратов в галогенных отложениях локализована в карналлитовых, карналлит-бишофитовых и бишофитовых зонах [5, 6, 16, 23]. При этом многие авторы отмечали, что рудные концентрации боратов приурочены к толщам калийно-магнеиевых солей, содержащих включения, прослои или пласты сульфатных минералов (кизерит, каинит, полигалит) [2, 3, 5, 12, 20, 23].

Бораты в галогенных отложениях Прикаспийской впадины наиболее детально изучены в центральной зоне развития зрелых соляных куполов (солянокупольные структуры Индер, Челкар, Сатимолла). Здесь установлены промышленные скопления боратов, приуроченные главным образом к сильвинитовым, сильвинит-полигалитовым, каинит-сильвинитовым, карналлит-кизеритовым, сильвинит-кизеритовым, галит-ангидритовым породам [2, 5, 9, 11, 16, 17, 19]. Всего на территории впадины установлены 26 бороносных соляных куполов [14]. Изучение борной минерализации западного [10] и южного [12] обрамлений Прикаспийской впадины проведено ранее, исследования условий образования борных минералов в юго-западной части Прикаспия осуществлены авторами.

Борная минерализация западной и юго-западной частей Прикаспия

Основным объектом наших исследований послужили галогенные отложения Сафроновского участка Приволжской моноклинали (Гремячское месторождение) и Южно-Плодовитинского участка Карасальской моноклинали. Сафроновский участок Приволжской моноклинали приурочен к так называемой преднадвиговой зоне — 20—25-километровой полосе, условно выделяемой в южном окончании моноклинали к северо-востоку от Северо-Котельниковского надвига [8]. Карасальская моноклиналь расположена на стыке тектонических структур: Воронежской антеклизы, вала Карпинского и Сарпинского мегапрогиба. Южно-Плодовитинский участок приурочен к южному окончанию Сарпинского прогиба, вблизи бортового уступа [8]. На Сафроновском участке нами проанализированы нерастворимые в воде остатки солей из разрезов скважин 2—7-«С» и результаты химических исследований водно-солевых растворов. Данные химических анализов и керновый материал любезно предоставлены главным геологом ООО Городищенской ГРП С.А. Свидзинским. По разрезу скважины 10 Юж-

но-Плодовитенского участка нами впервые получены и изучены иммерсионным методом нерастворимые в воде остатки проб солей. Керновый материал любезно предоставлен главным геологом Комитета природных ресурсов Республики Калмыкия А.В. Бембеевым и главным геологом Комитета природных ресурсов Российской Федерации «Калмнедра» В.И. Дарминым.

С целью установления условий формирования боратов в изученных соленосных бассейнах проанализированы литературные данные по солянокупольным структурам и особенностям развития борной минерализации в зависимости от литологического типа вмещающих галогенных отложений. М.Г. Валяшко [5], М.А. Диаров [9], И.И. Халтурина [16] указывают на приуроченность борной минерализации к горизонтам развития калийных и калийно-магниевых солей. Авторами отмечается иная зависимость в распределении борных минералов в изученных галогенных разрезах (таблица).

На Сафроновском участке по данным химических анализов установлена борная минерализация в разрезах скважин 4—6-«С». В них вскрыты отложения поужской, антиповской и пигаревской ритмопачек [13], причем установлены силь-

Связь борной минерализации с литологическим типом вмещающих соленосных отложений

Район исследований	Порода	Борная минерализация
Краснокутский участок, Приволжская моноклиналь	Ангидрит-галитовая	Ашарит $Mg[HBO_3]$
	Каменная соль	Борацит $Mg_3[B_7O_{13}]Cl$
		Сульфоборит $Mg_6[B_4O_{10}](SO_4)_2 \cdot 9H_2O$
	Карналлитовая	Борацит $Mg_3[B_7O_{13}]Cl$
		Сульфоборит $Mg_6[B_4O_{10}](SO_4)_2 \cdot 9H_2O$
Бишофитовая	Борацит $Mg_3[B_7O_{13}]Cl$ Преображенскит $Mg_3[B_{10}O_{12}(OH)_{10}]$	
Сафроновский участок, Приволжская моноклиналь	Ангидрит-доломитовая	Борацит $Mg_3[B_7O_{13}]Cl$
		Ашарит $Mg[HBO_3]$
	Доломит-ангидрит-полигалитовая	Пиниоит $Mg[B_2O(OH)_6]$
	Галит-ангидритовая	Хильгардит $Ca_2[B_5O_8(OH)_2]Cl$
	Ангидрит-целестиновая Каменная соль+туффит?	Витчит $Sr[B_3O_4(OH)_2]_2$
Витчит $Sr[B_3O_4(OH)_2]_2$ Еремеевит $Al[BO_3]_5(OH)_3$		
Южно-Плодовитинский участок, Карасальская моноклиналь	Ангидрит-доломит-тенардитовая	Борацит $Mg_3[B_7O_{13}]Cl$
		Ашарит $Mg[HBO_3]$
		Витчит $Sr[B_3O_4(OH)_2]_2$
	Каменная соль+тенардит	Улексит $NaCa(H_2O)_6[B_5O_7(OH)_4]$
	Галит-полигалит-сильвинитовая	Преображенскит $Mg_3[B_{10}O_{12}(OH)_{10}]$
		Калиборит $KMg_2(H_2O)_8[B_{14}O_{26}]$
	Галит-сильвинит-карналлитовая	Калиборит $KMg_2(H_2O)_8[B_{14}O_{26}]$
		Ашарит $Mg[HBO_3]$
	Галит-ангидритовая	Витчит $Sr[B_3O_4(OH)_2]_2$
	Галит+туффит?	Паидермит $Ca_2[B_5O_6(OH)_7]$
Еремеевит $Al[BO_3]_5(OH)_3$		
Сирлезит $Na[BSi_2O_6] \cdot H_2O$		
Азгирская солянокупольная структура	Каменная соль—тенардит	Улексит $NaCa(H_2O)_6[B_5O_7(OH)_4]$
		Сирлезит $Na[BSi_2O_6] \cdot H_2O$
	Тенардитовая	Улексит $NaCa(H_2O)_6[B_5O_7(OH)_4]$
		Бура $Na_2[B_4O_5(OH)_4] \cdot 8H_2O$
Каменная соль—туффит	Сирлезит $Na[BSi_2O_6] \cdot H_2O$	

Mg

Mg-Ca

Ca-Na

Na

винитовые пласты значительной мощности (от 7,8 до 39,4 м). Содержание B_2O_3 изменяется от 0,5 до 1,12 % в разрезе 4-«С» (в интервале 1016,5—1027 м), от 0,02 до 0,95 % в 5-«С» (968,5—1004 м) и от 0,72 до 1,59 % в 6-«С» (981,5—994 м). В разрезе скважины 3-«С» выявлена (по данным иммерсионного анализа водонерастворимых остатков) вкрапленность боратов. Борная минерализация в изученных разрезах приурочена к ангидрит-доломитовым, доломит-ангидритовым, ангидритовым и ангидрит-галитовым породам пигаревской ритмопачки, которые залегают над продуктивным горизонтом антиповской и погожской ритмопачек. При этом разрез пигаревской ритмопачки представлен базальным горизонтом доломит-ангидритового состава и каменной солью, а в интервале 930—945 м в галите отмечена вкрапленность карналлита. В ангидрит-доломитовых породах установлена борацитовая (N_g 1,673; N_p 1,662±0,001) и ашаритовая (N_g 1,650; N_p 1,575) минерализация, а также в единичных случаях встречается пинноит (N_g 1,575; N_p 1,565); в галит-полигалит-ангидритовых породах — хильгардит. В каменной соли в основании калиеносной погожской ритмопачки в скважинах 4- и 6-«С» нами впервые установлены еремеевит (N_m 1,643; N_g 1,649) и витчит (N_g 1,621, N_m 1,553). Кроме того, витчит в ассоциации с галитом отмечается и в средней части разреза пигаревской ритмопачки, тогда как в нижней ее части установлена целестиновая минерализация [8], приуроченная к карбонатным породам. Своеобразие разреза галогенных отложений скважины 4-«С» — присутствие в нерастворимом остатке каменной соли пигаревской и погожской ритмопачек единичных зерен пирокластического материала; здесь же нами отмечен сирлезит (N_g 1,535±0,001; N_m 1,533; N_p 1,513±0,002).

В пределах Южно-Плодовитенского участка нами впервые изучены галогенные отложения кунгурского яруса, которые вскрыты в интервале 1500—4450 м. Они представлены несколькими ритмопачками (предположительно погожской, антиповской и пигаревской), сложенными базальными горизонтами ангидрит-доломитового состава и каменной солью. В отдельных интервалах разреза здесь отмечаются прослой полигалита, тенардита, вкрапленность сильвина. По данным иммерсионного анализа водонерастворимых остатков солей установлено, что бораты Южно-Плодовитенского участка представлены борацитом, ашаритом, пандермитом (N_g 1,594; N_m 1,591; N_p 1,572), сульфоборитом (N_g 1,553; N_m 1,541; N_p 1,528), улекситом (N_g 1,519; N_m 1,505; N_p 1,496±0,001), а также витчитом и еремеевитом, борацитом и ашаритом приурочены к ангидрит-доломитовым породам. В каменной соли с тенардитом выявлен улексит. В галит-ангидритовых породах отмечаются витчит и пандермит. Борные минералы в галит-полигалитовых и галит-сильвинитовых породах, расположенных в средней части разреза (погожская ритмопачка?) в интервале 3000—3100 м и верхней части разреза (антиповская ритмопачка?) в интервале 2000—2150 м, представлены ашаритом, калиборитом (N_g 1,550; N_p 1,508), преображенскитом (?) и

борацитом. В верхних частях разреза (пигаревская ритмопачка?) в интервале 1700—1800 м данные иммерсионного и рентгеноструктурного анализов свидетельствуют о присутствии пирокластического материала. Здесь же в ассоциации с галитом отмечены еремеевит и сирлезит(?).

На Краснокутской площадке Приволжской моноклинали в скважине 1 К-К в сильвинитах и сильвинсодержащих отложениях погожской ритмопачки установлен калиборит, а в карналлитовых и бишофитовых породах выявлены борацит и сульфоборит [8]. Учитывая, что разрез погожской ритмопачки Краснокутского участка (скв. 1 К-К) отражает полный завершённый цикл галогенеза (от галитовой до эвтонической стадии сгущения морских растворов) с отложением бишофитовых пород, следовало бы, согласно эвапоритовой теории накопления боратов, ожидать здесь их значительных скоплений. В действительности борная минерализация в разрезе Краснокутской скважины представлена спорадическими проявлениями боратов магниевого и магниево-калиевого составов.

Все многообразие установленных нами борных минералов в пределах изученных территорий можно объяснить геохимическими особенностями атома бора. Бор в отношении крупных анионов выступает как типичный комплексообразователь, образуя химические связи преимущественно ковалентного типа, т. е. ведет себя, как типичный металлоид. При введении в систему $B_2O_3-H_2O$ свободных оснований (Na, K, Ca, Mg), которые активно взаимодействуют с ортоборной кислотой, за счет ее полимеризации возникают различные борнокислые соединения. В результате взаимодействия H_3BO_3 и щелочей (Na, K, Ca, Mg) образуются соединения по схеме: полион пентоборат (B_5O_6) → полион тетраборат (B_4O_5) → полион триборат (B_3O_4) → полион диборат (B_2O_3). Изменение полионов сопровождается увеличением температуры всей системы [7]. Устойчивость вновь образованных соединений определяется не только концентрацией растворов и температурой, но и кислотно-щелочными условиями среды.

Тем не менее в изученных нами разрезах отмечаются «ложные» парагенезисы боратов. Это прежде всего касается борацита (четверная координация) и ашарита (тройная координация). Однако минералогическое исследование разрезов свидетельствует о сингенетичности данных минералов с галогенидами. Кроме того, обнаружение сирлезита и еремеевита в галогенных формациях можно объяснить только с позиций дополнительного поступления бора в солеродный бассейн.

Заключение

Анализ распространения борных минералов в соленосной толще трех изученных площадей свидетельствует, что их образование зависит от среды солеродного бассейна, а также о поступлении в бассейн дополнительных растворов, генетически не связанных с морскими. Состав боратов менялся от существенно магниевого (Краснокутский участок) через магниево-кальциевый и стронциевый (Сафроновский участок) до натриево-кальциевого, а, возможно, и натриевого (Пло-

довитенская площадь). На Краснокутском участке развиты преимущественно борациит и сульфоборит, на Сафроновском помимо борациита и ашарита распространены бораты группы хильгардита и гидроборациита, которые тесно ассоциируют с сульфатами кальция (полигалитом), а также с карбонатами кальция и магния. В юго-западной и главным образом южной частях бассейна основным борным минералом является улексит, а в южной части возможно появление буры в ассоциации с тенардитом. Таким образом, состав боратов изменяется от западной к юго-западной и южной частям бассейна в соответствии с возрастанием степени метаморфизации исходной рапы. В участках бассейна с типично сульфатным типом рапы (согласно данным ультрамикрочимического анализа включений в минералах содержание сульфат-иона составляло 60 г/л, а магния 95—110 г/л) на калийной стадии образуются магниевые и магнево-кальциевые бораты. В участках бассейна с возрастающей ролью растворов хлор-кальциевого типа в то время, когда содержание кальция в рапе достигало 60 г/л и выше, возникали условия для формирования кальциевых боратов, а в участках бассейна, где установлена тенардитовая минерализация образуются бораты натриево-кальциевого и натриевого типов.

Выявленные закономерности в распределении борной и содовой минерализаций в пределах западной и юго-западной частей Прикаспийской впадины свидетельствуют о специфичности условий образования, которые определялись, видимо, аномальной гидрохимией этого тупикового участка солеродного бассейна.

Кроме того, борная минерализация на юге Приволжской моноклинали и северо-западе Карасальской моноклинали не всегда имеет эвапоритовое происхождение, а морская стущенная рапа здесь не являлась единственным источником бора. Учитывая расположение скважин 4—6-«С», и в меньшей степени 3-«С» Сафроновского участка в краевой части солеродного бассейна, присутствие в составе слагающих их солей пирокластического материала (скважины 4- и 6-«С»), а также принимая во внимание нехарактерный для морских бассейнов парагенезис боратов (сирлезит, еремеевит и частично витчит), можно предполагать, что эти борные минералы, вероятно, образовались при участии вулканогенно-осадочных процессов. Основным фактором преобразования вулканогенного (пеплового) материала, являвшегося дополнительным источником бора, были повышенные температуры термальных вод, которые

поступали в бассейн. Это способствовало быстрому разложению богатых кремнеземом пирокластических компонентов и тем самым вовлечению кремнезема в процесс аутигенного минералообразования, в том числе для синтеза сирлезита и еремеевита. О возможности проявления термальности в изученных разрезах свидетельствуют данные гомогенизации твердо- и газожидких включений в галите, температура образования которых составляла 85—90 °С, а также наличие системы перекрещивающих глубинных нарушений, по которым термальные воды поступали в бассейн. Так, исследования ряда авторов показали, что именно к линейным зонам развития грабенов приурочены мощные толщи калийно-магниевых солей, а с зонами пересечения разломов, подобных сдвигу и отрыву, связаны все известные месторождения боратов в солянокупольных структурах [3]. Глубинные воды могли поступать также из зон региональных разломов, окаймляющих юго-западную часть Прикаспийской впадины. Аналогичное предположение создается и об источнике бора на территории Карасальской моноклинали. Здесь, судя по предварительным результатам исследования, роль эндогенного фактора была проявлена в большей степени. Свидетельством тому служат и туфогенные отложения, установленные В.В. Лобановой в разрезе солянокупольной структуры Западный Азгир, расположенной в области северо-западного погружения Астраханского свода [12]. В каменной соли с прослоями туфогенного материала В.В. Лобановой по данным рентгеноструктурного анализа выявлен сирлезит. В высокоборосодержащем пласте Индерской солянокупольной структуры также отмечены прослои пепловых туфов. В каменной соли, обогащенной игольчатым борациитом, содержащим ашарит и калиборит, по данным В.В. Лобановой, встречен селлаит, обычно чуждый солям [12], причем по ее данным высокие содержания селлаита сопровождаются наиболее высокими концентрациями бора в соленосной толще.

Весь приведенный фактический материал свидетельствует, что образование боратов в пределах западной и юго-западной частей Прикаспия связано не только с накоплением высококонцентрированных рассолов, но и с одновременным поступлением в солеродный бассейн гидротермальных растворов, которые являлись дополнительным источником бора.

Работа выполнена в рамках гранта РФФИ № 02-05-64762 и гранта «Университеты России» № 09.01.031.

ЛИТЕРАТУРА

1. Александров С.М. Магнезиально-железистые бораты, их природные модификации и аналоги // Тр. Минералогического музея АН СССР имени А.Е. Ферсмана. 1976. В. 25. С. 3—26.
2. Борисенков В.И., Бочаров В.М., Халтурина И.И., Аксенова Т.Д. Геохимические предпосылки взаимосвязи характера борной минерализации с литологическими типами галогенных отложений // Литолого-фациальные и геохимические проблемы соленакопления. М.: Наука, 1985. С. 68—87.
3. Валеев Р.Н., Озол А.А., Тихвинский И.Н. Особенности генезиса месторождений боратов галогенно-осадочного типа // Советская геология. 1972. № 5. С. 71—80.
4. Вальяшко М.Г., Спирыгина А.И. Экспериментальное исследование генезиса боратов оз. Индер // Тр. IV сов. по экспериментальной минералогии и петрографии. М.: Изд-во АН СССР, 1953. В. 2. С. 137—156.
5. Вальяшко М.Г. Генезис и поиски отложения боратов, связанных с месторождениями морских солей. Советская геология. 1969. № 6. С. 25—37.

6. Галаховская Т.А. Распределение бора и других элементов в процессе испарения морской воды // Тр. ВНИИГалургии. 1967. В. 52. С. 84—107.
7. Горбов А.Ф. Условия образования и закономерности размещения месторождений вулканогенно-осадочного типа // Тр. ВНИИГалургии. 1960. В. 40. С. 3—65.
8. Деревягин В.С., Свидзинский С.А., Седлецкий В.И., Ковальский Ф.И., Макаров А.С., Федин О.Г. Нижнепермская галогенная формация северного Прикаспия. Р/Дон. Изд-во РГУ, 1981. 397 с.
9. Диаров М.Д. О приуроченности бора к стадиям бороотложения // Геохимия. 1967. №2. С. 19—25.
10. Кольцова В.В. О стратиграфической приуроченности боропроявления в кунгурских галогенных отложениях юго-западной части Прикаспийской впадины // Тр. ВНИИГалургии. 1974. В. 68. С. 80—86.
11. Курнаков Н.С., Николаев А.В., Николаев В.И. Некоторые результаты работ по естественным боратам // Большая Эмба. М.: Изд-во АН СССР. 1937. С. 76—87.
12. Лобанова В.В. Петрографическая характеристика соляной толщи поднятия Западный Азгир // Тр. ВНИИГалургии. 1960. В. 40. С. 67—82.
13. Московский Г.А., Гончаренко О.П., Макаров А.С. Интерпретация результатов определения макро- и микрокомпонентов в растворах включений и в твердой фазе минералов галогенных отложений // Геохимия. 1989. №1. С. 61—67.
14. Никольский В.М. Рудоносность соляных куполов Прикаспийской впадины // Руды и металлы. 1993. № 1—2. С. 32—41.
15. Перцев Н.Н. Харксит и котоит в скарнах // Геология и геофизика. 1961. № 7. С. 102—105.
16. Страхов Н.М. Основы теории литогенеза. Т. III. М.: Изд-во АН СССР, 1962. 562 с.
17. Халтурин И.И. Типоморфные конституционные признаки боратов Прикаспийской галогенной формации и гипсовых шляп соляных куполов // Геология, методы оценки и перспективы расширения сырьевой базы неметаллических ископаемых Казахстана. Алма-Ата: Наука, 1981. С. 11—21.
18. Хайдэ Ф.О. О региональном и вертикальном распределении минералов бора // Проблемы геохимии. М.: Изд-во АН СССР, 1965. С. 673—683.
19. Яржемский Я.Я. Проблема поисков борного сырья в галогенных толщах СССР // Советская геология. 1958. № 6. С. 3—14.
20. Яржемский Я.Я. К вопросу о возможностях отложения боратов из эвтонической рапы в солеродных бассейнах морского типа // Советская геология. 1968. № 2. С. 15—24.
21. D'Ans, Kühn R. Bemerkungen zur Bildung und Umbildung ozeaner Salzlagerstätten // Kali und Steinsalz. 1960. Bd. 3. P. 124—138.
22. Böcke H.E. Über die Borate der Kalisalzgerstätten // Centr. Mineralogie. 1910. Bd.5. P. 237—251.
23. Braitsch O. Entstehung und Stoffbestand der Salzlagerstätten // Berlin: Springer-Verlag, 1962. 232 p.
24. Jäneck E. Die Entstehung der deutschen Kalilager // Auflage Braunschweig. 1924. Bd. 7. P. 29—43.
25. Vant-Hoff I.H. Zur Bildung der Ozeanischen Saizablagerungen // Braunschweig-Vieweg. 1905—1909. Bd. 4. P. 190—211.

Саратовский государственный университет
 НИИ Геологии Саратовского университета
 А.Г. Маникин, Н.С. Рузляева — студенты
 Рецензент — Д.А. Кухтинов

Журнал «Известия вузов. Геология и разведка» публикует рекламные объявления. В качестве рекламодателей могут выступать предприятия, организации, фирмы, акционерные общества и отдельные граждане, рекламирующие печатные издания, различные изделия, разработки, технологии, имеющие отношение к геологии, разведке и горному делу.

Публикация рекламных объявлений платная. Стоимость рекламы устанавливается по договоренности. По желанию заказчика реклама может публиковаться несколько раз.

Контактные телефоны

- Ребрик Б.М. 433-62-66 доб. 1149
 Брюховецкий О.С. 433-64-55 т/ф