

Многие способы извлечения элементов из рассолов основаны на сорбции или осаждении, выбор правильной методики их извлечения, вероятно, зависит от форм миграции. Полученные результаты расчетов, по нашему мнению, могут быть полезны для обоснования технологии извлечения изученных элементов из промышленных вод.

#### Литература:

1. Крайнов С.Р., Швец В.М. Гидрогеохимия: Учебник для вузов.-М: Недра, 1992.- 463 с.
2. Дутова Е.М. Неорганические формы миграции химических элементов в подземных водах Алтае-Саянской складчатой области / Е.М. Дутова, Н.В. Душехватова, О.Н. Соловьева, Е.В. Сергеев // Гидрогеология и инж. геология. Геоэкология и мониторинг геологической среды: матер. межд. научн.-техн. конфер. «Горно-геол. образование в Сибири. 100 лет на службе науки и производства».- Томск: Изд-во ТПУ, 2001.- С. 17-23.
3. Букаты М.Б. Рекламно-техническое описание программного комплекса HydroGeo. М.: ВНИИЦ, 1999.-5 с.

### **ФТОР В АЗОТНЫХ ТЕРМАЛЬНЫХ ВОДАХ ЗАБАЙКАЛЬЯ**

**Е.В. Зиппа**

Научный руководитель доцент О.Г. Токаренко

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, Россия*

Азотные термальные воды, уникальные по своему составу и обладающие весьма высоким содержанием фтора, вызывают интерес у многих исследователей. Особой темой для обсуждений являются источники фтора в термах. Данный вопрос обсуждается с середины прошлого века, но ответы на него до сих пор не получены. Ломоносов И.С. [4] считал источником фтора в термах растворы магматического генезиса (ювенильные воды). В настоящее время подавляющее большинство исследователей придерживаются теории о вмещающих породах в качестве источников фтора. Разделяя взгляды последних и, исходя из равновесно-неравновесного состояния системы вода-порода, причиной высокого содержания фтора в термах можно считать взаимодействие воды с горными породами, в которых содержатся минералы с аномально высокими концентрациями фтора, например, флюорит [7-9]. Поэтому целью данной работы является, на примере флюорита, обосновать гипотезу о горных породах, как источнике избыточных химических элементов, в частности фтора, в азотных термальных водах.

Данные по химическому составу и описание основных гидрогеохимических особенностей были подробно изложены в работах [6, 7]. В настоящей работе приведем лишь общую характеристику азотных термальных вод Забайкалья.

Азотные термальные воды Забайкалья характеризуются низкой общей минерализацией, которая в отдельных случаях превышает 1 г/л, в среднем величина общей минерализации составляет около 0,46 г/л (табл. 1). По химическому составу, в соответствии с С.А. Щукаревым, исследуемые воды подразделяют на пять типов. Термальные воды с величиной общей минерализации до 0,6 г/л в основном относятся гидрокарбонатному натриевому, гидрокарбонатно-фторидному натриевому (уникальный переходный тип), сульфатно-гидрокарбонатному

натриевого и реже гидрокарбонатно-сульфатному натриевого. Воды с более высокой минерализацией (более 0,6 г/л) являются сульфатного натриевого типа.

Таблица 1

*Средний химический состав азотных термальных вод Забайкалья, мг/л [7]*

Номер	Количество родников (90)	Химический тип вод	T, °C	M	pH	Ca <sup>2+</sup>	F <sup>-</sup>
1	23	HCO <sub>3</sub> -Na	46.2	425	9.1	5.6	17
2	4	HCO <sub>3</sub> -F-Na	51.6	378	9.3	7.3	32
3	10	HCO <sub>3</sub> -SO <sub>4</sub> -Na	43.8	356	9.1	3.0	11
4	23	SO <sub>4</sub> -HCO <sub>3</sub> -Na	49.0	420	8.6	7.7	10
5	30	SO <sub>4</sub> -Na	48.5	627	8.3	20.0	9

По величине pH все азотные термальные воды относятся к слабощелочным и щелочным. Среднее значение величины pH варьируется в интервале от 7.9 до 10.1 единиц pH, где максимальное значение pH отмечено в источник Солнечный.

Как было показано ранее [6], зависимость между pH и соленостью терм являются сложной, но общая тенденция заключается в том, что с ростом минерализации pH вод несколько уменьшается, что позволяет сказать о нетипичном характере данной зависимости для подавляющей части пресных и соленых вод.

Рассматриваемые термы также характеризуются преобладанием натрий-иона над ионами кальция, магния и калия, содержание которых, как правило, очень низкие. Низкие концентрации Ca<sup>2+</sup> и Mg<sup>2+</sup> в термах связаны с выпадением карбонатов и вторичных силикатов.

Азотные термальные воды Забайкалья богаты фтором. Так, например, в азотных термальных водах Забайкалья содержание фтора достигает 46,8 мг/л, источник Солнечный, где по химическому составу воды относятся к переходному гидрокарбонатно-фторидному натриевого типу.

Ответ на вопрос об источнике фтора в азотных термальных водах вытекает из эволюции системы вода-порода в условиях ее равновесно-неравновесного состояния. В процессе непрерывного растворения одних минералов и осаждения других в природном растворе происходит постоянное изменение соотношения между химическими элементами относительно растворяемых минералов. Так, содержание Ca<sup>2+</sup>, которое связано с вторичными карбонатами, в растворе не растут. В свою очередь F<sup>-</sup> в растворе накапливается до тех пор, пока раствор не достигнет равновесия с флюоритом.

Рассмотрим пример. В соответствии с [5] константа растворения флюорита при 50 °C равна

$$[Ca^{2+}] \cdot [F^{-}]^2 = 10^{-10.9} \quad (1)$$

Как было показано ранее [7], при снижении активности Ca<sup>2+</sup>, активность F<sup>-</sup> возрастает. В условиях равновесно-неравновесного состояния системы с течением времени содержания Ca в растворе уменьшаются, а F растут. При этом, чем больше F содержат растворяемые водой минералы, тем быстрее он будет накапливаться в растворе, но после установления равновесия с минералами, F не будет накапливаться в растворе, а будет связываться вторичными образуемыми водой минералами.

Из выше сказанного следует, что избыточное содержание фтора в азотных термах косвенно отражает время эволюции системы вода-порода: чем оно больше,

тем содержание его в термах выше, но это правило действует только в неравновесных условиях [7].

Теперь необходимо пояснить, при каких условиях происходит насыщение терм флюоритом. Для этой цели, в соответствии с известными методиками [1] и с использованием программного продукта HydroGeo [2] рассчитано равновесие термальных вод с флюоритом. Свободная энергия образования и растворенных химических элементов взяты из работы [1]. Для выяснения степени равновесности терм использовали индекс насыщения (SI – saturation index), который равен (2). Расчеты проводились для температур 25 °С и 100 °С.

$$SI = \lg Q/K, \quad (2)$$

где Q – квотант реакции; K – константа реакции.

На основании полученных результатов были построены диаграммы зависимостей значений индекса насыщения с флюоритом от основных определяющих параметров (рис.1): общей минерализации (а), pH (б), F<sup>-</sup> (в), температуры (г) и содержаний Ca<sup>2+</sup> (д).

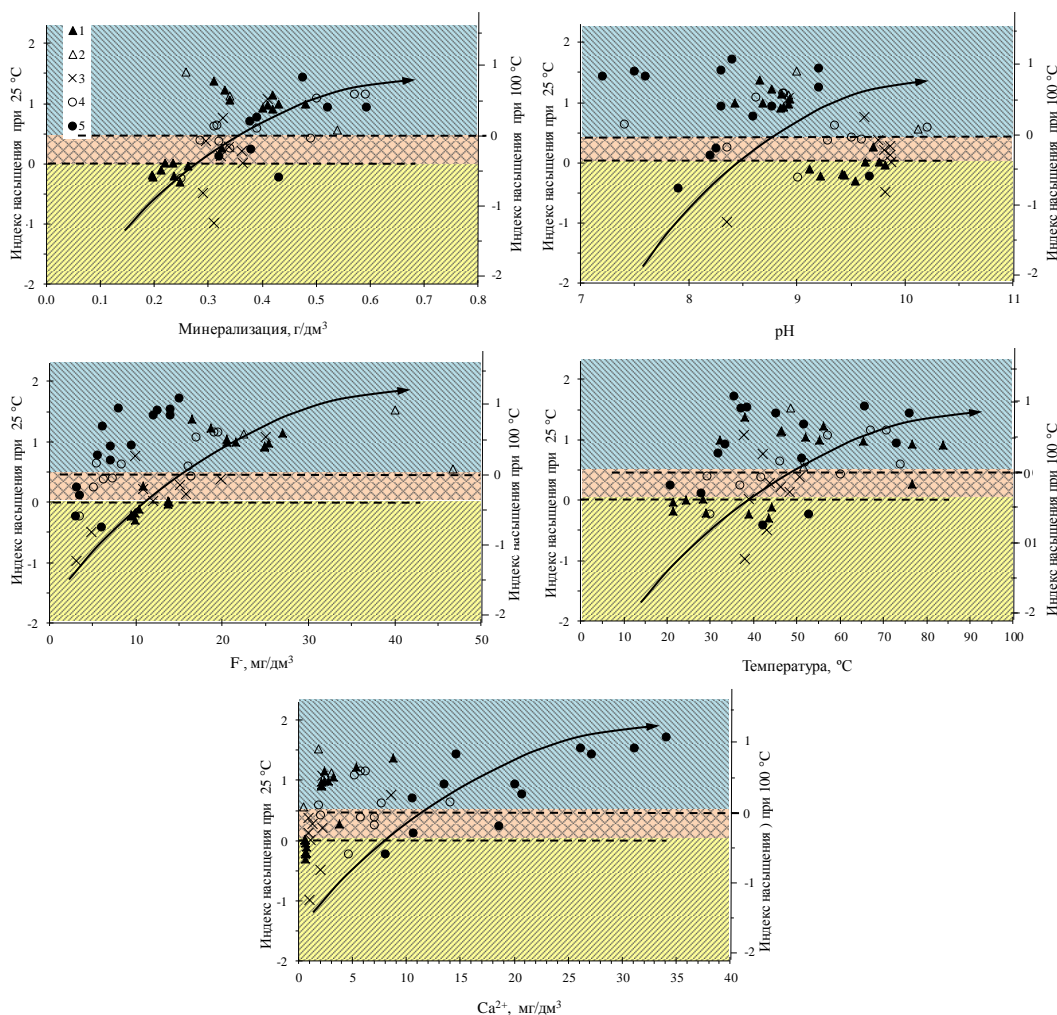


Рисунок 1 – Зависимость значений индекса насыщения азотных терм с флюоритом от общей минерализации (а), pH (б), F<sup>-</sup> (в), температуры (г) и содержаний Ca<sup>2+</sup> (д). Химические типы терм: 1 – HCO<sub>3</sub>-Na; 2 – HCO<sub>3</sub>-F-Na; 3 – HCO<sub>3</sub>-SO<sub>4</sub>-Na; 4 – SO<sub>4</sub>-HCO<sub>3</sub>-Na; 5 – SO<sub>4</sub>-Na [10]

Следует отметить нетипичный для других минералов характер пути насыщения вод флюоритом, а именно, равновесие азотных терм с флюоритом достигается быстрее в условиях более низких температур, нежели высоких. Для насыщения флюоритом в термах должен накопиться фтор в количестве 5-15 мг/л, кальций в количестве 1-2 мг/л. При этом величина общей минерализации и рН варьируют в интервале 0,2-0,35 г/л и 9,25-9,75, соответственно. В остальных случаях термы находятся либо в около равновесном (недонасыщенном) состоянии, либо в состоянии перенасыщения.

Таким образом, азотные термальные воды Забайкалья непрерывно взаимодействуют с горными породами, образуя при этом уникальную равновесно-неравновесную систему. В процессе этого взаимодействия эволюция системы происходит в условиях низкой концентрации кальция и высокой концентрации фтора, источником которого служат вмещающие горные породы.

*Работа выполнена в рамках гранта РФФИ 15-55-53122 ГФЕН\_a*

#### Литература

1. Алексеев В.А., Рыженко Б.Н., Шварцев С.Л., Зверев В.П., Букаты М.Б., Мироненко М.В., Чарыкова М.В., Чудаев О.В. Геологическая эволюция и самоорганизация системы вода-порода. Т.1. Система вода-порода в земной коре: взаимодействие, кинетика, равновесие, моделирование. – Новосибирск: изд-во СО РАН, 2005. – 244 с.
2. Букаты М.Б. Разработка программного обеспечения для решения гидрогеологических задач // Известия ТПУ. – 305(6). – 2002. – С. 348–365.
3. Замана Л.В. Фтор в азотных термах Баунтовской группы (Северное Забайкалье) // Геология и геофизика. – 41(11). – С. 1575–1581.
4. Ломоносов И.С. Геохимия и формирование современных гидротерм Байкальской рифтовой зоны. – Новосибирск: изд-во «Наука», 1974. – 168 с.
5. Наумов Г.Б., Рыженко Б.Н., Ходаковский И.Л. Справочник термодинамических величин для геологов. – М.: Атомиздат, 1971. – 240 с.
6. Плюснин А.М., Замана Л.В., Шварцев С.Л., Токаренко О.Г., Чернявский М.К. Геохимические особенности состава азотных терм Байкальской рифтовой зоны // Геология и геофизика. – 2013. – №5. – С.647–664.
7. Шварцев С.Л., Замана Л.В., Плюснин А.М., Токаренко О.Г. Равновесие азотных терм Байкальской рифтовой зоны с минералами водовмещающих пород как основа для выявления механизмов их формирования // Геохимия. – 2015. – № 6. – С.1–14.
8. Шварцев С.Л. Гидрогеохимия зоны гипергенеза. 2-е изд., исправл. и доп. – М.: Недра, 1998. – 366с.
9. Шварцев С.Л. Взаимодействие воды с алюмосиликатными горными породами // Обзор. Геология и геофизика – 1991. – №12 – С.16–50.
10. Шварцев С.Л., Токаренко О.Г., Зиппа Е.В., Чж. Сунь Геохимия фтора в азотных термальных водах Забайкалья и провинции Цзянси (Китай) // Современные проблемы гидрогеологии, инженерной геологии и гидрогеоэкологии Евразии: Материалы Всероссийской конференции с международным участием «Современные проблемы гидрогеологии, инженерной геологии и гидрогеоэкологии Евразии» с элементами научной школы. – Томск: Изд-во ТПУ, 2015. – 828 с.