Фтор в термальных водах и конденсатах кальдеры Узон, Камчатка

Савенко А.В., Савенко В.С., Николаева И.Ю.

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия,

E-mail: Alla_Savenko@rambler.ru

АННОТАЦИЯ: Изучено распределение фтора в термальных водах и конденсатах, отобранных в кальдере Узон на Камчатке. Показано, что основным источником фтора служат пемзовые туфы, которые располагаются на глубинах 200–300 м и взаимодействуют с проникающими туда метеорными водами при температуре ~250°C. Отношения концентраций фтора в конденсатах и водах находятся на примерно постоянном уровне для каждого из участков термальных полей и увеличиваются при pH <4, когда в водах появляются значительные количества недиссоциированных молекул HF⁰.

Fluorine in the thermal waters and condensates of the Uzon caldera, Kamchatka

Savenko A.V., Savenko V.S., Nikolayeva I.Yu.

M.V. Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia

ABSTRACT: Distribution of fluorine in the thermal waters and condensates collected in the Uzon caldera in Kamchatka was studied. It was shown that pumice tuffs, which are located at depths of 200–300 m and interact with meteoric waters penetrating there at the temperature of ~250°C, are the main source of fluorine. Ratios of the fluorine concentrations in condensates and waters are approximately constant for each of the areas of thermal fields and increase at pH <4, when significant quantities of undissociated HF⁰ molecules appear in the waters.

ВВЕДЕНИЕ

Характерной чертой геохимии фтора служит его накопление в конечных продуктах магматической дифференциации и, особенно, в высокотемпературных флюидах, связанных с периодами активизации современной вулканической деятельности. По мере снижения температуры содержание фтора во флюидах, как правило, уменьшается, причем в области сосуществования парогазовой и водной фаз на его концентрацию может влиять кислотность флюидов, поскольку при pH ≤ 3 образование недиссоциированных молекул HF⁰ должно приводить к переходу фтора из водной фазы в парогазовую. Различия содержания фтора в термальных водах областей современного вулканизма обусловлены, главным образом, процессами взаимодействия вод и парогазовых флюидов с породами, изменениями термобарических условий и смешением с водами метеорного происхождения. Соотношение вкладов каждого из этих факторов для разных объектов и разных временных периодов может существенно различаться, и для выявления общих закономерностей геохимии фтора в термальных вулканических водах необходимо расширение имеющейся базы данных. В настоящей работе представлены результаты изучения распределения фтора в термальных источниках кальдеры Узон, Камчатка.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

Гидротермальная система кальдеры Узон представлена четырьмя полями с аномально высокой температурой прогрева пород, находящимися на стадии кислотного выщелачивания. Пробы термальных вод и соответствующих конденсатов были отобраны в августе 2009 г. на трех участках Восточного термального поля, а также на Западном и Оранжевом полях кальдеры. Расположение мест отбора проб показано в монографии А.Ю. Бычкова [1] на рис. 1.4.

Во время отбора проб для химических анализов измеряли *in situ* температуру термальных источников, а также pH воды и конденсата с точностью ±0.01 pH. Содержание фтора определяли методом прямой потенциометрии с фторидным ионоселективным электродом по методике [4]. Калибровка включала нелинейный участок зависимости «ЭДС – lg[F]», соответствующий концентрациям <0.02 мг F/л. Погрешность измерений составляла ±3–4% при содержании фтора выше 0.02 мг/л и 10–20% – в диапазоне 0.02–0.002 мг F/л. Концентрации компонентов основного солевого состава (Na, K, Mg, Ca, Cl, SO₄) определяли методом капиллярного электрофореза [2], величину щелочности (≈HCO₃) – объемным титрованием [3]. Погрешность анализов не превышала ±3%.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты измерений приведены в табл. 1, откуда видно, что содержание фтора изменяется в широком диапазоне: от 0.002 до 3.78 мг/л в термальных водах и от 0.005 до 0.20 мг/л в конденсатах. При этом средние концентрации фтора в конденсатах на разных участках самого обширного в кальдере Восточного термального поля отличаются не сильно (в 2 раза), тогда как расхождения в водах достигают 6 раз

Рис. 1. Зависимость отношения концентраций фтора в конденсатах и водах кальдеры Узон от величины pH термальных вод

1 – Восточное термальное поле, I участок; 2 – то же, II участок; 3 – то же, III участок; 4 – Западное термальное поле; 5 – Оранжевое термальное поле

только при $pH < 4$, когда увеличивается содержание недиссоциированных молекул HF^0 (рис. 1).

Как отмечалось в [1], все разнообразие химического состава термальных вод кальдеры Узон определяется трансформацией вод хлоридно-натриевого типа, которые образуются за счет инфильтрации метеорных вод в толще пемзовых туфов на глубинах 200–300 м при температуре $\sim 250^\circ C$. Эти воды имеют максимальное молярное отношение $[Cl]/[SO_4] = 60$, которое снижается до 3 в пресных грунтовых водах, распространенных на данной территории. Концентрация фтора в термальных водах кальдеры Узон возрастает с увеличением отношения $[Cl]/[SO_4]$ (рис. 2), что свидетельствует о его мобилизации в толще пемзовых туфов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования позволяют сделать вывод, что основным источником фтора в водах термальных источников кальдеры Узон являются процессы взаимодействия инфильтрующихся метеорных вод с горячими ($\sim 250^\circ C$) пемзовыми туфами. Содержание фтора в водах и конденсатах различается не сильно. Повышен-

(табл. 2). Соответственно, наименьшее среднее отношение концентраций фтора в конденсатах и термальных водах характерно для участка II, где зафиксирована максимальная средняя концентрация фтора в водной фазе. В околонейтральной и слабокислой среде значения отношения концентраций фтора в конденсатах и водах находятся на примерно постоянном для каждого участка уровне и начинают ощутимо возрастать

Рис. 2. Зависимость концентрации фтора от величины молярного отношения $[Cl]/[SO_4]$ в термальных водах кальдеры Узон

ные концентрации фтора в конденсатах связаны с присутствием в водах недиссоциированных молекул HF^0 .

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант 18-05-01133).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бычков А.Ю. Геохимическая модель современного рудообразования в кальдере Узон (Камчатка). – М.: ГЕОС, 2009. – 124 с.
2. Комарова Н.В., Каменцев Я.С. Практическое руководство по использованию систем капиллярного электрофореза «КАПЕЛЬ». – СПб.: Изд-во «Веда», 2006. – 212 с.
3. Лурье Ю.Ю. Унифицированные методы анализа вод. – М.: Химия, 1971. – 375 с.
4. Савенко В.С. Введение в ионометрию природных вод. – Л.: Гидрометеиздат, 1986. – 77 с.

Таблица 1. Температура, рН, минерализация (М, мг/л), содержание фтора и концентрации компонентов основного солевого состава ([i], мг/л) в термальных водах и кон- денсатах кальдеры Узон

№ про- бы	Место отбора	Т, °С	рН	М	[F]	[Cl]	[SO ₄]	[HCO ₃]	[Na]	[K]	[Mg]	[Ca]
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Термальные воды												
1в	Восточное термальное поле, I участок	87.5	3.29	874	0.005	31.4	592	0	29.7	13.3	6.93	21.0
5в	То же	95.1	6.61	420	0.190	38.8	134	118	82.4	9.73	2.85	27.8
11в	«	91.0	5.44	493	0.080	289	28.7	5.08	33.0	7.04	2.65	11.2
24в	«	82.7	5.70	936	0.082	4.33	660	13.2	8.03	6.45	1.95	6.47
25в	«	45.0	6.20	87.4	0.057	10.1	48.4	4.07	1.92	0.36	0.95	1.89
7в	Восточное термальное поле, II участок	91.4	5.03	712	0.037	356	87.0	1.02	219	14.1	5.68	18.6
8в	То же	63.0	5.63	3430	1.53	1970	90.7	10.2	1210	91.9	2.97	50.6
9в	«	99.0	7.03	3300	0.737	1790	205	20.3	1130	89.5	5.86	56.6
12в	«	78.3	5.78	3070	0.538	1590	290	5.08	1020	74.5	10.4	53.6
13в	«	80.4	5.40	2100	0.199	784	580	0	472	37.1	2.99	14.0
15в	«	93.8	6.25	2180	0.403	931	387	80.3	532	45.9	3.06	24.0
16в	«	73.6	4.28	2430	0.082	759	839	0	482	42.2	6.42	51.7
17в	«	78.5	5.91	1620	0.325	798	210	0	493	44.5	4.51	27.8
2в	Восточное термальное поле, III уча- сток	97.5	7.44	408	0.266	140	39.0	85.4	113	13.5	0.29	10.7
3в	То же	97.6	5.37	2130	0.056	9.97	1520	9.15	51.7	11.3	17.2	29.3
4в	«	97.0	3.26	1970	0.002	64.6	1350	0	117	8.87	51.8	93.4
10в	«	88-97	6.19	375	0.102	176	46.0	28.5	29.2	5.51	1.27	16.3
20в	Западное тер- мальное поле	94.0	5.51	708	0.116	4.03	508	0	5.90	5.13	1.34	2.06
22в	Оранжевое термальное поле	96.4	6.89	1780	3.78	918	128	45.8	605	43.5	2.35	29.2
23в	То же	98.1	5.80	482	0.107	13.1	319	15.3	13.4	3.01	0.81	1.84
Конденсаты												

1к	Восточное термальное поле, I участок	–	6.09	132	0.046	12.9	48.3	36.6	0.41	0.59	3.44	0.22
5к	То же	–	6.33	221	0.094	13.2	62.9	88.5	0.34	0.58	1.67	0.29
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
11к	«	–	6.52	226	0.092	11.5	60.5	98.6	0.47	0.64	5.42	0.20
24к	«	–	6.61	329	0.142	13.3	81.8	151	0.59	1.23	0.83	0.35
25к	«	–	6.60	237	0.114	6.49	42.6	130	0.45	0.89	1.07	0.31
7к	Восточное термальное поле, II участок	–	6.03	10.5	0.006	2.90	5.03	0	0.10	0.00	1.63	0.23
8к	То же	–	6.18	42.4	0.012	8.17	20.6	2.03	0.12	0.20	2.31	0.19
9к	«	–	6.61	110	0.063	6.97	23.5	51.9	0.41	0.46	1.55	0.22
12к	«	–	6.67	146	0.075	8.76	39.5	62.0	0.31	0.42	4.44	0.18
13к	«	–	5.92	140	0.037	13.9	58.5	30.5	0.29	0.47	3.37	0.20
15к	«	–	6.82	461	0.202	13.6	83.2	253	1.07	1.89	6.22	0.36
16к	«	–	5.94	49.3	0.009	14.2	21.1	0.31	0.21	0.34	3.73	0.15
17к	«	–	6.65	339	0.126	13.0	78.8	164	0.74	1.13	2.61	0.25
2к	Восточное термальное поле, III уча- сток	–	6.44	73.4	0.005	3.92	29.2	22.4	0.35	0.47	4.20	0.31
3к	То же	–	6.51	154	0.095	8.42	33.1	74.2	0.33	0.56	1.74	0.18
4к	«	–	5.00	8.44	0.007	3.23	3.10	0	0.04	0.00	1.49	0.18
10к	«	–	6.79	261	0.125	10.9	73.7	111	0.44	0.97	1.61	0.29
20к	Западное тер- мальное поле	–	6.53	323	0.151	11.6	54.7	178	0.67	1.13	2.14	0.23
22к	Оранжевое термальное поле	–	6.12	56.4	0.013	8.48	25.4	7.12	0.29	0.33	1.69	0.21
23к	То же	–	6.15	189	0.110	8.21	38.2	95.6	0.39	0.84	1.23	0.26

Таблица 2. Среднее содержание (диапазон концентраций) фтора (мг/л) в термальных водах и конденсатах на разных участках Восточного термального поля, а также средние величины (диапазон значений) отношения концентраций фтора в конденсатах и водах

Объект	I участок	II участок	III участок
Термальные воды	0.083 (0.005–0.19)	0.48 (0.037–1.53)	0.11 (0.002–0.27)
Конденсаты	0.098 (0.046–0.14)	0.066 (0.006–0.20)	0.058 (0.005–0.12)
Отношение «конденсат/вода»	3.0 (0.49–9.8)	0.20 (0.01–0.50)	1.6 (0.02–3.6)