

БОР В ТЕРМАЛЬНЫХ ВОДАХ КАМЧАТКИ И ВОЗМОЖНОСТЬ ЕГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ

Борная кислота является одним из характерных компонентов термальных вод Камчатки и других районов активного вулканизма. Абсолютные ее содержания сравнительно невелики и для различных типов гидротерм варьируют от первых миллиграммов до сотен миллиграммов на литр раствора. Однако относительные содержания борной кислоты в наиболее типичных для районов активного вулканизма хлоридно-натриевых термах достигают 6–12% от общей минерализации растворов, т.е. для этих гидротерм борная кислота является одним из основных компонентов раствора.

Ранее нами и другими исследователями (Махон, 1965; Горбов, 1976) подчеркивалась прямая зависимость между содержаниями бора и хлора в термальных водах областей активного вулканизма как в пределах одной зоны разгрузки, так и в региональном плане. Хлор – один из главных компонентов термальных вод – может быть либо составной частью эндогенного флюида, либо может вовлекаться в круговорот из морской воды; поэтому мы попытались сравнить значения бор-хлорных отношений для морских и подземных вод различного генезиса (табл. 1).

Для морской воды эти значения характеризуются высокой стабильностью и являются практически постоянной величиной для морей и океанов как в различных точках их поверхности, так и на разной глубине (Виноградов, 1967).

Поровые воды глубоководных морских осадков, формировавшихся от верхнего мела до голоцене и поднятых в процессе бурения с интервалом глубин от 0 до 450 м над дном океана (Смирнов, 1947), также отличаются стабильностью бор-хлорных отношений, а сами значения отношений бора к хлору равны таковым для морской воды. В табл. 1 приведены также значения B/Cl для захороненных морских вод Японии, Сахалина, Гавайского архипелага, рассолов соленосного комплекса Иркутского амфитеатра и др.

Для характеристики B–Cl-отношений для хлоридно-натриевых гидротерм районов активного вулканизма были привлечены данные по термальным районам Новой Зеландии – Вайракей, Вайотапу, Каверау; США – район Стимбот, Йеллоустонский национальный парк; по Камчатке – Паужетка, Долина Гейзеров, Налачева.

Из табл. 1 видно, что по значениям бор-хлорных отношений термальные воды районов активного вулканизма резко отличаются от морской воды (на 2 порядка и более) и от других типов подземных вод (в основном на 1–2 порядка). Поэтому представлялось интересным исследовать вариации бор-хлорных отношений для термальных вод Камчатки как в пределах единой зоны разгрузки гидротерм, так и для термальных вод различных гидротермальных систем.

В табл. 2 приведены значения коэффициентов парных корреляций

Таблица 1

Значения B/Cl в гидротермах, морской воде и различных типах подземных вод

Тип вод	n	M, г/л			B/Cl		
		min	max	x	min	max	x
1	2	3	4	5	6	7	8
1. Хлоридно-натриевые термальные воды районов активного вулканизма (Камчатка—СССР, США, Новая Зеландия)	245	0,5	4,8	2,7	0,040	0,190	0,108
2. Морская вода	344	—	—	35,0	0,00069	0,00085	0,00078
3. Поровые воды глубоководных морских осадков	127	30,9	37,6	35,4	—	—	0,00079
4. Подземные воды о. Оаху (Гавайи)	4	3,7	31,7	19,5	0,00003	0,00009	0,00008
5. Подземные воды неогеновых нефтеносных бассейнов Японии (бассейн Канто и Ниигата)	9	2,9	33,4	21,9	0,0003	0,014	0,0046
6. Подземные воды кайнозойских нефтеносных бассейнов Сахалина	11	14,5	47,6	28,3	0,0012	0,023	0,0108
7. Хлоридно-натриевые подземные воды верхнего девона северного обрамления Прикаспийской впадины	19	194,5	279,4	246,6	0,0001	0,0015	0,0007
8. Хлоридно-натриевые воды карбона северного обрамления Прикаспийской впадины	13	227,5	274,7	252,7	0,0003	0,0013	0,0008
9. Хлоридно-натриевые подземные воды перми юго-восточного склона Русской платформы	5	180,7	315,4	247,8	0,00003	0,00061	0,0003
10. Кальцийсодержащие подземные воды девона и карбона Нижнего Поволжья	6	117,2	233,2	180,1	0,0005	0,0016	0,0012

Таблица 1 (окончание)

1	2	3	4	5	6	7	8
11. Хлоридные кальцийсодержащие подземные воды в пермских отложениях юго-востока Русской платформы	28	199	270	239	0,00004	0,0108	0,0021
12. Хлоридные магнийсодержащие подземные воды пермских отложений юго-востока Русской платформы	18	226	341	270	0,0013	0,0165	0,0068
13. Сульфатсодержащие воды перми северного обрамления Прикаспийской впадины	11	106	210	138	0,0002	0,0013	0,0007
14. Соленые воды Восточно-Сибирской артезианской области (Тунгусский и Ангаро-Ленский бассейны)	14	10	124	85	0,0001	0,002	0,0001
15. Рассолы соленосного комплекса Иркутского амфитеатра	3	322	412	350	0,001	0,005	0,0033
16. Надсолевые воды Мексиканского залива	7	34,4	54,6	42,2	0,0002	0,0020	0,0007

При меч ани е: *л* — число анализов; *х* — среднее значение соответствующих величин; 1 — материалы Института вулканологии (Камчатка); данные: Д.Е. Уайта (1965, 1970); У.А.Дж. Махона, 1965; (США, Новая Зеландия); 2 — А.П. Виноградов (1967); 3, 4, 5, 6, 16 — С.И. Смирнов (1974); 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13 — К.Е. Питьева (1969); 14 — Е.А. Басков (1972); 15 — М.Г. Валяшко и др. (1967).

Между содержаниями борной кислоты и хлора в термальных водах наиболее мощных гидротермальных систем Камчатки (Узонской, Гейзерной и Паужетской) (использованы преимущественные анализы, выполненные автором). Хотя абсолютное содержание борной кислоты и хлора в термальных водах отдельной зоны разгрузки изменяется в широких пределах (в основном в результате процессов разбавления и упаривания вод коренных струй), коэффициенты парных корреляций близки к (+1): зависимость между содержаниями борной кислоты и хлора прямолинейна и близка к функциональной.

Таблица 3 содержит значения бор-хлоридных отношений в термальных водах наиболее исследованных гидротермальных систем Камчатки. Общая характеристика гидротермальных систем приведена в предыду-

Таблица 2

Корреляционная зависимость между концентрациями H_3BO_3 и Cl^-
в зонах разгрузки хлоридно-натриевых гидротерм

Параметр	Гидротермы		
	Паужетские	Узонские	Долины Гейзеров
n	114	24	17
T_{min}	20	23	90
T_{max}	196	94	100
pH_{min}	7,06	2,16	7,30
pH_{max}	8,42	7,50	8,98
B_{min}	26	0,0	63
B_{max}	260	405	127
B	197	194	98
Cl_{min}	186	7	404
Cl_{max}	1720	1808	908
Cl	1420	828	702
r	0,978	0,962	0,985
σ	0,004	0,015	0,007

Примечание. n — число анализов; T_{min}, T_{max} — минимальная и максимальная температура растворов в точках отбора проб; B_{min}, B_{max} , B — минимальная, максимальная и среднеарифметическая концентрация H_3BO_3 , мг/л; Cl_{min}, Cl_{max} , Cl — минимальная, максимальная и среднеарифметическая концентрация Cl^- , мг/л; r — коэффициент парной корреляции; σ — средняя квадратичная ошибка коэффициента корреляции

ших статьях, и мы подчеркиваем лишь, что рассматриваемые системы различаются по структурной приуроченности, возрасту, тепловой мощности, температуре в недрах систем, химическому и газовому составу термальных растворов. Однако видно, что вариации отношений бора к хлору для растворов данных систем незначительны и практически не выходят за пределы значений таких же отношений для гидротерм, разгружающихся в единой гидротермальной системе (например, Узонской).

Таким образом, бор-хлорные отношения являются важной геохими-

Таблица 3

Значения B/Cl в термальных водах некоторых гидротермальных систем Камчатки

Гидротермальные системы	B/Cl	Гидротермальные системы	B/Cl
Паужетская	0,08	Паратунская	0,10
Узонская	0,14	Больше-Банная	0,08
Гейзерная	0,08	Киреунская	0,12
Налачевская	0,15		

Примечание. По Киреунской системе данные Т.П. Кирсановой (1971).

ческой характеристикой гидротерм Камчатки, позволяющей на данном этапе их изучения сделать следующие выводы.

В формировании солевого состава гидротерм Камчатки морские и захороненные морские воды не играют существенной роли. Об этом свидетельствуют резко повышенные значения бор-хлорных отношений (см. рис. 1).

Стабильность бор-хлорных отношений для термальных вод гидротермальных систем, характеризующихся самыми различными параметрами, позволяет сделать заключение о сходных условиях, существующих в зонах генерации гидротерм, т.е. о близких содержаниях бора и хлора в эндогенном флюиде, под воздействием которого формируются гидротермальные системы.

Как уже отмечалось в начале статьи, содержание борной кислоты в некоторых гидротермах Камчатки достигает 12% от общей минерализации. Половина общего количества борной кислоты, выносимой всеми источниками Камчатки, приходится на наиболее высокодебитные источники Паужетской и Узон-Гейзерной гидротермальных систем. В процессе разведки Паужетского геотермального месторождения выявилось при этом, что эксплуатационные ресурсы термальных вод значительно превышают их разгрузку в естественных условиях.

Зарубежный опыт показывает, что наиболее рентабельным является комплексное использование геотермальных месторождений: энергетическое, для нужд химической промышленности, бальнеологическое и т.п. С этих позиций в настоящее время наиболее перспективными для использования в качестве сырья для химической промышленности являются термальные воды Паужетского геотермального месторождения. Здесь уже работает геотермальная электростанция, имеются выведенная на поверхность термальная вода и дешевая электроэнергия; продолжаются работы по увеличению мощности станции за счет более полного использования ресурсов месторождения.

Для предварительного концентрирования борной кислоты из отработанной термальной воды, учитывая низкую минерализацию раствора, на наш взгляд, может быть использована схема, предложенная Д.И. Эристави и Ф.И. Броучеком (1965). Вода пропускается последовательно через катионит в Н-форме, слабоосновной анионит в ОН-форме и сильноосновной анионит в ОН-форме. Первые две ступени полностью удаляют из раствора посторонние компоненты, борная кислота концентрируется на третьей ступени (сильноосновном анионите). Десорбция осуществляется раствором щелочи. Данная схема была испытана нами на Паужетской воде с применением катионита КУ-2, слабоосновного анионита АН-Т и сильноосновного анионита АВ-17. За один цикл сорбции-десорбции концентрация борной кислоты была повышена в 75 раз, т.е. от 0,2 до 15 г/л. В дальнейшем полученный концентрат может дорабатываться по технологии, применяемой уже несколько десятилетий в Италии на месторождении Лардерелло. Нужно заметить, что первая ступень схемы при соответствующем выборе катионита может служить одновременно для концентрирования и последующего выделения солей лития, рубидия, цезия.

* В заключение еще раз подчеркнем, что дальнейшее изучение геохимии бора в термальных водах представляет интерес как для выяснения природы флюида, под воздействием которого формируются гидротермальные системы, так и чисто практически — для использования термальных вод как сырья для получения борной кислоты.

Л и т е р а т у р а

- Валяшко М.Г., Жеребцова И.К., Садыков Л.З. и др. Геохимия рассолов Восточной Сибири. — В кн.: Формирование и геохимия подземных вод Сибири и Дальнего Востока. М.: Наука, 1967, с. 166—175.
- Виноградов А.П. Введение в геохимию океана. М.: Наука, 1967, с. 212.
- Горбов А.Ф. Геохимия бора. Л.: Недра, 1976, с. 207.
- Кирсанова Т.П. Гидротермы Киреунской долины в Срединном хребте Камчатки. — В кн.: Вулканизм и глубины Земли. (Мат-лы III Всесоюзн.вулканол. совещ. 28—31 мая 1963). М.: Наука, 1971, с. 239—246.
- Махон У.А.Дж. Химические исследования пара и воды, выделяющихся из скважин и горячих источников Каверау. — В кн.: Геохимия современных поствулканических процессов: М.: Мир, 1965, с. 128—140.
- Питьева К.Е. Основы региональной геохимии подземных вод. М.: Изд-во МГУ, 1969, с. 213.
- * Смирнов С.И. Введение в изучение геохимической истории подземных вод. М: Недра, 1974, с. 264.
- Сугробов В.М. Паужетское месторождение высокотемпературных подземных вод. — В кн.: Гидрогеология СССР. Т. XXIX. Камчатка, Курильские и Командорские острова. М.: Недра, 1972, с. 271—275.
- Уайт Д.Е. Термальные воды вулканического происхождения. — В кн.: Геохимия современных поствулканических процессов. М.: Мир, 1965, с. 78—100.
- Уайт Д.Е. Месторождения ртути и цветных металлов, связанные с термальными источниками. — В кн.: Геохимия гидротермальных рудных месторождений. М.: Мир, 1970, с. 479—528.
- Эристави Д.И., Броучек Ф.И. Аналитические методы определения бора. Тбилиси: Мецниреба, 1965, с. 213.