

**ФОРМЫ МИГРАЦИИ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ В АЗОТНЫХ ТЕРМАЛЬНЫХ ВОДАХ
ПРОВИНЦИИ ЦЗЯНСИ**

Е.В. Зиппа

Научный руководитель профессор С.Л. Шварцев

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

Выявление форм миграции химических элементов в подземных водах позволяет правильно интерпретировать и прогнозировать процессы их миграции и распределения с течением времени взаимодействия воды с горными породами. Разные соединения одного и того же химического элемента имеют различные термодинамические и физико-химические параметры и характеристики, например, свободные энергии Гиббса. Установление миграционных форм химических элементов позволяет правильно оценить степень насыщенности подземных вод по отношению к минералам водовмещающих пород [3].

Основной целью настоящей работы является расчет форм миграций химических элементов. В основу исследования положены результаты химического анализа азотных термальных вод провинции Цзянси, родники которых были опробованы при непосредственном участии автора статьи в 2015 г. Общий химический и микрокомпонентный анализ проделаны в аккредитованной лаборатории НОЦ «Вода» (НИ ТПУ). Результаты химического анализа показали, что азотные термальные воды провинции Цзянси являются слабоминерализованными (324-421 мг/л), при этом кислотнo-щелочные свойства всегда слабо щелочные или щелочные (рН 8,50-9,25). По химическому составу термы относятся, преимущественно, к гидрокарбонатному натриевому типу, иногда к $\text{HCO}_3\text{-SO}_4\text{-Na}$ типу. Для них характерны повышенные концентрации Na^+ , HCO_3^- , Si и F⁻, на фоне низких концентраций Ca^{2+} , K^+ и Mg^{2+} [2, 4]. В предыдущих работах [2, 4] химический состав азотных терм провинции Цзянси описан более подробно.

Основные формы миграции элементов зависят не только от свойств самого элемента (катионы, элементы-гидролизаты или анионы), но и от внешних факторов миграции, например, рН среды [3]. В этой связи, для расчета форм миграции выбраны точки, характеризующиеся минимальным, максимальным и приближенным к среднему значениями рН. Химический состав азотных термальных вод выделенных родников представлен в табл.1.

Таблица 1

Данные по составу азотных термальных вод провинции Цзянси, использованные в расчетах

№	Т	рН	Мин.	CO ₃ ²⁻	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺	SiO ₂	F ⁻	Mn	Fe	Al	Li	Be	B	Ni
			мг/л											мкг/л						
1	83	8,50	375	18,3	94	44	3,9	59	6,4	0,14	4,49	134	10,3	6, 7	9,6	32,0	240,4	0,78	70	0,10
2	38	8,70	324	12,2	127	17	6,2	72	3,8	0,02	1,98	68	15,6	1,5	43,5	17,0	240,9	0,32	55	0,06
3	41	9,25	356	30,5	67	56	6,0	66	2,4	0,03	3,06	110	14,6	0,4	7,1	10,2	210,6	0,24	128	0,01
№	Cu	Zn	Ga	Br	La	Rb	Sr	Zr	Nb	Mo	Cd	Cs	Ba	Se	Ce	W	Tl	Pb	Th	U
	мкг/л																			
1	0,09	1,8	2,7	4,7	0,02	30,4	66,9	0,03	0,02	19,4	0,12	34,8	4,71	0,05	0,06	29,9	0,13	0,05	0,02	0,158
2	0,32	1,0	1,6	5,5	0,04	14,7	132,7	0,03	0,02	33,9	46,5	26,6	5,37	1,09	0,09	95,6	0,02	0,07	0,03	0,004
3	0,04	0,2	6,0	6,3	0,01	30,9	24,2	0,03	0,02	23,7	0,02	27,0	2,52	0,28	0,01	47,0	0,03	0,03	0,01	0,096

Расчет концентраций различных форм миграции элементов в азотных термальных водах провинции Цзянси производился автором с применением программного комплекса HydroGeo [1]. Результаты расчета форм миграции основных макро- и микрокомпонентов без учета элемент-органических форм представлены в табл. 2.

Как известно [3], химические элементы в подземных водах находятся в виде взвесей, коллоидов и в истинно растворенном состоянии. Растворенное состояние химических элементов в водах чрезвычайно разнообразно. Среди истинно растворенных форм элементов различают нейтральные молекулы, простые и комплексные ионы.

Результаты расчетов показали, что макрокомпоненты мигрируют, преимущественно, в ионной форме Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , K^+ , Cl^- , $(\text{SO}_4)^{2-}$, $(\text{HCO}_3)^-$, $(\text{CO}_3)^{2-}$, как правило, их доля составляет более 95 %, за редким исключением, более 75 %. Кроме того, отмечена миграция кальция в форме комплексного соединения, а именно CaCO_3 (10-22 %). Наряду с макрокомпонентами, азотные термы содержат высокие концентрации кремния, который, в свою очередь, мигрирует в форме SiO_2 (25-53%) и H_4SiO_4 (27-51 %).

Среди микрокомпонентов в ионной форме мигрируют Li^+ , Mn^{2+} , Br^- , Rb^+ , Sr^{2+} , Ba^{2+} и Cs^+ , доля которых составляет более 85 %. Большая часть микрокомпонентов мигрирует в виде комплексных соединений. Так, с участием гидрокомплексов мигрируют Be , B , Ni , Zn , Tl , Pb , и Th , в оксидной форме мигрируют Ga , Br , Se , Nb , Mo , W , Cd , U .

Обращают на себя внимание элементы, фигурирующие в растворе в разных формах. К числу таких элементов относится Fe (II), которое мигрирует в форме карбонатного комплекса FeCO_3 (47-54 %) и гидрокомплекса FeOH^+ (16-37 %). Алюминий в растворе находится в равной степени в форме $(\text{AlO}(\text{OH}))_2^-$ и $(\text{AlO}_2)^-$, доля которых

**СЕКЦИЯ 7. ГИДРОГЕОХИМИЯ И ГИДРОГЕОЭКОЛОГИЯ ЗЕМЛИ.
ГЕОИНФОРМАЦИОННЫЕ СИСТЕМЫ В ГИДРОГЕОЭКОЛОГИИ**

соответственно составляет 38-42 % и 34-56%, в меньшей степени в форме $Al(OH)_6SiO^-$ (22-25%). Одновалентная медь присутствует в растворе, преимущественно, в форме гидрокомплекса $(Cu(OH)_2)$ несколько меньше в карбонатной форме $CuCO_3$ (56-87 %).

Среди микроэлементов явно выделяется Zr, который отмечен тремя формами миграции, доля которых явно коррелирует с величиной pH. Если при минимальном, для рассматриваемых азотных терм, pH цирконий мигрирует в основном в форме $(HZrO_3)^-$ (77 %), в меньшей степени $(Zr(OH)_3)^-$ (23 %), то по мере роста pH форма миграции резко меняется на фторидную ZrF_4 , доля которой составляет около 100 %.

Таким образом, расчеты форм миграции химических элементов показал, что в азотных термальных водах провинции Цзянси основные химические элементы солевого состава мигрируют преимущественно в ионной форме, реже в форме комплексных соединений. Микроэлементы, в свою очередь, в основном мигрируют в виде комплексных соединений, среди которых ведущими являются гидрокомплексы и оксиды, в меньшей степени в ионной форме.

Таблица 2

Формы миграции химических элементов в азотных термальных водах провинции Цзянси

Хим. элемент	Точка	1	2	3	Хим. элемент	Точка	1	2	3
	Форма миграции	Мольные % от суммы 1 иона				Форма миграции	Мольные % от суммы 1 иона		
Na	Na^+	98,69	99,10	97,82	Zn	$ZnOH^+$	73,27	54,74	43,08
	Mg^{2+}	82,18	89,98	77,69		$Zn(OH)_2$	12,07	11,14	32,23
Mg	$(MgHCO_3)^+$	1,44	1,66	0,90	Ga	$ZnCO_3$	4,47	29,94	12,65
	$MgCO_3$	4,71	4,47	9,13		$(GaO_2)^-$	100,00	100,00	100,00
Ca	Ca^{2+}	77,97	85,97	72,64	Br	BrO^-	74,83	66,26	88,25
	$CaCO_3$	16,77	10,72	22,01		Br	99,98	99,98	99,98
K	K^+	99,68	99,76	99,53	Se	HSe ⁻	100,00	100,00	100,00
Cl	Cl^-	99,94	99,95	99,94		$(SeO_4)^{2-}$	100,00	100,00	100,00
SO ₄	$(SO_4)^{2-}$	97,99	98,58	98,81	Rb	$(SeO_3)^{2-}$	96,21	97,22	99,23
HCO ₃	$(HCO_3)^-$	92,83	94,89	85,79		Rb^+	99,53	98,69	97,47
CO ₃	$(CO_3)^{2-}$	4,12	3,54	12,17	Sr	Sr^{2+}	85,26	92,29	89,79
F	F^-	99,88	99,93	99,94	Zr	$(HZrO_3)^-$	77,04	0,04	0,04
Si	SiO_2	53,24	34,35	25,45		$(Zr(OH)_3)^-$	22,81	0,04	0,03
	H_4SiO_4	27,60	51,15	35,70	ZrF_4	0,00	99,92	99,93	
	$(HSiO_3)^-$	9,08	6,31	17,57	Nb	$(NbO_3)^-$	97,03	97,86	99,40
	$(H_3SiO_4)^-$	8,98	6,09	17,25	Mo	$(MoO_4)^{2-}$	99,99	100,00	100,00
Mn	Mn^{2+}	62,96	93,30	76,00	Cd	$Cd(OH)_2$	27,43	3,80	18,11
	$MnOH^+$	35,84	6,65	23,29		$CdCO_3$	59,36	76,97	52,67
Fe	Fe^{2+}	14,41	34,57	15,55	Ba	$(Cd(CO_3)_2)^{2-}$	10,43	17,48	28,47
	$FeCO_3$	47,48	48,15	53,85		Ba^{2+}	94,33	94,25	90,50
Al	$FeOH^+$	37,01	15,78	29,66	Cs	Cs^+	99,98	99,51	99,26
	$(AlO(OH)_2)^-$	42,32	37,92	39,80		Ce	CeO^+	16,94	8,88
Li	$(AlO_2)^-$	56,01	34,25	36,16	CeO_2H		82,34	2,73	41,46
	Li_2CO_3	76,25	94,31	95,53	La	$(CeCO_3)^+$	0,17	84,61	28,36
Be	Li^+	99,58	98,99	98,85		LaO_2H	78,15	0,12	5,03
	$(Be(OH)_2)^-$	100,00	100,00	100,00	$(LaCO_3)^+$	2,81	95,72	88,19	
B	$(H_2BO_3)^-$	6,80	2,42	4,31	W	$(WO_4)^{2-}$	100,00	100,00	100,00
	$(B(OH)_4)^-$	26,47	21,64	35,81		Tl	TlOH	100,00	100,00
Ni	$Ni(OH)_2$	31,17	4,51	25,14	Pb	PbO	72,96	3,71	17,00
	$NiCO_3$	67,46	91,49	73,11		$PbOH^+$	19,21	73,75	66,29
Cu	Cu^+	9,60	22,87	1,92	Th	$PbCO_3$	3,55	20,75	11,40
	$(Cu(OH)_2)^-$	90,39	77,03	98,07		$(ThCO_3(OH)_3)^-$	94,57	99,05	98,29
	$CuCO_3$	56,00	87,40	67,00	U	UO_2	99,76	99,89	99,65

Литература

1. Букагы М.Б. Разработка программного обеспечения для решения гидрогеологических задач // Известия Томского политехнического университета. – 2002. – Т. 305. – № 6. – С. 348–356.
2. Зиппа Е.В. Химический состав термальных вод провинции Цзянси // Труды XX Международной научной симпозиум имени академика М. А. Усова «Проблемы геологии и освоения недр» 4-8 апреля 2016 г. – Томск, 2016.– С.2.
3. Крайнов С.Р., Рыженко Б.Н., Швец В.М. Геохимия подземных вод. Теоретические, прикладные и экологические аспекты. – М.: Наука, 2004. – 677 с.
4. Sun Z., Shvartsev S.L., Borzenko S.V., Gao B., Tokarenko O., Zippa E.V. Thermal water of Jiangxi Province (China): geochemistry, equilibrium, formation, genesis. // App. Geochemistry, 2016