

УДК 556.314, 550.42, 550.43

ГЕОХИМИЯ И ФОРМИРОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ПРИРОДНЫХ ВОД НА ТЕРРИТОРИИ ТУТУЯССКОЙ ПЛОЩАДИ (КЕМЕРОВСКАЯ ОБЛАСТЬ)

Домрочева Евгения Витальевна,
DomrochevaYV@ipgg.sbras.ru

Томский филиал Института нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН,
Россия, 634055, г. Томск, пр. Академический, 4.

Актуальность. Изучение гидрогеохимических условий и формирования состава природных вод Томь-Усинского района Кемеровской области в условиях отсутствия добычи угля и нагрузок на водные системы важная и актуальная тема для этого региона. Полученные данные позволяют расширить представления об общих закономерностях распределения элементов в системе вода–порода в условиях угольных отложений на территории, не нарушенной интенсивной разработкой полезных ископаемых, например, добычей угля или угольного метана, характерных для Кузбасса. Это позволит в дальнейшем использовать имеющуюся информацию при различных экологических и поисковых исследованиях.

Цель: изучить геохимию природных вод, провести расчеты активностей основных ионов с помощью программного комплекса HydroGeo и построить диаграммы равновесия подземных вод с водовмещающими отложениями; выделить геохимические типы природных вод и изучить их изменение в соответствии с зональностью, прослеживающейся на данной территории.

Объекты: подземные воды преимущественно юрских и верхнепермских терригенно-угленосных отложений тайлуганской свиты Ерунаковской подсерии Кольчугинской серии Тутуянской площади Томь-Усинского района Кузнецкого бассейна, а также речные воды территории.

Методы. Химический состав воды определялся стандартными методами в Проблемной научно-исследовательской лаборатории гидрогеохимии Томского политехнического университета. Формы миграции гумусовых кислот рассчитывались с использованием программного комплекса HydroGeo.

Результаты. Авторами выполнены исследования химического состава природных вод на территории Тутуянской площади Томь-Усинского района Кузбасса. В рамках данного исследования отмечено, что имеющиеся изменения в значениях минерализации и pH присущи естественному их распределению. Источником поступления вод являются атмосферные осадки, поступающие в систему из областей питания, поэтому изученные воды инфильтрационного генезиса, прослеживается гидрогеохимическая зональность. В работе показаны результаты проведенного расчета равновесий подземных вод данной площади с карбонатными и алюмосиликатными минералами вмещающих пород. Установлено, что воды имеют равновесно-неравновесный характер: они неравновесны с первичными (эндогенными) минералами, которые они и растворяют, но в то же время равновесны с глинами и карбонатами, т. е. осаждаются из вод.

Ключевые слова:

Поверхностные и подземные воды, формирование состава, равновесно-неравновесное состояние, вода–порода, зональность подземных вод, Кузбасс.

Введение

В последние годы сотрудниками ТФ ИНГГ СО РАН продолжилось изучение поверхностных и подземных вод на территории Кемеровской области. Ранее авторами достаточно детально уже были изучены формирование и гидрогеохимические условия (химический, изотопный и органический состав вод) территорий Нарыкско–Осташкинской и Талдинской площадей Ерунаковского района Кузбасса, о чем неоднократно писалось [1–15]. Обе площади с большими оцененными запасами угольного метана, которые уже начали осваивать [16, 17]. К сожалению, меньше внимания уделялось изучению южных районов Кузбасса [12, 18–21]. Исследования в данной работе сосредоточены как раз на территории одного из них – Тутуянской площади (рис. 1). Она является также перспективным участком в связи с добычей угольного метана с оцененными запасами газа от 1,0 до 1,5 млрд м³/км² и в перспективе также планируется ее освоение [16, 17]. Следует отметить, что при интенсивной разработке полезных ископаемых происходит значительное изменение состояния природной среды. Изменяется ландшафт, что приводит к изменению

гидросети. Это очень характерно для Кузбасса, в частности для площадей соседних с Тутуянской. Сама же площадь до настоящего момента не была подвержена таким изменениям и имеет естественное (природное) состояние. Несмотря на это, стоит отметить, что при разработке полезных ископаемых на соседних площадях большое количество тяжелых металлов с пылью может поступать в воздух, а затем с осадками в поверхностные и подземные воды. При таких условиях происходит формирование вод по составу нехарактерных для региона. После разработки геохимическое состояние природных вод подвергнется еще большему изменению. Все это объясняет необходимость изучения геохимии природных вод, особенно до начала освоения территории.

Анализ гидрогеохимических условий природных вод этого района позволил авторам выявить причины изменения их химического состава и понять условия взаимодействия подземных вод в системе вода–порода с помощью программного комплекса HydroGeo, рассчитав активности основных ионов и построив диаграммы равновесия [22]. Подобные работы выполнялись разными авторами, однако они более популярны среди иностранных, выполненных для зарубежных территорий [23–43].



Рис. 1. Карта района работ с нанесением точек отбора на территории Тутуяской площади. 1 – точка отбора и ее номер, 2 – точка отбора из поверхностного водотока, 3 – точка отбора из подземного водотока

Fig. 1. Map of the work area with the application of test points on the territory of Tutyasskaya area. 1 – sample number, 2 – sampling point from surface watercourse, 3 – sampling point from underground watercourse

Методы исследования

За основу работы взяты результаты анализа проб, отобранных в 2015–2016 гг. сотрудниками ТФ ИНГГ СО РАН в ходе совместных работ с ООО «Газпром добыча Кузнецк», а также имеющиеся данные по этой территории. В полевых условиях измерялись: температура, рН, Eh и быстроизменяющиеся компоненты. Аналитические исследования проводились стандартными методами в Проблемной научно-исследовательской лаборатории гидрогеохимии Томского политехнического университета, зарегистрированной в Системе аналитических лабораторий Госстандарта России. При проведении полного химического анализа вод использовались традиционные методы, а также методы спектрального и атомно-абсорбционного анализа.

Расчет активностей проводился с использованием программного комплекса HydroGeo, разработанного М.Б. Букаты, имеющего сертификацию в Росатомнадзоре [22]. Данный программный комплекс основан на методе констант равновесий. В существующую систему вводятся результаты химического состава воды, а также концентрации органических веществ и некоторые физические параметры. В данном случае по каждой пробе для подземных вод вводились данные по температуре, рН, Eh, содержанию основных ионов (HCO_3^- , CO_3^{2-} (CO_2), Cl^- , SO_4^{2-} , Ca^{2+} , Na^+ , Mg^{2+} , K^+), а также Si. В результате гидрогеохимических расчетов получены концентрации активностей каждого компонента в растворе, включенных в систему моделирования. После обработки введенной гидрогеохимической информации рассчитываются значения параметров насыщения подземных вод относительно основных водовмещающих минералов.

Степень насыщения подземных вод относительно основных породообразующих минералов алюмосиликатных отложений определяется посредством нанесе-

ния данных по составу вод на диаграммы полей устойчивости алюмосиликатов. Методика их построения подробно рассматривается в работах Р.М. Гаррельса [44], Х.К. Хельгессона [45], Дж.М. Андерсона [46]. Для наиболее распространенных породообразующих минералов их поля устойчивости, основанные на уточненных параметрах энергии Гиббса, приводятся в трудах ряда российских и зарубежных исследователей и широко представлены в работе [47]. При построении этих диаграмм рассматриваются условия равновесия подземных вод с минералами по реакциям их взаимодействия, приводящие к превращению первичных алюмосиликатов (например, полевых шпатов) в глинистые минералы, а также и к различным взаимоотношениям между самими вторичными алюмосиликатами. Все выявленные соотношения между минералами представляются на двумерной диаграмме в координатах, соответствующих в реакциях переменным.

Объект исследования

Основным объектом исследования являются поверхностные и подземные воды на территории юга Кемеровской области в верхнем течении р. Томь – Тутуяской площади (рис. 1). Изученная площадь входит в состав Томь-Усинского геолого-промышленного района юго-восточной части Кузбасса. Пробы воды были отобраны сотрудниками Томского филиала ИНГГ СО РАН в 2015–2016 гг. в рамках договорных работ с ООО «Газпром добыча Кузнецк».

Это воды, приуроченные преимущественно к юрским (мощность юрских отложений достигает 500–600 м в центральной части синклинали) и верхнепермским терригенно-угленосным отложениям тайлуганской свиты Ерунаковской подсерии Кольчугинской серии. В работе мы рассматриваем их в целом с при-

родными водами территории, как для сравнения, так и с целью проследить общую эволюцию вод.

Поверхностные воды отбирались из основных водных артерий территории, рек: Абашева, Тутуяс, Ольже-

рас и их притоков, а подземные воды – из имеющихся скважин и родников. В общей сложности было отобрано 18 проб воды: 13 из поверхностных водотоков, 1 из родника и 4 из скважин глубиной 30–200 м (рис. 1, табл. 1).

Таблица 1. Результаты полевых наблюдений в природных водах территории Тутуяской площади, мг/л

Table 1. Results of field observations in the natural waters of the territory of Tutuyasskaya area, mg/l

№ пробы Sample no.	Привязка/Locality	$t_{\text{возд}}$ t_{airs} , °C	$t_{\text{воды}}$ t_{water} , °C	pH	$Fe_{\text{общ.}}$ $Fe_{\text{gen.}}$	NO_2	NH_4	Eh, mV	Электропроводность, мС Electrical conductivity, mS
Поверхностные воды/Surface water									
1	р. Глухая/г. Glukhaya	19	14,0	8,0	1,8	0,01	0,1	20	0,05
2	Озеро на слиянии рек Таборная и Сев. Ольжерас Lake at the confluence of rivers Tabornaya and North Olzheras	24	21,3	8,3	1,0	<0,01	<0,1	13	0,03
3	р. Кайзас/г. Kayzas	19	16,0	8,0	1,8	<0,01	<0,1	39	0,10
4	р. Тутуяс/г. Tutuyas	17	18,8	8,4	1,8	<0,01	<0,1	73	0,04
5	р. Баранзас/г. Baranzas	17	17,4	8,1	1,5	<0,01	<0,1	96	0,07
6	р. Верх. Кийзак за пос. Тутуяс г. Top Kiyzak for v. Tutuyas	17	13,1	8,3	0,9	<0,01	0,1	33	0,08
7	р. Ниж. Кийзак/г. Nizhny Kiyzak	24	13,9	7,2	3,0	<0,01	<0,1	-56	0,06
8	руч. Пахомовский в долине р. Абашева Pakhomovsky creek in the valley of the r. Abasheva	24	13,6	8,5	1,5	<0,01	<0,1	60	0,21
9	р. Абашева, устье Пахомовского ключа г. Abasheva, the mouth of the Pakhomovsky spring	24	17,5	8,0	0,7	<0,01	0,1	16	0,23
10	р. Б. Кедровка/г. В. Kedrovka	-7	0,2	7,6	0,7	<0,01	<0,1	-57	0,01
11	р. Б. Тунзассу/г. В. Tunzassu	-12	0,3	8,1	0,8	<0,01	<0,1	-142	0,02
12	р. Тунзас/г. Tunzas	-7	0,0	8,5	1,2	<0,01	<0,1	-84	0,02
13	р. Кайзас/г. Kayzas	-10	0,3	8,3	0,9	<0,01	<0,1	-28	0,01
Подземные воды/Ground water									
14	Скважина за п. Тутуяс/Well behind vil. Tutuyas	26	4,5	7,7	0,8	<0,01	<0,1	-210	0,28
15	Скважина на турбазе/Well at the campsite	24	7,5	8,8	0,4	<0,01	<0,1	-131	0,46
16	Родник на турбазе/Spring at the campsite	24	6,7	8,3	0,5	<0,01	<0,1	61	0,06
17	Скважина в пос. Тутуяс/Well in the vil. Tutuyas	17	6,0	8,0	0,2	<0,01	<0,1	-39	0,25
18	Скважина в долине р. Абашева Well in the valley of the r. Abasheva	24	6,6	8,0	2,0	<0,01	<0,1	-83	0,47

Результаты исследования

Проведенное гидрогеохимическое опробование на данной территории показало, что исследуемые *поверхностные воды* являются умеренно пресными, по величине pH от нейтральных до слабо щелочных. Минерализация этих вод составляет от 37,2 до 370,9 мг/л, значения pH от 7,2 до 8,5. Результаты химического состава вод представлены в табл. 2. Минимальные значения макрокомпонентов установлены в Большом озере на слиянии рек Таборная и Ольжерас (проба 2), максимальные – в р. Абашева (проба 9) и в р. Большая Кедровка (проба 10). По химическому составу воды гидрокарбонатные кальциевые с содержанием HCO_3^- 22–273 мг/л и Ca^{2+} 6–54 мг/л. Поверхностные воды природных озер (проба 2) и опробованных рек имеют небольшие значения общей минерализации, так как основным источником их питания являются осадки, выпадающие из атмосферы и имеющие ультрапресный состав. Выпадая на поверхность, они, прежде всего, контактируют с верхним почвенным слоем земной поверхности и только после этого про-

никают глубже и взаимодействуют с горными породами. В связи с тем, что такое взаимодействие минимально, мы и наблюдаем, что почти все они имеют небольшой разброс значений минерализации и pH и относятся к $HCO_3^- Ca$ типу вод (рис. 2).

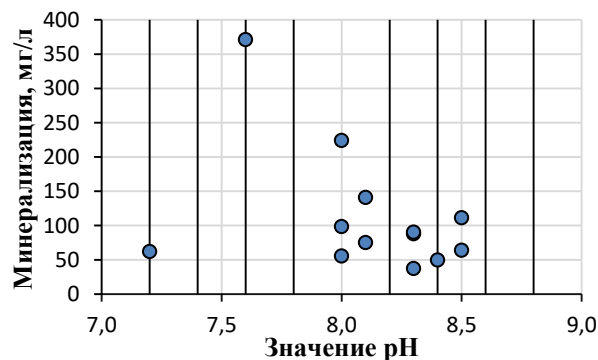


Рис. 2. Зависимость значений общей минерализации от величины pH поверхностных вод

Fig. 2. Dependence of the values of TDS on the pH value of surface waters

Таблица 2. Данные по химическому составу вод на территории Тутуяской площади, мг/л

Table 2. Data on the chemical composition of waters in the territory of Tutuyasskaya area, mg/l

№	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	Ca ²⁺	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	CO ₂	CO ₃	Минерализация/TDS	ОЖ, мг-э/л/ТН, mg-eq/l
1	22,0	3,6	0,8	9	2,8	0,34	1,83	<4	14,6	55,4	0,60
2	23,2	3,0	0,4	6	2,1	0,22	1,83	6,2	<3	37,2	0,45
3	46,4	4,8	1,2	15	4,1	0,45	5,00	<4	21,0	98,3	1,16
4	28,0	2,5	0,6	8	2,5	0,27	3,66	<4	3,66	49,5	0,70
5	39,0	4,1	0,8	13	3,2	0,36	3,05	<4	11,0	74,9	0,90
6	27,0	4,9	0,9	13	4,1	0,46	4,27	<4	33,0	87,8	1,00
7	37,0	7,1	1,0	11	1,8	1,10	2,44	6,2	<3	61,9	0,75
8	113,5	5,4	0,8	27	6,6	0,70	7,93	<4	8,5	170,6	2,00
9	128,0	5,5	1,0	20	33,0	0,70	11,0	<4	24,4	223,9	1,90
10	273,0	9,0	1,0	54	23,0	0,94	10,0	20,9	<3	370,9	3,48
11	102,0	9,0	0,5	22	3,37	0,27	3,90	57,2	<3	141,0	1,52
12	40,0	9,0	0,4	9,1	2,15	0,18	2,47	11,4	<3	62,87	0,59
13	76,0	9,0	1,2	17	3,56	0,36	4,24	9,4	<3	111,2	1,31
14	360,0	0,1	2,6	5	137	1,00	1,83	11,0	<3	508,0	0,40
15	39,0	6,2	0,5	11	3,3	0,37	2,44	6,2	<3	62,9	0,75
16	190	2,0	0,5	33	19,7	0,40	12,2	8,8	<3	257,9	2,65
17	354,0	4,7	1,0	56	49,0	0,88	14,6	18,5	<3	480,9	4,00
18	272,0	0,1	1,2	25	41,1	0,65	12,0	33,5	<3	351,9	2,23

Анализируя распределение минерализации и значений pH, отмечается незначительное увеличение минерализации от водоразделов к реке. Такое распределение макрокомпонентов наблюдается для водосборных бассейнов рек Абашева, Тутуяс и Ольжерас. Вариации возникают в зимнее и летнее время отбора проб. В то же время отмечается небольшое увеличение концентраций макрокомпонентов с уменьшением отметок рельефа. Минерализация и концентрации практически всех макрокомпонентов (HCO₃⁻, Na⁺, Mg²⁺, K⁺) увеличиваются с востока на северо-запад. Поэтому на территории Тутуяского и Ольжерасского бассейнов установлены наименьшие концентрации, резко отличающиеся от концентраций, установленных на территории Абашевского бассейна. Таким образом, чем более длительное время происходит взаимодействие этих вод с горными породами и более длинный путь они совершают, тем значительнее увеличение в них содержания макрокомпонентов и значений pH [47]. В связи с этим наблюдается незначительное увеличение минерализации и значений pH с уменьшением отметок рельефа.

По химическому составу *подземные воды* Тутуяской площади в основном гидрокарбонатные кальциевые, кальциево-натриевые и натриево-кальциевые, относящиеся к зоне активного водообмена (табл. 2, рис. 3). Только одна проба имеет нехарактерный состав для подземных вод этой зоны – это скважина за п. Тутуяс (проба 14). Химический состав воды в этой скважине гидрокарбонатный натриевый с максимальным значением pH (среди опробованных нами подземных вод) – 8,8 и минерализацией – 508 мг/л. Вполне вероятно, что на химический состав этой воды оказал влияние подток по зонам тектонических нарушений вод более минерализованного состава, относящихся к зоне замедленного водообмена. В общем же содержание HCO₃⁻ изменяется от 39 до 360 мг/л, Ca²⁺ от 5 до 56 мг/л, Na⁺ в среднем составляя 49 мг/л. Что касается концентрации Cl⁻, содержание которого с глубиной увеличивается, то значения его незначительны – от 0,5 до 1,2 мг/л, максимально 2,6 мг/л. В целом же с глубиной минерализация подземных вод закономерно увеличивается от 63 до 508 мг/л (рис. 3, а). По классификации А.М. Овчинникова это воды в основном умеренно пресные.

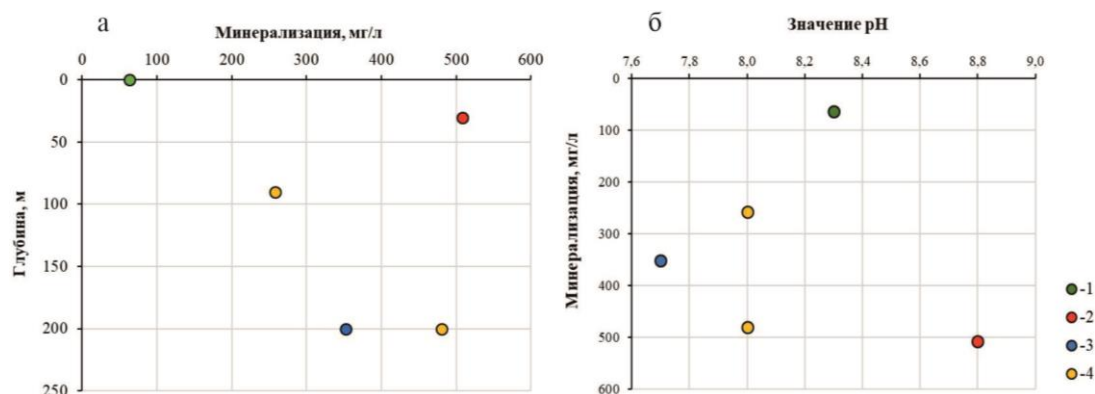


Рис. 3. Изменение минерализации подземных вод с глубиной в зоне активного водообмена (а) и зависимость изменения минерализации от pH с нанесением типов вод по химическому составу: 1 – HCO₃ Ca, 2 – HCO₃ Na, 3 – HCO₃ Ca-Na, 4 – HCO₃ Na-Ca

Fig. 3. Change in TDS of groundwater with depth in the zone of active water exchange (a) and the dependence of the change in TDS on pH (b) with the application of water types by chemical composition: 1 – HCO₃ Ca, 2 – HCO₃ Na, 3 – HCO₃ Ca-Na, 4 – HCO₃ Na-Ca

Одновременно с ростом минерализации растет и значение pH (рис. 3, б). Подземные воды в основном слабощелочные, реже нейтральные и щелочные. На рассматриваемой площади наиболее характерны средние значения pH подземных вод от 8,0 до 8,2.

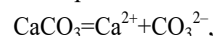
Как уже было отмечено выше, для опробованных подземных вод характерен $\text{HCO}_3^- \text{Ca}$, $\text{HCO}_3^- \text{Na-Ca}$, $\text{HCO}_3^- \text{Ca-Na}$ состав, реже $\text{HCO}_3^- \text{Na}$ (рис. 3). Из рисунка видно, что количество натрия в составе вод увеличивается с глубиной и в основном с порядка 200 м воды становятся гидрокарбонатного кальциево-натриевого и натриево-кальциевого состава. В связи с этим незначительно, но все-таки меняется тип подземных вод с $\text{HCO}_3^- \text{Ca}$ на $\text{HCO}_3^- \text{Na-Ca}$ и $\text{HCO}_3^- \text{Ca-Na}$.

Для понимания механизмов формирования состава подземных вод очень важно выявить характер их равновесия с минералами вмещающих пород, т. к. состав вод определяется разностью между растворяемыми горными породами и образующимися вторичными минералами [4, 6, 20, 48]. При расчетах равновесий между минералами и природными водами в уравнениях используются величины активности. Для расчета активности химических элементов, входящих в состав подземных вод, и построения диаграмм равновесия вод в состав твердой фазы были выбраны минералы, которые наиболее часто встречаются во вмещающих отложениях. Это в основном силикатные и алюмосиликатные (кварц, полевые шпаты, глины и др.), единично

карбонатные (кальцит, магнезит, доломит, сидерит), а также сульфатные и хлоридные минералы.

На основе имеющихся данных по составу вод при помощи программного комплекса HydroGeo автор получил величины активностей ионов с учетом ионной силы раствора, которая зависит от минерализации вод. Для бесконечно разбавленных растворов (пресных вод) ионная сила равна нулю. В случае более минерализованных вод зоны активного водообмена она изменялась в пределах до 0,01 моль/л. В достаточно минерализованных водах замедленного водообмена она выше [6].

Характер равновесия воды, например, с кальцитом может быть определен по произведению растворимости его ионов согласно реакции:



константа которой равна при температуре 5 °C $10^{-8,09}$ и при 25 °C – $10^{-8,34}$ [44]. Поэтому, зная активности Ca^{2+} и CO_3^{2-} , можно рассчитать квотант реакции (Q) – то, что действительно есть в растворе. Если квотант реакции равен или больше константы, значит, воды равновесны или пересыщены относительно кальцита.

Результаты расчетов удобно представить графически с помощью диаграмм степени насыщения (рис. 4, 5). Если фигуративные точки (квотанты) располагаются выше линии насыщения (константы), то воды насыщены относительно карбонатов.

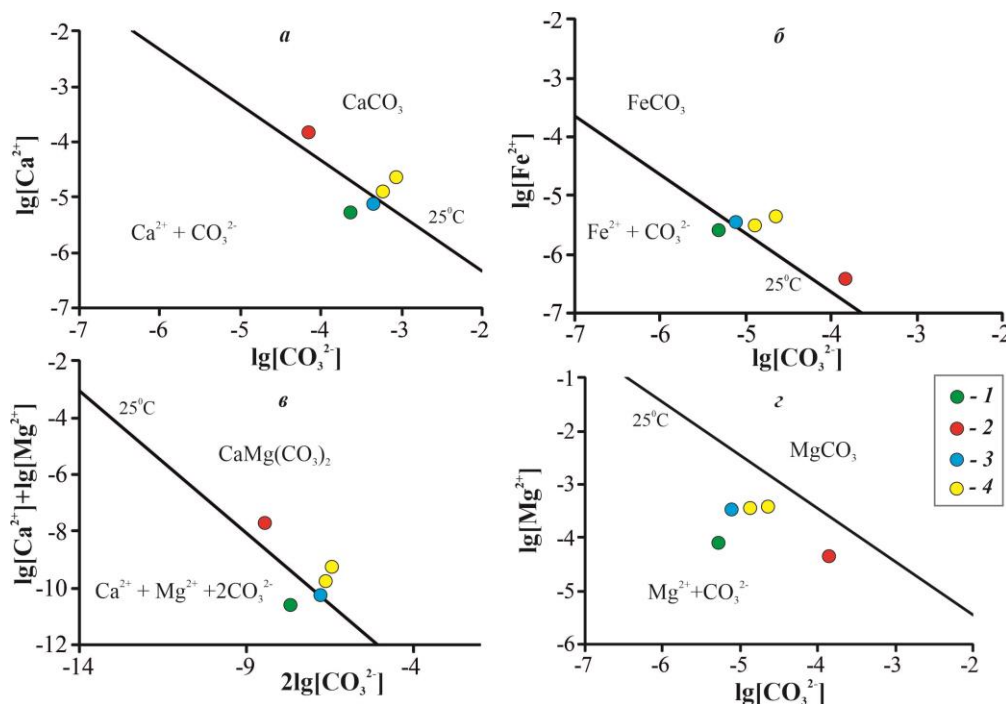


Рис. 4. Равновесие подземных вод с карбонатными минералами с нанесением данных по типу вод. Типы вод по химическому составу: 1 – $\text{HCO}_3^- \text{Ca}$, 2 – $\text{HCO}_3^- \text{Na}$, 3 – $\text{HCO}_3^- \text{Ca-Na}$, 4 – $\text{HCO}_3^- \text{Na-Ca}$

Fig. 4. Equilibrium of groundwater with carbonate minerals with the application of data on the type of water. Types of waters by chemical composition: 1 – $\text{HCO}_3^- \text{Ca}$, 2 – $\text{HCO}_3^- \text{Na}$, 3 – $\text{HCO}_3^- \text{Ca-Na}$ 4, – $\text{HCO}_3^- \text{Na-Ca}$

Анализ диаграмм показал, что пресные подземные воды не насыщены к кальциту, кроме этого, часть точек расположилась близко к границе насыщения или по обе стороны от нее (рис. 4). В целом же более ми-

нерализованные воды гидрокарбонатного натриевого состава (содовые воды), развитые преимущественно в зоне замедленного водообмена, насыщены по отношению к кальциту. Из всех диаграмм видно, что при

переходе из одного состояния в другое меняется и химический тип подземных вод. Пресный тип вод характеризуется меньшей степенью насыщения относительно кальцита благодаря низким минерализации, значениям рН и низкой активностью иона Ca^{2+} .

Как видно на рис. 4, воды пересыщены практически все относительно кальцита и сидерита, большая часть относительно доломита и близки к насыщению относительно магнезита. Например, из диаграммы насыщения доломитом видно, что только подземные воды более пресные, в основном не насыщены к доломиту, в то время как остальные типы вод способны высаживать доломит из раствора при стандартной температуре.

Как уже было описано в литературе, формирование на протяжении всего времени карбонатных минералов носит закономерный характер, который определяется такими параметрами гидрогеологической среды, как рН, температура и минерализация подземных вод. Все эти параметры закономерно изменяются с глубиной. При этом важно отметить, что одним из ведущих факторов непрерывного вторичного карбонатообразования является неравновесное состояние вод с первичными алюмосиликатными минералами [23, 47].

Как показывают полученные данные, все воды неравновесны с первичными минералами водовмещающих пород: полевыми шпатами, кварцем, пиритом, пироксенами и многими другими (роговыми обманками, амфиболами, эпидотом) (рис. 5).

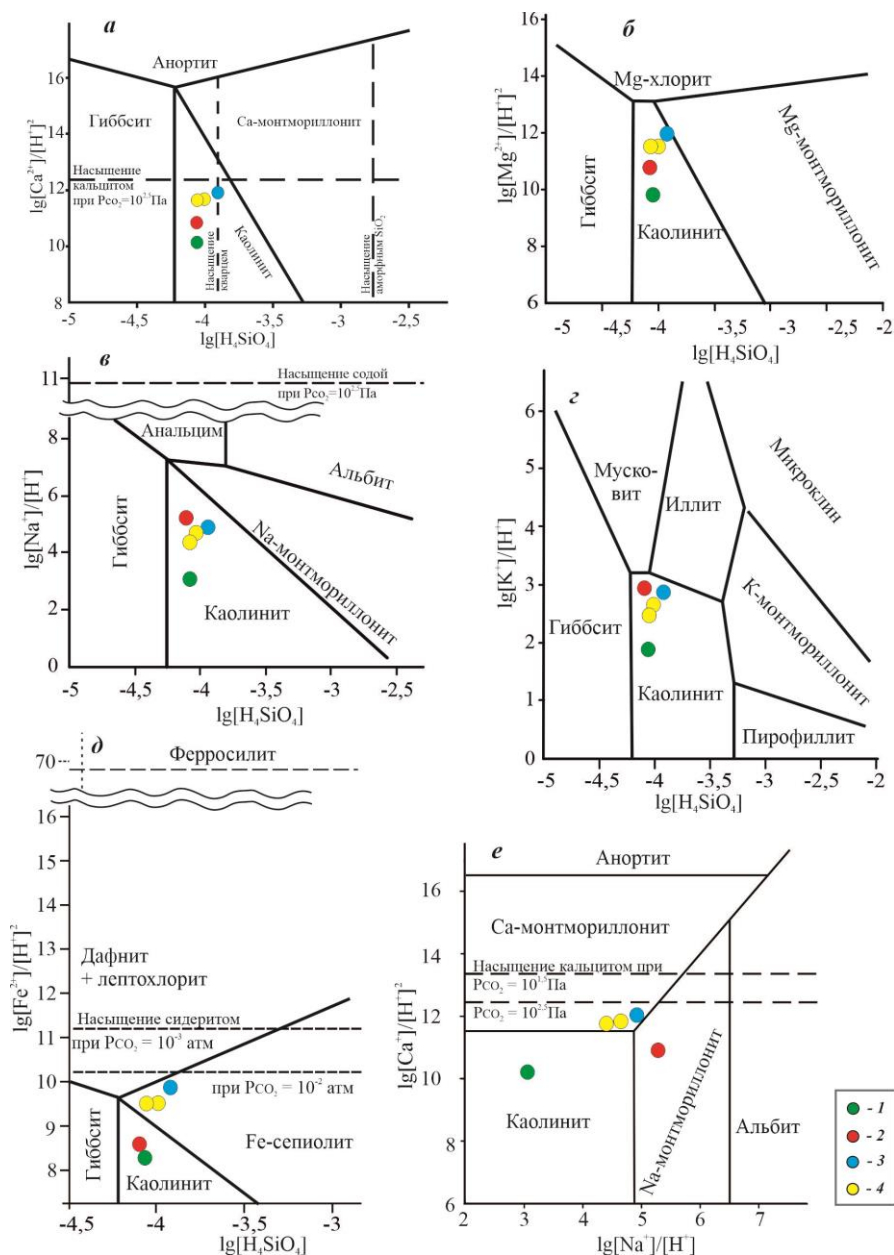


Рис. 5. Равновесие подземных вод с алюмосиликатными минералами. Типы вод по химическому составу: 1 – HCO_3 Ca, 2 – HCO_3 Na, 3 – HCO_3 Ca-Na, 4 – HCO_3 Na-Ca

Fig. 5. Equilibrium of groundwater with aluminosilicate minerals. Types of waters by chemical composition: 1 – HCO_3 Ca, 2 – HCO_3 Na, 3 – HCO_3 Ca-Na, 4 – HCO_3 Na-Ca

На основе анализа полученных автором данных, воды в системе $\text{HCl-H}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-CO}_2\text{-SiO}_2$ (рис. 5, а) достаточно однородны по содержанию кальция и кремнекислоты, поэтому область нанесенных данных в виде точек достаточно ограничена. Такое поведение точек объясняется тем, что при невысоких значениях рН (что характерно для вод зоны активного водообмена) растворимость кремнекислоты невысокая, что и способствует их сосредоточению в поле устойчивости каолинита. Если бы опробованные воды имели выраженный содовый состав, то они располагались бы в поле насыщения монтмориллонитом или ближе к нему, так как этот процесс является более затратным при минералообразовании в отношении кремния.

На рис. 5, б приведена диаграмма полей устойчивости минералов в зависимости от активностей в воде ионов магния, кремнекислоты и рН. Все опробованные воды находятся в области устойчивости с каолинитом и не устойчивы по отношению к остальным, так как пресные воды зоны активного водообмена имеют менее высокие активности этих ионов по сравнению, например, с содовыми водами.

Диаграммы соотношения полей устойчивости минералов в системе $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ приведены на рис. 5, в. Степень насыщения подземных вод относительно натриевых минералов устанавливается по фазовым равновесиям между альбитом, каолинитом, гиббситом и Na-монтмориллонитом. В этой системе также наблюдается, что все точки располагаются в области равновесия с каолинитом и ни одна точка не попадает в области равновесия с другими минералами (Na-монтмориллонитом, альбитом, гиббситом). Надо отметить, что все точки далеки от насыщения содой (рис. 5, в), т. е. воды района будут и дальше эволюционировать в сторону формирования содовых вод, поскольку этому не препятствует ни один геохимический барьер.

Равновесие подземных вод с калиевыми алюмосиликатами в системе $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ (рис. 5, з) свидетельствует о том, что в данных гидрогеохимических условиях воды формируют преимущественно каолинит, формирование же гидрослюд на данном этапе невозможно, так как это характерно для вод хлоридного состава, а это воды уже относящиеся к зоне весьма замедленного водообмена. Гидрослюда устойчива в более щелочных или в более богатых калием растворах. Образованию K-монтмориллонита здесь препятствует низкая активность кремнекислоты, а относительно гиббсита и первичных алюмосиликатов (мусковита и микроклина) воды сильно недонасыщены.

Диаграмма насыщения относительно вторичных железистых алюмосиликатов (рис. 5, д) показывает, что часть вод насыщена относительно Fe-сепиолита, но все они неравновесны с дафнитом и, тем более – ферросилитом, поля которого расположены значительно выше. Следовательно, активно растворяются первичные алюмосиликаты (полевые шпаты, пироксены, роговые обманки), которые неустойчивы в этих условиях и выступают источником Ca, Mg, Na, Fe, K, Si, Al и др.

Результаты взаимодействия подземных вод в системе $\text{HCl-H}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-Na}_2\text{O-CO}_2\text{-SiO}_2$ при температуре 25 °С представлены на рис. 5, е. На диаграмме прослеживается практически для всех точек прямо пропорциональная зависимость содержаний Ca и Na в подземных водах относительно значений рН. Такая зависимость между катионами объясняется законом действия масс, в соответствии с которым воды, содержащие много натрия, уравновешенного анионом HCO_3^- (или CO_3^{2-}), не могут содержать много кальция.

Результаты расчетов термодинамического равновесия показали, что воды всего геологического разреза неравновесны с первичными алюмосиликатными минералами. Менее минерализованные подземные воды зоны активного водообмена в большей степени недонасыщены относительно исходных алюмосиликатных минералов благодаря низким значениям общей минерализации и рН. Следовательно, в этих условиях данные минералы активно растворяются и переводят в раствор породообразующие элементы: Ca, Mg, Na, Fe, K, Si, Al. Часть элементов, поступивших в раствор, сразу уходит из раствора во вторичные отложения: окислы и гидроокислы Fe, Mn и Al, глины (каолинит и различные монтмориллониты, кроме калиевых), карбонаты (кальцит, доломит, частично сидерит), которые в этих условиях не растворяются, а образуются.

Основной причиной равновесно-неравновесного состояния является то, что взаимодействие воды с первичными алюмосиликатами (с которыми подземные воды не равновесны) формирует вторичные продукты, с которыми в данный момент подземные воды равновесны. Вторая причина равновесно-неравновесного состояния – это обилие в водовмещающих отложениях продуктов разложения органического вещества и постоянное обогащение подземных вод растворенной CO_2 , которая нейтрализует высокие значения щелочности среды, образуемой при реакциях гидролиза.

Обсуждение

Анализируя полученные результаты гидрогеохимического опробования поверхностных вод, очевидно, что на данной территории складываются благоприятные гидрогеологические условия, которые отражаются в повышении их минерализации от истоков к устью. Подобная картина в распределении носит естественный характер.

Следует отметить, что, кроме этого, одним из основных факторов изменения минерализации, значений рН, а следовательно, и типа вод является техногенный фактор (изменение химического состава вод в процессе отработки угольных месторождений), характерный для Кузбасса. Влияние этого фактора отмечалось авторами не только в литературе, но и при проведении площадного опробования на ранее изученных сотрудниками ТФ ИНГГ СО РАН площадях (Талдинская, Нарыкско-Осташкинская) [2, 3, 12–14, 21]. В настоящее время на территории Тутуянской площади не располагаются угледобывающие и перерабатывающие предприятия, а лишь находятся по соседству, поэтому и их воздействие на данный момент минимально или отсутствует [18, 19].

Обобщение ранее известной информации по соседним площадям на территории юга Кузбасса и нового материала, полученного в 2015–2016 гг. по гидрогеологии и гидрогеохимии показывает, что на исследуемой площади также прослеживается прямая вертикальная гидрогеохимическая зональность, в соответствии с которой по интенсивности водообмена выделяются две зоны: активного и замедленного водообмена. Следует отметить, что характеристика подземных вод ниже зоны активного водообмена приводится на основе ранее изученных данных по соседним районам и площадям, так как в настоящий момент на территории Тутуяской площади нет возможности опробования более глубоких скважин (глубже 200 м) в связи с их отсутствием [3, 4–7, 9–11].

Опробованные подземные воды, как уже говорилось выше, относятся к зоне *активного водообмена*. Она занимает верхнюю часть разреза, сложенную рыхлыми мезо-кайнозойскими отложениями, и относится к зоне интенсивной трещиноватости. В этой зоне развиты пресные воды, которые распространяются до глубины ориентировочно 150–200 м, хотя эта

граница условна, т. к. на отдельных участках она поднимается до 30–50 м, на других может опускаться ниже. Это обусловливается интенсивностью водообмена и проницаемостью отложений. Наибольшая мощность этой зоны связана с участками максимального развития экзогенной трещиноватости, а также зависит от структурных особенностей территории. В целом же мощность зоны пресных вод не всегда соответствует гидродинамической зоне активного водообмена и в среднем является более высокой. В пониженных участках рельефа местности мощность этой зоны минимальная, а на водоразделах она достигает максимальных величин [2, 3].

Основным источником химических элементов в подземных водах зоны активного водообмена являются в первую очередь атмосферные осадки и почвенно-растительный слой.

Ниже зоны активного водообмена (пресных вод) распространяется зона *солончатых вод, приуроченная к зоне замедленного водообмена* (табл. 3). Характеристика этой зоны приводится нами по анализу имеющихся и фондовых материалов.

Таблица 3. Средний химический состав подземных вод разных зон водообмена Томь-Усинского района, мг/л [12]

Table 3. Average chemical composition of groundwater in different water exchange zones of Tom-Usinsky districts, mg/l [12]

Водообмен Water exchange	Район District	Глубина нахождения, м Depth of location, m	pH	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	Минерализация TDS
Активный Top	Томь-Усинский Tom-Usinsky	50–550	6,0–8,0 7,3	11,7–54,7 28,3	0,1–65,3 35,2	8,5–27,9 18,3	2,8–9,1 5,1	6–178 27	43–409 230	76–554 317
Замедленный Middle	Томь-Усинский Tom-Usinsky	550–2000	8,3–9,5 8,8	69,6–3381 1550,3	3,6–42,1 19,5	0,6–29,8 9,6	3–4200 1352	1–2380 203	238–3842 1385	373–9480 4485
Весьма замедленный Quite slow	Абашевское поднятие Abashevskoe uplift	>2000	–	12020	35,0	16,7	10982	1748	10956	35700

Примечание. В числителе – минимальное–максимальное значение, в знаменателе – среднее.

Note. The numerator has the minimum–maximum value, and the average value is in the denominator.

Воды зоны замедленного водообмена отличаются не только более высокой минерализацией, но и составом вод. В этой зоне практически повсеместно развиты содовые воды (HCO₃-Na) с pH от 8,3 до 9,5, которые в верхней части зоны переходят в гидрокарбонатные натриево-кальциевые, кальциево-натриевые.

Развитые на рассмотренных авторами ранее площадях (Талдинская, Нарыкско-Осташкинская) содовые воды в Кузбассе пользуются практически повсеместным распространением, начиная с глубин первых сотен метров [1, 3–7, 10–12, 20, 21, 28, 45, 47]. При этом с глубиной содержание соды в них возрастает, т. к. важнейшим фактором содообразования является водообмен, интенсивность которого уменьшается с глубиной. На территории Тутуяской площади пока таких вод не было опробовано, но на соседних они встречаются. Например, в описанной в литературе группе Абашевских скважин (максимальная глубина 2987 м), Распадской глубокой скважине (глубина 2100 м, рис. 6), скважине на территории Распадского месторождения (254 м) [2, 12, 49].

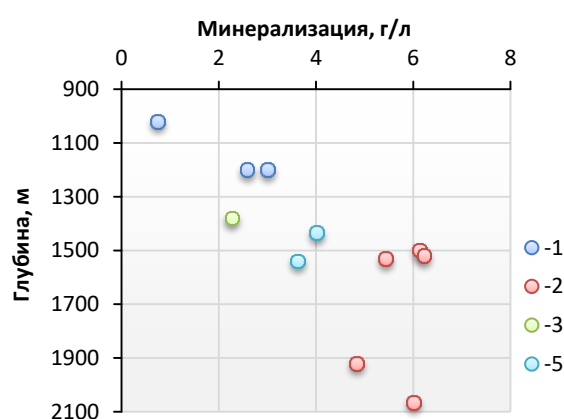


Рис. 6. Изменение типа вод с глубиной в Распадской глубокой скважине (юг Кузбасса) [19]. Типы вод по химическому составу: 1 – HCO₃ Na, 2 – SO₄ Na, 3 – HCO₃-Cl Na, 4 – HCO₃-SO₄ Na

Fig. 6. Changing the type of water with depth in the Raspadskaya deep well (south of Kuzbass) [19]. Types of waters by chemical composition: 1 – HCO₃ Na, 2 – SO₄ Na, 3 – HCO₃-Cl Na, 4 – HCO₃-SO₄ Na

Для этой зоны характерны достаточно сложные гидрогеохимические условия. Химический состав ее вод в первую очередь определяется стадией взаимодействия воды с горными породами, для которого требуется определенное время взаимодействия, определяемое интенсивностью водообмена. Именно поэтому в ней увеличивается содержание HCO_3 от 238 до 3842 мг/л, Na до 3381 мг/л и чаще незначительно увеличивается Cl – до 4200 мг/л, а Ca уменьшается до 3,6 мг/л (табл. 3).

В литературных источниках приводится ряд анализов химического состава вод, относящихся к зоне *весьма замедленного водообмена* с повышенным содержанием хлор-иона. Источником хлор-иона может быть подток более глубоких вод с высоким его содержанием и имеющих отдаленные источники питания. Это воды хлоридного, хлоридно-гидрокарбонатного типа (содержание Cl до 10982 мг/л, HCO_3 до 10956 мг/л) с преобладающим катионом – натрием (до 12020 мг/л) (табл. 3). Именно по переходу гидрокарбонатных натриевых вод в типичные минерализованные хлоридно-натриевые и устанавливается граница между зонами замедленного и *весьма замедленного водообмена*. Зона весьма замедленного водообмена выделяется авторами условно по результатам опробования Абашевской скважины, в которой вскрыты рассолы с минерализацией до 35700 мг/л [49] (табл. 3). Стоит отметить, что подземные воды этой зоны в Кузнецком бассейне почти не изучены.

Высокоминерализованные (слабосоленые) воды обогащены еще и рядом микрокомпонентов, например, Sr, J, Br. Эти и ряд других микрокомпонентов отмечаются для хлоридных натриевых вод зоны весьма замедленного водообмена. Например, концентрация Br, встреченной в Абашевской глубокой скважине, где минерализация подземных вод на разной глубине 32 и 35 г/л, составляет 9,5 и 43,3 мг/л соответственно [49].

Выводы

Анализ гидрогеохимии природных вод, а также расчет активностей основных ионов в подземных водах одной из перспективных площадей юга Кузбасса (Тутуянская) показали следующие результаты.

1. В пределах Тутуянской площади Кузнецкого угольного бассейна по данным химического анализа развиты только инфильтрационные воды с местными и отдаленными областями питания, разной степени солености. В природных водах территории в направлении речные – озерные – подземные активного – подземные замедленного водообмена, т. е. по мере большего времени взаимодействия системы вода–порода, установлено, что возрастает как общая минерализация и содержание основных ионов, так и pH, меняется химический тип вод. Таким образом, для опробованных природных вод характерен чаще всего HCO_3 Ca, HCO_3 Ca-Na, HCO_3 Na-Ca состав, реже HCO_3 Na.
2. Учитывая обобщенную информацию из разных источников по соседним территориям, можно говорить, что данные по Тутуянской площади спо-

собствуют описанной прямой вертикальной зональности подземных вод для соседних территорий [3–5, 12, 23]. В соответствии с ней пресные HCO_3 -Ca воды зоны активного водообмена сменяются более солеными (с минерализацией до 9,5 г/л) HCO_3 -Na состава, зоны замедленного водообмена. Зона весьма замедленного водообмена выделяется условно по результатам опробования Абашевской скважины, в которой вскрыты рассолы с минерализацией до 35 г/л [43].

3. Зона активного водообмена характеризуется более высокой проницаемостью отложений и наличием нейтральных и слабощелочных пресных вод гидрокарбонатного кальциевого состава. На Тутуянской площади в границах этой зоны установлено, что подземные воды становятся более солеными, в их составе доминирующую роль начинает играть натрий. К низам зоны активного водообмена воды постепенно становятся натриевого состава, т. е. количество натрия в составе вод увеличивается с глубиной (с порядка 200 м). В связи с этим незначительно, но все-таки меняется тип подземных вод с HCO_3 Ca на HCO_3 Na-Ca и HCO_3 Ca-Na. Это объясняется тем, что с глубиной активность водообмена, даже в пределах одной зоны, незначительно, но уменьшается, увеличивается время взаимодействия воды с горными породами, происходит накопление в растворе элементов, что влечет за собой изменение их солености и щелочности.
4. Проведенные расчеты активностей ионов с помощью программного комплекса HydroGeo и анализ построенных диаграмм равновесия показали, что изученные подземные воды недонасыщены относительно эндогенных минералов. Однако еще более насыщены воды к вторичным минералам, состав которых расширяется: алюмосиликатами (появляется иллит, все монтмориллониты, хлориты и даже альбит и микроклин) и карбонатами (появляется сидерит и близки к равновесию с магнезитом). Характер такого равновесия является, по терминологии С.Л. Шварцева, равновесно-неравновесным: вода всегда неравновесна относительно первичных алюмосиликатов, но в определенных геохимических условиях равновесна относительно вторичных. При этом состав вод определяется разницей между растворимыми и осаждаемыми минералами. Таким образом, с глубиной состав вод меняется с HCO_3 -Ca на HCO_3 -Na. Карбонаты связывают Ca, Mg, Fe, C, глинистые минералы Al, Si, Ca, Mg, Fe, частично Na и K, окислы и гидроокислы Fe и т. д. Натрий остается наиболее устойчивым и не входит в кристаллические решетки формирующихся минералов, т. е. менее всех связывается во вторичные отложения, поскольку воды остаются крайне неравновесными к содовым минералам. Таким образом, он продолжает накапливаться в воде, а состав вод становится содовым.
5. Полученные данные позволяют расширить представления об общих закономерностях распределения элементов в системе вода–порода в условиях уголь-

ных отложений на территории, не нарушенной интенсивной разработкой полезных ископаемых, например, добычей угля или угольного метана, характерных для Кузбасса. Это позволит в дальнейшем

использовать имеющуюся информацию при различных экологических и поисковых исследованиях.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ № 20-05-00127.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Домрочева Е.В., Лепокурова О.Е., Сизиков Д.А. Геохимическая характеристика подземных вод Нарыкско-Осташкинской площади (Кузбасс) // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2014. – Т. 25. – № 1. – С. 94–101.
2. Гидрогеологические условия Нарыкско-Осташкинской площади Ерунаковского района Кузбасса / Е.В. Домрочева, К.И. Кузеванов, А.Г. Гридасов, Д.А. Сизиков // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2018. – Т. 329. – № 9. – С. 134–142.
3. Гидрогеология Ерунаковского района Кузбасса в связи с проблемой добычи угольного метана / С.Л. Шварцев, В.Т. Хрюкин, Е.В. Домрочева К.И. Кузеванов, Т.С. Попова, О.Е. Петрова, Е.В. Швачко // Геология и геофизика. – 2006. – Вып. 47. – № 7. – С. 878–889.
4. Шварцев С.Л., Домрочева Е.В., Рассказов Н.М. Геохимия и формирование содовых вод Кузбасса // Известия Томского политехнического университета. – 2011. – Т. 318. – № 1. – С. 128–134.
5. Домрочева Е.В. Гидрогеохимические условия территории Кузбасса на примере Нарыкско-Осташкинской площади // Геологическая эволюция взаимодействия воды с горными породами: Материалы Второй Всероссийской конференции с международным участием. – Владивосток: Изд-во «Дальнаука», 2015. – С. 253–256.
6. Домрочева Е.В., Лепокурова О.Е. Равновесия содовых подземных вод угленосных отложений Нарыкско-Осташкинской площади (Кузбасс) с минералами вмещающих пород // Вестник Томского государственного университета. – 2015. – № 390. – С. 211–217.
7. Lepokurova O.E. Sodium-bicarbonate groundwaters in southeastern West Siberia, Russia: Compositions, types, and formation conditions // Applied Geochemistry. – 2020. – № 116. – 104579.
8. Лепокурова О.Е., Домрочева Е.В. Гуминовые вещества в природных водах Нарыкско-Осташкинской площади (Кузбасс) // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2020. – Т. 331. – № 3. – С. 197–206.
9. Аномальный состав изотопов углерода в подземных щелочных водах Кузбасса / С.Л. Шварцев, О.Е. Лепокурова, Е.В. Домрочева, В.А. Пономарчук, Д.А. Сизиков // Доклады академии наук. – 2016. – Т. 469. – № 6. – С. 724–728.
10. Лепокурова О.Е. Домрочева Е.В. Микрокомпонентный состав природных вод Нарыкско-Осташкинской площади (Кузбасс) // Материалы Всероссийского совещания по подземным водам Востока России (XXII Совещание по подземным водам Сибири и Дальнего Востока с международным участием). – Новосибирск: Изд-во Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, 2018. – С. 302–307.
11. Lepokurova O.E. Sodic groundwaters in the Southern Kuznetsk Basin: Isotopic and Chemical Characteristics and Genesis // Geochemistry International. – 2018. – V. 56. – № 9. – P. 934–949.
12. Домрочева Е.В. Гидрогеохимические особенности угольных районов Кузбасса: автореф. дис. ... канд. геол.-минерал. наук. – Томск, 2005. – 22 с.
13. Домрочева Е.В. Экологическое состояние подземных вод на территории Нарыкско-Осташкинской площади (Кузбасс) // Геология, геоэкология и ресурсный потенциал Урала и сопредельных территорий: Всероссийская молодежная конференция. – Уфа: ДизайнПолиграфСервис, 2013. – № 1. – С. 49–55.
14. Домрочева Е.В. Экологическое состояние природных вод Кузбасса на примере Нарыкско-Осташкинской площади // Глубинное строение, геодинамика, тепловое поле Земли, интерпретация геофизических полей: Седьмые научные чтения Ю.П. Булашевича. Материалы конференции. – Екатеринбург: УрО РАН, 2013. – С. 103–105.
15. Shvartsev S.L. Geochemistry of fresh groundwater in the main landscape zones of the Earth // Geochemistry International. – 2008. – V. 46. – № 13. – P. 1285–1398.
16. Нетрадиционные ресурсы метана угленосных толщ / Н.М. Сторонский, В.Т. Хрюкин, Д.В. Митронов, Е.В. Швачко // Российский химический журнал – 2008. – Т. LI. – № 6. – С. 63–72.
17. Кузнецкий бассейн – крупнейшая сырьевая база промышленной добычи метана из угольных пластов / А.М. Карасевич, В.Т. Хрюкин, Б.М. Зимаков, Н.Г. Матвеев, С.С. Золотых, В.Г. Натура, Т.С. Попова. – М.: Изд-во Академии горных наук, 2001. – 64 с.
18. Домрочева Е.В. Геохимия природных вод на территории Тутуяской площади (Кемеровская область) // Геологическая эволюция взаимодействия воды с горными породами: IV Всероссийская научная конференция с международным участием имени профессора С.Л. Шварцева. – Улан-Удэ: Геологический институт СО РАН, 2020. – С. 331–334.
19. Домрочева Е.В. Геохимическое состояние природных вод юга Кузбасса на примере Тутуяской площади. // Международный научный конгресс «Интерэкспо ГЕО-Сибирь». – Новосибирск: СГУГиТ, 2019. – Т. 2. – № 3. – С. 239–245.
20. Рогов Г.М., Попов В.К. Гидрогеология и катагенез пород Кузбасса. – Томск: Изд-во Томского университета, 1985. – 191 с.
21. Рогов Г.М. Гидрогеология и геоэкология Кузбасса. – Томск: Изд-во Томский государственный архитектурно-строительный университет, 2000. – 167 с.
22. Букаты М.Б. Рекламно-техническое описание программного комплекса HydroGeo. Номер гос. регистрации алгоритмов и программ во Всероссийском научно-техническом информационном центре (ВНТИЦ) № 50200500605. – М.: ВНТИЦ, 2005. – 7 с.
23. Геологическая эволюция и самоорганизация системы вода-порода: в 5 т. Т. 2: Система вода-порода в условиях зоны гипергенеза / С.Л. Шварцев, В.А. Алексеев, Е.М. Дутова, И.А. Кондратьева, Ю.Г. Копылова, О.Е. Лепокурова. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2007. – 389 с.
24. Крайнов С.Р., Рыженко Б.Н., Швец В.М. Геохимия подземных вод. – М.: Изд-во ЦентрЛифтНефтеГаз, 2012. – 672 с.
25. Изменение интенсивности миграции химических элементов в подземных водах западной Тувы / Ю.Г. Копылова, Н.В. Гусева, К.Д. Аракчаа, А.А. Хвашевская, А.И. Оргильянов, И.Г. Крюкова, О.Д. Аюнова, И.В. Сметанина, З.Р. Акбашева, Е.П. Янкович // Курортная база и природные лечебно-оздоровительные местности Тувы и сопредельных регионов. – 2019. – № 4. – С. 134–142.
26. Савичев О.Г. Исследование взаимосвязей между химическим составом вод и донных отложений рек Сибири // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2019. – Т. 330. – № 5. – С. 178–188.
27. Гусева Н.В., Воробьева Д.А., Евтюгина З.А. Особенности взаимодействия в системе вода-порода на территории водосбора озера Имандра (Кольский полуостров) // Известия Томского политехнического университета. – 2020. – Т. 331. – № 8. – С. 177–188.
28. Аникин А.И., Людвиг В.М., Шварцев С.Л. Геохимия подземных вод давсонитоносных пород Березовоярского участка (Кузбасс) // Обской вестник. – 2001. – № 1. – С. 65–69.
29. Рыженко Б.Н., Крайнов С.Р. Модель «порода-вода» как основа прогноза химического состава природных вод земной коры // Геохимия. – 2003. – № 9. – С. 1002–1024.
30. Modes of occurrence of rare-earth elements (La, Ce, Sm, Eu, Tb, Yb, Lu) in coals of northern Asia (Review) / S.I. Arbutov, S.S. Plenok, S.G. Maslov, A.M. Mezhibor, R.B. Finkelman, M.G. Blokhin // Solid Fuel Chemistry. – 2019. – V. 53. – № 1. – P. 1–21.
31. Kimura K. Mechanism of the forming of ground water with high content of sodium bicarbonate onto the plains part of the formation

- Kobe (Japan) // Ground Water Hydrogeology. – 1992. – V. 32. – № 1. – P. 5–16.
32. Shvartsev S.L., Rasskazov N.M., Savichev O.G. Contents and migration forms of elements in natural waters of the mid-Tom, basin // Russian geology and geophysics. – 1997. – V. 38. – № 12. – P. 1985–1992.
33. Borzenkoa S.V., Drebot V.V., Fedorova I.A. Main formation conditions of soda-type groundwater: a case study from south-eastern Transbaikalian region (Russia) // Applied Geochemistry. – 2020. – V. 123. – 104763.
34. Experimental study and modeling of methane hydrate formation induction time in the presence of ionic liquids / A. Rasoolzadeh, J. Javanmardia, A. Eslamimanesh, A.H. Mohammadi // Journal of Molecular Liquids. – 2016. – V. 221. – P. 149–155.
35. Solid-liquid phase equilibria of the quaternary system Na⁺-Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻-H₂O at 358.15 K / Li Zhu, Yu Long, Ma Yu, Yu Wang // The Journal of Chemical Thermodynamics. – 2022. – V. 165. – 106658.
36. Varun P., Shannon V., Padmanava A. Evaluating hydrogeochemical characteristics of groundwater and surface water in the Upper Pearl River Watershed, USA // Environmental Monitoring and Assessment. – 2021. – V. 193. – 296.
37. Hydrochemical and biotic control on iron incrustations in groundwater heat pump systems: Case study from a saline, anoxic aquifer in Melhus, Norway / L.A. Stenvik, S. Gjengedal, R.K. Ramstad, B.S. Frengstad // Geothermics. 2022. – V. 100. – 102349.
38. Welcha C., Barbour L., Hendry J. The geochemistry and hydrology of coal waste rock dumps: a systematic global review // Science of The Total Environment. – 2021. – V. 795. – 148798.
39. Isotopic and geochemical interpretation of groundwater under the influences of anthropogenic activities / Z. Li, Q. Yang, Y. Yang, H. Ma, H. Wange, J. Luo, J. Bian, J.D. Martin // Journal of Hydrology. – 2019. – V. 576. – P. 685–697.
40. Geochemistry, mineralogy and genesis of rare metal (Nb-Ta-Zr-Hf-Y-Ree-Ga) coals of the seam XI in the south of Kuznetsk Basin, Russia / S.I. Arbutov, D.A. Spears, A.V. Vergunov, S.S. Ilenok, A.M. Mezhibor, V.P. Ivanov, N.A. Zarubina // Ore Geology Reviews. – 2019. – № 113. – 103073.
41. Geochemistry of trace elements in Chinese coals: a review of abundances, genetic types, impacts on human health, and industrial utilization / S. Dai, D. Ren, C.L. Chou, R.B. Finkelman, V.V. Seredin, Y. Zhou // International journal of coal geology. – 2012. – V. 94. – P. 3–21.
42. Colloidal organic matter and metal(loid)s in coastal waters (Gulf of Trieste, Northern Adriatic Sea) / K. Klun, I. Falnoga, D. Mazej, J. Faganeli // Aquatic Geochemistry. – 2019. – V. 25. – P. 179–194.
43. Перельман А.И. Геохимия природных вод. – М.: Наука, 1982. – 152 с.
44. Гаррельс Р.М. Растворы, минералы, равновесия. – М.: Изд-во «Мир», 1968. – 368 с.
45. Helgeson H.C. Kinetics of mass among silicates and aqueous solutions // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 1971. – № 5. – P. 421–469.
46. Anderson G.M. Thermodynamics of natural systems. – New York: Cambridge University Press, 2017. – 428 p.
47. Шварцев С.Л. Гидрогеохимия зоны гипергенеза. – М.: Недра, 1998. – 366 с.
48. Лепокурова О.Е. Содовые подземные воды юго-востока Западной Сибири: геохимия и условия формирования: дис. ... д-ра геол.-минерал. наук. – Томск, 2018. – 217 с.
49. Гидрогеология СССР. Т. XVII. Кемеровская область и Алтайский край. – М.: Недра, 1972. – 399 с.

Поступила 04.06.2022 г.

Информация об авторах

Домрочева Е.В., кандидат геолого-минералогических наук, научный сотрудник Томского филиала Института нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН.

UDC 556.314, 550.42, 550.43

GEOCHEMISTRY AND FORMATION OF THE CHEMICAL COMPOSITION OF NATURAL WATERS ON THE TERRITORY OF TUTUYASSKAYA AREA (KEMEROVO REGION)

Evgeniya V. Domrocheva,
DomrochevaYV@ipgg.sbras.ru

Tomsk Branch of Trofimuk Institute of Petroleum-Gas Geology and Geophysics of SB RAS,
4, Academicheskoy avenue, Tomsk, 634055, Russia.

The relevance. The study of hydrogeochemical conditions and the formation of the composition of natural waters of the Tom-Usinsky district of the Kemerovo region in the absence of coal mining and loads on water systems is very important. The data obtained make it possible to expand the understanding of the general patterns of the distribution of elements in the water–rock system under conditions of coal deposits. This is especially true in the territory undisturbed by intensive mining, for example, coal mining or coal methane, characteristic of Kuzbass. This will make it possible to use the available information in various environmental and exploratory studies in the future.

The main aim of the research is to study the geochemistry of natural waters, to calculate the activities of basic ions using the HydroGeo software package and to construct diagrams of the equilibrium of groundwater with water-bearing sediments; to identify the geochemical types of natural waters and study their change in accordance with the zonality traced in this area.

Objects: underground waters of mainly Jurassic and Upper Permian terrigenous-coal-bearing deposits of the Taylugan formation of the Erunakov sub-series of the Kolchuginsky series of the Tutuyasskaya area of the Tom-Usinsky district of the Kuznetsk basin, as well as river waters of the territory.

Methods: Chemical composition of water was determined by standard methods in the Problem Research Laboratory of Hydrogeochemistry of Tomsk Polytechnic University. The forms of humic acid migration were calculated using the HydroGeo software package.

Results. The authors carried out studies of the chemical composition of natural waters on the territory of the Tutuyasskaya area of the Tom-Usinsky district of Kuzbass. Within the framework of this study, it was noted that the existing changes in the values of mineralization and pH are inherent in their natural distribution. The source of water intake is atmospheric precipitation entering the system from the feeding areas, therefore, the studied waters of infiltration genesis, hydrogeochemical zonality is traced. The article shows the results of the calculation of the equilibria of groundwater of this area with carbonate and aluminosilicate minerals of the host rocks. It is established that the waters have an equilibrium-nonequilibrium character: they are nonequilibrium with primary (endogenous) minerals, which they dissolve, but at the same time they are equilibrium with clays and carbonates, i. e. they are precipitated from water.

Key words:

Surface and underground waters, formation of composition, equilibrium-nonequilibrium state, water–rock, zonality of groundwater, Kuzbass.

The research was financially supported by the RFBR no. 20-05-00127.

REFERENCES

- Domrocheva E.V., Lepokurova O.E., Sizikov D.A. Geochemical characteristics of underground waters of Naryksko-Ostashkinskaya square (Kuzbass). *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2014, vol. 325, no. 1, pp. 94–101. In Rus.
- Domrocheva E.V., Kuzevanov K.I., Gridasov A.G., Sizikov D.A. Hydrogeological conditions of Naryksko-Ostashkinskaya square of Yerunakovskiy district of Kuzbass. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2014, vol. 329, no. 9, pp. 134–142. In Rus.
- Shvarcev S.L., Khryukin V.T., Domrocheva E.V., Kuzevanov K.I., Rasskazov N.M., Popova T.S., Lepokurova O.E., Shvachko E.V. Hydrogeology of the Erunakovo region of the Kuznetsk basin in the context of coal methane formation and mining. *Russian Geology and Geophysics*, 2006, vol. 47, no. 7, pp. 878–889. In Rus.
- Shvartsev S.L., Domrocheva E.V., Rasskazov N.M. Geochemistry and formation of soda waters of Kuzbass. *Russian Geology and Geophysics*, 2011, vol. 318, no. 1, pp. 128–134. In Rus.
- Domrocheva E.V. Gidrogeokhimicheskie usloviya territorii Kuzbassa na primere Naryksko-Ostashkinskoy ploshchadi [Hydrogeochemical conditions of the territory of Kuzbass on the example of Naryksko-Ostashkinskaya area]. *Materialy Vtoroy Vserossiyskoy konferentsii s mezhdunarodnym uchastiem. Geologicheskaya evolyutsiya vzaimodeystviya vody s gornymi porodami* [Materials of the Second All-Russian Conference with International participation. Geological evolution of water-rock interaction]. Vladivostok, Dalnauka Publ., 2015. pp. 253–256.
- Domrocheva E.V., Lepokurova O.E. Balances of garden groundwater of coal-bearing deposits of Naryksko-Ostashkinskaya square (Kuzbass) with minerals of the host rocks. *Bulletin of Tomsk State University*, 2015. no. 390, pp. 211–217. In Rus.
- Lepokurova O.E. Sodium-bicarbonate groundwaters in southeastern West Siberia, Russia: Compositions, types, and formation conditions. *Applied Geochemistry*, 2020, no. 116, 104579.
- Lepokurova O.E., Domrocheva E.V. Elemental composition of natural waters and host deposits of Kuzbass with assessment of water migration (on the example of Naryksko-Ostashkinskaya square). *Bullet of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2020, vol. 331, no. 3, pp. 197–206. In Rus.
- Shvartsev S.L., Lepokurova O.E., Ponomarchuk V.A., Domrocheva E.V., Sizikov D.A. Abnormal composition of carbon isotopes in underground alkaline waters of Kuzbass. *Doklady Earth Sciences*, 2016, vol. 469, no. 6, pp. 724–728. In Rus.
- Lepokurova O.E., Domrocheva E.V. Mikrokomponentny sostav prirodnykh vod Naryksko-Nstashkinskoy ploshchadi (Kuzbass) [Micro-component composition of natural waters of Naryksko-Ostashkinskaya area (Kuzbass)]. *Materialy Vserossiyskogo soveshchaniya po podzemnym vodam Vostoka Rossii (XXII Soveshchanie po podzemnym vodam Sibiri i Dalnego Vostoka s mezhdunarodnym uchastiem)* [Materials of the All-Russian Meeting on Groundwater of the East of Russia (XXII Meeting on Groundwater of Siberia and the Far East with International participation)]. Novosibirsk, Novosibirsk National Research State University Publ., 2018. pp. 302–307.
- Lepokurova O.E. Sodic groundwaters in the Southern Kuznetsk Basin: Isotopic and Chemical Characteristics and Genesis. *Geochemistry International*, 2018, vol. 56, no. 9, pp. 934–949.
- Domrocheva E.V. *Gidrogeokhimicheskie osobennosti ugolnykh rayonov Kuzbassa*. Avtoreferat Dis. Kand. nauk [Hydrogeochemi-

- cal features of the coal regions of Kuzbass. Cand. Diss. Abstract]. Tomsk, 2005. 22 p.
13. Domrocheva E.V. Ekologicheskoe sostoyanie podzemnykh vod na territorii Naryksko-Ostashkinskoy ploshchadi (Kuzbass) [Ecological condition of underground waters on the territory of Naryksko-Ostashkinskaya area (Kuzbass)]. *Vserossiyskaya molodezhnaya konferentsiya. Geologiya, geoekologiya i resursny potentsial Urala i sopredelnykh territoriy* [All-Russian Youth Conference. Geology, Geoecology and Resource Potential of the Urals and Adjacent Territories]. Ufa, DizaynPoligroafServis Publ., 2013. No. 1, pp. 49–55.
 14. Domrocheva E.V. Ekologicheskoe sostoyanie prirodnykh vod Kuzbassa na primere Naryksko-Ostashkinskoy ploshchadi [Ecological state of natural waters of Kuzbass on the example of Naryksko-Ostashkinskaya area]. *Glubinnoe stroenie, geodinamika, teplovoe pole Zemli, interpretatsiya geofizicheskikh poley. Sedmye nauchnye chteniya Yu.P. Bulashevicha. Materialy konferentsii* [Deep structure, geodynamics, thermal field of the Earth, interpretation of geophysical fields. The seventh scientific readings of Y.P. Bulashevich. Conference materials]. Ekaterinburg, UrO RAN Publ., 2013. pp. 103–105.
 15. Shvartsev S.L. Geochemistry of fresh groundwater in the main landscape zones of the Earth. *Geochemistry International*, 2008, vol. 46, no. 13, pp. 1285–1398.
 16. Storonitskiy N.M., Khryukin V.T., Mitronov D.V., Shvachko E.V. Netraditsionnye resursy metana ugleonosnykh tolshch [Unconventional methane resources of coal-bearing strata]. *Russian chemical journal*, 2008, vol. LII, no. 6, pp. 63–72.
 17. Karasevich A.M., Khryukin V.T., Zimakov B.M., Matveenko N.G., Zolotykh S.S., Natura V.G., Popova T.S. *Kuznetskiy basseyn – krupneyshaya syrevaya baza promyslovoy dobychi metana iz ugolnykh plastov* [The Kuznetsk basin is the largest raw material base for commercial extraction of methane from coal seams]. Moscow, Akademiya gornykh nauk Publ., 2001. 64 p.
 18. Domrocheva E.V. Geokhimiya prirodnykh vod na territorii Tutuyasskoy ploshchadi (Kemerovskaya oblast) [Geochemistry of natural waters on the territory of Tutuyasskaya area (Kemerovo region)]. *IV Vserossiyskaya nauchnaya konferentsiya s mezhdunarodnym uchastiem imeni professora S.L. Shvartseva. Geologicheskaya evolyutsiya vzaimodeystviya vody s gornymi porodami* [IV All-Russian Scientific Conference with international participation named after professor S.L. Shvartsev. Geological evolution of the interaction of water with rocks]. Ulan-Ude, Geological Institute SO RAN Publ., 2020. pp. 331–334.
 19. Domrocheva E.V. Geokhicheskoe sostoyanie prirodnykh vod yuga Kuzbassa na primere Tutuyasskoy ploshchadi [Geochemical state of natural waters of the south of Kuzbass on the example of Tutuyasskaya area]. *Mezhdunarodny nauchnyy kongress. Interexpo GEO-Sibir* [International Scientific Congress. Interexpo GEO-Siberia]. Novosibirsk, SGUGiT Publ., 2019. Vol. 2, no. 3, pp. 239–245.
 20. Rogov G.M., Popov V.K. *Gidrogeologiya i katagenez porod Kuzbassa* [Hydrogeology and catagenesis of Kuzbass rocks]. Tomsk, Tomsk University Publ., 1985. 191 p.
 21. Rogov G.M. *Gidrogeologiya i geoekologiya Kuzbassa* [Hydrogeology and geoecology of Kuzbass]. Tomsk, Tomsk State University of Architecture and Building Publ., 2000. 167 p.
 22. Bukaty M.B. *Reklamo-tekhicheskoe opisaniye programmnoy kompleksa HydroGeo* [Advertising and technical description of the Hydrogeological software package]. Nomer registratsii algoritmov i programm vo Vserossiyskom nauchno-tekhicheskoy informatsionnom centre (VNTIC) no. 50200500605 [Advertising and technical description of the HydroGeo software package. State number registration of algorithms and programs in the All-Russian Scientific and Technical Information Center (RSTIC)]. Moscow, VNTITs Publ., 2005. 7 p.
 23. Shvartsev S.L., Alekseev V.A., Dutova E.M., Kondratyeva I.A., Kopylova Yu.G., Lepokurova O.E. *Geologicheskaya evolyutsiya i samoorganizatsiya sistemy voda–poroda. V 5 t. T. 2: Sistema voda–poroda v usloviyakh zony gipergenez* [Geological evolution and self-organization of the water–rock system. In 5 vol. Vol. 2: The water–rock system in the conditions of the hypergenesis zone]. Novosibirsk, SO RAN Publ., 2007. 389 p.
 24. Kraynov S.R., Ryzhenko B.N., Shvets V.M. *Geokhimiya podzemnykh vod* [Geochemistry of groundwater]. Moscow, CentrLiftNefteGaz Publ., 2012. 672 p.
 25. Kopylova Yu.G., Guseva N.V., Arakchaa K.D., Khvashcheykaya A.A., Orgilyanov A.I., Kryukova I.G., Ayunova O.D., Smetanina I.V., Akbasheva Z.R., Yankovich E.P. *Izmeneniye intensivnosti migratsii khimicheskikh elementov v podzemnykh vodakh zapadnoy Tuvy* [Changes in the intensity of migration of chemical elements in the groundwater of Western Tuva]. *Kurortnaya baza i prirodnye lechebno-ozdorovitelnye mestnosti Tuvy i sopredelnykh regionov*, 2019, no. 4, pp. 134–142.
 26. Savichev O.G. Investigation of interrelations between the chemical composition of waters and bottom sediments of Siberian rivers. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2019, vol. 330, no. 5, pp. 178–188. In Rus.
 27. Guseva N.V., Vorobeva D.A., Evtyugina Z.A. Specifics of interaction in the water-rock system in the catchment area of Lake Imandra (Kola Peninsula). *Bulletin of Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2020, vol. 331, no. 8, pp. 177–188. In Rus.
 28. Anikin A.I., Lyudvig V.M., Shvartsev S.L. Geokhimiya podzemnykh vod davsonitnosnykh porod Berezoveryarskogo uchastka (Kuzbass) [Geochemistry of groundwater of the davsonite-bearing rocks of the Berezoveryarsk area (Kuzbass)]. *Obskoy vestnik*, 2001, no. 1, pp. 65–69.
 29. Ryzhenko B.N., Kraynov S.R. The rock-water model as the basis for predicting the chemical composition of natural waters of the Earth's surface. *Geochemistry*, 2003, vol. 9, pp. 1002–1024.
 30. Arbutov S.I., Ilenok S.S., Maslov S.G., Mezhibor A.M., Finkelman R.B., Blokhin M.G. Modes of occurrence of rare-earth elements (La, Ce, Sm, Eu, Tb, Yb, Lu) in coals of northern Asia (Review). *Solid Fuel Chemistry*, 2019, vol. 53, no. 1, pp. 1–21.
 31. Kimura K. Mechanism of the forming of groundwater with high content of sodium bicarbonate onto the plains part of the formation Kobe (Japan). *Ground Water Hydrogeology*, 1992, vol. 32, no. 1, pp. 5–16.
 32. Shvartsev S.L., Rasskazov N.M., Savichev O.G. Contents and migration forms of elements in natural waters of the mid-Tom' basin. *Russian geology and geophysics*, 1997, vol. 38, no. 12, pp. 1985–1992. In Rus.
 33. Borzenko S.V., Drebot V.V., Fedorova I.A. Main formation conditions of soda-type groundwater: A case study from south-eastern Transbaikal region (Russia). *Applied Geochemistry*, 2020, vol. 123, 104763.
 34. Rasoolzadeh A., Javanmardia J., Eslamimanesh A., Mohammadi A.H. Experimental study and modeling of methane hydrate formation induction time in the presence of ionic liquids. *Journal of Molecular Liquids*, 2016, vol. 221, pp. 149–155.
 35. Zhu Li, Long Yu, Wang Ma Yu Yu. Solid-liquid phase equilibria of the quaternary system $\text{Na}^+ - \text{Cl}^-$, NO_3^- , $\text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ at 358.15 K. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 2022, vol. 165, 106658.
 36. Varun P., Shannon V., Padmanava A. Evaluating hydrogeochemical characteristics of groundwater and surface water in the Upper Pearl River Watershed, USA. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2021, vol. 193, 296.
 37. Stenvik L.A., Gjengedal S., Ramstad R.K., Frengstad B.S. Hydrochemical and biotic control on iron incrustations in groundwater heat pump systems: Case study from a saline, anoxic aquifer in Melhus, Norway. *Geothermics*, 2022, vol. 100, 102349.
 38. Welcha C., Barbour L., Hendry J. The geochemistry and hydrology of coal waste rock dumps: A systematic global review. *Science of The Total Environment*, 2021, vol. 795, 148798.
 39. Yang Z. Li, Q., Yang Y., Ma H., Wange H., Luoa J., Bian J., Martin J.D. Isotopic and geochemical interpretation of groundwater under the influences of anthropogenic activities. *Journal of Hydrology*, 2019, vol. 576, pp. 685–697.
 40. Arbutov S.I., Spears D.A., Vergunov A.V., Ilenok S.S., Mezhibor A.M., Ivanov V.P., Zarubina N.A. Geochemistry, mineralogy and genesis of rare metal (Nb-Ta-Zr-Hf-Y-Ree-Ga) coals of the seam XI in the south of Kuznetsk Basin, Russia. *Ore Geology Reviews*, 2019, no. 113, 103073.
 41. Dai S., Ren D., Chou C.L., Finkelman R.B., Seredin V.V., Zhou Y. Geochemistry of trace elements in Chinese coals: a review of abundances, genetic types, impacts on human health, and industrial utilization. *International journal of coal geology*, 2012, vol. 94, pp. 3–21.

42. Klun K., Falnoga I., Mazej D., Faganeli J. Colloidal organic matter and metal(loid)s in coastal waters (Gulf of Trieste, Northern Adriatic Sea). *Aquatic Geochemistry*, 2019, vol. 25, pp. 179–194.
43. Perelman A.I. *Geokhimiya prirodnykh vod* [Geochemistry of natural waters]. Moscow, Nauka Publ., 1982. 152 p.
44. Garrels R.M. *Rastvory, mineraly, ravnovesiya* [Solutions, minerals, equilibria]. Moscow, Mir Publ., 1968. 368 p.
45. Helgeson H.C. Kinetics of mass among silicates and aqueous solutions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1971, no. 5, pp. 421–469.
46. Anderson G.M. *Thermodynamics of natural systems*. New York, Cambridge University Press Publ., 2017. 428 p.
47. Shvarcev S.L. *Gidrogeokhimiya zony gipergeneza* [Hydrogeochemistry of the hypergenesis zone]. Moscow, Nedra Publ., 1998. 366 p.
48. Lepokurova O.E. *Sodovye podzemnye vody yugo-vostoka Zapadnoy Sibiri: geokhimiya i usloviya formirovaniya*. Diss. Dokt. nauk [Soda groundwater of the South-east of Western Siberia: geochemistry and conditions of formation. Dr. Diss.]. Tomsk, 2018. 217 p.
49. *Gidrogeologiya SSSR. T. XVII. Kemerovskaya oblast i Altayskiy kray* [Hydrogeology of the USSR. Vol. XVII. Kemerovo Region and Altai Krai]. Moscow, Nedra Publ., 1972. 399 p.

Received: 4 June 2022.

Information about the authors

Evgeniya V. Domrocheva, Cand. Sc., Tomsk Branch of Trofimuk Institute of Petroleum-Gas Geology and Geophysics of SB RAS.