

УДК 546.02:550.461

Р.И. Пашкевич

**ИЗОТОПЫ БОРА В ТЕПЛОНОСИТЕЛЯХ
ГЕОТЕРМАЛЬНЫХ СИСТЕМ**

*Приводен краткий обзор зарубежных работ последних лет в области применения изотопии бора для изучения геотермальных систем.
Ключевые слова: изотопы бора, геотермальные системы.*

В настоящее время актуально развитие технологий получения изотопно-чистых поглотителей избыточных нейтронов для атомных реакторов, в том числе ^{10}B , ввиду его способности образовывать ряд химических соединений с высокой жаропрочностью и коррозионной стойкостью [1]. В природе бор существует в виде смеси двух изотопов ^{10}B и ^{11}B , содержание которых составляет соответственно 19,8 % ат. и 80,2 % ат. Изотопный состав бора в различном природном сырье иногда отличается на $\pm 2\%$ что является следствием процессов растворения, химических превращений соединений бора и перекристаллизации, при которых может происходить фракционирование [1,2].

Хорошо известно, что в природных теплоносителях геотермальных систем и месторождений содержится бор [3—9]. Химия изотопов широко применяется для изучения геотермальных систем [11]. Изотопия используется для индизирования источников флюидов и природы глубинных процессов в геотермальных системах, а также для определения подповерхностных температур. С 60-х годов прошлого века для исследования геотермальных систем повсеместно применяется изотопия кислорода и водорода [8,11]. Бор и хлор отвечают всем требованиям, предъявляемым к индикаторным компонентам гидротерм, что позволяет считать бор и хлор преимущественно компонентами флюидов, при участии которых формируются гидротермальные системы [10]. В 90-х годах прошлого века, не так широко как изотопия кислорода и водорода, стала использоваться изотопия бора [8]. Высокая подвижность бора пред-

полагает его способность быть превосходным трассером для реакций в системе вода–порода, изотопный состав бора дает возможность устанавливать его источник, а чувствительность изотопного фракционирования бора по отношению к рН – уточнять рН различных процессов [4]. В отечественной литературе практически не представлены результаты исследований по применению изотопии бора при изучении геотермальных систем. Целью данной работы является краткий обзор зарубежных работ последних лет в указанной области.

В [3] изучался теплоноситель геотермального месторождения Лос Хумерос (Мексика) с экстремально высоким содержанием бора в сепарате скважин (100–150 мг/кг). Изотопный состав бора меняется от +0,3‰ до –1,7‰ со средним значением $-0,8 \pm 1,6$ (2σ), и не зависит от концентрации бора. Значение $\delta^{11}\text{B}$ могут означать магматическое происхождение бора. Но различить, каков источник бора – непосредственно магматический флюид, или выщелачивание магматических пород, оказалось невозможным. Установлена положительная корреляция между концентрацией бора в сепарате и энтальпией. Похожая положительная зависимость была установлена для геотермальной системы Крафла, где содержание бора значительно ниже. Метаморфический фундамент и породы типа скарна промежуточной поверхностью между известняком и магматическими интрузиями [3] на глубине могли бы быть возможными дополнительными источниками бора. Тем не менее, есть два сильных аргумента против такой возможности. Во-первых, изотопный состав бора не согласуется со значительным вкладом из известняка и скорее указывает на образование бора вследствие выщелачивания магматического источника [3,7]. Некоторые наблюдаемые изменения изотопного состава бора могут быть связаны с изотопным фракционированием при кипении. Более тяжелый изотоп ^{11}B предпочитает паровую фазу [9], и это может быть причиной положительного значения $\delta^{11}\text{B}$ в теплоносителе скважины *H-2* с наиболее высокой энтальпией и паросодержанием. Во-вторых, в соответствии с эксплуатационными характеристиками скважин Лос Хумерос главные зоны притока находятся над свитой метаморфизованного известняка, имеющей низкую проницаемость и почти неизменной. С другой

стороны, хлор и бор могут переноситься с паром в главный пародоминирующий резервуар через трещины или главную восходящую зону, где нижележащее интрузивное тело пересекает вышележащий известняк из нижнего резервуара в виде HCl и H_3BO_3 . Концентрация H_3BO_3 в паровой фазе зависит только от температуры и концентрации бора в жидкой (водяной) фазе.

В противоположность другим геотермальным месторождениям с преобладанием воды, где установлена положительная корреляция между содержанием бора и хлора, для Лос Хумерос корреляция между содержанием бора и хлора отсутствует. Подобное «расщепление» хлора и бора показано для пародоминирующих гидротермальных систем Лардерелло (Италия), Гейзеры (США), и Крафла (Исландия). Однако, о высоких содержаниях бора в теплоносителе из скважин сообщается только для Лос Хумерос. Для объяснения необычного поведения хлора и бора в геотермальном теплоносителе из скважин предложена модель, предполагающая существование глубинного кислотного рассола, кипящего при температуре более $350^{\circ}C$ ниже главного продуктивного резервуара с содержанием B не менее 500 мг/кг и неизвестной концентрацией хлора, и производящего пар, несущий H_3BO_3 и HCl , который конденсируется и нейтрализуется на верхних уровнях, где перехватывается скважинами.

Самые высокие содержания бора, вплоть до 1000 мг/кг имеются в теплоносителе геотермального месторождения Нгавва [3,4]. Аггарвал и др. [4] предположили главным источником бора на Нгавве грауваковые породы, а причину такого высокого содержания бора низким отношением вода/порода, выведенным из высокого сдвига изотопа кислорода ($+11\%$) глубоководной воды относительно местной атмосферной воды.

Лиман и др. [6] сообщали о содержании бора до 240 мг/кг в конденсатах вулканических газов с температурой $300^{\circ}C$ с Вулкано (Италия). Они объяснили эти значения как результат смешения магматического конечного члена с содержанием бора ~ 70 мг/кг и паре, выделяющемся при кипении модифицированного горячего рассола морской воды, находившемся в контакте с обогащенными бором риолитами и трахитами при малом отношении флюид/порода.

Высокое содержание бора в Лос Хумерос (100–500 мг/кг в теплоносителе из геотермальных скважин, или более 500 мг/кг в гипотетическом материнском рассоле) могут быть также результатом смешения магматического флюида из глубокого магматического очага, источника тепла и флюида для системы, и выщелачивания пород глубокого резервуара (водоносного горизонта) при низком отношении флюид/порода.

Спивак и др. [9] экспериментально проверили изотопное фракционирование бора между паровой и рассольной фазой, разделенных при надкритических условиях (425, 440, и 450°C). Фракционирование между сосуществующими фазами было менее 0,5‰.

Лиман и др. [6] исследовали изотопные вариации бора в фумарольных конденсатах и термальных водах о. Вулкано (Италия). Долгопериодные изотопные вариации бора коррелировали с изменениями других компонентов и были полезны для понимания аспектов магмагидротермальной системы, связанной с вулканом.

Агарвал и др. [4] разработали новую методику измерения изотопного отношения бора с помощью ICP-MS, которую применили к геотермальной системе Нгава (Новая Зеландия) в попытке определить источник бора в теплоносителе с экстремально высоким содержанием бора. Геотермальное месторождение Нгава единственное высокотемпературное геотермальное месторождение Новой Зеландии, расположенное за пределами вулканической зоны Таупо. Отличительной характеристикой геотермального теплоносителя Нгавы является то, что концентрация бора в нем может превышать 100 ммоль/кг, представляя самое высокое содержание бора в разгружающемся флюиде, известное в настоящее время. Значения $\delta^{11}\text{B}$ от 3,1‰ до -3,9‰ показали, что источники морской воды отсутствовали и что повышенные концентрации бора могут быть объяснены только низкими отношениями вода/порода и извлечением бора из фундамента, представленного граувакками и аргиллитами. Подобие изотопных отношений бора для гидротермальных флюидов, которые были разбавлены и охлаждены грунтовыми водами, означает, что изотопное фракционирование благодаря абсорбции маловероятно в холодных геотермальных флюидах с температурой менее 40°C.

Пенисси и др. [8] изучали изотопную геохимию подземных вод вулкана Этна (о.Сицилия, Италия). Значения $\delta^{11}\text{B}$ от -5 до $+26\text{‰}$ и систематические изменения между ними и другими химическими параметрами соответствуют модели простого двухкомпонентного смешения между двумя характерными вулканическими и осадочными водоносными горизонтами.

Палмер и др. [7] изучали концентрации и изотопный состав бора в теплоносителе гидротермальной системы Уеллоустонского национального парка (США). Концентрации бора изменялись в пределах $0,043\text{--}2,69$ ммоль/кг, $\delta^{11}\text{B}$ – от $-9,3$ до $+4,4\text{‰}$. Гидротермальные флюиды внутри кальдеры имели $\delta^{11}\text{B}$, контролируемые выщелачиванием неизмененных риолитов, что приводило к водам с $\delta^{11}\text{B}$, около $-5,1\text{‰}$. Не было установлено связи концентрации или изотопного состава бора с концентрацией любого элемента, кроме хлора, или физическими свойствами. Значение $\delta^{11}\text{B}$ метеорных вод может достигать значений близких к значениям морской воды ($+40\text{‰}$), поэтому даже малая составляющая примешанной дождевой воды существенно влияла бы на изотопный состав бора геотермального флюида, который имеет низкие концентрации бора. Концентрация и изотопный состав бора вероятно сильно меняются в течение коротких периодов времени, в зависимости от атмосферного переноса и условий поверхностного стока. Это может приводить к относительно быстрым изменениям в изотопной систематике разбавленных вод теплых источников по сравнению с более богатыми бором флюидами.

Необходимо отметить, что, несмотря на значительный объем и долгую историю применения изотопии кислорода к изучению геотермальных систем Камчатки, изотопия бора практически не рассматривалась. Целесообразно также рассмотреть вопрос о природном теплоносителе геотермальных систем, как геотехнологически перспективном источнике изотопно-чистых поглотителей нейтронов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Калашников А.Л., Каменев Е.А., Мочалов Ю.С., Хорошилов А.В., Чаповский Е.Г. Поиск и разработка более экономически эффективной технологии для производства обогащенного бора. Отраслевая научно-

практическая конференция молодых специалистов и аспирантов «Молодежь ЯТЦ: наука, производство, экологическая безопасность», 18–22 ноября 2008г., Северск, 2008.

2. Хорошилов А.В., Силакова Е.Л., Иванов П.И. Определение изотопного состава бора в борной кислоте методом масс-спектрометрии индуктивно связанной плазмы //Успехи в химии и химической технологии 2015 год. №6(165). том 29. С. 56-58.

3. Bernard R., Taran Y., Pennisi M., Tello E., Ramirez A. Chloride and boron behavior in fluids of Los Humeros geothermal field (Mexico): A model based on the existence of deep acid brine, *Appl. Geochem.*, 2011. 26. P. 2064-2073.

4. Aggarwal, J.K., Sheppard, D., Mezger, K., Pernicka, E. Precise and accurate determination of boron isotope ratios by multiple collector ICP-MS: origin of boron in the Ngawha geothermal system, New Zealand. *Chem. Geol.*, 2003.199, P.331–342.

5. Giggenbach, W.F. Isotopic shift in waters from geothermal and volcanic systems along convergent plate boundaries and their origin. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 1992. 113, P. 495–510.

6. Leeman, W.P., Tonarini, S., Pennisi, M., Ferrara, G. Boron isotopic variations in fumarolic condensates and thermal waters from Vulcano Island, Italy: implications for evolution of volcanic fluids. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2005. 69 (1), P. 143–163.

7. Palmer, M.R., Sturchio, N.C. The boron isotope systematics of the Yellowstone National Park (Wyoming) hydrothermal system: a reconnaissance. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1990. 54, P. 2811–2815.

8. Pennisi, M., Leeman, W.P., Tonarini, S., Nabelek, A., Pennisi, P. Boron, Sr, O, and H isotope geochemistry of groundwaters from Mt. Etna (Sicily)—hydrologic implications. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2000. 64, P. 961–974.

9. Spivack A.J., Berndt M.E., Seyfried W.E.Jr. Boron isotope fractionation during supercritical phase separation. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1990. 54, P. 2337–2339.

10. Трухин Ю.П., Шувалов Р.А. Современный гидротермальный процесс в эволюции вулканизма (по геохимическим данным). М.: Наука, 1979. 136 с.

11. Есиков А.Д. Изотопная гидрология геотермальных систем. М.: Наука, 1989. 208 с. **ИЗД**

КОРОТКО ОБ АВТОРЕ

Пашкевич Роман Игнатьевич – доктор технических наук, директор, pashkevich@kscnet.ru, Научно-исследовательский геотехнологический центр Дальневосточного отделения Российской академии наук.



UDC 546.02:550.461

BORON ISOTOPES IN HEAT CARRIAGE OF GEOTHERMAL SYSTEMS

Pashkevich R.I., Doctor of Technical Sciences, Director, pashkevich@kscnet.ru, Research Geotechnological Center, Far Eastern Branch of Russian Academy of Sciences, Russia.

A brief review of foreign works of recent years in the use of boron isotopy for studying of geothermal systems is presented.

Key words: boron isotopes, geothermal systems.

REFERENCES

1. Kalashnikov A.L., Kamenev E.A., Mochalov YU.S., Horoshilov A.V., Chapovskij E.G. *Poisk i razrabotka bolee ehkonomicheski ehffektivnoj tekhnologii dlya proizvodstva obogashchennogo bora* (Search for and development of more cost effective technologies for production of enriched boron). Otraselevaya nauchno-prakticheskaya konferenciya molodyh specialistov i aspirantov «Molodezh' YATC: nauka, proizvodstvo, ehkologicheskaya bezopasnost'», 18-22 noyabrya 2008g., Seversk, 2008.

2. Horoshilov A.V., Silakova E.L., Ivanov P.I. *Opreделение izotopnogo sostava bora v bornoj kislothe metodom mass-spektrometrii induktivno svyazannoy plazmy* (Determination of isotopic composition of boron in boric acid using the method of mass spectrometry inductively coupled plasma) //Uspekhi v himii i himicheskoy tekhnologii 2015 god. No 6(165). tom 29. pp. 56-58.

10. Trukhin Yu.P., Shuvalov R.A. *Sovremennyy gidrotermalnyy protsess v evolyutsii vulkanizma (po geokhimicheskim dannym)* (Modern hydrothermal process in the evolution of volcanism based on the geochemical data). Moscow: Nauka. 1979. 136 p.

11. Esikov A.D. *Izotopnaya gidrologiya geotermalnykh sistem* (Isotope hydrology of geothermal systems). Moscow: Nauka. 1989. 208 p.