УДК 622:502

М.Г.СТУККЕЙ, А.Г.СТУККЕЙ
Санкт-Петербургский государственный горный институт(технический университет)

НАУЧНО-ПРАКТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ РАЗРАБОТКИ МЕРОПРИЯТИЙ ПО ОХРАНЕ РЕЧНЫХ ВОД ОТ ЗАГРЯЗНЕНИЯ В ПРОЦЕССЕ СБРОСА ШАХТНЫХ ВОД

Химический состав дренажных вод Яковлевского рудника определяется смешением гидрокарбонатных натриевых вод с концентрацией фтора до 14-15 мг/л и более минерализованных хлоридных кальциево-натриевых с содержанием фтора порядка первых миллиграммов в литре. В водах одного и другого типов наблюдаются повышенные концентрации бора (от 1 до 3,5 мг/л). Для частичной очистки шахтных вод предполагается использовать фильтрующую дамбу, состоящую из гравия известняка с примесью песчано-глинистого материала. Фтор может извлекаться из фильтрующегося раствора как за счет сорбционных процессов, так и вследствие образования флюорита в составе минеральной фазы. На основе выполненных экспериментов оценены параметры фильтрующей дамбой. Дальнейшее снижение концентраций загрязняющих веществ возможно путем разбавления частично очищенных дренажных вод пресными подземными и поверхностными водами.

Chemical composition of Yakovleskii Mine's drainage water is controlled by mixing of sodium hydrocarbonate water with fluorine content up to 14-15 mg/L and saline water with fluorine content no more than a few milligrams per litre. In both types of water boron concentration is in range from 1 to 3,5 mg/L. It was proposed to use a permeable dam with limestone gravel and clay for partial purification of mine water. The fluorine could be extracted from solution during migration through dam by sorption and precipitation as fluoride. Conducted experiments allow to estimate the dam parameters. Additional decreasing of pollutants concentrations is possible by dilution of mine water by fresh superficial water and groundwater.

Яковлевское месторождение находится в крайней западной части Белгородского железорудного района КМА, в 40 км северо-западнее г. Белгорода. Это месторождение характеризуется сложными геолого-гидрогеологическими условиями. В разрезе месторождения присутствуют семь водоносных горизонтов – рудно-кристаллический, нижнекаменноугольный, два водоносных горизонта юрского комплекса и три мелового комплекса.

Химический состав шахтных вод Яковлевского месторождения определяется, с одной стороны, естественной гидрогеохимической зональностью, сформировавшейся на протяжении геологического времени, а с другой, – современным техногенным режимом, обусловленным понижением уровней в рудно-кристаллическом водоносном горизонте.

На территории Яковлевского месторождения отсутствуют эвапоритовые отложения как девонского, так и пермского возраста, что определило, во-первых, относительно высокую вертикальную проницаемость гидрогеологического разреза по сравнению с сопредельными районами, где формирование слоев гипса и каменной соли привело к разделению разреза на верхнюю (надсолевую) толщу с относительно активным водообменом, и нижнюю (подсолевую) сильнозасоленную толщу с практически застойным режимом. В тоже время нельзя полностью исключать влияние девонского галогенеза на засоление глубоких горизонтов фундамента за счет латеральной миграции рассолов с северных районов КМА. В отсутствии гипсоносных пород при вытеснении морских вод пресными создаются благоприятные условия для формирования гидрокарбо-

натных натриевых вод за счет наложения процессов ионного обмена и растворения кальцита. В таких щелочных водах с весьма низкой жесткостью очень высокой миграционной подвижностью обладают ионы фтора.

Дренаж рудной залежи привел к формированию техногенного режима подземных вод, для которого характерно наличие высоких вертикальных градиентов поля напоров подземных вод и, соответственно, развитие процессов перетекания как из нижнекаменноугольных отложений, так и из более глубоких частей фундамента в рудно-кристаллический горизонт.

Химический состав откачиваемых вод из подземных выработок Яковлевского рудника определяется смешением вод непосредственно рудно-кристаллического водоносного горизонта, подтоком глубинных вод по тектоническим разломам и зонам ослабления из кристаллических пород фундамента, а также нисходящим перетоком вод из вышележащего нижнекаменноугольного водоносного горизонта.

Таким образом, состав подземных вод определяется не только физико-химической обстановкой в рудном горизонте, но и смешением вод, поступающих из водоносных горизонтов гидрогеологического разреза. Средний состав вод рудно-кристаллического водоносного горизонта, включающий в себя основные макрокомпоненты, а также элементы, концентрации которых превышают ПДК, приведены ниже:

Катионы	Концентрация, мг/л	Анионы	Концентрация, мг/л	Микрокомпоненты	Концентрация, мг/л
$Na^+ + K^+$	950-1200	Cl^-	1500-2000	B	1-3,5
Mg^{2+}	18-25	SO_4^{2-}	8-35	F^-	4-14
Ca^{2+}	120-200	HCO_3^-	230-280		

Превышения ПДК для питьевых вод зафиксированы по хлорид-иону, фтору и бору.

Воды, откачиваемые из шахты, сбрасываются в пруд-отстойник, из которого по балке Терны отводятся в Рязановский пруд. Расход откачиваемых вод из Яковлевского рудника составляет 420 м^3/ч (9600 м^3/сут). Затем сбрасываемые воды поступают в Крапивинское водохранилище, устроенное в верховьях р. Ворсклы, относящейся к речной системе р. Днепра. В настоящее время рудничные воды Яковлевского месторождения рассматриваются как основный источник загрязнения поверхностных вод.

В рамках исследований, проводимых СПГГИ, был разработан комплекс мероприятий по снижению концентраций хлоридов, фторидов и боратов в сбрасываемых водах.

Известно, что в подземных водах хлорид-ион мигрирует как инертный трассер. Концентрации хлорид-ионов в дренажных водах Яковлевского рудника колеблются в широких пределах, что связано со сложным характером формирования водопритоков. Минимальные содержания хлоридов связаны с водами, перетекающими через относительно водоупорные отложения из верхних частей разреза. Максимальные – встречены в водах, фильтрующихся по тектоническим нарушениям из более глубоких частей фундамента (по данным за 1998-2002 гг. вода из тектонической трещины содержит 5-6 г/л хлоридов при общей минерализации до 10 г/л).

Химическая инертность хлорид-иона, с одной стороны, определяет его высокую миграционную подвижность в подземных водах, а с другой, создает определенные сложности при очистке подземных вод. Хлориды могут быть осаждены из раствора только с помощью токсичных или дорогостоящих реагентов, таких как нитраты серебра или ртути. Перевод хлоридов в другие формы (например, элементный хлор или хлораты), легче удаляемые из воды, также таит большую экологическую опасность ввиду их токсичности.

В противоположность хлору фтор и бор подвержены процессам комплексообразования, сорбции, осаждения в форме индивидуальных минералов и соосаждения в составе твердых растворов. Для прогноза их поведения при обработке шахтных вод необхо-

димо учитывать весь комплекс ионно-минеральных и сорбционных равновесий в многокомпонентной системе, что возможно только с использованием современных программных комплексов для моделирования геохимических процессов.

В подавляющем большинстве встречающихся в природе гидрогеохимических обстановок концентрация фтора в подземных водах лимитируется растворимостью флюорита – фторида кальция.

Повышенные концентрации фтора обычно наблюдаются в щелочных гидрокарбонатных, хлоридно-гидрокарбонатных и гидрокарбонатно-хлоридных натриевых водах. В этом случае относительно высокие концентрации карбонат-иона приводят к насыщению раствора по отношению к кальциту при концентрациях кальция всего в несколько миллиграммов в литре. Аналогичная ситуация складывается и на Яковлевском железорудном месторождении. Максимальные концентрации фтора встречаются в водах с содержанием хлоридов 0,5-1,0 г/л (или минерализацией 1-2 г/л). С ростом минерализации в подземных водах возрастает концентрация кальция и наблюдается некоторое снижение концентраций фтора.

Поступающие в шахту дренажные воды представляют собой смесь почти безкальциевых вод с повышенными концентрациями фтора – до 10-14 мг/л (нижнекаменноугольный водоносный горизонт) и вод повышенной минерализации с содержанием кальция, меняющимся в широких пределах (рудно-кристаллический водоносный горизонт). Шахтные воды оказываются пересыщенными по флюориту, что позволяет ожидать осаждения этого минерала по реакции

$$Ca^{2+} + 2F^- \leftrightarrow CaF_{2\ \text{флюорит}}.$$

Нами был выполнен расчет концентраций фтора в равновесии с флюоритом при различных содержаниях кальция с использованием программы PHREEQC [3]. Результаты расчета для вод с минерализацией порядка 3,5 г/л приведены ниже:

Концентрация кальция, мг/л	Концентрация фтора, полученная расчетом, мг/л (ммоль/л)
20	6,65 (0,350)
40	5,13 (0,27)
60	4,37 (0,23)
100	3,42 (0,18)
150	2,85 (0,15)
180	2,66 (0,14)
250	2,28 (0,12)

Сорбция фтора на глинистых минералах в настоящее время изучена сравнительно слабо. Тем не менее есть экспериментальные данные, свидетельствующие, что сорбционная емкость каолинита по отношению к фтору может достигать 8-18 мг-экв/100 г в диапазоне pH = 6-7. Однако нельзя исключать, что в описанных экспериментах наряду с сорбцией происходило осаждение флюорита, индуцированное десорбцией кальция из обменного комплекса по схеме

$$Ca^{2+}_{\text{обм}} + 2Na^{+}_{\text{раств}} \leftrightarrow 2Na^{+}_{\text{обм}} + Ca^{2+}_{\text{раств}};$$

$$Ca^{2+} + 2F^- \leftrightarrow CaF_{2\ \text{флюорит}}.$$

Таким образом, фтор может извлекаться из фильтрующегося раствора как за счет сорбционных процессов, так и вследствие образования флюорита в составе минеральной фазы.

Одним из компонентов, встречающихся в водах Яковлевского рудника в концентрациях существенно превышающих допустимые (0,5 мг/л), является бор. Расчет форм нахождения бора в растворе, выполненный с использованием программы PHREEQC, показывает, что преобладающей формой бора в дренажных водах является недиссоциированная ортоборная кислота, комплексные соединения с другими элементами, в том числе со фтором, имеют подчиненное значение:

Формула	H_3BO_3	$H_2BO_3^-$
Концентрация, моль/л	$2{,}62\cdot10^{-04}$	$1{,}69\cdot10^{-05}$
Формула	$BF(OH)_3^-$	$BF_2(OH)_2^-$
Концентрация, моль/л	$6{,}67\cdot10^{-05}$	$1{,}71\cdot10^{-11}$

В подземных водах Яковлевского железорудного месторождения концентрация бора колеблется от 1 до 3,5 мг/л, что

в 2-7 раз превышает ПДК, установленные для питьевых вод. Источник его на данный момент не установлен, поскольку отсутствуют данные о содержании бора в водах нижнекаменноугольных отложений и его концентрациях в породах рудно-кристаллического горизонта.

Работы, посвященные сорбции бора почвами и породами, выполнены, главным образом, в связи с изучением причин ухудшения качества подземных вод на орошаемых землях. В частности, в работе [4] приведены экспериментальные данные по сорбции бора для почв с трех участков загрязнения, установлен нелинейный характер изотермы адсорбции. Авторы [4] экспериментально исследовали сорбцию бора на гидроокиси алюминия. Установлено, что бор удаляется из раствора в составе комплексов на поверхности гидроксида. Сорбционные процессы играют ведущую роль при накоплении бора в травертинах [2].

Таким образом, можно предположить, что бор наряду со фтором может осаждаться (сорбироваться) при миграции раствора, но для количественной оценки степени снижения концентраций и сорбционной емкости материала необходимо проведение дополнительных экспериментальных исследований.

Исходя из теоретических положений возможности очистки откачиваемых вод из рудника от фтора и бора, рекомендовано устройство фильтрующей дамбы, состоящей из смеси (в определенном соотношении) дресвы известняка и глинистого материала, который будет служить как тонкодисперсный заполнитель.

Конструкция дамбы должна иметь следующие особенности, определяющие эффективность их работы с учетом назначения:

- материал дамбы должен быть проницаемым, для того, чтобы не создавать подпор;
- имея заданную проницаемость, эта защитная конструкция должна снижать концентрацию фтора и бора до таких значений, чтобы содержание указанных выше компонентов не превышало ПДК на сброс (1,5 мг/дм^3 для фтора и 0,5 мг/дм^3 для бора);
- крупный заполнитель, изготавливаемый из известняка, должен характеризоваться высокой степенью водопрочности, коэффициент размягчаемости должен иметь значения не менее 0,7 или выше;
- на верхнюю грань дамбы укладываются сменные конструкции, состоящие из более мелкодробного известняка, глины, а также добавок, усиливающих эффект сорбции поллютантов и формирования флюорита.

Возможность применения местных материалов значительно снижает стоимость изготавливаемых конструкций и соответственно затраты на улучшение экологической ситуации в районе. Крупный заполнитель может изготавливаться из известняков карьера в Липецкой обл., а глинистые отложения из карьера в Белгородской обл.

Исследованный глинистый материал из Белгородского карьера представляет собой деградированный лессовидный суглинок, который может классифицироваться по гранулометрическому составу как суглинок тяжелый либо средний пылеватый. Активность протекания обменных реакций в суспензии подтверждается высокими значениями емкости поглощения исследуемого суглинка, которые не соответствуют его гранулометрическому составу. Величина емкости поглощения глинистого грунта превышает 30 мг-экв на 100 г породы и достигает 62 мг-экв/100 г.

Для определения состава смеси из известняка и глинистых грунтов, которые отвечали бы необходимым требованиям по проницаемости и сорбционной способности, были приготовлены несколько типов искусственных смесей, различных по гранулометрическому составу. Эти смеси исследовались в больших фильтрационных приборах при различных градиентах напоров для определения их коэффициента фильтрации. Результаты определений показаны ниже:

Содержание глинистого материала / дресвы известняка, % по массе	Коэффициент фильтрации, м/сут	Градиент напора
10/90	42	
20/80	1,1	$\leq 0,5$
30/70	0,15	
50/50	0	$\leq 0,5$
50/50	$n \cdot 10^{-4}$	>10

Для оценки возможности использования местного природного материала – известняков и глин – для очистки дренажных вод Яковлевского рудника от фтора и бора было выполнено несколько серий экспериментов в статическом и динамическом режимах. Статические опыты включали в себя исследования водных вытяжек, приготовленных на дистиллированной воде и модельном растворе, имитирующем концентрации элементов дренажных вод.

Вытяжки на дистиллированной воде показали, что концентрации фтора и бора в водных вытяжках ниже предела обнаружения, что позволяет пренебречь влиянием фоновых концентраций указанных экспериментов на ход сорбционных экспериментов.

Вытяжки с использованием модельного раствора преследовали две цели: оценку возможной десорбции фоновых концентраций бора и фтора при взаимодействии солевого раствора с породой и получение экспериментальных данных по ионообменным процессам, необходимых в дальнейшем для калибровки численных моделей.

Во всех экспериментах содержание бора и фтора в солевых вытяжках было ниже предела обнаружения, что позволяет в дальнейших экспериментах пренебречь извлечением фоновых концентраций этих компонентов. Наиболее сильные изменения произошли в составе раствора, контактировавшего с глиной – концентрации кальция возросли более, чем в полтора раза, что связано с вытеснением этого элемента из обменного комплекса.

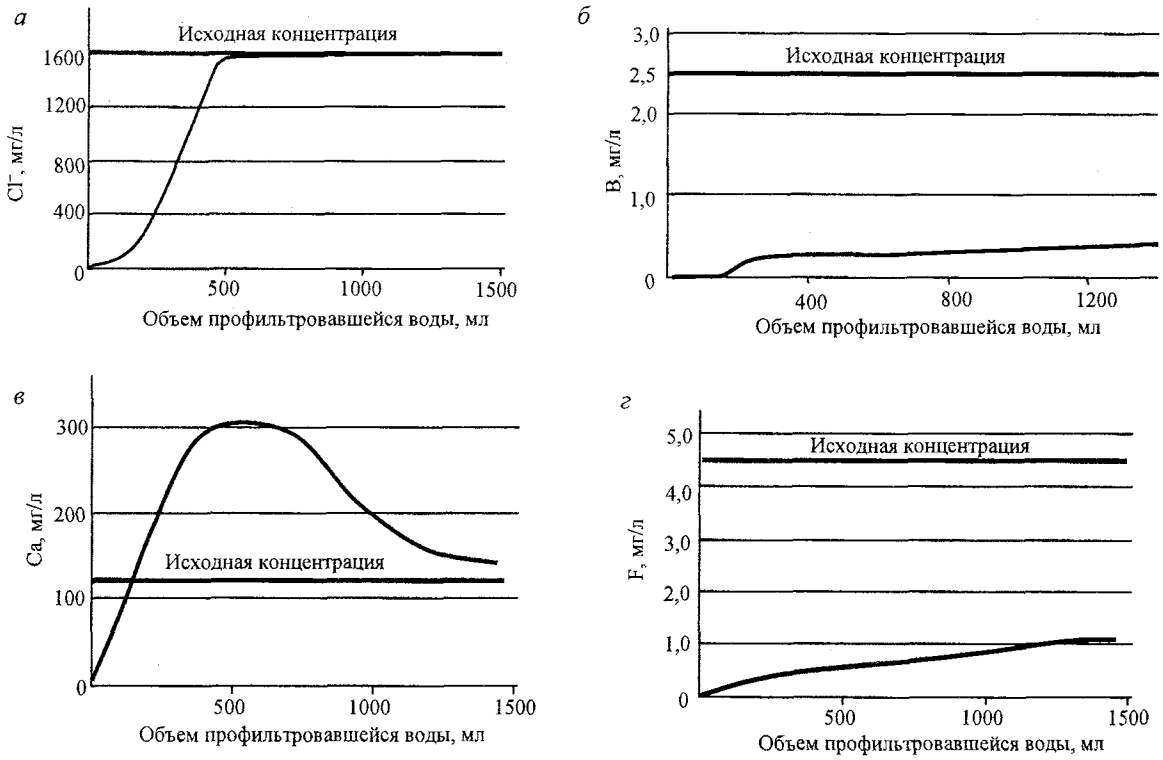
Статические эксперименты позволяют определить параметры для сорбционного равновесия, но не дают достаточной информации для прогноза изменения концентраций в реальной среде, когда скорость миграционного процесса контролируется не кинетикой сорбции, а массообменом между хорошо проницаемыми и слабо проницаемыми зонами, при этом с последними может быть связана значительная часть сорбционной емкости системы в целом.

Для исследования процессов очистки вод, содержащих повышенные концентрации фтора и бора, был проведен ряд лабораторных экспериментов – при одноступенчатой очистке (в высоких колоннах) и при двухступенчатой системе.

Две высокие колонны были заполнены смесью известняка и глинистого материала в процентных соотношениях 80 к 20 и 70 к 30 по массе. Далее они насыщались дистиллированной водой, которая затем вытеснялась из колонн раствором, химический состав которого соответствовал откачиваемым водам. После запуска модельного раствора был начат отбор проб на химический анализ на выходе из колонн. Кроме того, был проведен ряд экспериментов по исследованию влияния скорости фильтрации раствора на степень его очистки.

Во всех проведенных экспериментах было зафиксировано снижение концентраций фтора и бора при фильтрации раствора через смесь гравия известняка и глины. При этом наиболее полная степень очистки раствора отмечалась в случае увеличения глинистой составляющей смеси.

При уменьшении градиентов фильтрации и скорости движения воды наблюдалось снижение концентраций фтора и бора в растворе. Графики зависимости концентраций кальция, хлорид-ионов, фтора и бора от объема профильтровавшегося раствора приведены на рисунке.



Графики изменения концентраций компонентов при прохождении через смесь гравия известняка с глинистым материалом при медленной фильтрации: *а* – хлорид-иона; *б* – бора; *в* – кальция; *г* – фтора

Можно сделать следующие выводы:

1. Резкий рост содержания кальция свидетельствует об активном протекании процессов катионного обмена на глинах (кальций обменного комплекса глин меняется на натрий).

2. Концентрации иона фтора ниже равновесных с кальцитом говорят о значительном влиянии на состав раствора процесса сорбции ионов фтора и бора глинистым веществом.

Целью постановки эксперимента по ступенчатой очистке являлось определение влияния на очистку вод от повышенных концентраций фтора фильтрации воды только через гравий известняка при отсутствии глинистого материала. Раствор, содержащий повышенные концентрации фтора, последовательно проходил через фильтрационную колонну, заполненную известняковым гравием, а затем поступал в колонну, заполненную смесью глины и известняка с соотношением 80 : 20 % по массе (см. рисунок). Пробы воды на химический анализ отбирались как после прохождения раствора через двухступенчатую систему – гравий известняка и смесь гравия и глины, так и при одноступенчатой очистке – после прохождения раствора только через гравий известняка.

Снижение концентраций фтора в растворе наблюдалось после прохождения раствора только через емкость, заполненную гравием известняка. Очевидно, что на этом этапе основную роль играют процессы осаждения фтора в составе флюорита. Рост концентраций кальция зафиксирован только в первых порциях фильтрата, что говорит о том, что процесс катионного обмена на известняках (повышение концентраций кальция, извлеченного из обменного комплекса) не играет значительной роли в процессе очистки вод от фтора. На заключительной стадии эксперимента концентрация фтора устанавливалась на равновесном уровне с флюоритом.

Анализ химического состава фильтрата, прошедшего двухступенчатую очистку, по-

казал, что при последовательной фильтрации раствора через емкости, заполненные гравием известняка и смесью глины и гравия известняка наблюдалось снижение концентраций фтора до значений, ниже равновесных с флюоритом, что говорит о значительной роли сорбции. Повышение концентраций кальция в растворе по сравнению с исходным указывает на протекание процессов ионного обмена (кальций обменного комплекса породы меняется на натрий). Увеличение концентраций кальция в фильтрующемся растворе приводит к пересыщению его по отношению к флюориту и выпадению фтора в осадок в виде CaF_2.

На основании выполненных экспериментов можно установить факторы, влияющие на степень очистки шахтных вод от фтора:

1. Состав рудничных вод. Концентрация ионов фтора в рудничных водах зависит от содержания ионов кальция: чем выше концентрация Ca^{2+}, тем выше степень насыщения раствора по отношению к флюориту, и тем интенсивнее будет осаждаться фтор в составе флюорита в водоемах и водотоках.

2. Соотношение известняк – глина в фильтрующем материале. При сравнении степеней очистки вод от фтора видно, что наиболее полно воды очищаются при наличии глинистого материала, в обменном комплексе которого содержится кальций, так как значительное влияние на процесс очистки имеют сорбция (особенно на первых этапах) и процесс катионного обмена в глинах, приводящий к увеличению в растворе концентраций кальция. Следует отметить, что увеличение глинистой составляющей в составе фильтрующего материала приводит к резкому снижению коэффициента фильтрации (почти на два порядка) и как следствие уменьшению пропускной способности материала, что планомерно ведет к необходимости увеличения поперечного сечения дамбы для обеспечения соответствующего расхода.

3. Время контакта вода – гравий известняка. Оптимальным временем контакта вода – порода следует считать двое суток и более.

Таким образом, наиболее полно очистка воды должна проходить при следующих условиях: концентрация кальция в растворе составляет 100 мг/л и более, время контакта вода – порода составляет двое суток и более.

Снижение концентраций хлорид-иона в водах, сбрасываемых в р. Воркса, а также других загрязняющих компонентов, возможно и за счет разбавления шахтных вод пресными водами с низким содержанием хлорид-иона.

В настоящее время расход откачиваемых вод из Яковлевского рудника составляет 9600 $м^3$/сут или 288 тыс. $м^3$/мес. Наиболее сложная ситуация по снижению содержания загрязняющих компонентов прослеживается в отношении хлорид-ионов. Концентрация хлоридов в откачиваемых водах составляет в среднем 1600 мг/л при предельно допустимых концентрациях 350 мг/л. Таким образом для снижения концентраций хлорид-ионов в сбрасываемых водах до ПДК шахтные воды необходимо разбавить в 4,6 раза. С некоторой долей запаса, необходимость которого вызвана наличием в водах, которые будут использоваться для разбавления, ионов хлора на уровне первых миллиграмм или десятков миллиграмм на литр, в дальнейших расчетах принималось значение разбавления пять раз. Следовательно, количество воды-разбавителя должно составить 38400 $м^3$/сут или 1152 тыс. $м^3$/мес.

Предлагается использовать несколько источников таких вод:

1. Поверхностные воды р. Воркса содержат хлорид-иона – менее 40 мг/л, практическое отсутствие фтора и бора – ниже границы обнаружения. Суммарный расход реки составляет 7918 тыс.$м^3$ в год без учета катастрофических паводков, расход воды при которых может достигать 52 $м^3$/с. Основная часть расхода р. Воркса приходится на апрель (5119 тыс.$м^3$ при 95 % обеспеченности, когда расход р. Воркса в среднем достигает 1,93 $м^3$/с). При пересчете годового расхода на возможный регулируемый расход по месяцам получаем 660 тыс.$м^3$/мес., что составляет более половины требуемого для разбавления шахтных вод расхода чис-

тых вод (1152 тыс.м^3/мес.). Для перехвата этих вод рекомендуется сооружение дополнительного водохранилища на р. Ворксла объемом 10000 тыс.м^3 выше по течению Крапивинского водохранилища (плотина возводится укаткой из местных материалов). Воды р. Ворксла будут использоваться для разбавления вод Крапивинского водохранилища, которое имеет достаточный запас на возможное увеличение его объема (объем водохранилища при НПУ составляет 3413 тыс.м^3, а при ФПУ – 6120 тыс.м^3).

2. Подземные воды нижнекаменноугольного водоносного горизонта отличаются низкими концентрациями хлорид-ионов (до 108 мг/л) и бора при высоком содержании фтора (до 12 мг/л).

Предполагается, что откачка воды будет производится из уже существующих скважин. Выбор скважин должен зависеть от величины минерализации откачиваемых вод. Откачка вод нижнекаменноугольного водоносного горизонта позволит существенно снизить уровни воды, что позитивно скажется на гидродинамических условиях: уменьшится водоприток воды в выработки за счет перетекания, снизится возможность формирования фильтрационных деформаций.

3. Маастрихтский водоносный горизонт также может быть использован в качестве дополнительного источника маломинерализованных вод. По имеющимся данным воды этого горизонта гидрокарбонатно-кальциевого состава с минерализацией около 200 мг/л и отличаются низкими концентрациями хлорид-ионов, фтора и бора. В настоящее время водоносный горизонт разгружается в виде родников в долинах балки Терны и р. Ворксы выше и ниже плотины Крапивинского водохранилища. Каптаж этих источников приведет к увеличению расхода пресной воды и разбавлению шахтных вод и вод нижнекаменноугольного водоносного горизонта. Точную оценку количества воды, которая может быть получена при эксплуатации маастрихтского водоносного горизонта, сейчас провести невозможно из-за отсутствия точных данных о положении уровня воды и высокой фильтрационной неоднородности (в долинах рек и балок коэффициент фильтрации достигает 15 м/сут и выше в зависимости от степени трещиноватости пород). Данный источник пресных вод является перспективным, так как вода отличается высоким качеством, а в случае положения уровня воды выше дневной поверхности его эксплуатация не будет требовать затрат на откачку воды.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Beyrouty, C.A., G.E. van Scoyoc, and J.R. Feldkamp.* 1984. Evidence supporting specific adsorption of boron on synthetic aluminum hydroxides. Soil Sci. Soc. Am. J. 48.

2. *Ichikuni M. and K. Kikuchi.* 1972. Retention of boron by travertines. Chem. Geol. 9.

3. *Parkhurst D.L., Apello C.A.J.* User's guide to PHREEQC (version 2) – A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations. U.S.G.S. Water Resources Invs. Rept. 99-4259, Denver, Colorado. 1999.

4. *Shani U., Dudley L.M., Hanks R.J.* Model of boron movement in soils. Soil Sci. Soc. Am. J., 56(5). 1992.