

ГИДРОХИМИЯ СТРОНЦИЯ И БАРИЯ В ХЛОРИДНО-НАТРИЕВЫХ МИНЕРАЛЬНЫХ ВОДАХ И РАССОЛАХ БАССЕЙНА СРЕДНЕГО ТЕЧЕНИЯ р. ХОПЁР

О. А. Бабкина

Воронежский государственный университет

Поступила в редакцию 22 февраля 2011г.

Аннотация. Содержание щелочных редких элементов – стронция и бария – повышается по мере концентрирования хлоридно-натриевых растворов. Однако строгой линейной зависимости между минерализацией и накоплением этих элементов не наблюдается, как это имеет место, например, для специфических компонентов этих вод – йода и брома. Кроме того, по мере увеличения солёности раствора происходит разделение стронция и бария, определяемое показателем их растворимости, хотя абсолютные содержания этих элементов остаются довольно высокими.

Ключевые слова: гидрохимия, минеральные воды, природные рассолы, стронций, барий, минерализация.

Abstract. The maintenance of alkaline rare elements – strontium and barium raises on a measure concentration chloridno-natrievykh solutions, however strict linear dependence between a mineralization and accumulation of these elements isn't observed, how it takes place, for example, for specific components of these waters – iodine and bromine. Besides, in process of increase in salinity of a solution there is the strontium and barium division defined by an indicator of their solubility though absolute maintenances of these elements remain high enough.

Key words: hydrochemistry, mineral waters, natural brines, strontium, barium, mineralization

Хлоридно-натриевые воды высокого уровня минерализации по генезису относятся в главной своей массе к седиментогенным водам. Они представляют собой захороненную морскую воду, в различной степени разбавленную или упаренную. Химический состав подобной воды изменен в результате взаимодействия ее с водовмещающими горными породами. В частности в хлоридно-натриевых водах постоянно содержится примесь сульфатных и гидрокарбонатных щелочноземельных металлов – кальция и магния. Кроме этих элементов постоянно присутствуют также в различных количествах редкие щелочноземельные металлы – стронций и барий [1–3].

Воды крупных артезианских бассейнов, содержащие специфические компоненты в количествах, превышающих нормы, установленные для лечебных минеральных водных растворов, классифицируются как бромистые, йодистые или йодисто-бромистые [4]. С бромом и йодом, имеющими, несомненно, морское происхождение, постоянно ассоциируют редкие щелочноземельные металлы, поступающие в водный раствор при растворении сульфатов и карбонатов. Распределение этих элементов, анализу которого в хлоридно-натриевых

минерализованных водах не придавалось должного значения, может помочь при решении генетических и классификационных вопросов этих вод и оценки их качества при использовании в лечебных и бальнеологических целях.

Стронций – щелочноземельный редкий элемент. Его кларк в земной коре составляет $3,75 \cdot 10^{-2} \%$, в морской воде его содержание не превышает 8 мг/дм^3 . Магматические породы также не накапливают стронций: его содержание несколько возрастает от ультраосновных разновидностей к кислым и щелочным (10^{-3} – $10^{-2} \%$). Среди осадочных пород наиболее высоким содержанием этого элемента отличаются карбонаты – $6,1 \cdot 10^{-2} \%$. Несколько ниже его содержание в глинах – $3 \cdot 10^{-2} \%$ и совсем мало в песчаниках – $2 \cdot 10^{-3} \%$. Речные воды содержат мало стронция, среднее его содержание здесь составляет $0,05 \text{ мг/дм}^3$. Пресные подземные воды питьевого назначения содержат в среднем $0,11 \text{ мг/дм}^3$ этого элемента. Наиболее высокие концентрации стронция установлены в хлоридно-натриевых минеральных водах – более 10 мг/дм^3 .

Стронций не принадлежит к числу токсичных S-элементов ($5S^2$). В природе атом этого элемента представлен четырьмя стабильными изотопами, из которых наиболее распространены в природе

$^{87}_{38}\text{Sr}$ – 70,2 % и $^{88}_{38}\text{Sr}$ – 82,56 % [5]. Кроме того, известен радионуклид $^{90}_{38}\text{Sr}$, образующийся в результате деления ядер при ядерных авариях $^{235}_{92}\text{U}$, по цепочке превращений из $^{90}_{36}\text{Kr}$ и $^{90}_{37}\text{Rb}$. Радиоактивный стронций – сильно токсичный изотоп, β – излучатель с периодом полураспада 28 лет. В водорастворимой фракции радиоактивный стронций может присутствовать в виде хлоридов, нитратов и бикарбонатов, а также в составе комплексных соединений с органическими лигандами и неорганическими.

Стронций образует два главных минерала: стронцианит – SrCO_3 и целестин – SrSO_4 . В первом минерале содержание оксида стронция составляет 70,2 %. Известна также разновидность стронцианита – кальциостронцианит с содержанием CaO – 13 % . Растворимость стронцианита при $T^\circ\text{C} = 18$ и $P_{\text{CO}_2} = 1$ ат. составляет 1250 мг/дм³. В целестине оксида стронция заметно меньше – 56,4 %. Возможно присутствие в этом минерале примесей кальция и бария. Растворимость целестина при $T^\circ\text{C} = 18$ и $P_{\text{CO}_2} = 1$ ат. колеблется от 65 до 145 мг/дм³. В этих минералах устанавливается совершенный изоморфизм между стронцием, кальцием и барием. Частичный изоморфизм возможен между стронцием и редкими землями цериевой группы.

В хлоридно-натриевых водах содержание отдельных микроэлементов, в том числе и стронция по мере концентрирования раствора и увеличения его щелочности возрастает. Однако строгой прямой зависимости между этими параметрами наблюдается не часто, поскольку происходит осаждение части микроэлементов, выпадающими из пересыщенного раствора с солями и глинистыми минералами. Стронций же, как и такие подвижные элементы - бром, йод, бор, литий способны увеличивать свою концентрацию в хлоридно-натриевых водах и рассолах [6,7].

Барий, являющийся геохимическим аналогом стронция, также относится к S-элементам ($6S^2$). В природе он представлен семью стабильными изотопами с массовыми числами 130, 132, 134, 135, 136, 137, 138. Наиболее распространены тяжелые изотопы $^{137}_{56}\text{Ba}$ – 11,32 % и $^{138}_{56}\text{Ba}$ – 71,66 %. Радиоактивных изотопов барий ни в природных условиях, ни в процессе техногенных ядерных аварий не образует. Кларк Ba в земной коре лишь незначительно превышает этот показатель для стронция ($4,25 \cdot 10^{-2}$ %). Из магматических пород наиболее высокое содержание бария отмечено в щелочных разновидностях – $1,6 \cdot 10^{-1}$ % , наиболее низкое – в

ультрамафитах – $1 \cdot 10^{-4}$ %. Среди осадочных пород, высокими содержаниями этого элемента, отличаются глины – $5,8 \cdot 10^{-2}$ %, на порядок меньше концентрации бария в карбонатных и песчаных породах – $1 \cdot 10^{-5}$ %. В морской воде содержание бария невелико – 0,3 мг/дм³. Пресные подземные воды и воды рек и озер вполне сопоставимы по содержанию бария (0,012 и 0,01 мг/дм³ соответственно). Высокоминерализованные хлоридно-натриевые воды содержат этот элемент почти на порядок больше (0,08 мг/дм³).

Аналогично стронцию барий также образует два главных минерала. Первый – сульфат бария (BaSO_4) содержит 65,7 % оксида бария. В этом минерале постоянно присутствуют примеси стронция и кальция. Барит характеризуется крайне низкой растворимостью – 3,9 мг/дм³ при 100 °C и $P_{\text{CO}_2} = 1$ ат. Второй минерал – витерит (BaCO_3); в нем больше оксида бария (77,7 %). Растворимость витерита почти на три порядка выше, чем у барита – 2007 мг/дм³ при $T = 18$ °C и $P_{\text{CO}_2} = 1$ ат.

В йодо-бромных минеральных водах хлоридно-натриевого состава по мере концентрирования раствора и увеличении его щелочности барий, как элемент с меньшей подвижностью, осаждается солями и глинистыми минералами. Его содержание в растворе неуклонно уменьшается, и это приводит к разделению бария и стронция, хотя абсолютные содержания этих элементов в соленых водах и рассолах остаются довольно высокими.

Изучено распределение стронция и бария в хлоридно-натриевых высокоминерализованных водах бассейна среднего течения р. Хопер, где известны источники бромистых и йодисто-бромистых минеральных вод [8–10]. В гидрогеологическом отношении исследуемый район представляет собой краевую западную зону Сурско-Хоперского артезианского бассейна, ограниченного с запада Воронежской антеклизой и смыкающегося на севере с Московским артезианским бассейном. Гидродинамические особенности и условия формирования химического состава подземных вод бассейна, определяются в основном его геологической стратификацией: разрез сложен в основании архейско-протерозойским комплексом пород, которые перекрываются осадочными средне- и верхнедевонскими теригенно-карбонатными отложениями палеозоя. На размытой поверхности этих отложений залегают мезо-кайнозойские породы [10].

Изменение химического состава подземных вод артезианского бассейна подчинено общим гидрогеохимическим закономерностям и вер-

Химический состав хлоридно-натриевых минеральных вод и рассолов бассейна среднего течения р. Хопер

Компоненты	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Ca ²⁺	1124,0	1894,7	1600,0	4930,8	6574,0	8118,4	10139,2	8950,3	8905,4	8000,2
Mg ²⁺	406,9	446,1	60,7	1246,6	1869,9	2649,0	2869,0	1033,6	869,0	243,1
(Na ⁺ K) ⁺	4953,0	9053,5	4500,5	8686,4	12476,9	21503,6	22079,9	30908,0	38296,6	45000,0
Sr ²⁺	20,8	25,2	26,4	38,2	40,4	48,3	50,8	68,0	60,2	70,8
Ba ²⁺	3,5	5,3	5,8	7,3	8,5	7,6	7,0	5,0	6,4	4,9
HCO ³⁻	73,2	–	122,0	27,4	30,5	–	2,0	72,4	74,8	73,2
SO ₄ ²⁻	1171,1	–	1600,5	100,2	104,9	1495,9	10,0	986,2	174,8	110,0
Cl ⁻	9188,2	18605,6	23963,0	25607,6	36231,7	54132,9	60330,6	78980	88400	85200,0
Br ⁻	22,5	70,0	75,0	35,0	50,0	200,0	229,0	195,0	255,3	250,2
I ⁻	1,2	1,0	2,1	3,0	3,5	5,4	5,1	5,8	6,0	5,5
M, г/дм ³	17,4	30,1	32,0	40,7	57,4	88,2	95,7	121,2	137,1	138,9
Жесткость, ммоль/дм ³	89,62	131,2	85,0	348,6	481,8	623,2	742,1	622,2	482,2	420,0
pH	6,9	6,6	6,7	5,4	5,2	5,6	5,3	5,7	5,6	5,7

Примечания. 1. Трещинные воды в коре выветривания протерозойского комплекса норитов, пос. Елка Новохоперского района, скв. 8186. Воды верхне-среднедевонских отложений: 2 – с. Петровское Борисоглебского района, скв. 41517; 3 – кордон Гореловский Новохоперского района, скв. 198; 4 – хутор Ильменский Новохоперского района скв. 193; 5 – с. Октябрьское Поворинского района, скв. 95; 6 – г. Борисоглебск, скв. 266; 7 – озеро Ильмень Поворинского района, скв. 267; 8 – с. Алферовка Новохоперского района, скв. 2223; 9 – кордон Булдак Новохоперского района, скв. 194; 10 – озеро Кордовское Новохоперского района 2117. 2. М – минерализация воды.

тикальной зональности. Верхняя зона пресных вод гидрокарбонатного кальциевого и магниевое-кальциевого составов характеризуется невысокой минерализацией от 0,2 до 0,75 г/дм³ с содержанием стронция от 1 до 21 мг/дм³ и бария от 0,02 до 0,25 мг/дм³. Зоны с повышенными содержаниями стронция и бария обусловлены более высоким, чем обычно, содержанием сульфатов и карбонатов стронция и бария [1].

Продуктивными на хлоридно-натриевые минеральные воды и рассолы является нижняя гидрогеологическая зона, сложенная породами карбонатной формации, осложненной в ряде случаев присутствием лагунной сульфатно-доломитной

формацией. Литолого-фациальные условия и геохимическая обстановка формирования девонского комплекса пород способствует формированию бромистых и йодисто-бромистых минеральных вод с минерализацией от 17 до 140 г/дм³, которые приурочены к среднему девону и низам верхнего девона. Минерализация хлоридно-натриевых вод возрастает с глубиной, начиная со 120 м и достигает максимальных значений на глубинах 900–950 м. По всему интервалу распространения хлоридно-натриевых вод наряду с йодом и бромом прослеживается присутствие стронция и бария (таблица).

Сингенетический целестин постоянно присутствует в периферических частях сульфатно-карбонатных зон. Его наибольшие концентрации связаны с изменением условий осадконакопления на контакте маломощных линзовидных включений гипса с доломитами. Стронцианит связан с исключительно карбонатными породами, но его количество в водовмещающих породах крайне незначительно. Из минералов бария более широко распространен барит, где он накапливается в терригенно-карбонатных породах среднего девона.

Термодинамическое моделирование поведения стронция и бария в подземных водах показало, что основными формами миграции этих элементов являются ионы Sr^{2+} и Ba^{2+} и на порядок в меньших концентрациях – нейтральных частиц $SrSO_4^0$ и $BaSO_4^0$ [11]. Путем моделирования удалось также оценить характер состояния равновесия подземных вод с минеральным веществом водовмещающих пород. Установлено, что воды неравновесны с основным породообразующим минералом – кальцитом и равновесны с менее распространенным – доломитом. Вне зависимости от минерализации подземные воды равновесны со стронций содержащими минералами (целестином и стронцианитом). Из минералов барий содержащих барит в меньшей степени равновесен с водной средой, а виверит – неравновесен. Отсюда следует, что хлоридно-натриевые воды, слагающие, наиболее глубокозалегающую высокоминерализованную часть артезианского бассейна, создают благоприятные условия для накопления стронция и перераспределения и выноса бария. Отмеченное выше, хорошо согласуется с особенностями распределения этих элементов по разрезу продуктивной толщи бромистых и йодо-бромистых минеральных вод. Ранее была установлена прямая зависимость концентрации брома и йода от минерализации воды [8]. Распределение стронция подчиняется подобной закономерности (рисунок). Прямая зависимость между минерализацией и концентрацией бария сохраняется до уровня накопления солей $57,4 \text{ г/дм}^3$, затем начинается резкое снижение содержания бария в воде и на уровне минерализации $138,9 \text{ г/дм}^3$ до почти начальных значений, отмеченных, при уровне солёности $17,4 \text{ г/дм}^3$. Следовательно, увеличение концентрации основных компонентов водного раствора – хлора и магния до определенного уровня способствовало растворению Ba^{2+} , но дальнейший рост минерализации привел к выносу этого иона из воды и осаждению в во-

довмещающей толще. Из таблицы, очевидно, что максимум содержания бария соответствует концентрации йода 5 мг/дм^3 , то есть минимальному содержанию этого компонента для отнесения минеральной воды к лечебной йодистой [2, 4]. Можем также полагать, что содержание стронция в 21 мг/дм^3 , исходя из прямой зависимости между этим компонентом и бромом, будет соответствовать концентрации брома в 25 мг/дм^3 , то есть начальному значению отнесения минеральной воды к лечебной бромистой. В целом же изученные воды классифицируются как высокоминерализованные (M от 15 до 35 г/дм^3) и рассольные ($M = 35\text{--}150 \text{ г/дм}^3$), используемые для различных бальнеологических процедур.

Таким образом, устанавливается четкая связь между минерализацией воды и содержанием стронция. Такая же зависимость характерна и для бария, но только для определенного уровня содержания основных солей, после чего зависимость меняется на противоположную. Геохимическое разделение этих элементов определяется их растворимостью в минерализованных водах и рассолах. В пресных же водах массопотоки стронция и бария сингенетичны водовмещающей карбонатной толще, широко представленной в девонских отложениях центральной части Восточно-Европейской платформы.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Зайцев И. К.* Закономерности распространения и формирования минеральных подземных вод / И. К. Зайцев, Н. И. Толстихин. – М. : Недра, 1972. – 280 с.
2. *Кириухин В. А.* Гидрогеохимия / В. А. Кириухин, А. И. Коротков, С. Л. Шварцев. – М. : Недра, 1993. – 384 с.
3. *Крайнов С. Р.* Геохимия редких элементов в подземных водах / С. Р. Крайнов. – М. : Недра, 1972. – 295 с.
4. *Посохов Е. В.* Минеральные воды / Е. В. Посохов, Н. И. Толстихин. – Л. : Недра, 1977. – 240 с.
5. *Иванов В. В.* Экологическая геохимия элементов / В. В. Иванов. – М. : Недра, 1994. – Кн. 2. – 301 с.
6. *Бочаров В. Л.* Экологическая гидрохимия. Русско-английский словарь – справочник основных терминов и понятий / В. Л. Бочаров, Л. Н. Титова, Л. Н. Строгонова. – Воронеж : Воронеж. ун-т, 2004. – 220 с.
7. *Гусева Т. В.* Гидрохимические показатели состояния окружающей среды. Справочные материалы / Т. В. Гусева, [и др.] – М. : Эколайн, 1999. – 95 с.
8. *Бабкина О. А.* Гидрохимия йода и брома в минеральных водах Среднего Прихопёрья / О. А. Бабкина // Вестник Воронеж. ун-та. Сер.: Геол. – 2010. – № 1. – С. 252–255.

О. А. Бабкина

9. Бочаров В. Л. Бромные и йодо-бромные минеральные воды Среднехопёрской гидроминеральной провинции (Воронежская область) / В. Л. Бочаров, О. А. Бабкина // Реал. регион. науч.-тех. программ Центрально-Чернозёмного региона. Матер. науч.-практ. конф. – Воронеж : Воронеж. тех. ун-т, 1997. – С. 55–57.

10. Смирнова А. Я. Минеральные воды Воронежской области (лечебные и лечебно-столовые) / А. Я. Смирно-

ва, В. Л. Бочаров, В. Ф. Лукьянов. – Воронеж : Изд-во Воронеж. ун-та, 1995. – 182 с.

11. Эммас Н. Н. Вынос стронция и бария подземными водами центральной части Русской плиты / Н. Н. Эммас // Ресурсы подземных вод. Современные проблемы изучения и использования. Матер. Междунар. науч. конф. – М. : МАКС Пресс, 2010. – С. 542–546.

Воронежский государственный университет

О. А. Бабкина, преподаватель кафедры гидрогеологии, инженерной геологии и геоэкологии

gidrogeol@mail.ru

Тел. 8 (473) 220-89-80

Voronezh State University

O. A. Babkina, Teacher of Chair of Hydrogeology, Engineering Geology and Geoecology

gidrogeol@mail.ru

Tel. 8 (473) 220-89-80