

На правах рукописи



ЛЕПОКУРОВА Олеся Евгеньевна

**СОДОВЫЕ ПОДЗЕМНЫЕ ВОДЫ ЮГО-ВОСТОКА ЗАПАДНОЙ СИБИРИ:
ГЕОХИМИЯ И УСЛОВИЯ ФОРМИРОВАНИЯ**

25.00.07 – Гидрогеология

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени
доктора геолого-минералогических наук

Томск–2018

Работа выполнена в Томском филиале ФГБУН Института нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН и ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»

Научный консультант: доктор геолого-минералогических наук, профессор, лауреат Государственной премии СССР, заслуженный деятель науки РФ

Шварцев Степан Львович

Официальные оппоненты: Бочаров Виктор Львович, доктор геолого-минералогических наук, профессор, ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет», заведующий кафедрой гидрогеологии, инженерной геологии и геоэкологии

Лаврушин Василий Юрьевич, доктор геолого-минералогических наук, старший научный сотрудник, ФГБУН Геологический институт Российской академии наук, старший научный сотрудник лаборатории тепло-массопереноса отдела тектоники, врио директора

Алексеев Сергей Владимирович, доктор геолого-минералогических наук, старший научный сотрудник, ФГБУН Институт земной коры Сибирского отделения Российской академии наук, г. Иркутск, заведующий лабораторией гидрогеологии

Ведущая организация: ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», г. Москва

Защита диссертации состоится «10» октября 2018 г. в 10 час 00 мин на заседании объединенного диссертационного совета Д 999.170.03 при ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», ФГБУН Институт нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН, ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский государственный университет» по адресу: 634034, г. Томск, пр. Ленина, 2а, строение 5, корпус 20, аудитория 504.

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» и на сайте <http://portal.tpu.ru/council/2799/worklist>.

Автореферат разослан «29» июня 2018 г.

И.о. ученого секретаря
диссертационного совета,
доктор географический наук



Савичев Олег Геннадьевич

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность. Содовые подземные воды являются достаточно уникальными образованиями. В природе они широко распространены, но отличаются разнообразием химического (при общем преобладании HCO_3^- и Na^+), газового, органического и изотопного состава. При этом генезису и условиям формирования содовых вод посвящено много исследований (Е.В. Посохов, Н.И. Базилевич, Ю.П. Никольская, В.А. Ковда, И.Н. Антипов-Каратаев, *из последних* R. Blake, G. Matthess, K. Kimura, C.A.J. Appelo, D. Postma, F. May, В.А. Казанцев, J. Jankowski, B. McLean, А.И. Гавришин, С.Л. Шварцев, В.Г. Попов, Р.Ф. Абдрахманов и мн. др.), но до сих пор нет единой точки зрения. В некотором смысле содовые воды служат зеркалом противоречий в современной гидрогеохимии (Шварцев, 2004). Существуют две основные конкурирующие гипотезы: 1) ионно-обменных процессов или катионного обмена, согласно которой сода образуется путем вытеснения из коллоидного комплекса поглощенного Na растворенным в воде Ca по реакции К.К. Гедройца, и 2) геологическая, согласно которой сода образуется за счет выветривания массивно-кристаллических пород. Обе гипотезы сталкиваются с определенными трудностями. В частности, рассматриваемые нами содовые воды юго-востока Западной Сибири распространены в основном в осадочных песчано-глинистых неморских отложениях, а значит, формирование их состава не укладывается в объяснениях обеих основных концепций. Между тем проблема содовых вод может быть решена в рамках общей теории взаимодействия воды с горными породами, которая в настоящее время активно разрабатывается учеными всего мира (Р.М. Гаррелс, Г. Хельгесон, И. Тарди, Т. Пачес, Д. Драйвер, Д.К. Нордстром и мн. др.), и могла бы снять все противоречия. С общегеохимических позиций она достаточно детально разработана С.Л. Шварцевым (1978, 2007), который рассматривает содообразование как определенный этап взаимодействия воды с горными породами, наступающий с момента насыщения вод кальцитом. Кроме того, изучение условий формирования содовых вод может быть ключом к пониманию формирования разного состава вод, поскольку они занимают промежуточное положение между верхними пресными $\text{HCO}_3\text{-Ca}$ и нижними солеными Cl-Na водами (Пиннекер, 1977), а значит, определяют механизм и направленность такого процесса.

Объектом исследований являются содовые подземные воды юго-востока Западной Сибири. Здесь в пределах мощных осадочных пород представлено их большое разнообразие, а в формировании состава принимает участие более полная система вода - порода - газ (метан, углекислый газ) - органическое вещество (уголь, болотная органика).

Цель работы. Выявить условия и механизмы формирования содовых вод применительно к юго-востоку Западной Сибири в рамках общей теории взаимодействия воды с алюмосиликатными породами.

Основные задачи:

1. Выявить закономерности распространения и гидрогеологической зональности содовых вод в регионе;
2. Изучить геохимические особенности содовых вод, включая химический (макро- и микрокомпонентный), газовый, органический и изотопный состав, с выделением разных типов и их характерных признаков;
3. Оценить равновесие содовых вод относительно ведущих минералов вмещающих пород с выявлением контролирующих параметров формирования вторичных минералов и состава вод;
4. Разработать модель формирования содовых вод разных типов и определить ведущие механизмы их формирования.

Фактический материал и личный вклад автора. В основу диссертационной работы положены материалы полевых исследований сотрудников ТФ ИНГГ СО РАН и ТПУ, в том числе при личном участии автора с 2000 по 2015 гг при выполнении госбюджетных и хоздоговорных работ. Всего было исследовано в регионе 460 проб содовых вод из 157 скважин и 118 родников. Основные данные были получены при совместных работах ТФ ИНГГ СО РАН с ООО «Газпром добыча Кузнецк» по гидрогеологии, гидрогеохимии и экологии Кузбасса (х/д № 01-177, № 97, 211-06-1, 66-07-1, 345-08-1, 412-01, 403-13, 415-01). Также в работе обработан материал предыдущих лет большого коллектива исследователей, полученных в ходе тематических работ при участии сотрудников кафедры ГИГЭ ТПУ и ТФ ИНГГ СО РАН. Разработка фундаментальной научной проблемы осуществлялась при финансовой поддержке РФФИ (15 грантов) и РНФ (грант №17-17-01158).

Научная новизна. 1) показано, что содовые воды в регионе имеют весьма разнообразный состав, в том числе выявлены совершенно уникальные с высокой (~ 25 г/л) и низкой (~0,2 г/л) соленостью; 2) впервые детально изучен изотопный состав водорастворенного углерода содовых вод, в результате чего установлено, что воды угольных отложений имеют необычные положительные значения $\delta^{13}\text{C}$ (HCO_3 и CO_2) до +31‰; 3) рассчитан характер равновесия содовых вод с широким набором первичных и вторичных минералов, который показал, что все они, независимо от минерализации и pH, равновесны с кальцитом и глинами, но неравновесны с первичными Ca-Mg-Fe-алюмосиликатами; 4) впервые для региона разработана модель формирования содовых вод, кратко заключающаяся в следующем: в результате равновесно-неравновесного характера системы вода – алюмосиликатная порода происходит перераспределение химических элементов и большая часть Ca, Mg, Fe уходит из вод вместе с карбонатами и глинами, а Na продолжает концентрироваться; 5) показано, что многообразие состава содовых вод связано с разным временем взаимодействия в системе и с особенностями среды (наличием или отсутствием дополнительного источника CO_2 и органики), это нашло подтверждение данными

изучения изотопов ^{18}O и ^{13}C ; 6) впервые объяснена природа масштабного фракционирования изотопов углерода: при длительной эволюции системы вода-порода–уголь-метан происходит преимущественное концентрирование ^{13}C в водной фазе (CO_2 , затем HCO_3^-), а затем во вторичных карбонатах (CO_3^{2-}), а ^{12}C – в метане.

Практическая значимость. Результаты исследований использовались при написании 7 отчетов по х/д работам с ООО «Газпром добыча Кузнецк», начатые в связи с первой в России крупномасштабной добычей угольного метана. Данные по изотопам, например, позволили оценить источник CO_2 , иногда появляющегося в метановом газе. Поскольку содовые воды активно используются для питьевых и бальнеологических целей, некоторые полученные выводы могут быть использованы различными организациями, занимающимися поиском и эксплуатацией минеральных вод, а также решением экологических и хозяйственно-питьевых проблем. Автор применяет материалы исследований в учебном процессе ТПУ при ведении курсов «Гидрогеохимия зоны гипергенеза» и «Синергетика водно-геологических проблем».

Методы и подходы решения поставленных задач определяются ранее сформулированным С.Л. Шварцевым новым положением о равновесно-неравновесном состоянии и наличии геологической эволюции системы вода-порода. Вода всегда не равновесна относительно эндогенных минералов, которая поэтому их и растворяет, что и обеспечивает непрерывную эволюцию состава вод, но равновесна к определенному набору вторичных минералов. Состав подземных вод определяется разностью между растворяемыми горными породами и образующимися вторичными минералами, при участии органического вещества и газов. Поэтому при исследовании процессов содообразования будет использован комплексный подход, базирующийся на изучении гидрогеологических условий; химического (включая микрокомпонентного), газового и органического состава вод; анализе изотопов воды и водорастворенного углерода; применении термодинамических расчетов при анализе физико-химических равновесий содовых вод с ведущими минералами горных пород с приведением данных натурных наблюдений; выявлением контролирующих параметров формирования вторичных минералов и состава вод; поиску механизмов, определяющих начало процесса содообразования; изучению параметров среды и времени взаимодействия системы вода–порода.

Основной объем химико-аналитических работ был выполнен в аккредитованной Проблемной научно-исследовательской лаборатории гидрогеохимии ТПУ методами титриметрии, потенциометрии, ионной хроматографии, фотоколориметрии, высокотемпературного каталитического окисления, масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой. Изотопный анализ воды и водорастворенного углерода проводился в ТФ АО «СНИИГГиМС» (г.Томск), в ИГМ СО РАН (г.Новосибирск) и в Национальном центре научных исследований г.Тулузы (Франция). Расчет степени насыщенности подземных

вод минералами осуществлялся методами равновесной термодинамики (Гаррелс, Крайст, 1968) с использованием программного комплекса HydroGeo, разработанного М.Б. Бука-ты и сертифицированного в Росатомнадзоре (Бука-ты, 2002).

Достоверность полученных результатов основывается: 1) на новейших теорети-ческих положениях; 2) значительным объемом полученных данных обширного региона и их соответствии с результатами, полученными другими авторами в данной области ис-следований; 3) использованием современного высокоточного оборудования в сертифи-цированных лабораториях для анализа воды и газа; 4) апробацией основных научных положений на различных конференциях и публикацией в рецензируемых журналах; 5) выполнением заданий грантов РФФИ и РНФ.

Апробация результатов. Отдельные разделы работы были доложены и обсуждены на конференциях различного уровня: Международном симпозиуме «Взаимодействие во-да-порода» в 2013 г (г.Авиньон, Франция) и в 2016 г (г.Эвора, Португалия); Междуна-родной мультидисциплинарной научной конференции по геологии в 2015, 2017 гг (г.Альбена, Болгария); Всероссийской конференции с участием иностранных ученых «Геологическая эволюция взаимодействия воды с горными породами» в 2012 (г.Томск) и в 2015 (г.Владивосток) гг; Всероссийском совещании по подземным водам востока Рос-сии в 2006, 2012 (г.Иркутск) и 2015 (г.Якутск) гг; Всероссийских конференциях, посвя-щенные 75-, 80- и 85-летию кафедры гидрогеологии и инженерной геологии ТПУ в 2005, 2010 и 2015 гг (г.Томск) и на многих более ранних молодежных конференциях.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 87 работ, в том числе одна моно-графия (в соавторстве) и 28 статей в рецензируемых российских и зарубежных изданиях из перечня ВАК.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, 6 глав, заключения и списка литературы, насчитывающего 302 наименования отечественных и зарубежных изданий. Материал диссертации изложен на 217 страницах, иллюстрирован 66 рисунка-ми, содержит 37 таблиц и 1 Приложение. В *первой главе* «Состояние изученности вопро-са, постановка проблемы, фактический материал и методика исследований» приведены общие представления о содовых водах, обзор современных представлений о содообразо-вании, в т.ч. детально с позиции общей теории взаимодействия воды с горными порода-ми, постановка проблемы и обоснование выбора объекта, фактический материал и мето-ды исследований. Во *второй главе* «Природные условия развития содовых вод в реги-оне» рассмотрены физико-географические, гидрогеологические условия и геохимическая зональность подземных вод. На основе изученных данных выявлены распространённость и условия залегания содовых вод. В *третьей главе* «Геохимические разновидности содо-вых вод в регионе» изучены химический, микрокомпонентный, газовый и органический составы содовых вод разных объектов. На основе этих данных выделены 5 различных

типов содовых вод. В *четвертой главе* «Особенности изотопного состава содовых вод и водорастворенного углерода» изучены новейшие изотопные данные $\delta^{18}\text{O}$, δD , $\delta^{13}\text{C}$ вод и водорастворенных газов (CO_2 и CH_4), частично карбонатов. *На материалах первой, второй, третьей и четвертой глав обосновывается первое защищаемое положение. В пятой главе* «Равновесия содовых вод с минералами вмещающих пород» проведены детальные расчеты степени насыщенности подземных вод с минералами вмещающих пород и выявлены на этой основе контролирующие параметры формирования вторичных минералов и различных типов содовых вод. *На материалах пятой главы обосновывается второе защищаемое положение. В шестой главе* «Механизмы и основные модели формирования содовых вод» объяснены механизмы формирования содовых вод и разработаны модели разных типов, подтвержденные изотопными данными водорастворенного углерода. *На материалах шестой главы обосновывается третье защищаемое положение.*

Благодарности. За направление хода мыслей и неиссякаемый источник идей автор глубоко благодарен своему научному консультанту д.г.-м.н., профессору Степану Львовичу Шварцеву. Искреннюю признательность за постоянную поддержку автор также выражает идейному вдохновителю «травертинового» направления к.г.-м.н. Юлии Григорьевне Копыловой и всем сотрудникам Проблемной научно-исследовательской гидрогеохимической лаборатории ТПУ. При работе над диссертацией огромную помощь оказали советы и консультации по изотопии – д.г.-м.н. Пономарчука В.А., к.х.н. Падалко Н.Л., к.х.н. Пыряева А.Н. Работа выполнялась при активной поддержке зав.кафедрой ГИГЗ к.г.-м.н. Гусевой Н.В., профессоров Попова В.К., Дутовой Е.М., Савичева О.Г. и других сотрудников кафедры, а также сотрудников Томского филиала ИНГГ СО РАН: директора, д.х.н. Головки А.К., кандидатов наук: Домрочевой Е.В., Ивановой И.С., Трифонова Н.С., Король И.С., Маныловой Л.С., инженеров Поповой Б.В., Волошина А.И. и аспиранта Зиппа Е.В. Отдельно хотелось отметить сплоченный Шварцевым С.Л. коллектив Сибирской гидрогеохимической школы, активно развивающий это направление за пределами г.Томска: д.х.н. Рыженко Б.Н., д.г.-м.н.: Чудаев О.В., Алексеев С.В., Харитонов Н.А., Алексеева Л.П., к.г.-м.н.: Челноков Г.А., Новиков Д.А., Замана Л.В., Борзенко С.В., Сидкина Е.С., Колпакова М.Н., Наймушина О.С., Брагин И.В. и мн. другие. Всем перечисленным автор выражает искреннюю благодарность.

ЗАЩИЩАЕМЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ И ИХ ОБОСНОВАНИЕ

Первое защищаемое положение. Содовые воды на юго-востоке Западной Сибири пользуются региональным распространением, залегают в различных осадочных мезокайнозойских отложениях на разных глубинах в зоне замедленного (иногда активного) водообмена и занимают промежуточное положение между верхними пресными $\text{HCO}_3\text{-Ca}$ и нижними солеными Cl-Na водами. Геохимическое разнообразие их проявлений позволило разделить их на пять основных типов.

Нами изучены содовые воды двух крупных разнопорядковых гидрогеологических структур: 1) юго-восточной части Западно-Сибирского артезианского бассейна (ЗСАБ) (Гидрогеология СССР, т. XVIII, 1972) или гидрогеологического мегабассейна (Матусевич, Ковяткина, 2010), включающего Чулымо-Енисейский и Среднеобской бассейны 2 порядка и 2) северной части Алтае-Саянской гидрогеологической складчатой области (АССО), включающей Кузнецкий адартезианский бассейн, Салаир и Колывань-Томскую складчатую зону. Гидрогеологические условия региона детально описаны в диссертационной работе (глава 2.3). Наибольший интерес для решения поставленных задач представляет Кузнецкий и Чулымо-Енисейский бассейны как уникальные полигоны для исследования содовых вод (рис. 1 в Приложении).

Содовые воды юго-восточной части ЗСАБ (платформенная область)

Чулымо-Енисейский бассейн.

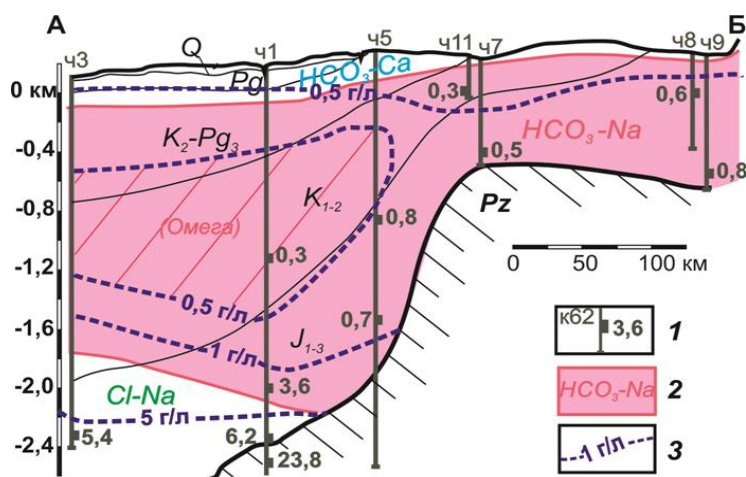


Рис. 2. Схематичный гидрогеохимический разрез Чулымо-Енисейского бассейна по линии АБ (рис. 1) на основе собственных и других данных (Гидрогеология СССР, т. XVII, 1972): 1 – скважина, ее номер (наверху) и усредненный интервал опробования вод (прямоугольник) со значениями минерализации в г/л; 2 – область распространения содовых вод; 3 – изолинии минерализации в г/л

Содовые воды здесь развиты повсеместно независимо от типа вмещающих пород (скв. № 41–17), но в основном залегают в мощных меловых и юрских континентальных песчано-глинистых отложениях, начиная с глубин 50–200 м и до 1,5–2,3 км (рис. 2). Максимальная мощность развития содовых вод характерна для юго-восточной части бассейна, в которой расположена внешняя область питания пресных вод и где отсутствует региональный глинистый мел-палеогенновый водоупор, характерный для всего ЗСАБ. По мере движения к центру ЗСАБ нижняя граница подни-

мается до абсолютных отметок 0,7–0,8 км, а верхняя – опускается до 300 м. Для отложе-

ний, в которых залегают содовые воды, характерно отсутствие соленосных и карбонатных пород и преобладание песчаных пород над глинистыми до глубин 1500–1600 м (Гидрогеология СССР, т.26, 1970, т.28, 1972, Ресурсы пресных..., 1991).

По своим характеристикам содовые воды достаточно разнообразны (табл. 1), при общем содовом составе (от 70 до 99‰ от суммы всех ионов). Их соленость колеблется в широких пределах от 0,2 до 4,1 г/л, рН от 7,4 до 10,3. При этом до глубин 600 м развиты их маломинерализованные разности с соленостью от 0,2 до 0,5 г/л и рН преимущественно от 7,4 до 8,4, в газовом составе преобладают N₂ и O₂. Глубже (0,6–2,3 км) в отложениях мела и юры залегают уже более соленые (0,7 до 4,1 г/л) азотно-метановые содовые воды со значениями рН от 8,0 до 8,8. В этих водах, как правило, с ростом солености увеличивается и рН, что соответствует общей закономерности, характерной для других регионов (Пиннекер, 1977, Шварцев и др., 2007). Ниже зоны содовых вод залегают HCO₃–Cl–Na¹, затем Cl–HCO₃–Na и наконец Cl–Na воды, соленость которых с глубиной быстро растет и в центральной части бассейна достигает 24 г/л, но относительно высокое содержание соды в них сохраняется до 3-5 г/л.

Таблица 1. Химический состав некоторых содовых вод Чулымо-Енисейского бассейна

№ скв.	Глубина	Возраст пород	рН	Σ	HCO ₃ ⁻	CO ₃ ²⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺
			–	г/л	мг/л							
ч1	2172–2181	J ₁₋₃	8,5	3,6	2165	6,5	3,5	398	15	3,7	1052	
	2287–2292	J ₁₋₃	8,0	4,1	1659	2,5	33,0	1086	17	7,5	1312	
ч4	1175–1200	J ₁₋₃	8,8	1,1	598	78,3	6,0	78	11	5,0	341	
ч5	1139–1146	J ₁₋₃	8,7	0,8	540	16,7	32,0	23	39	1,0	190	
ч6	816–829	J ₁₋₃	8,6	2,0	1300	17,0	5,0	97	10	5,0	540	0,2
ч7	500–800	J ₁₋₃	8,1	0,5	260	8,6	5,0	3	4	0,5	100	0,1
ч8	200–500	J ₁₋₃	8,3	0,6	400	4,0	2,0	0,3	1	0,5	143	0,1
ч9	800–900	J ₁₋₃	8,7	0,8	570	15,2	2,0	20	24	6,0	175	0,2
ч10	398	J ₁₋₃	8,4	0,3	230	4,4	4,0	6	5	0,5	83	0,1
ч11	382	J ₁₋₃	8,3	0,3	220	7,2	10,0	2	10	0,1	80	1,0
ч12	632	J ₁₋₃	8,5	0,3	250	1,6	0,1	0,5	6	0,1	85	1,0
ч13	300	K ₁₋₂	7,4	0,4	294	0,4	4,8	3	50	17,1	22	5,0
ч14	150–160	K ₁₋₂	8,0	0,4	270	3,8	7,0	3	35	12,0	45	
ч15	3–101	J ₁₋₃	8,1	0,5	350	15,0	0,1	1	35	12,0	78	
ч16	50–54	K ₁₋₂	8,3	0,2	150	1,6	10,0	1	14	12,0	41	
ч17	63–66	K ₁₋₂	8,2	0,4	250	2,2	45,0	16	66	6,6	61	

Примечание. Σ – общая минерализация вод. Номер скважины в таблице соответствует рис. 1.

На общем фоне содовых вод резко выделяются *пресные* (0,2–0,6 г/л) *высоко щелочные* (рН 9,0–10,3) *содовые воды*, встреченные на значительных глубинах в двух сква-

¹ здесь и далее название дается от большего к меньшему

жинах в центральной и северной частях Чулымо-Енисейского бассейна: 1) Чулымской (ч1 на рис.1 и 2) на глубине 1266–1277 м и 2) Касской (ч4 на рис.1) в интервалах глубин 640–710, 815–835, 870–910, 1030–1040 и 1175–1200 м. Такие щелочные воды известны в ряде районов мира: Омане, Португалии, Японии, Италии, Иордании, России (Кольский полуостров, Забайкалье) и других местах. Обычно они связаны с основными и ультраосновными породами, серпентинитами, сиенитами и гранитами. В данном случае щелочные воды распространены в осадочных породах и никак не связаны с магматическими. Они приурочены к меловым отложениям континентального типа (илекская свита), отличающимися повышенной песчанистостью геологического разреза. Площадное развитие этих вод определить трудно, т.к. не достаточно данных. Они отличаются от выше- и низезалегающих вод пониженной минерализацией и повышенным значением pH (рис. 3).

Таблица 2. Химический состав высокощелочных пресных содовых вод, мг/л

Условия отбора	pH	Σ	HCO ₃ ⁻	CO ₃ ²⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	SiO ₂	Сорг
Дата отбора	скважина Чулымская (ч1), глубина 1266–1277 м (K ₁)											
26.12.1994	9,5	364	162	28	–	7,1	2,0	–	85,0		26,6	–
28.04.1995	9,5	358	161	28	4,4	7,1	2,0	–	87,0		26,4	–
29.09.1995	9,6	372	150	33	20,4	7,1	2,0	–	94,5		20,6	–
21.11.1995	9,8	385	130	46	14,8	10,6	3,0	–	95,4		26,4	–
24.02.2000	10,3	280	73	82	2,0	4,9	4,0	2,0	89,0		–	–
28.06.2000	9,8	261	141	50	2,5	4,2	2,0	1,0	92,0		–	–
23.08.2000	9,5	268	169	30	8,8	4,2	2,0	2,0	87,8		–	–
07.10.2000	9,0	404	209	12	13,2	17,7	5,0	0,2	99,3		26,2	–
28.09.2006	9,6	309	162	36	9,6	1,5	0,4	0,1	94,0		16,1	–
11.08.2010	9,3	316	178	19	8,3	1,8	1,2	0,5	85,0	0,3	22,1	1,6
06.04.2011	10,1	296	102	65	7,7	1,7	0,7	0,1	94,1	0,1	31,0	1,9
12.07.2013	9,1	318	180	30	11,4	1,8	3,0	0,1	91	0,3	23,8	1,3
05.07.2014	9,5	320	170	36	8,0	1,8	2,2	0,1	88	0,2	23,8	1,4
Глубина, м	скважина Касская (ч4)											
640-710 (K ₂)	9,9	200	104	18	–	8	7	6,0	35		45	–
815-835 (K ₁)	9,2	300	214	18	0,1	32	6	4,0	100		24	–
870-910 (K ₁)	9,4	400	250	24	2,0	28	6	5,0	115		31	–
1030-1040 (K ₁)	9,5	600	323	37	3,0	38	5	3,5	162		25	–

Примечание. Σ – общая минерализация вод; прочерк – нет данных

Воды напорные и самоизливающиеся, что позволяет активно их использовать в лечебных целях под названием «Омега». Состав является достаточно стабильным в течение 20 лет наблюдений (табл. 2): они всегда являются исключительно маломинерализованными, но сильно щелочными, по составу HCO₃-CO₃-Na (от 80 до 98%). Отличаются низким парциальным давлением углекислого газа (lgP_{CO2} от 0,5 до 1,5) и низким содержи-

ем всех других ионов SO_4 , Cl , Ca , Mg , K , Fe , $\text{C}_{\text{орг}}$, но повышенными относительно солености содержаниями SiO_2 (16–45 мг/л). Незначительные колебания состава, которые наблюдаются в течение года, обусловлены влиянием вод верхних горизонтов, с которыми щелочные воды частично смешиваются при подъеме к дневной поверхности, при этом

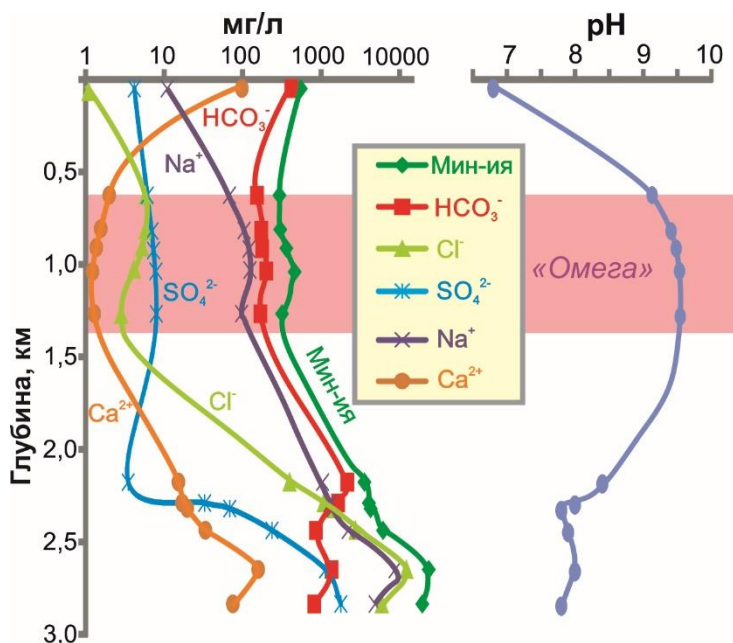


Рис. 3. Изменения химического состава и pH подземных вод в Чулымской (ч1) и Касской (ч4) скважинах с глубиной

увеличивается их минерализация и уменьшается pH (рис. 4). Это позволило предположить, что в пласте воды всегда имеют pH более 10 и соленость менее 300 мг/л.

Рассмотренные воды обеднены микрокомпонентами, за исключением Si, I, Ga и As (аниогенные-элементы), т.е. эти элементы более активно концентрируются в щелочных водах. Содержания таких элементов как Mn, Co, Ni, Zr, Nb, Cd, Sn, La, U, V в сотни раз ниже по сравнению с водами зоны гипергенеза.

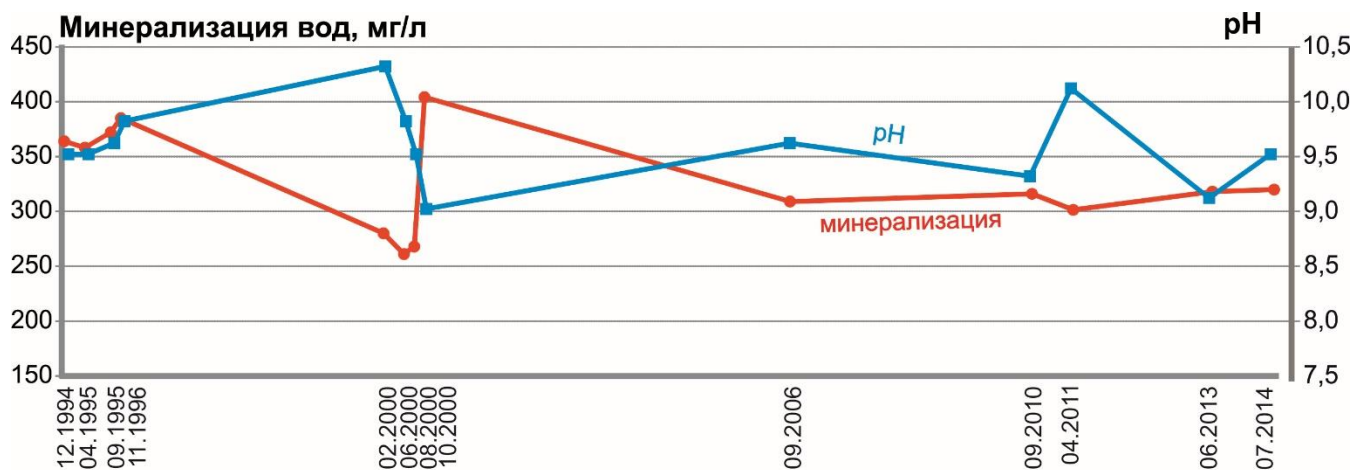


Рис. 4. Изменение солености и значений pH высокощелочной содовой воды, вскрытой скв. Чулымской в течение периода наблюдений 1994–2014 гг

Газовый состав сильнощелочных вод азотный (Чулымская скв.), азотно-метановый и метаново-азотный (Касская скв.). Воды обеднены органическим веществом (величина $\text{C}_{\text{орг}}$ составляет менее 2 мг/л). Это обеспечило специфический микробиологический пейзаж вод: низкое видовое разнообразие бактерий, но при этом высокое количество клеток внутри вида, рост которых обусловлен отсутствием конкуренции со стороны других организмов в таких экстремальных щелочных условиях.

Полученные данные по значениям δD (от -135,7 до -111,4‰) и $\delta^{18}O$ (от -17,4 до -15,0‰) содовых вод Чулымо-Енисейского бассейна указывают на инфильтрационный их генезис. Изотопный состав углерода растворенного иона HCO_3^- отличается облегченным значением $\delta^{13}C(HCO_3^-)$ от -30,3 до -21,3‰, что объясняется биогенным генезисом CO_2 , формирующемся за счет окисления органического вещества, рассеянного в горных породах.

Среднеобской бассейн. Содовые воды в основном залегают ниже регионального водоупора в нижней части турон-олигоценых (K_2-P_3) и в верхней части апт-альб-сеноманских (K_1-K_2) песчано-глинистых континентальных отложений на глубинах от 130–200 до 700–1000 м (скв. № *col-13*), т.е. область распространения содовых вод сужается по мере движения от Чулымо-Енисейского бассейна на северо-запад.

Соленость данных вод колеблется в узком интервале от 0,4 до 1,5 г/л, pH в широком – от 6,9 до 8,5. С глубиной оба показателя увеличиваются, соленость за счет содержаний Cl^- и Na^+ . На глубине 0,7–1 км при минерализации 0,8–1,5 г/л состав воды становится HCO_3-Cl и $Cl-HCO_3 Na$. Газовый состав меняется от N_2-O_2 до CH_4-N_2 . Среди микрокомпонентов в повышенных концентрациях, наряду с типичными для региона Fe и Mn, здесь отмечаются I, Br, Sr, Li, F. Содержание органических веществ варьируют $C_{орг}$ от 1,7 до 47 мг/л. Преобладают, как и везде по региону, фульвокислоты, содержания которых изменяются в интервале от 5 до 45 мг/л. Интервалы значений δD и $\delta^{18}O$ вод колеблются от -131,1 до -115,3‰ и от -16,5 до -14,9‰ соответственно; $\delta^{13}C(HCO_3^-)$ достаточно легкий от -21,1 до -18,7‰.

Содовые воды северной части Алтае-Саянской гидрогеологической складчатой области

Колывань-Томская складчатая зона и Салаир. Содовые воды вскрыты неглубокими скважинами (*c1-c7, кт1-кт3*), а также фиксируются на поверхности широко распространенными в регионе родниками, отлагающими травертины (*c8-c9, кт4-кт6*). Последние представляют начальный этап содообразования: в основном они $HCO_3-Ca-Mg$, но при минерализации 0,7–0,9 г/л и более становятся HCO_3-Na (Лепокурова, 2005). Это трещинные и трещинно-жильные воды палеозойского обрамления (глинистые сланцы, песчаники, известняки), залегающие на глубинах более 100–200 м (Колубаева, 2015). Минерализация вод в пределах 0,7–1,4 г/л, pH от 7,0 до 8,4. Состав водорастворенных газов является $N_2-O_2-CO_2$. В микрокомпонентном составе повышенными содержаниями отмечаются такие элементы, как Mn, Li, Sr, Ba, As, Hg, иногда Cr, Co, Cu, Pb, Al, Ni, Cd.

Изотопный состав углерода растворенного иона HCO_3^- характеризуется величинами от -25,7 до -16,3‰. При этом образующиеся травертины наследуют изотопный состав углерода вод (рис. 5) с некоторым утяжелением на 2–12‰. Для родников Салаира ко-

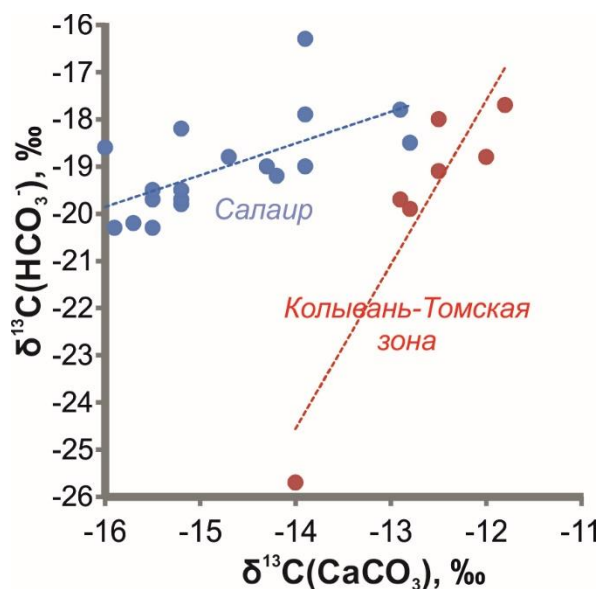


Рис. 5. Соотношения значений $\delta^{13}\text{C}$ травертинов с HCO_3^- подземных вод

эффицент разделения минимален от 2,5 до 5,5‰, для Колывань-Томской зоны – максимален от 5,5 до 11,7‰, что связано с разными условиями фракционирования.

Кузнецкий бассейн. Содовые воды в этом регионе развиты в терригенно-угленосных карбон-пермских отложениях (рис. 6) и в безугольных эффузивно-осадочных породах триаса. В общем случае верхняя граница их распространения находится на глубине 50–200 м. Мощность зоны содовых вод достаточно выдержанная в пределах 1–1,5 км, возможно и больше. В газовом составе преобладает метан, в верхней части может иногда доминировать азот. Нижняя граница распространения содовых вод в центральной части бассейна проходит на глубине ~ 1,5–2 км, ниже которой распространены хлоридные натриевые воды. На северо-западе Кузнецкого бассейна последние встречены на глубине ~800 м, в центральной части (Южно-Борисовская антиклинальная структура) – ниже 900–1000 м, в южной части (Абашевский купол) – ниже 1,5, иногда 2,5 км, в северо-восточной части уже в морских отложениях девона (Бердская структура) – ниже 300 м (Рогов, Попов, 1985).

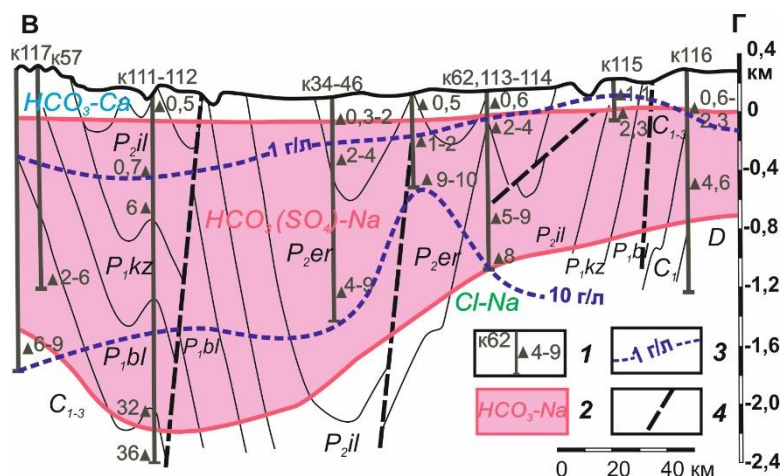


Рис. 6. Схематичный гидрогеохимический разрез Кузнецкого бассейна по линии ВГ на основе собственных и др. данных (Гидрогеология СССР, т. XVII, 1972): 1 – скважина, ее номер (наверху) и усредненный интервал опробования вод (треугольник) со значениями минерализации в г/л; 2 – область распространения содовых вод; 3 – изолинии минерализации в г/л; 4 – разломы

Распространенные в бассейне содовые воды очень разнообразны по химическому и газовому составу (табл. 3). Их соленость колеблется в широких пределах от 0,4 до 25,1 г/л, pH от 6,3 до 10,4, газовый состав азотно-кислородный, метановый и углекислый.

Повсеместно в зоне замедленного водообмена Кузбасса распространены содовые воды, которые мы относим к *типичным*. Минерализация их колеблется от 0,4 до 6,0 г/л (преимущественно от 0,6 до 2 г/л), pH от 7,0 до 10,4 (преимущественно

от 7,7 до 8,5). С глубиной оба показателя увеличиваются. Минерализация повышается за счет HCO_3^- и Na^+ , в сумме ионов которые составляют от 70 до 100%. В пресных разновидно-

Таблица 3. Химический состав содовых вод
Кузбасса, мг/л

Параметры	Типичные содовые воды	Уникальные соленые	Углекислые воды
Глубина отбора, м	<u>30–1495</u> 440	<u>398–1200</u> 734	<u>156–370</u> 250
Состав газа (>50%)	N ₂ -CH ₄ , CH ₄	CH ₄	CO ₂
pH	<u>7,1–10,4</u> 8,4	<u>7,2–10,0</u> 8,4	<u>6,3–6,7</u> 6,5
Σ	<u>436–5993</u> 1791	<u>3999–25139</u> 10153	<u>2103–5198</u> 4266
HCO ₃ ⁻	<u>258–3472</u> 1349	<u>915–15494</u> 7129	<u>1464–3690</u> 3057
CO ₃ ²⁻ (CO ₂)	<u>0,3–742,8</u> 53,3	<u>18,5–1285</u> 339,3	<u>(90,0–453,0)</u> (256,0)
Cl ⁻	<u>0,5–1714,0</u> 102,8	<u>30–5494</u> 887,0	<u>72,8–147,0</u> 124,1
SO ₄ ²⁻	<u>0,5–1235,0</u> 30,1	<u>0,2–75,7</u> 20,3	<u>0,1–1,3</u> 0,6
Ca ²⁺	<u>0,2–165</u> 34	<u>0,2–60,5</u> 19,6	<u>96–290</u> 234,6
Na ⁺	<u>44–2692</u> 592	<u>426–7230</u> 3364	<u>400–1025</u> 801
Mg ²⁺	<u>0,1–77,0</u> 8,3	<u>1,2–79,3</u> 21,5	<u>29,0–91,5</u> 66,2
K ⁺	<u>0,1–8,0</u> 2,7	<u>1,0–41</u> 17,1	<u>6,5–16,2</u> 11,9
Fe _{общ}	<u>0,01–42,0</u> 7,1	<u>0,1–29,5</u> 9,2	<u>4,2–30,9</u> 13,6
SiO ₂	<u>5,7–74,6</u> 18,0	<u>5,8–65,6</u> 20,2	<u>51,4–118</u> 79,2
ПО	<u>0,2–8,0</u> 2,9	<u>0,5–19,2</u> 5,1	<u>2,4–7,6</u> 5,0
N	187	38	5

Примечание. В числителе – мин. и макс. значения, в знаменателе – среднее. Σ – общая минерализация вод, ПО – перманганатная окисляемость, N – кол-во проб.

стях в повышенных концентрациях содержится Ca от 12 до 49‰ от суммы катионов, в солоноватых – резко уменьшается от 0,1 до 12‰. Иногда в повышенных концентрациях встречается SO₄²⁻ до 1,2 г/л (33% от суммы анионов), локально появляются HCO₃-SO₄-Na и SO₄-Na воды на глубинах от 100 до 700 м. Ниже 500 м в водах иногда встречается Cl⁻ до 1,7 г/л (до 20% от суммы анионов). Из микрокомпонентов для этих вод характерны: Br, I, Sr, B, Ba, Li, Zn, Pb, Cd, Ag, Cr, V, Sc, Ga, Cs. Газовый состав до глубины 200 м азотно-кислородный и азотно-метановый, ниже – метановый. Углекислый газ обычно не превышает 5–10% от объема всего газа. Тяжелые углеводороды представлены соединениями метанового ряда и достигают 2%, по другим данным (Газоносность..., 1979) – до 8,7%. Содовые воды обогащены органическим веществом, в основном фульвокислотами (до 79 мг/л).

По значениям δD (от -150,3 до -101,8‰) и δ¹⁸O (от -19,9 до -15‰) воды относятся к инфильтрационным. Величина δ¹³C(HCO₃⁻) колеблется от -17,1 до -4,1 ‰, а δ¹³C(CO₂) от -10,1 до -3,9‰. В общем случае такой угле-

род можно назвать биохимическим, который не связан с глубинными (метаморфическими) процессами. Водорастворенный метан резко облегченный, чем углекислота, δ¹³C(CH₄) от -51,4 до -38,0 ‰, генетически связан с углями средней стадии метаморфизма.

Высокоминерализованные содовые воды. Наряду с описанными типичными содовыми водами в Кузбассе развиты исключительно интересные соленые содовые воды. Они

установлены на территории Нарыкско-Осташкинской площади, перспективной на угольный метан. Здесь, в связи с начатым бурением в отложениях кольчугинской свиты на глубине 0,4–1,2 км нами впервые обнаружены содовые воды необычно высокой минерализации (4–25 г/л), в то время как для типичных содовых вод этот показатель ниже (0,6–5 г/л). Залегают они в тех же отложениях, что и вышеописанные типичные воды, но развиты на больших глубинах (в нижней части зоны замедленного водообмена), т.е. развиты на менее проницаемых участках и непосредственно в пределах развитых угольных отложений. Верхняя граница их распространения находится, начиная с глубин 400 м, и ведет себя сложным образом (рис. 7), что связано, возможно, с разной проницаемостью пород, наличием разломов, разной обогащенностью отложений углем.

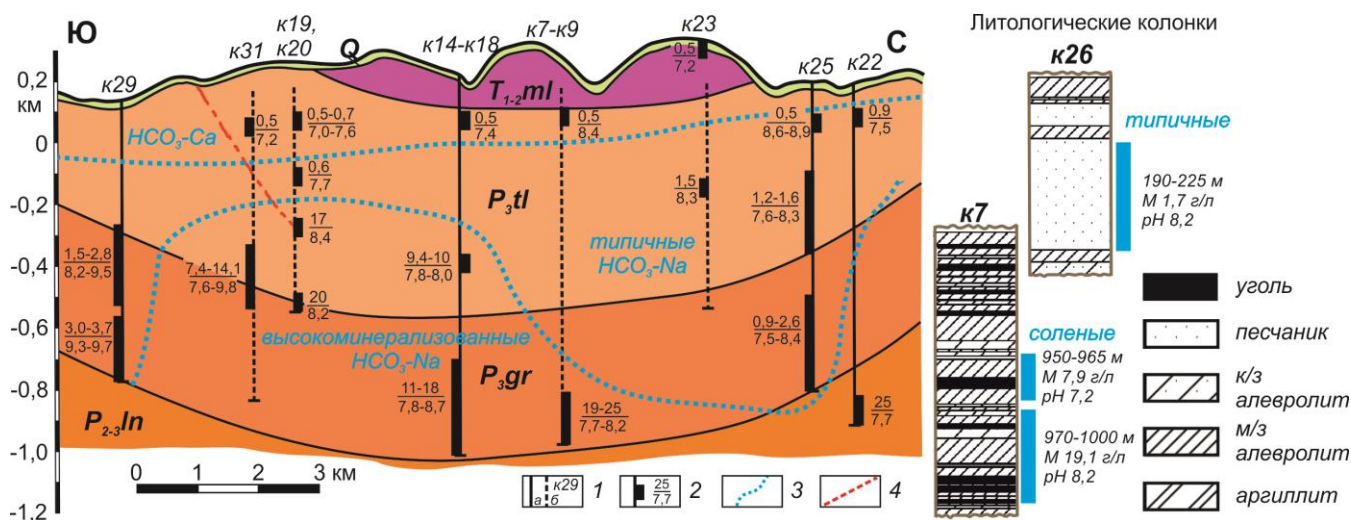


Рис. 7. Схематичный гидрогеохимический разрез Нарыкско-Осташкинской площади на основе собственных данных и геологии ОАО «Газпром»:

1 – скважина (а) и скважина, спроектированная на линию разреза (б), ее номер; 2 – интервал опробования вод: вверху – минерализация (г/л), внизу – величина pH; 3 – граница распространения разных химических типов вод; 4 – разлом

При достаточно большой минерализации растворенные соли почти полностью представлены содой (Na_2CO_3), на долю которой приходится от 75 до 98% всего минерального остатка (до 22,7 г/л) (табл. 4). Редко в повышенных содержаниях встречается хлор до 35% от суммы всех анионов (до 3 г/л), сульфат не превышает обычно и 1–2%. Суммарные концентрации Ca, Mg, K и Fe не выше 2% от всех катионов. Воды обогащены органическими веществами (ФК до 120 мг/л). Следовательно, изученные нами воды являются уникальными содовыми с необычно высокой соленостью, контролируемой содержанием соды. Газовый состав преимущественно метановый (70–99%).

Значение pH вод меняется в широком диапазоне от 7,2 до 10, но доминируют невысокие значения 7,5–8,5, что объясняется большим показателем парциального давления CO_2 ($\lg P_{\text{CO}_2}$ до 5). При этом P_{CO_2} и концентрации гидрокарбонат-иона имеют прямую зависимость (рис. 8) и с глубиной растут, в то время как pH снижается.

Таблица 4. Химический состав некоторых высокоминерализованных содовых вод, мг/л

№ скв.	к7	к8	к11	к14	к15	к16	к17	к19	к20	к22
Глубина, м	965	1120	1005	1050	568	870	1200	455	690	1070
pH	8,2	8,4	7,8	8,2	7,8	7,8	8,3	8,5	8,2	7,7
Σ, г/л	19,1	10,9	21,7	11,3	10,0	17,7	11,7	16,1	19,9	25,1
Ca ²⁺	12	18	16	8	12	21	17	61	33	4
Mg ²⁺	8	9	28,6	10	5	12	10	28	12	48
Na ⁺	5325	3032	5942	3120	2833	4839	3230	4912	5662	7230
K ⁺	9,8	8,7	25,8	10,4	8,0	13,0	11,0	14,6	19,2	41
SiO ₂	23,6	37,6	44,6	29,0	12,7	22,1	28,3	12,9	21,7	38,9
HCO ₃ ⁻	12516	7201	15250	7601	6290	12257	7818	7681	12455	15494
CO ₃ ²⁻	348	199	42,6	135	43	119	237	358	313	1,5
Cl ⁻	586	337	430	298	710	302	266	2893	1242	3009
SO ₄ ²⁻	9,6	9,5	2,0	5,5	4,6	4,8	6,7	4,7	6,9	8,8
C _{орг}	14,5	12,8	-	17,5	36,3	16,9	13,8	52,8	45,6	—
ФК	31,2	27,9	160,5	37,4	78,4	36,2	29,2	115,0	99,7	118,5

Примечание. Σ – общая минерализация вод, ФК – фульвокислоты.

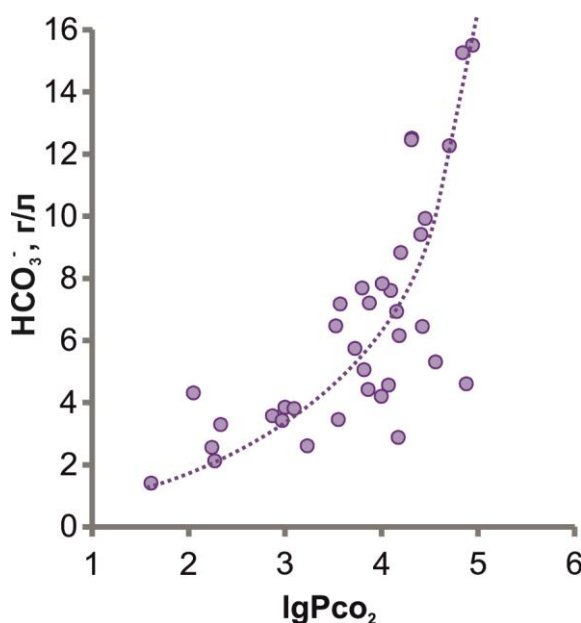


Рис. 8. Зависимость концентраций HCO₃⁻ от парциального давления CO₂ соленых содовых вод

Необычным является и изотопный состав углерода этих вод: аномально тяжелые положительные значения $\delta^{13}\text{C}(\text{HCO}_3^-)$ от +0,2 до +30,9 ‰ и $\delta^{13}\text{C}(\text{CO}_2)$ от -3,2 до +22,3 ‰ (табл. 5). Для Кузбасса такие данные были получены впервые. Близкие данные известны для холодных метановых вод грязевых вулканов Кавказского региона (Валяев и др., 1985, Фейзуллаев, Мовсумова, 2010, Лаврушин, 2012, Лаврушин и др., 2015, Киквадзе, 2016): для гидрокарбонат-иона до +37 ‰ и CO₂ до +23 ‰. Зарубежные исследования появились относительно недавно и только по $\delta^{13}\text{C}(\text{CO}_2)$: встречаются такие аномальные значения в угольных отложениях (до +22‰) в местах добычи сланцевого газа и

угольного метана (США, Канада, Австралия) (Colding et al, 2013) и редко в поровых водах донных осадков озер и морей (до 34,9‰) с восстановительными геохимическими условиями (Китай, Аргентина, США) (Sharma, Frost, 2008, Zhu et al, 2013). Однако изучение причин образования гидрокарбонат-иона с такими высокими значениями $\delta^{13}\text{C}$ в литературе не описано. Разница между $\delta^{13}\text{C}(\text{HCO}_3^-)$ и $\delta^{13}\text{C}(\text{CO}_2)$ достаточно стабильна: в интервале от 7,3 до 11,4‰ (в среднем 8‰). Гидрокарбонат-ион тяжелее CO₂. $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$, наоборот, резко облегченный и изменяется в пределах от -67 до -43,3 ‰.

Таблица 5. Изотопный состав углерода соленых содовых вод

№ скв	Н, м	$\delta^{13}\text{C}$, ‰		
		CH ₄	CO ₂	HCO ₃
κ1	30	—	—	8,1
	169	—	—	0,2
κ2	695	—	—	4,7
κ7	965	—	—	29,0
	959	-46,9	18,0	26,4
κ8	1120	—	—	16,0
κ9	850	-44,3	17,1	24,6
κ10	1215	-49,2	12,6	21,2
κ11	1117	-46,7	12,7	21,4
κ14	1050	—	—	25,3
	1040	-53,1	14,6	23,7
κ15	565	—	—	30,9
	548	-46,0	22,3	30,3
κ16	870	—	—	27,4
κ17	1200	—	—	26,0
κ18	1170	-53,0	19,6	28,9
κ19	455	—	—	22,5
	437	-43,3	6,7	14,0
κ20	690	—	—	27,6
κ21	750	-67,3	13,7	25,1
κ22	1070	-51,2	13,4	21,5
κ23	682	-45,9	-3,2	4,4

Примечание. Н – глубина отбора, прочерк – нет данных.

Величины δD и $\delta^{18}\text{O}$ в соленых содовых водах варьируют от -144,6 до -113,5‰ и от -14,9 до -11,8‰ соответственно. Воды инфильтрационные, но с утяжеленным кислородом. Кроме того эти уникальные воды обогащены микрокомпонентами: Ва (до 17 мг/л), В (до 16 мг/л), Br (до 8,7 мг/л), Sr (до 6,2 мг/л), Li (до 7 мг/л), Pb (до 1,9 мг/л), F (до 1,5 мг/л), Ga (до 1 мг/л), Zr (до 0,88 мг/л), I (до 0,5 мг/л), Rb (до 0,31 мг/л), Zn (до 0,21 мг/л), Ge (до 70 мкг/л), Мо (до 28 мкг/л), Сг (23 мкг/л), V (до 8 мкг/л), Нг (до 6,2 мкг/л), Со (до 5,5 мкг/л), Cd (до 4,6 мкг/л), Eu (до 1 мкг/л) и др.

Терсинские углекислые воды. Особый интерес представляют углекислые воды, развитые в Кузбассе, которые по составу являются содовыми, хотя рН их невысок (табл. 3). Доля соды в них составляет от 88,6 до 94,1‰ от суммы всех ионов. Такие воды в регионе встречаются точечно и приурочены к крупному региональному разлому в зоне сочленения Кузбасса с Кузнецким Алатау. Водовмещающие породы представлены также угленосными терригенными пермскими отложениями. Однако здесь создались благоприятные условия для формирования уникального месторождения высокогазонасыщенных углекислых вод (газовый фактор более 3): наличие антиклинальной структуры, довольно широкое развитие древних магматических образований и крупных тектонических нарушений. Содержание свободного CO₂ колеблется в пределах 0,5–2 г/л (51–82% от общего газового состава), достигая по некоторым данным 8 г/л (Овчинников, 1964).

Воды являются холодными (на устье 12–13 °С), солоноватыми (2,1–5,2 г/л), слабокислыми (рН 6,3–6,7), с повышенными содержаниями Са (до 24% от суммы всех катионов), Mg (до 7%), SiO₂ (50–120 мг/л) и пониженными SO₄²⁻ (0,01–0,03% от суммы всех анионов) (табл. 3). Содержание органических веществ в водах в целом такое же, как и для типовых содовых вод. Наблюдаются вышекларковые содержания Li, Be, B, Si, Al, Mn, Fe, Ni, As, Br, Rb, Sr, Zr, F, J, Cs. Более низкие концентрации характерны для Р, Zn, Cu, Ga, Мо, Ag, Cd, Sn, Ва, Th, U (Копылова и др., 2009, Токаренко, 2009). Значения δD от -132,0 до -127,0‰ и $\delta^{18}\text{O}$ от -17,9 до -16,5‰. Величина $\delta^{13}\text{C}(\text{HCO}_3^-)$ утяжеленная от -4,3 до -4,1 ‰, предположительно глубинная. Изотопный состав углекислого газа не

постоянен и колеблется в пределах от -12,3 до -6,2‰ (при этом газонасыщенность вод также резко меняется) (Лепокурова, 2005).

Основные типы содовых вод, развитых в регионе

Таким образом, в изученном нами регионе распространены исключительно разные содовые воды, что представляет большой интерес. Такое разнообразие позволило автору разделить их на пять основных типов, отличающихся не только химическим, газовым и изотопным составом (табл. 6), но и условиями залегания и распространения.

К *I типу* мы отнесли содовые воды, которые отличаются невысокой соленостью. Развита он во всех рассматриваемых структурах и занимает верхнюю часть зоны замедленного водообмена, иногда нижнюю часть зоны активного. В Чулымо-Енисейском бассейне он распространен на глубинах от 50–600 м, в Среднеобском – от 130 до 350 м, в Кузнецком бассейне – от 30 до 200 м, в Колывань-Томской зоне и на Салаире – начиная с глубин 100–200 м. Соленость колеблется от 0,2 до 1,4 г/л, pH от 6,7 до 8,9 (преимущественно от 7,5 до 8,0). Газовый состав азотно-кислородный. Микрокомпонентный состав типичный для вод зоны гипергенеза. Изотопный состав углерода облегченный, биогенный: $\delta^{13}\text{C}(\text{HCO}_3^-, \text{CO}_2)$ от -26,3 до -16,3‰ (табл. 6).

II тип солоноватых содовых вод залегает в зоне замедленного водообмена, ниже I типа вод. Отличается повышенной соленостью от 0,7 до 5,9 г/л, значениями pH от 7,3 до 10,4, более утяжеленным, чем для вод I типа, значениями $\delta^{13}\text{C}(\text{HCO}_3^-)$ от -19,8 до -4,1‰, повышенными концентрациями микрокомпонентов, как Fe, Br, I, Sr, B, Ba, Li, Zn, Pb, Cd, Ag, Cr, V и др. В газовом составе повсеместно превалирует метан.

III тип высокощелочных, но исключительно низкой солености, содовых вод развит на значительных глубинах (0,6–1,3 км) Чулымо-Енисейского бассейна. Для него характерна минерализация вод от 0,2 до 0,6 г/л, значения pH от 9 до 10 и более, низкие концентрации органических веществ ($\text{C}_{\text{орг}} < 2$ мг/л) и микрокомпонентов. Газовый состав азотно-кислородный или метаново-азотный. Значение $\delta^{13}\text{C}(\text{HCO}_3^-)$ очень легкое иное -30,3‰.

IV тип соленых содовых вод, наоборот, отличается исключительно высокой соленостью (от 4 до 25 г/л), но относительно невысокими значениями pH (7,5–8,5), при высоком парциальном давлении CO_2 . Выявлен в угольных отложениях на глубинах 0,4–1,2 км. Для него также характерны высокие концентрации органических веществ ($\text{C}_{\text{орг}}$ до 52,8 мг/л), разнообразный набор микрокомпонентов, высокая насыщенность метаном. Выделяется утяжеленным изотопным составом кислорода (от -14,9 до -11,8‰) и аномально тяжелым положительным изотопным составом углерода HCO_3^- и CO_2 .

Таблица 6. Геохимическая характеристика содовых подземных вод региона, мг/л

Типы вод	Типовые содовые воды (регионального распространения)		Уникальные содовые воды (локального распространения)		
	I	II	III	IV	V
Кол-во проб	219	182	16	38	5
Состав газа	N ₂ -O ₂	CH ₄ - N ₂ , CH ₄	N ₂ , N ₂ -CH ₄	CH ₄	CO ₂
pH	<u>6,7–8,9</u> 7,6	<u>7,3–10,4</u> 8,5	<u>9,1–10,3</u> 9,6	<u>7,2–10,0</u> 8,4	<u>6,3–6,7</u> 6,5
Σ ионов	<u>224–1370</u> 650	<u>700–5933</u> 2093	<u>261–600</u> 340	<u>3999–25139</u> 10153	<u>2103–5198</u> 4266
HCO ₃ ⁻	<u>146–817</u> 443	<u>391–3637</u> 1247	<u>104–323</u> 176	<u>915–15494</u> 7129	<u>1464–3690</u> 3057
CO ₃ ²⁻ (CO ₂)	<u>(118)–48</u> (19,7)–7,4	<u>(44)–742,8</u> (4,0)–63,9	<u>12–82</u> 41,3	<u>18,5–1285</u> 339,3	<u>(90,0–453,0)</u> (256,0)
Cl ⁻	<u>0,1–152,4</u> 18,3	<u>0,5–1714</u> 181,1	<u>1,5–38</u> 10,6	<u>30–5494</u> 887,0	<u>72,8–147,0</u> 124,1
SO ₄ ²⁻	<u>0,1–305,0</u> 16,2	<u>0,1–1235</u> 28,5	<u>0,1–20,4</u> 7,8	<u>0,2–75,7</u> 20,3	<u>0,1–1,3</u> 0,6
Ca ²⁺	<u>1,0–186</u> 67,3	<u>0,2–122</u> 13,6	<u>0,1–7,0</u> 3,2	<u>0,2–60,5</u> 19,6	<u>96–290</u> 234,6
Na ⁺	<u>0,5–500</u> 82	<u>158–2400</u> 624	<u>35–164</u> 95	<u>426–7230</u> 3364	<u>400–1025</u> 801
Mg ²⁺	<u>0,1–70,0</u> 15,9	<u>0,1–56,0</u> 6,3	<u>0,1–6,0</u> 2,1	<u>1,2–79,3</u> 21,5	<u>29,0–91,5</u> 66,2
K ⁺	<u>0,1–12,6</u> 2,0	<u>0,1–9,6</u> 2,7	<u>0,1–0,3</u> 0,2	<u>1,0–41</u> 17,1	<u>6,5–16,2</u> 11,9
Feобщ	<u>0,01–42,8</u> 2,9	<u>0,05–23,2</u> 4,5	<u>0,03–0,2</u> 0,05	<u>0,1–29,5</u> 9,2	<u>4,2–30,9</u> 13,6
SiO ₂	<u>5,7–43,4</u> 13,6	<u>7,6–74,6</u> 15,3	<u>16,1–45,0</u> 25,9	<u>5,8–65,6</u> 22,2	<u>51,4–118</u> 79,2
ПО	<u>0,2–7,1</u> 2,2	<u>0,3–6,4</u> 2,6	<u>0,4–0,7</u> 0,6	<u>0,5–19,2</u> 5,1	<u>2,4–7,6</u> 5,0
Сорг	<u>1,7–37,7</u> 12,5	–	<u>1,3–1,9</u> 1,6	<u>12,8–52,8</u> 26,2	<u>3,2–4,1</u> 3,5
ФК	<u>2,9–25,3</u> 9,3	<u>7,3–45,0</u> 26,2	<u>0,9–4,0</u> 2,4	<u>28–115</u> 57	<u>2,2–2,3</u> 2,3
ГК	<u>0,1–2,1</u> 0,8	<u>0,4–1,5</u> 1,0	<u>0,3–1,9</u> 1,1	<u>0,2–1,2</u> 0,7	<u>0,1–0,9</u> 0,5
Характерные микрокомпоненты	Среднее для зоны гипергеза	Br, I, Sr, B, Ba, Li, Zn, Pb, Cd, Ag, Cr, V и др.	Низкое содержание всех, кроме I, As, Ga	Ba, B, Br, Sr, Li, Pb, F, Ga, Zr, I, Rb, Zn, Ge, Mo, Cr, V, Hg, Co, Cd	Si, Al, F, Mn, I, Li, Be, B, Ni, As, Br, Rb, Sr, Zr, Cs
δD, ‰	<u>-150,3–(-101,8)</u> -124,6	<u>-138,0–(-115,3)</u> -127,1	-130,8	<u>-144,6–(-113,5)</u> -135,8	<u>-132,0–(-127,0)</u> -130
δ ¹⁸ O, ‰	<u>-19,9–(-15,0)</u> -16,9	<u>-18,5–(-14,9)</u> -16,8	-16,8	<u>-14,9–(-11,8)</u> -12,7	<u>-17,9–(-16,5)</u> -17,3
δ ¹³ C(HCO ₃ ⁻), ‰	<u>-26,3–(-16,3)</u> -19,5	<u>-21,3–(-4,1)</u> -10,0	-30,3	<u>+0,2–(+30,9)</u> +20,9	<u>-4,3–(-4,1)</u> -4,2
δ ¹³ C(CO ₂), ‰	-26,3	<u>-10,1–(-3,9)</u> -7,1	–	<u>-3,2–(+22,3)</u> 13,4	<u>-12,3–(-6,2)</u> -9,2
δ ¹³ C(CH ₄), ‰	-39,3	<u>-51,4–(-38,0)</u> -43,3	–	<u>-67,3–(-43,3)</u> -49,7	–

Примечание. В числителе – мин. и макс. значения, в знаменателе – среднее.

V тип содовых вод выделен нами условно, поскольку речь идет об известных углекислых водах. Несмотря на низкие значения pH (6,3–6,7), по составу они $\text{HCO}_3\text{-Na}$. Сравнительный анализ их состава с содовыми водами II типа, показал их генетическую близость (табл. 3) по содержанию Na^+ и Cl^- (консервативных элементов), не зависящих от изменения геохимической среды. Но отличаются высоким P_{CO_2} , наличием свободного углекислого газа, повышенными содержаниями Ca, Mg, SiO_2 и широким набором микрокомпонентов. Это позволило нам рассматривать их как содовые воды, измененные за счет поступления CO_2 . Величина $\delta^{13}\text{C}(\text{HCO}_3^-)$ утяжеленная от -4,3 до -4,1 ‰.

Первые два типа содовых вод имеют региональное распространение и развиты повсеместно. Три последних отличаются уникальным составом и имеют ограниченное распространение в регионе.

Несмотря на разнообразный состав содовых вод, они имеют общие черты сходства.

1. Во всех водах преобладают $\text{HCO}_3^- + \text{Na}^+$ или $\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-} + \text{Na}^+$, доля которых в общем ионном составе составляет от 70 до 100%. Содержания Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , $\text{Fe}^{2,3+}$, SO_4^{2-} , Cl^- невысокие, лишь в отдельных случаях появляется сульфат-ион (II тип), хлор-ион (IV тип), ионы кальция и магния (V, I типы).

2. pH содовых вод не всегда зависит от минерализации и имеет сложную закономерность (рис. 9а). На фоне остальных по величине минерализации резко выделяется IV тип вод, достигающих 25 г/л, но значения pH его невысокие. Наиболее щелочной III тип отличается очень низкой соленостью. Наиболее кислый V (углекислый) тип достаточно минерализован. С глубиной изменения pH и солености имеет тоже сложный характер, но в целом можно сказать эти параметры увеличиваются (рис. 9б,в).

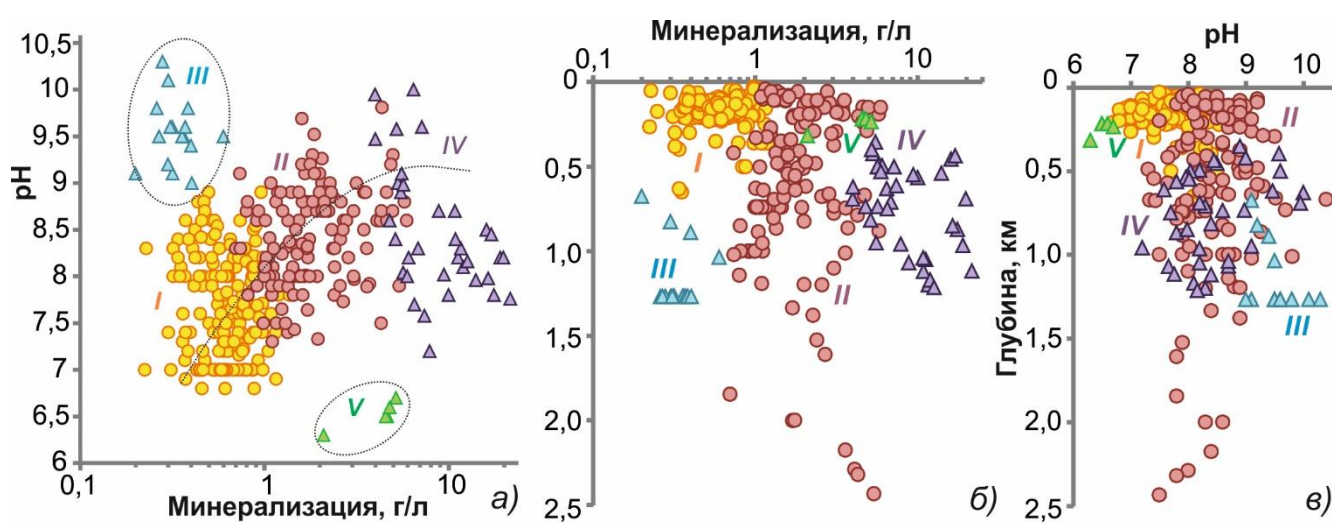


Рис. 9. Зависимости значений pH от солености (а) разных типов (I–V) содовых вод и распределение этих параметров по глубине (б, в)

3. Формируются содовые воды не у поверхности, а на некоторой глубине (от 50–200 и до 700–2300 м) и в основном в зоне замедленного водообмена. При этом занимают строгое вертикальное положение между пресными $\text{HCO}_3\text{-Ca}$ и солеными Cl-Na водами.

4. По изотопному составу все содовые воды являются инфильтрационными. На графике (рис. 10а) практически все точки расположены вдоль локальной линии метеорных вод (LMWL) (Поляков и др., 2008), которая практически совпадает с глобальной линией (GMWL) (Craig, 1961). Выделяется IV группа содовых вод с утяжеленным на 2–7‰ О. В целом с увеличением минерализации характерно и утяжеление кислорода (рис. 10б).

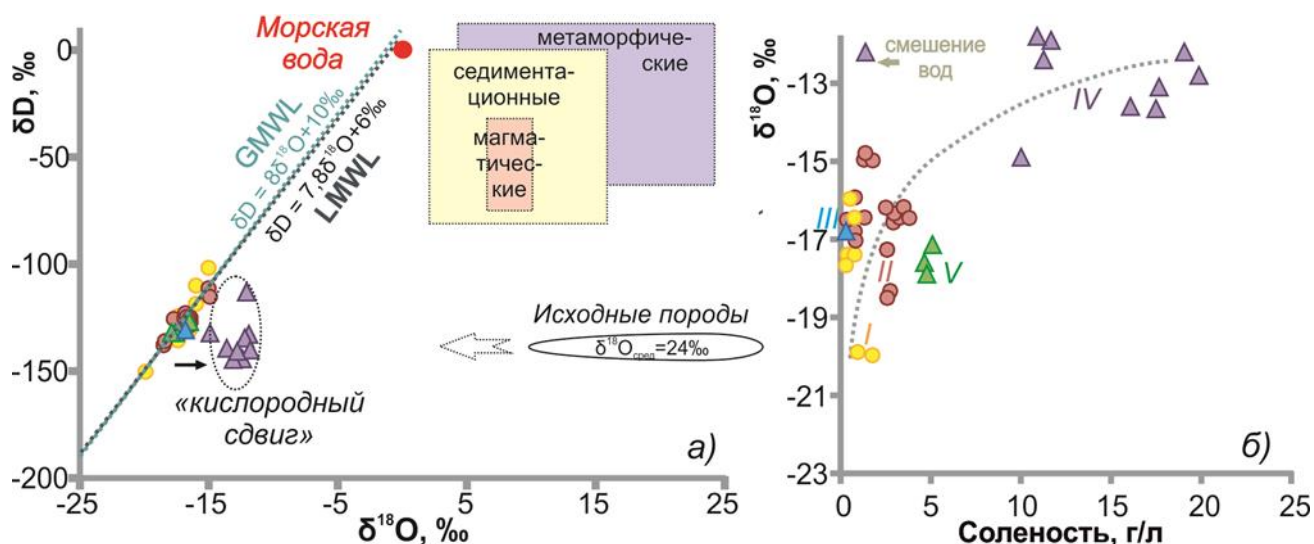


Рис. 10. Связь $\delta^{18}\text{O}$ с δD (а) и с соленостью (б) разных типов (I–V) содовых вод региона

5. Интервал значений $\delta^{13}\text{C}(\text{HCO}_3^-)$ содовых вод очень широк: от -30,3 до +30,9‰. В общем случае с увеличением концентрации HCO_3^- увеличивается показатель $\delta^{13}\text{C}$ (рис. 11а). Некоторые исключения объясняются разбавлением разных типов вод. Гидрокарбонат-ион наследует изотопный состав углекислого газа (рис. 11б) с коэффициентом фракционирования от 0,2 до 11,4‰ в основном в сторону утяжеления $\delta^{13}\text{C}(\text{HCO}_3^-)$.

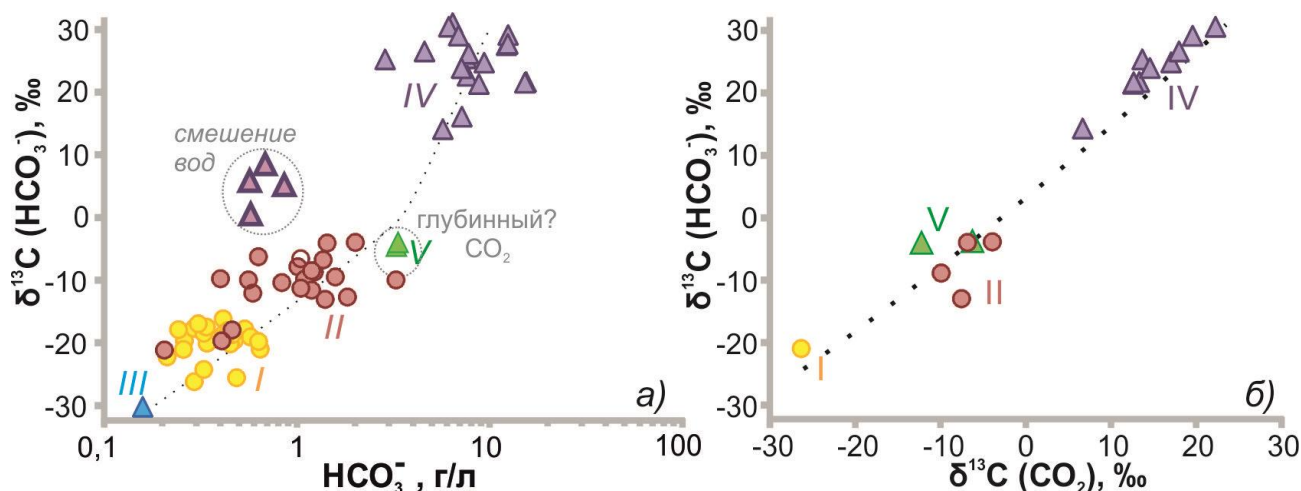


Рис. 11. Связь $\delta^{13}\text{C}(\text{HCO}_3^-)$ содовых вод разного типа (I–V) с содержанием HCO_3^- (а) и с $\delta^{13}\text{C}(\text{CO}_2)$ (б)

Второе защищаемое положение. Все содовые воды региона независимо от их типа равновесны с карбонатами и глинами и неравновесны с первичными Ca-Mg-Fe-алюмосиликатами. Такое равновесно-неравновесное состояние системы обеспечивает для каждого типа свой набор равновесных вторичных минералов, при этом с ростом солености и pH вод их количество растет.

Чтобы разобраться с природой такого разнообразия содовых вод мы поставили перед собой задачу изучить характер их равновесия с минералами вмещающих пород, как одного из важнейших факторов формирования состава вод. В диссертационной работе на основе фактических данных по составу вод при помощи программного комплекса HydroGeo рассчитаны параметры насыщенности (L) разных типов вод относительно большого количества минералов. Здесь для удобства результаты представлены графически, отдельно для карбонатов (рис. 12) и отдельно для алюмосиликатов (рис. 13). В построении использовались методики, разработанные Р. Гаррелсом, Ч.Л. Крайстом, Г.К. Хельгесоном, П.Б. Бартоном и другими. В основе этих методов лежат принципы химической термодинамики Гиббса, дающие возможность строить диаграммы равновесных соотношений между различными первичными и вторичными минералами с водой.

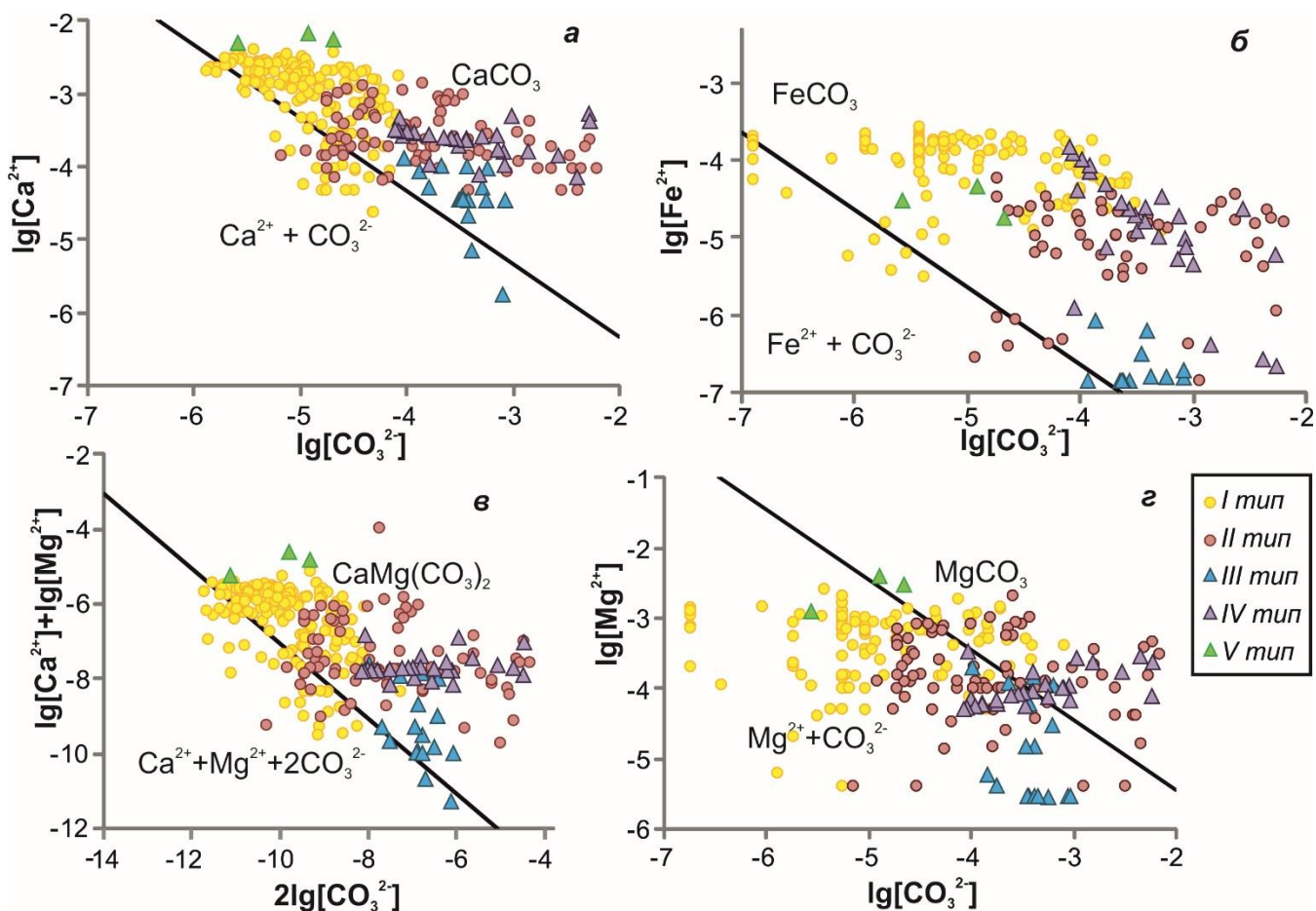


Рис. 12. Равновесие подземных вод с кальцитом (а), сидеритом (б), доломитом (в) и магнезитом (г) при 25°C

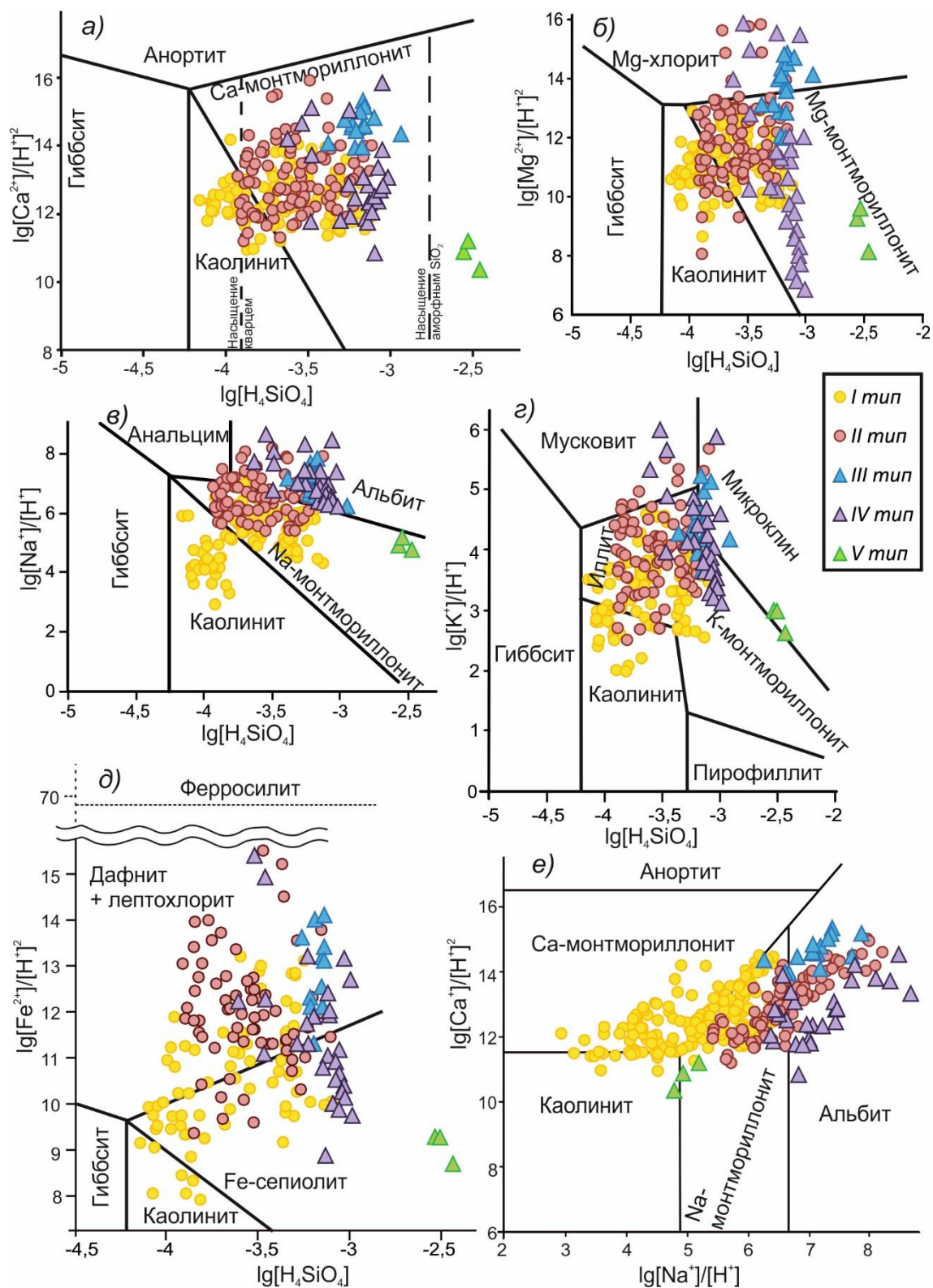


Рис. 13. Диаграмма равновесия кальциевых (а), магниевых (б), натриевых (в), калиевых (г), железосодержащих (д) и кальциево-натриевых (при $\lg[\text{H}_4\text{SiO}_4] = -3,5$) (е) минералов при 25°C с нанесением данных по составу содовых подземных вод региона разного типа

Как показывают термодинамические расчеты, содовые воды всех пяти типов равновесны с каолинитом, практически со всеми монтмориллонитами, иллитом, кварцем и карбонатами (в большинстве случаев кальцит, сидерит, доломит, родохрозит и, частично, магнезит). Следовательно, в данных условиях последние минералы не растворяются, а

образуются. Однако имеются и отличия между разными типами содовых вод и для каждого характерен свой набор вторичных минералов. *I тип пресных содовых вод* (начальный этап содообразования) равновесен к уже перечисленным вторичным минералам, характерным для всех содовых вод. *II тип солоноватых содовых вод*, благодаря повышенным значениям минерализации и рН, становится практически полностью пересыщен относительно карбонатов, кроме магнезита (рис. 12), и дополнительно равновесен с дафнитом и лептохлоритом (рис. 13). *III тип пресных сильнощелочных содовых вод*, несмотря на низкую соленость, оказался равновесным с максимальным числом вторичных минералов. Кроме уже описанных минералов – это дополнительно Mg-хлорит, альбит, микроклин, мусковит и др. (рис. 13), т.е. совершенно нехарактерные для зоны гипергенеза. Причина этого кроется в высокой щелочности вод (рН от 9 до 10,3). *IV тип соленых содовых вод* ожидаемо пересыщен относительно большой группы вторичных минералов, поскольку имеет самые высокие значения минерализации (4–25 г/л) и достаточно высокую щелочность (в среднем рН от 7,5 до 8,5). Воды дополнительно пересыщены относительно доломита (рис. 12).

Резюмируя, можно сказать, что *в направлении от первого типа содовых вод к четвертому количество равновесных с водой минералов непрерывно растет*. Наиболее пересыщены воды высокощелочного III и высокоминерализованного IV типов. Выделяется на фоне остальных вод *V тип углекислых содовых вод*, особенно на диаграммах равновесия алюмосиликатных минералов. Из-за высокой концентрации кремнекислоты (50–120 мг/л) фигуративные точки смещены резко вправо. Воды пересыщены относительно всех монтмориллонитов, достигнуто равновесие с аморфным кремнеземом и микроклином (рис. 13). Достаточно низкие значения рН обеспечили сдвиг фигуративных точек и на графиках равновесия с карбонатами в сторону уменьшения иона CO_3^{2-} (рис. 12), однако воды все же насыщены относительно кальцита, сидерита, доломита благодаря высоким концентрациям Ca^{2+} , Mg^{2+} и Fe^{3+} в этих водах.

Важно подчеркнуть, что все без исключения содовые воды неравновесны с магматическими Ca-Mg-Fe алюмосиликатными минералами водовмещающих пород: основными плагиоклазами, роговыми обманками, амфиболами, эпидотом, пироксенами, оливином и многими другими. Поля равновесий большинства перечисленных минералов располагаются значительно выше и за пределами представленных графиков. Например, на рисунке 13д видно, что воды насыщены относительно вторичных железистых алюмосиликатов – Fe-сепиолита и дафнита, но неравновесны с железистым пироксеном – ферросилитом ($\text{Fe}_2\text{Si}_2\text{O}_6$), поля равновесия которого расположены значительно выше. Следовательно, активно растворяются полевые шпаты, пироксены, эпидот и роговые обманки, т.е. первичные минералы, которые неустойчивы в этих условиях и соответственно выступают источником Ca, Mg, Na, Fe, K, Si, Al и др.

Таким образом, по результатам расчетов система вода – порода является равновесно – неравновесной: содовые воды равновесны с одними минералами, но одновременно неравновесны с другими, т.е. установленная нами ранее закономерность сохраняется (Шварцев и др., 2007). С целью выявления необходимых геохимических условий для формирования того или иного вторичного минерала, построены зависимости изменения параметров насыщенности от различных показателей раствора. Например, как показали исследования (рис. 14), для формирования кальцита необходимым условием будет концентрация в водах гидрокарбонат-иона в среднем более 300–400 мг/л (рис. 14а), и в целом минерализация вод должна быть более 600–700 мг/л (рис. 14б), за некоторым исключением (III пресный высокощелочной тип вод). Для показателя pH не такая четкая закономерность (рис. 14в), но в среднем при pH вод более 7,5–8 достигается равновесие к кальциту. Однако V тип углекислых вод равновесен с кальцитом уже при pH 6,3–6,7, благодаря достаточно высоким содержаниям HCO_3^- и Ca^{2+} . Ион Ca^{2+} для содовых вод не показатель, достаточно его концентраций более 5–10 мг/л (рис. 14г).

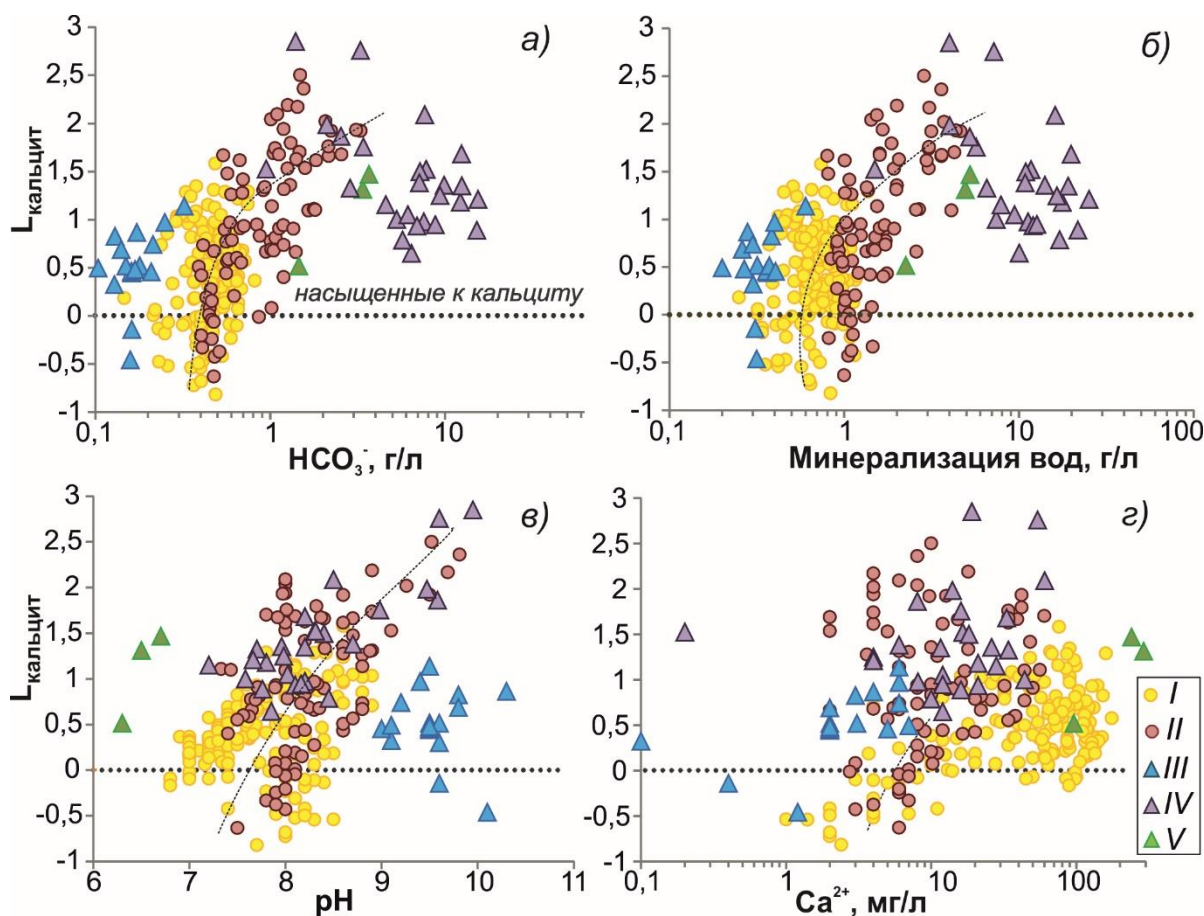


Рис. 14. Зависимости значений параметра насыщенности с кальцитом от концентрации HCO_3^- (а), минерализации (б), pH (в) и концентраций Ca^{2+} (г) в содовых водах I–V типа

Необходимыми условиями для достижения равновесия вод к альбиту будут: минерализация вод > 2 г/л, pH $> 8,5$, концентрации $\text{SiO}_2 > 20$ и $\text{Na}^+ > 500$ мг/л (рис. 15). Одна-

ко, как и в случае с кальцитом, III тип равновесен с альбитом уже при минерализации 0,2 г/л, а V тип, наоборот, и при солёности 5 г/л неравновесен (рис. 15а), поскольку рН данных типов вод сильно разный: 10 и 6,5 соответственно.

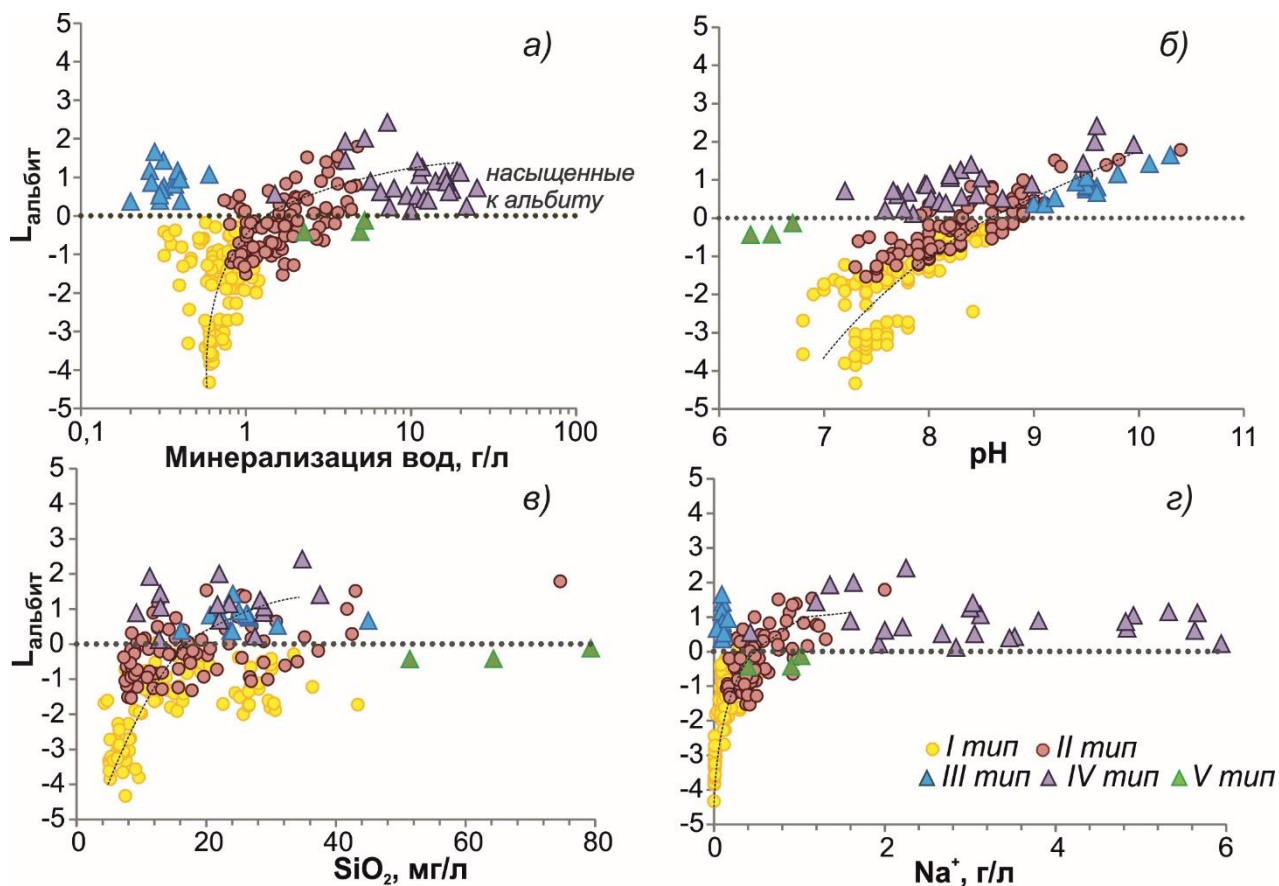


Рис. 15. Зависимости значений параметра насыщенности с альбитом от минерализации (а), рН (б) и концентраций SiO_2 (в) и Na^+ (з)

Необходимые геохимические условия для достижения равновесия вод к основным минералам представлены в таблице 7. Следует учесть, что при резком возрастании какого-либо компонента, пределы содержаний другого могут быть значительно ниже. В целом, для вод I, II и IV типов закономерность минералообразования подчиняется примерно одинаковым параметрам, поскольку сохраняется относительно прямая зависимость минерализации от рН вод (рис. 9а). Для III и V типов вод, отличающиеся нетипичными для содовых вод значениями рН и минерализации, необходимые параметры выделены отдельно.

Все проведенные расчеты по равновесиям относительно хорошо подтверждаются геологическими данными. Наличие вторичных карбонатов и глин хорошо прослеживается по всему разрезу Кузнецкого и Чулымского бассейнов (Ван, 1967, Геология месторождения угля..., 1969, Предтеченская, 2009 и многие другие). Полевые шпаты, эффузивы, а иногда и кварц, в значительной степени изменены вторичными процессами. Отмечается развитие вторичных гидрослюд, монтмориллонита, серицита, мусковита. Примерная по-

следовательность с глубиной такая: каолинит → монтмориллонит → гидрослюда → се-
рицит (Ольховатенко, 2014, Рогов, Попов, 1985). Из карбонатов широко развиты кальцит
и сидерит, в более глубоких горизонтах – доломит.

Таблица 7. Необходимые геохимические параметры содовых вод для достижения рав-
новесия с минералами

Вторичный минерал	<i>I, II, IV типы вод</i>		<i>III тип пресный сильно-щелочной</i>		<i>V углекислый тип вод</i>	
Кальцит	M>0,6г/л; HCO ₃ >0,3 г/л; pH>7,5–8,0	Ca>5–10 мг/л	M>0,2 г/л; HCO ₃ >0,1 г/л; pH>9,0	Ca>2 мг/л	M>1 г/л; HCO ₃ >0,8 г/л, pH > 6	Ca>60 мг/л
Сидерит		Eh<0 мВ; Fe >0,1 г/л		Eh<0 мВ; Fe>0,01 мг/л		Eh<0 мВ; Fe>3 мг/л
Доломит		Mg+Ca > 10 мг/л		Mg+Ca>3 мг/л		Mg+Ca > 80 мг/л
Магнезит	pH > 8,0–8,5; M > 1 г/л; HCO ₃ ⁻ > 0,8 г/л; Mg > 10 мг/л		M > 0,4 г/л; HCO ₃ ⁻ > 0,2 г/л; pH > 10; Mg > 4 мг/л		M > 5 г/л; HCO ₃ ⁻ > 3,5 г/л; pH > 6,5; Mg > 70 мг/л	
Ca-Mt	M>0,5 г/л; pH>7,3; SiO ₂ >8 мг/л	нет связи с Ca	M>0,2 г/л; pH>9	SiO ₂ >10мг/л	M>1 г/л; pH>6	SiO ₂ >20мг/л
Na-Mt		Na>30 мг/л		Na>10 мг/л; SiO ₂ >5 мг/л		Na>100 мг/л; SiO ₂ >30мг/л
Иллит		K>1 мг/л		SiO ₂ >10 мг/л; K>0,1 мг/л		SiO ₂ >40 мг/л; K>3 мг/л
Mg-хлорит	Зависимость только от pH (pH > 8,5–9), независимо от M, Mg, SiO ₂					
Альбит	pH> 8,5-9;	Na > 0,5 г/л; SiO ₂ > 20 мг/л	pH> 8,5-9; M > 0,2 г/л	Na > 0,1 г/л; SiO ₂ > 10 мг/л	–	
Мусковит	M > 2 г/л	K > 10 мг/л; SiO ₂ нет зависимости		K > 0,3 мг/л;	–	
Аморфный SiO ₂	–				SiO ₂ >70 мг/л	
Микроклин	M > 5 г/л; pH > 9,5; K > 8 мг/л; SiO ₂ > 30 мг/л		M > 4 г/л; pH > 6,5; K > 10 и SiO ₂ > 60 мг/л		M > 4 г/л; pH > 6,5; K > 10 и SiO ₂ > 60 мг/л	

Примечание. Mt – монтмориллонит, M – минерализация вод.

Учитывать состав вторичных фаз при классификации разных по составу вод пред-
ложил С.Л. Шварцев под термином «*геохимический тип вод*». Каждый геохимический
тип вод в отличие от химического отличается не только ионным составом, но и солено-
стью, pH, Eh, а также *содержанием тех элементов, которые входят в состав формиру-
ющегося вторичного минерала*. Содовые воды отнесены к щелочному и околонеутраль-
ному кремнистому карбонатно-кальциевому (содовому) геохимическому типу, который
характеризуется значениями pH 7,5–8,5 и минерализацией 0,6–5 г/л, наличием кремне-
кислоты от 10 до 80 мг/л, равновесием вод с кальцитом и монтмориллонитом (некоторые
подтипы с давсонитом, флюоритом, вторичными минералами As и U и т.д.). Воды, по
сравнению с породой, содержат мало Ca, Mg, K, Si, Fe, Al, которые связываются вторич-
ными минералами.

Как видно, рассматриваемые содовые воды региона по минерализации и pH уже не укладываются в рамки выделяемого геохимического типа вод. Поэтому он был нами уточнен на основе данных по химическому составу и расчётов по равновесиям (табл. 8).

Таблица 8. Контролирующие показатели формирования разных типов (геохимических подтипов) содовых вод

Тип содовых вод (геохимический под-тип)	Контролирующие показатели	Вторичные минералы, равновесные с водой	Основные особенности состава воды
<i>I тип</i> (пресный кремнистый карбонатно-кальцевый)	Si, Ca, HCO ₃ , Al, pH	Каолинит, кальцит, сепиолит, частично сидерит, доломит, иллит, монтмориллониты (Mt), кварц, редко магнезит	M = 0,2–1,4 г/л, pH = 6,7–8,9, SiO ₂ = 6–43 мг/л, Al = 0,01–0,14 мг/л
<i>II тип</i> (солончатый Si-CO ₃ -Ca)	Si, Ca, HCO ₃ , Al, pH	Mt, иллит, кварц, кальцит, сидерит, сепиолит, частично хлориты, доломит, магнезит, редко альбит	M = 0,7–5,9 г/л, pH = 7,3–10,4, SiO ₂ = 8–60 мг/л, Al = 0,01–0,45 мг/л
<i>III тип</i> (сильнощелочной пресный Si-CO ₃ -Ca)	pH, отсутствие органики , Si, Ca, HCO ₃ , Al	Mt, иллит, хлориты, кальцит, кварц, альбит, частично микроклин, мусковит , доломит	M = 0,2–0,6 г/л, pH = 9,0–10,3 , SiO ₂ = 16–45 мг/л, Al = 0,05 мг/л, Сорг < 2 мг/л
<i>IV тип</i> (солёный Si-CO ₃ -Ca - угольный)	органика, CH₄ , Si, Ca, HCO ₃ , Al, pH	Mt, иллит, кварц, кальцит, сидерит, доломит, сепиолит, альбит, частично микроклин, мусковит , частично магнезит	M = 4–25 г/л, pH = 7,2–10, SiO ₂ = 6–65 мг/л, Al = 0,10–1,0, с высоким содержанием орг. веществ
<i>V тип</i> (углекислый Si-CO ₃ -Ca)	CO₂ , pH, Si, Ca, HCO ₃ , Al	Mt, сепиолит, кальцит, сидерит, доломит, микроклин, аморфный кварц , частично магнезит	M = 2,1–5,2 г/л, pH = 6,3–6,7 , SiO ₂ = 51–118 мг/л, Al = 0,57–0,66 мг/л
Общее:			
<i>Щелочной (слабо-кислый для углекислых вод) содовый геохимический тип</i>	Si, Ca, HCO ₃ , Al, pH	Каолинит, кварц, Mt, иллит и карбонаты (кальцит, сидерит, частично доломит, реже магнезит)	Щелочные (слабо-кислые), от ультрапресных до солёных M=0,2–25 г/л, SiO ₂ = 6–120 мг/л, Al = 0,10–1,0 мг/л

Примечание. Жирным шрифтом – специфические показатели или результаты.

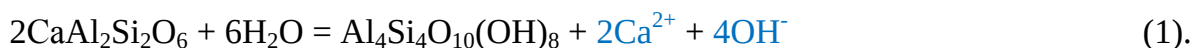
Каждый химический тип вод (с I по V) соответствует определенному геохимическому подтипу. Такая классификация позволила нам выделить основные контролирующие параметры формирования содовых вод. Это те химические элементы, которые в каждый конкретный момент контролируют вторичное минералообразование (см. табл. 7). Например, при формировании кальцита – Ca²⁺, HCO₃⁻ и CO₃²⁻, Ca-монтмориллонита – Si,

Al, Ca, альбита – Si, Al, Na и т.д. Также к контролирующим параметрам отнесены некоторые показатели среды, оказывающие решающее воздействие на формирование состава вод и, соответственно, вторичных отложений: pH среды, органические вещества и газ. Таким образом, основные (общие) контролирующие параметры для содового геохимического типа в целом будут – Si, Ca, HCO_3^- , pH, Al. Специфические параметры – пониженные концентрации органических веществ (III тип), высокие концентрации органических веществ и наличие угольного метана (IV тип), наличие дополнительного источника углекислого газа (V тип). Все эти закономерности нам важны для понимания механизмов формирования содовых вод разного состава. К этому вопросу мы и перейдем.

Третье защищаемое положение. *Содовые воды – это продукт взаимодействия системы инфильтрационные воды – алюмосиликатные породы – газ – органическое вещество при условии наличия равновесия с кальцитом, обеспечивающее накопление в растворе HCO_3^- и Na^+ , т.е. соды. Многообразие содовых вод объясняется разным временем взаимодействия компонентов указанной системы и наличием дополнительных факторов (органика, CO_2 , CH_4 , уголь и др.). Процесс содообразования сопровождается фракционированием изотопов углерода и кислорода.*

Формирование состава подземных вод начинается уже в атмосфере и продолжается в почвах и горных породах до тех пор, пока вода не окажется в области разгрузки и не покинет горные породы. Просачиваясь через растения и почвы, вода обогащается химическими элементами и дополнительным количеством углекислого газа. Попадая в горные породы, она непрерывно растворяет неравновесные с ней минералы по механизму гидролиза с высвобождением, хотя и с разной скоростью, химических элементов и тут же образует целый комплекс вторичных (аутигенных) минералов. При этом в реакциях гидролиза непосредственно принимают участие и молекулы самой воды, которые разлагаясь на ионы H^+ и OH^- , создают своеобразную геохимическую среду.

На первых этапах такого взаимодействия в исследуемом регионе образуется каолинит, например, по реакции:



Кроме Ca в раствор переходят K, Mg, Na, Fe, Al, Si и другие элементы. Имеющийся в системе CO_2 нейтрализует часть образующегося при гидролизе аниона OH^- с образованием HCO_3^- по реакции:



Поэтому подземные воды на начальном этапе являются гидрокарбонатными. При этом в катионном составе сначала превалирует Ca^{2+} , иногда $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$, благодаря

наибольшему кларку и активности этих элементов. Na^+ постепенно накапливается в водах, но не занимает лидирующих позиций, значительный рост его начинается глубже.

Образующийся по реакции (1) каолинит связывает почти весь поступающий в раствор Al, но не весь Si, а только его часть, требуемую для построения кристаллической решетки (Шварцев, 2010). Поэтому кремний, как и другие элементы, а также OH^- , продолжают концентрироваться в воде, что ведет к постепенному увеличению солености и pH вод (рис. 9а6в). Но при накоплении в водах $\text{SiO}_2 > 8$ мг/л (Al достаточно 0,01 мг/л, Ca^{2+} первые мг/л), значения минерализации $> 0,5$ г/л и $\text{pH} > 7,3$ (табл. 7) достигается равновесие с Са-монтмориллонитом, который начинает формироваться по реакции (3):



Параллельно образуются и другие по составу монтмориллониты и чуть позже иллит. Тем самым для некоторых химических элементов, а именно, для Ca, Mg, Na, K, Si и Al сформировались геохимические барьеры, на которых часть их выводится из раствора. Но глинистые минералы не связывают все количество элементов, переходящих в раствор из растворяемых минералов, поэтому эти элементы продолжают накапливаться.

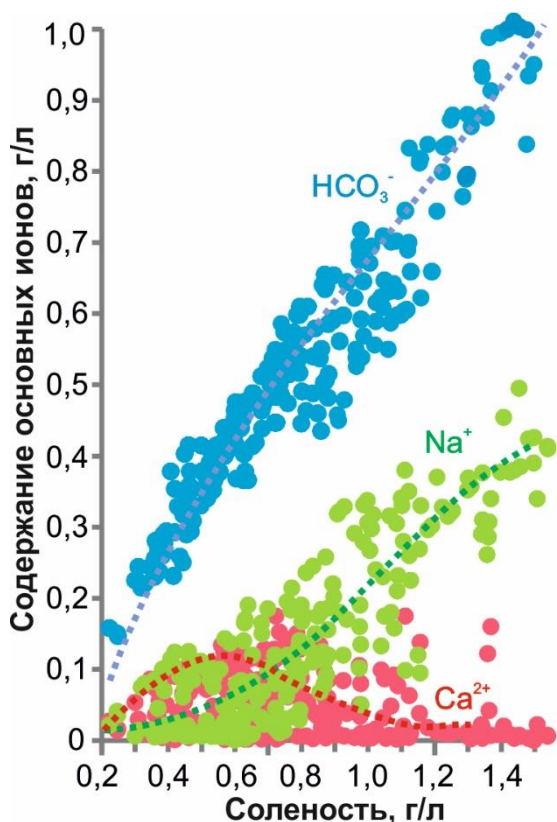
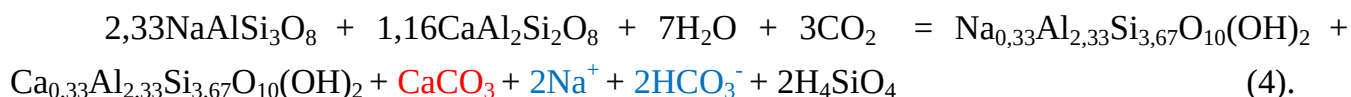


Рис. 16. Зависимость содержаний основных ионов I типа содовых вод от его солености

Если вода не покидает горные породы и взаимодействие продолжается, то далее будет достигнуто равновесие с карбонатами (при $\text{pH} > 7,5-8$, концентрации $\text{HCO}_3^- > 0,3$ г/л): кальцитом (при $\text{Ca}^{2+} > 10$ мг/л), доломитом (при $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} > 10$ мг/л), сидеритом (при $\text{Eh} < 0$ мВ, $\text{Fe} > 0,1$ мг/л). Тем самым возникает дополнительный барьер для накопления Ca, Mg, Fe и их связываемая вторичными минералами доля возрастает, а доля концентрируемых в растворе уменьшается. Все это создает благоприятные условия для концентрирования, прежде всего Na в растворе, у которого на этом этапе эволюции системы водопорода равновесных минералов практически нет. В среднем при минерализации более 700–800 мг/л (рис. 16) и pH более 7,6–7,7 состав вод меняется с $\text{HCO}_3\text{-Ca}$ на $\text{HCO}_3\text{-Na}$, содержания кальция при этом перестают расти. Примерную реакцию этого процесса можно записать так:



Это и есть начальный этап содообразования (***I тип пресных содовых вод***). При небольшой солености (0,4–1,4 г/л), воды содержат до 70% соды (табл. 6). В редких случаях они могут формироваться уже в зоне активного водообмена в обычных грунтовых водах. Местами, где водообмен особенно замедлен, в силу низкой проницаемости отложений, наступает равновесие воды с кальцитом. Но это явление носит локальный характер и поэтому появление содовых вод в зоне активного водообмена тоже локально и чаще оно возникает в горных породах, в которых содержание Na высокое. А вот ниже, в зоне замедленного водообмена (рис. 2, 6), где воды более длительное время взаимодействуют с вмещающими породами, равновесие с кальцитом (рис. 12) наступает по всему горизонту, независимо от состава вмещающих пород. В этом случае геохимический барьер для Ca является повсеместным, и содовые воды получают региональное распространение.

На больших глубинах, продолжая оставаться неравновесными относительно исходных алюмосиликатных пород, содовые воды продолжают накапливать в растворе химические элементы и становятся еще более минерализованными и щелочными (рис. 9абв). Формируется ***II тип солоноватых (М 1–6 г/л) содовых вод***, содержащий в своем составе 80–100% соды (табл. 6). Он уже равновесен дополнительно и с некоторыми другими минералами (табл. 7, 8, рис. 12, 13).

Таким образом, при продолжении взаимодействия в системе вода–порода изменяется состав вод: увеличиваются соленость, pH, содовые компоненты. А, значит, изменяется и состав вторичных минералов, которые в свою очередь опять меняют состав воды, хотя исходная порода остается прежней. При этом процесс образования вторичных минеральных фаз выступает геохимическим барьером, препятствующим установлению равновесия с исходными первичными в основном Ca-Mg-Fe-алюмосиликатами (анортит, фаялит, форстерит, диопсид, сфен и др.). Наглядно это можно увидеть на рисунке 17. Равновесие с анортитом (а) и фаялитом (б) в содовых водах не наступает из-за достижения равновесия к кальциту и сидериту. В отличие от Ca-Mg-Fe, Na и K карбонаты имеют очень высокую растворимость и в этих условиях не образуются, а глины связывают незначительное количество Na и его количество в воде растет (рис. 16). Постоянная неравновесность вод относительно вмещающих пород обеспечивает непрерывную эволюцию системы вода-порода: с течением времени состав воды и образуемый ею минеральный комплекс меняются, при неизменной исходной породе. Формируются разные типы вод и разные комплексы вторичных отложений.

Однако, как мы показали, есть и другие типы содовых вод, отличающиеся специфической геохимической средой (табл. 8). Одним из важнейших параметров среды выступает баланс щелочей и кислот в системе. Как известно, в процессе гидролиза алюмосиликатов всегда образуется щелочность (1) (Келлер, 1963, Шварцев и др., 2007), которая в той или иной мере нейтрализуется кислотами (минеральными или органическими).

Особенно широко в природе распространена нейтрализация щелочности угольной кислотой по реакции (2), что хорошо подтверждается анализами на содержание иона HCO_3^- . Если масштабы образования щелочности превышают масштабы образования CO_2 и органических кислот, среда становится все более щелочной (pH растет), а при обратном отношении – кислой. Эти процессы и доминируют в Чулымо-Енисейском бассейне.

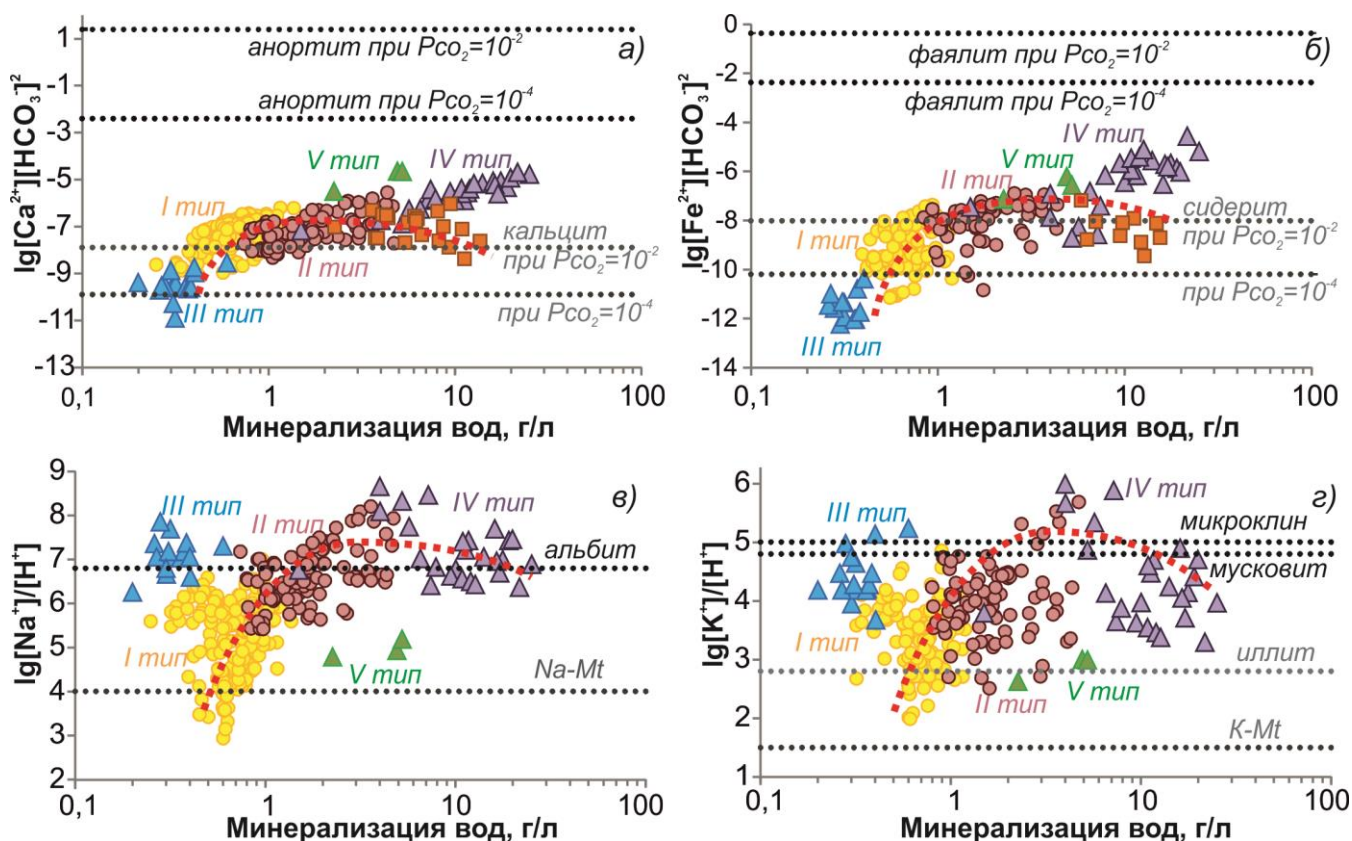


Рис. 17. Степень насыщения содовых вод разной минерализации относительно некоторых первичных и вторичных минералов

III тип пресных высокощелочных содовых вод. В геологическом разрезе распространения данных вод песчаники резко преобладают над глинами и аргиллитами, что обеспечивает более длительное время взаимодействия воды с ними и соответственно переход на следующий более поздний этап эволюции системы вода - эндогенные алюмосиликаты. При этом в этих отложениях очень мало органических веществ, а в водах $\text{C}_{\text{орг}} < 2$ мг/л. Отсутствие кислорода не приводит к образованию CO_2 , а других его источников нет. Образующаяся в больших масштабах щелочность не нейтрализуется, что и приводит к высоким значениям pH среды от 9 и выше. В результате устанавливается равновесие с вторичными карбонатными и алюмосиликатными минералами (рис. 12 и 13) даже при низких концентрациях элементов в растворе (табл. 2, 6). Кроме того, данные воды, благодаря высоким значениям pH , равновесны с Mg-хлоритом, альбитом (при содержании в водах $\text{Na} \sim 100$ мг/л), мусковитом и микроклином (при $\text{K} \sim 0,1$ мг/л) (табл. 7, рис. 13).

То есть равновесие содовых вод с первичными Na-K алюмосиликатными минералами возможно, несмотря на небольшой барьер в виде глинистых минералов (рис. 17*вг*). Переходу подземных вод на этап равновесия их с альбитом и другими натриевыми и калиевыми алюмосиликатами способствует не только рост в растворе содержаний Na^+ и K^+ , но и в первую очередь рост значений pH. Однако минерализация вод остается очень низкой. Почему это происходит?

Хотя растворение минералов водой полностью не прекращается никогда, в процессе эволюции системы вода – алюмосиликаты наступает такой момент, когда большая часть переходящих в раствор элементов связывается вновь образуемыми минералами: Са - кальцитом, монтмориллонитом, цеолитами и другими алюмосиликатами, Mg - глаукофаном, тальком, хлоритом, цеолитами, Na - альбитом, цеолитами, K - иллитом, мусковитом, микроклином и др., Fe - сидеритом и Fe - алюмосиликатами и т.д. Тем самым в системе устанавливается не только химическое, но и динамическое равновесие, обеспечивающее равенство поступающих в раствор и выпадающих из него элементов. Соответственно рост минерализации воды также прекращается, и воды остаются низкоминерализованными, но высокощелочными, как и в случае многих термальных вод (Шварцев и др., 2015). Следует оговориться, что такие случаи в осадочных бассейнах встречаются редко.

Все сказанное подтверждается не только низкой соленостью и высокой щелочностью вод, но и наличием в разрезе большого комплекса вторичных минералов. Так, кальцит развит, хотя и неравномерно, но повсеместно в количестве от 4 до 30%, гидрослюда и монтмориллониты до 10–15%, сидерит – до 3%, хлориты – до 2% и т.д. (Пояркова, 1961, Девятков и др., 2010, Вакуленко и др., 2010).

Высокоминерализованный IV тип содовых вод. Иная картина характерна для Кузбасса, где много угольных пластов, которые выступают источником CO_2 . В этом случае большая часть образующейся при гидролизе алюмосиликатов щелочности нейтрализуется угольной кислотой. Парциальное давление CO_2 таких вод резко увеличивается (рис. 8), растет содержание гидрокарбонат-иона, а рост pH останавливается (рис. 9*а*). Примерную реакцию такого процесса можно записать следующим образом:



далее CO_2 переходит по реакции (2) в HCO_3^- , что приводит к резкому увеличению минерализации вод (рис. 9*а*). Непрерывное поступление в систему CO_2 служит дополнительным геохимическим барьером на пути установления равновесия подземных вод с первичными алюмосиликатами (рис. 17) и тем самым обеспечивает рост растворенных элементов. Но, поскольку Са, Mg, Fe связываются карбонатами (рис. 12) и их относительно мало в растворе (табл. 4, 6), преимущество к концентрированию получают $\text{Na}+\text{HCO}_3$, до-

ля которых в воде составляет 80–98%. Т.е. относительно низкие значения pH обеспечивают высокую соленость вод (до 25 г/л), в отличие от III типа вод, несмотря на практически аналогичный набор равновесных вторичных минералов.

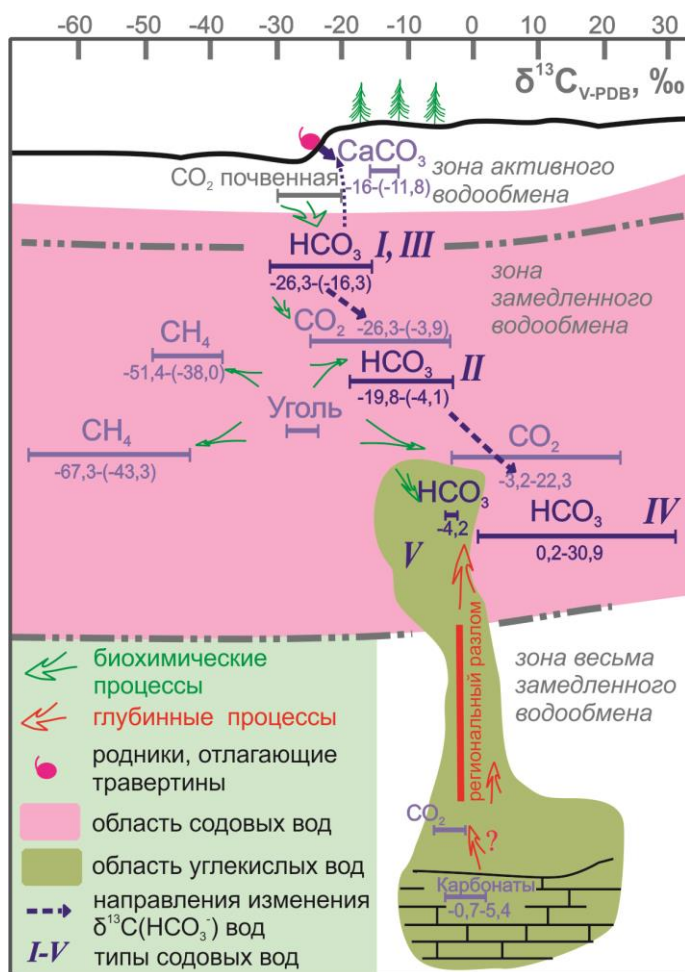


Рис. 18. Схема формирования изотопного состава углерода гидрокарбонат-иона содовых вод разного типа

Разработанная схема формирования соленых содовых вод, как и других типов, получила дополнительное подтверждение данными изучения изотопов. Эти воды обогащаются тяжелыми изотопами ^{18}O и ^{13}C (CO_2 , HCO_3^- и CO_3^{2-}) по механизму формирования содовых вод. Длительное взаимодействие содовых вод с алюмосиликатными горными породами приводит не только к повышенной минерализации и повышенному содержанию соды, но и к положительному «кислородному сдвигу», т.е. утяжелению $\delta^{18}\text{O}$ на 2–7‰ (рис. 10аб). Длительное взаимодействие содовых вод с углем приводит также к дополнительному увеличению соды, при этом значение $\delta^{13}\text{C}(\text{CO}_2)$ и $\delta^{13}\text{C}(\text{HCO}_3^-)$ резко утяжеляются до аномально положительных значений от -3,2 до +22,3 ‰ и от +0,2 до +30,9 ‰ соответственно (табл. 5). В общем слу-

чае при содержании HCO_3^- более 2-3 г/л (а минерализации вод более 4–5 г/л), величины $\delta^{13}\text{C}$ (HCO_3^- и CO_2) становятся положительными (рис. 11аб). В результате долгого взаимодействия в системе вода-уголь произошло масштабное фракционирование углерода – «легкий» в CH_4 ($\delta^{13}\text{C}$ от -67,3 до -43,3 ‰) и «тяжелый» в CO_2 (рис. 18). При этом чем полнее идет процесс разложения молекул органического вещества, тем большее количество ^{13}C оказывается в $\text{CO}_2 \rightarrow \text{HCO}_3^- \rightarrow \text{CO}_3^{2-}$ по реакциям (2 и 4), и тем больше, соответственно соды в воде. Поэтому реакцию (5) с позиций фракционирования изотопов C можно переписать в следующем виде:



Отметим, что речь идет только о доминировании легкого или тяжелого изотопа в том или ином соединении. Легкий метан тем временем накапливается в порах углей и породах в форме угольного метана. Все компоненты рассмотренной системы имеются в наличии в

отложениях региона: содовые воды, вторичные глины и карбонаты, метан, продукты гидролиза OH^- , HCO_3^- , CO_3^{2-} и различные микропримеси (табл. 5).

Таким образом, высокоминерализованные содовые воды – это результат длительного взаимодействия инфильтрационных вод с алюмосиликатными породами (песчаниками, алевролитами, аргиллитами, сланцами и т.д.) и углем в условиях затрудненного водообмена и равновесно-неравновесного состояния системы вода – порода, в процессе которого протекает непрерывное и геологически длительное растворение первичных алюмосиликатных минералов исходных пород с образованием вторичных минералов (карбонатов, монтмориллонитов, иллитов, хлоритов, альбита, микроклина и др.) и накоплением в растворе Na^+ , HCO_3^- и CO_3^{2-} (соды). Эти процессы сопровождаются и масштабным фракционированием изотопов углерода угля, при котором тяжелый изотоп C^{13} преимущественно концентрируется в водной фазе CO_2 и HCO_3^- , затем в карбонатах, а легкий C^{12} – в метане. Важно также подчеркнуть, что такое масштабное фракционирование изотопов С – это результат не метаморфизации органического вещества при его преобразовании в уголь, а эволюция системы вода-порода-газ-уголь после проникновения в угольные отложения инфильтрационных вод и длительного их взаимодействия со всеми этими компонентами.

V углекислый тип содовых вод. Если имеется дополнительный внешний источник CO_2 , масштабы поступления которого значительно превышают масштабы образования щелочности, то процесс идет по другой схеме: на протяжении всего периода взаимодействия воды с алюмосиликатами вода остается слабокислой (рН 6,3–6,7).

Однако соленость данных вод не растет в таких масштабах (табл. 6), характерных для IV типа вод, поскольку длительность взаимодействия меньше. Как мы уже сказали выше, это типичные неглубокие (~300 м) содовые воды регионального распространения (II тип), состав которых существенно изменен за счет поступления в них CO_2 . Это привело к увеличению растворимости карбонатных минералов, а значит, обеспечило рост содержаний Ca^{2+} и Mg^{2+} (до 30% от суммы всех катионов) в растворе, а, значит, увеличило соленость. По этим же причинам происходит рост некоторых микрокомпонентов в содовых водах (табл. 6). Говоря иначе, поступление CO_2 частично снял геохимический барьер, который «запрещал» накопление Са и Mg в содовых водах вследствие их насыщенности к кальциту и доломиту (рис. 12). Доля соды в водах осталась при этом все равно достаточно высокой ~80%. Равновесие с карбонатами в новой геохимической среде устанавливается при более высоких содержаниях Ca^{2+} (60 мг/л) и HCO_3^- (>800 мг/л) (табл. 7), потому что иные значения рН. Низкие значения Eh (от -14 до -4 мВ) способствуют восстановлению ионов SO_4^{2-} , но т.к. их содержания незначительны, H_2S в углекислых водах встречаются только в следовых количествах.

Но самым убедительным доказательством справедливости выдвинутых выводов служит изотопный состав воды и некоторых растворенных в ней компонентов. Значения δD и $\delta^{18}O$ указывают на то, что углекислые воды по своему генезису, как и все содовые, являются инфильтрационными (рис. 10). Однако в отличие от типичных содовых вод региона, утяжеленные значения $\delta^{13}C (HCO_3^-)$ дают все основания полагать, что в их формировании участвует CO_2 глубинного генезиса, возможно образующийся при разложении карбонатов (рис. 18). Наличие глубинных источников вещества в углекислых водах подтверждают и данные по отношению $^3He/^4He = 74 \cdot 10^{-8}$. Однако биогенная углекислота, характерная для других содовых вод, также присутствует, поскольку $\delta^{13}C(CO_2)$ не постоянен и колеблется в пределах от -12,3 до -6,2 ‰ (табл. 6), при этом газонасыщенность вод также меняется. Таким образом, биогенная углекислота смешивается с глубиной и в раствор попадает изотопно тяжелый, но различный по составу изотопов, гидрокарбонат-ион.

Следовательно, химический, микрокомпонентный, газовый и изотопный состав углекислых вод, а также их приуроченность к зоне глубинного разлома, позволяют нам полагать, что водная фаза минеральных растворов, как и всех вод региона, формируется полностью за счет атмосферных осадков по механизму содового взаимодействия с алюмосиликатами, а источник подавляющей части CO_2 – глубинный.

Подводя итог проведенных исследований, можно утверждать, что, несмотря на разнообразие типов содовых вод, механизм их формирования одинаков. В течение всего геологического времени после образования осадочных пород в исследуемом районе происходило и происходит растворение инфильтрационными водами терригенной части обломочных пород и одновременно образование большой группы вторичных минералов, выводящих значительную часть элементов из раствора. Это перераспределение химических элементов и определяет состав вод.

Начало формирования содовых вод происходит после достижения равновесия вод с кальцитом. Однако даже на содовом этапе эволюции, разнообразия типов поражает. Если к этому добавить системы с наличием CO_2 , то такое разнообразие многократно возрастает (Крайнов и др., 2012, Плюснин и др., 2013, Харитонов и др., 2017, Шварцев и др., 2017). Важными показателями этого выступают время взаимодействия вод с породами или этап (I и II типы вод) и среда, а именно – наличие дополнительного источника CO_2 и органики. В случае наличия угольного CO_2 (при разложении угля) формируется высокоминерализованный IV тип содовых вод; если нет дополнительного источника CO_2 , а время взаимодействия большое – III тип пресных сильнощелочных вод; при дополнительном поступлении глубинного источника CO_2 – V тип углекислых содовых вод (табл. 9).

Таблица 9. Условия формирования разных типов содовых вод

Время взаимо- действия	Стандартные условия	Дополнительные условия		
		Отсутствие дополни- тельного источника CO ₂	Наличие глу- биной CO ₂	Наличие угольной CO ₂
↓ ↓ ↓ ↓ ↓ ↓	пресные HCO ₃ -Ca воды			
	<i>насыщение подземных вод кальцитом</i> ↓			
	I тип пресных содовых вод			
	II тип солоно- ватых вод	III тип пресных силь- нощелочных	V тип углекис- лых вод	↓ ↓ ↓
				IV тип соленых вод

Полученные выводы подтверждены изотопными данными водорастворенного углерода. Несмотря на широкий интервал значений $\delta^{13}\text{C}$, основной источник углекислоты содовых вод в регионе биогенный, кроме углекислого V типа вод (рис. 19). При этом величина $\delta^{13}\text{C}(\text{HCO}_3^-, \text{CO}_2)$ растёт с увеличением времени взаимодействия системы, а при наличии угольного CO₂ происходит масштабное фракционирование изотопов углерода, в результате которого ^{13}C концентрируется в $\text{CO}_2 \rightarrow \text{HCO}_3^- \rightarrow \text{CO}_3^{2-}$, а изотоп ^{12}C концентрируется в метане.

Схематично модель формирования содовых вод в регионе, включая разные типы и их основные характеристики, можно представить следующим образом (рис. 19). На данном рисунке также видно, как меняются солёность, pH и изотопный состав вод в зависимости от времени взаимодействия системы вода–порода–органическое вещество–уголь и от особенностей среды.

Таким образом, каждый тип содовых вод представляет результат какого-то микро-этапа эволюции системы инфильтрационная вода – алюмосиликатная порода (песчаники, алевролиты, аргиллиты, сланцы и т.д.) – газ (CO₂ и CH₄) – уголь, при одновременной садке карбонатов, и времени эволюции каждой из этих систем.

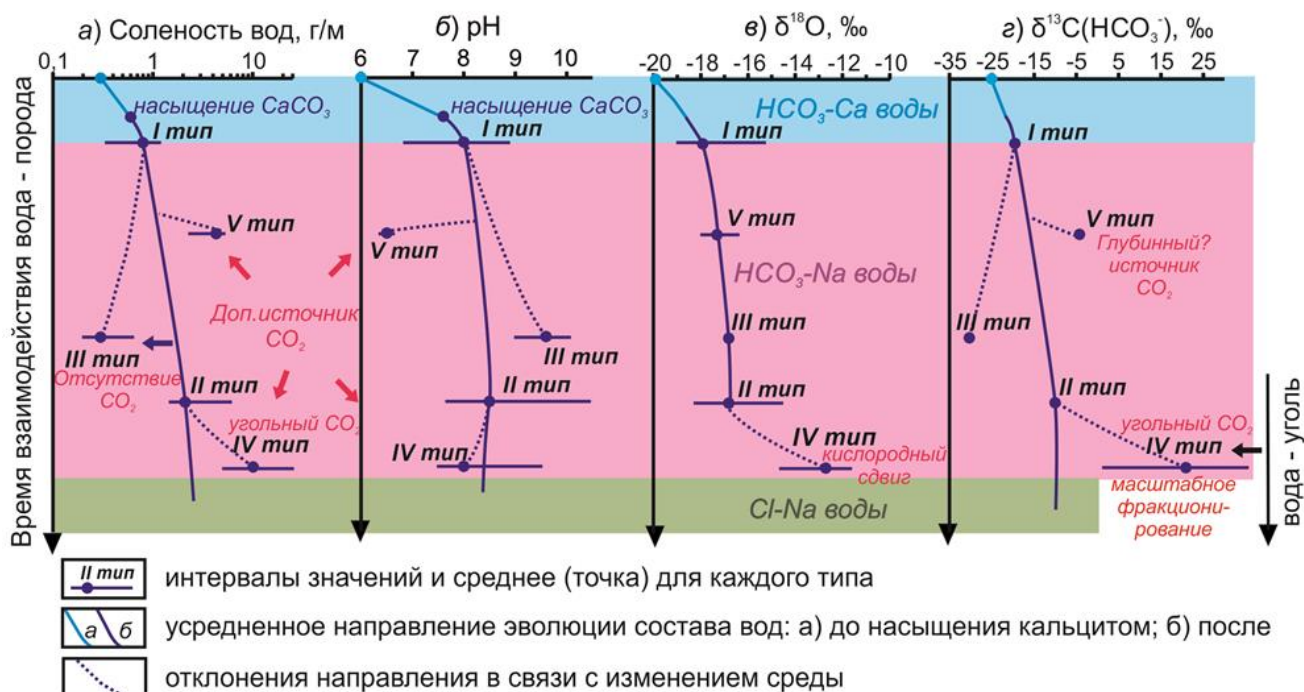
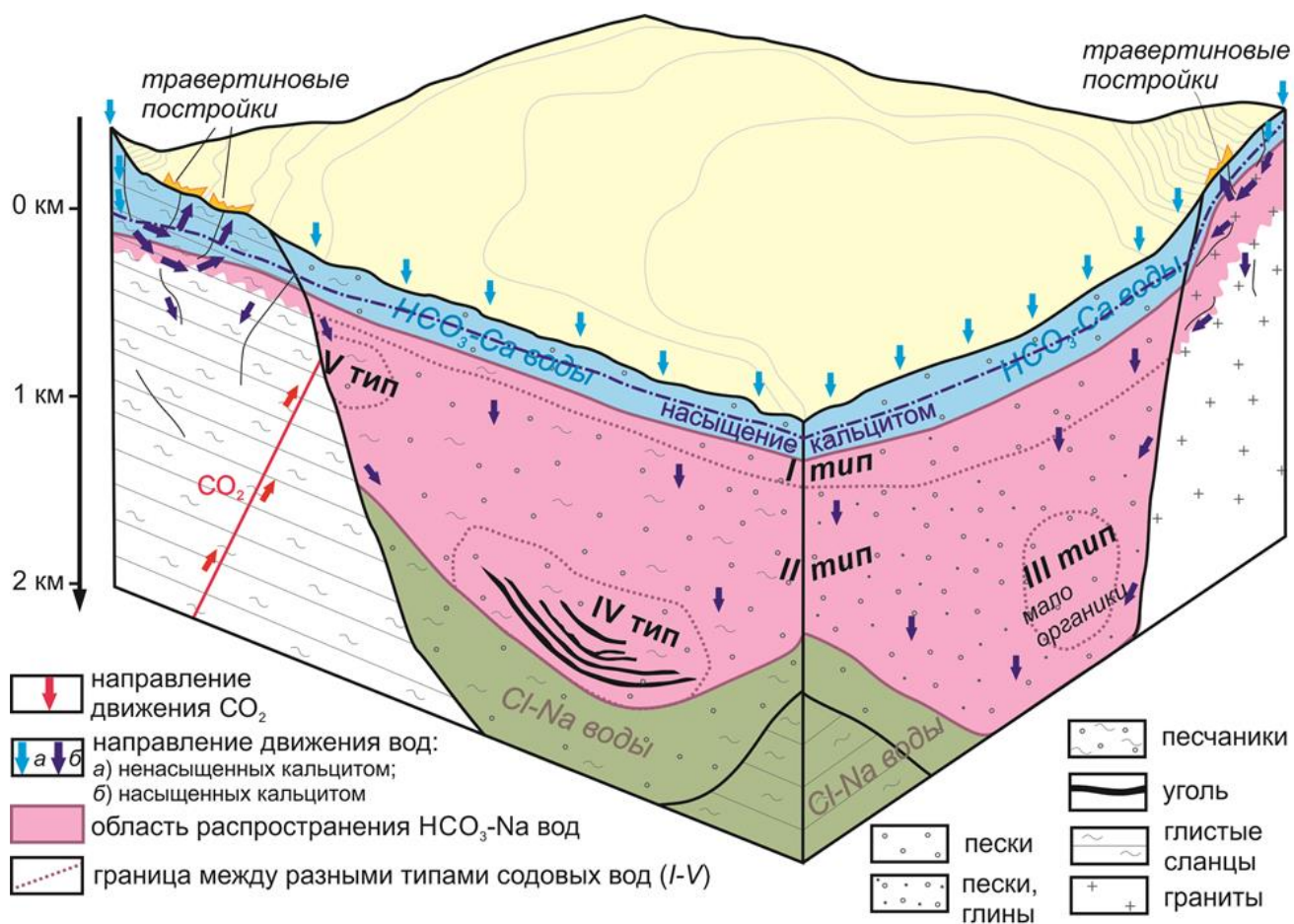


Рис. 19. Блок-схематическая модель формирования содовых вод в регионе (сверху) и зависимости показателей (внизу) солености (а), pH (б), $\delta^{18}\text{O}$ (в), $\delta^{13}\text{C}(\text{HCO}_3^-)$ (г) вод от времени взаимодействия системы вода-порода-(уголь)

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На юго-востоке Западной Сибири содовые воды развиты повсеместно в различных осадочных мезо-кайнозойских отложениях на глубинах от 50–300 до 1000–2300 м. Геохимический облик их весьма разнообразен (при общей доле соды от 70 до 100%): от ультрапресных (0,2 г/л) до соленых (25 г/л), от слабокислых (рН 6,3) углекислых до сильнощелочных (10,3) метановых и азотных, с высоким содержанием органического вещества и с низким, с легким изотопом углерода (–30,3‰) и с аномально тяжелым (+30,9‰). Такое разнообразие позволило автору разделить их на пять основных типов, отличающихся также условиями залегания и распространения. При этом все типы вод имеют инфильтрационное происхождение. Источник углерода практически во всех содовых водах биогенный, кроме V углекислого типа, где присутствует глубинный CO_2 .

Для выявления условий формирования содовых вод были рассчитаны их равновесия с минералами вмещающих пород. Результаты показали, что все они, независимо от типа, величины минерализации и щелочности, неравновесны с первичными Ca-Mg-Fe-алюмосиликатами, но равновесны с кальцитом и глинами (каолинит, различные монтмориллониты, иллит). С ростом солености и рН вод растет количество дополнительных равновесных с ними минералов: с доломитом, магнезитом, Mg-хлоритом, альбитом, мусковитом, микроклином, аморфным кварцем. Результаты исследований позволили выделить контролирующие параметры формирования вторичного минералообразования, а, значит, и формирования состава содовых вод. Основные – это рН, Si, Ca, HCO_3 , Al, и некоторые дополнительные показатели среды (органика, газ).

В результате проведенных исследований установлено, что содовые воды – это продукт эволюции равновесно-неравновесной системы инфильтрационная вода – алюмосиликатные минералы, образующийся только после насыщения вод кальцитом. Большая часть Ca, Mg, Fe связывается вторичными минералами и их доля в растворе уменьшается, а Na, у которого на этом этапе равновесных карбонатов нет, продолжает концентрироваться в растворе, что приводит к накоплению соды. В среднем при минерализации более 0,7–0,8 г/л и рН более 7,6 состав вод становится HCO_3 -Na. Для достижения этого этапа требуется определенное время взаимодействия воды с породами, поэтому он наступает на глубине в среднем 100–300 м в зоне замедленного водообмена.

Многообразие проявления содовых вод объясняется разным временем взаимодействия, даже в пределах содового этапа, и дополнительным наложением особенностей среды: наличием (отсутствием) дополнительного источника CO_2 и органических веществ. При длительном взаимодействии с породами в условиях отсутствия в системе CO_2 формируются пресные высокощелочные содовые воды (III тип). Высокие значения рН обеспечивают особое равновесно-неравновесное состояние данной системы, когда подавляющая часть заимствованных из вмещающих пород химических элементов связывается

образующими в этих условиях разнообразными вторичными минералами, и соленость этих вод не растет. В случае поступления в содовую воду дополнительного источника глубинного CO_2 , масштабы которого значительно превышают масштабы образования щелочности, формируются углекислые содовые воды (V тип) со специфичным химическим, микрокомпонентным, газовым и изотопным составом. В случае более длительного взаимодействия вод с угольными пластами формируются уникальные соленые содовые воды (IV тип) с утяжеленным кислородом и аномально тяжелым углеродом. Здесь дополнительным фактором содообразования выступает CO_2 , образующийся при окислении угля.

Разработанные нами схемы формирования разных типов содовых вод получили дополнительные подтверждения данными изучения изотопов углерода, растворенных в содовых водах CO_2 , HCO_3^- и CH_4 . Уникальные положительные значения $\delta^{13}\text{C}(\text{HCO}_3^-)$, полученные нами впервые для Кузбасса (IV тип), объяснены длительной эволюцией системы вода-порода-уголь-метан, в результате которой происходит глубокое фракционирование изотопов С угля: на тяжелый, который концентрируется в водной фазе $\delta^{13}\text{C}(\text{CO}_2$, затем $\text{HCO}_3^-)$, а затем уходит в карбонаты, и на легкий - в метане.

ОСНОВНЫЕ РАБОТЫ, ОПУБЛИКОВАННЫЕ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Соавторство в монографии

Шварцев, С.Л. Геологическая эволюция и самоорганизация системы вода-порода. Т.2 Система вода-порода в зоне гипергенеза: монография / С.Л. Шварцев, Б.Н. Рыженко, В.А. Алексеев, Е.М. Дутова, И.А. Кондратьева, Ю.Г. Копылова, **О.Е. Лепокурова**. – Новосибирск: Изд. СО РАН, 2007. – 389 с.

Работы, опубликованные в изданиях из перечня ВАК или входящие в международные базы данных Web of Science и Scopus

1. Петрова, О.Е. (**Лепокурова О.Е.**) Геохимические условия травертинообразования (на примере бассейна р. Тугояковка) / О.Е. Петрова, Ю.Г. Копылова, Т.Е. Мартынова // Известия Томского политехнического университета. – 2002. – Т. 305. – Вып. 6. – С. 304–319.
2. Шварцев, С.Л. Гидрогеология Ерунаковского района в связи с проблемой добычи угольного метана / С.Л. Шварцев, В.Т. Хрюкин, Е.В. Домрочева, К.И. Кузеванов, Т.С. Попова, **О.Е. Лепокурова**, Е.В. Швачко // Геология и геофизика. – 2006. – Т.47. – №7. – С. 881–891.
3. Шварцев, С.Л. Геохимические механизмы образования травертинов из пресных вод на юге Западной Сибири / С.Л. Шварцев, **О.Е. Лепокурова**, Ю.Г. Копылова // Геология и геофизика. – 2007. – Т.48. – №8. – С. 852–861.
4. Копылова, Ю.Г. Условия формирования химического состава Терсинских углекислых минеральных вод / Ю.Г. Копылова, **О.Е. Лепокурова**, О.Г. Токаренко // Водные ресурсы. – 2009. – Т.36. – №5. – С. 606–614.
5. Иванова, И.С. Железосодержащие воды Томской области / И.С. Иванова, **О.Е. Лепокурова**, С.Л. Шварцев // Разведка и охрана недр. – 2010. – №11. – С.58–62.
6. Копылова, Ю.Г. Химический состав и генезис углекислых минеральных вод месторождения Терсинское (Кузбасс) / Ю.Г. Копылова, **О.Е. Лепокурова**, О.Г. Токаренко, С.Л. Шварцев // Доклады академии наук. – 2011. – Т.436. – №6. – С.804–808.

7. Иванова, И.С. Химический состав питьевых вод юго-западной части Томской области / И.С. Иванова, **О.Е. Лепокурова** // Известия Томского политехнического университета. – 2011. – Т.318. – №1. – С. 145–149.
8. **Лепокурова, О.Е.** Химический состав минеральной воды «Омега» (Томская область) / О.Е. Лепокурова, О.Ф. Зятева // Известия Томского политехнического университета. – 2011. – Т.319. – №1. – С. 172–177.
9. **Лепокурова, О.Е.** Геохимия подземных вод района Бакчарского железорудного месторождения (Томская область) / О.Е. Лепокурова, И.С. Иванова // Вестник Томского государственного университета. – 2011. – № 353. – С. 212–216.
10. **Лепокурова, О.Е.** Геохимия уникальных пресных щелочных вод Чулымского бассейна / О.Е. Лепокурова // Вестник Томского государственного университета. – 2012. – №365. – С. 181 – 186.
11. Иванова, И.С. Железосодержащие подземные воды верхней гидродинамической зоны центральной части Западно-Сибирского артезианского бассейна / И.С. Иванова, **О.Е. Лепокурова**, О.С. Покровский, С.Л. Шварцев // Водные ресурсы. – 2014. – Т. 41. – № 2. – С. 164–179.
12. Шварцев, С.Л. Уникальные щелочные воды в Чулымском бассейне (Западная Сибирь) / С.Л. Шварцев, **О.Е. Лепокурова** // Доклады академии наук. – 2014. – Т.459. – №3. – С. 357–362.
13. Домрочева, Е.В. Геохимическая характеристика подземных вод Нарыкско-Осташкинской площади (Кузбасс) / Е.В. Домрочева, **О.Е. Лепокурова**, Д.А. Сизиков // Известия Томского политехнического университета. – 2014. – Т. 325. – №1. – С. 94–101.
14. **Лепокурова, О.Е.** Микрокомпонентный состав сильно щелочных вод в скважине Чулымской («Омега», Томская область) / О.Е. Лепокурова // Вестник Томского государственного университета. – 2014. – № 385. – С. 181–185.
15. Домрочева, Е.В. Равновесия содовых подземных вод угленосных отложений Нарыкско-Осташкинской площади (Кузбасс) с минералами вмещающих пород / Е.В. Домрочева, **О.Е. Лепокурова** // Вестник Томского государственного университета. – 2015. – № 390. – С. 211–217.
16. Иванова, И.С. Особенности микроэлементного состава подземных вод территории Бакчарского железорудного узла (Томская область) / О.Е. Лепокурова, И.С. Иванова // Вестник Томского государственного университета. – 2015. – № 398. – С. 224–232.
17. Шварцев, С.Л. Аномальный состав изотопов углерода в подземных щелочных водах Кузбасса / С.Л. Шварцев, **О.Е. Лепокурова**, В.А. Пономарчук, Е.В. Домрочева, Д.А. Сизиков // Доклады академии наук. – 2016. – Т.469. – №6. – С. 724–728.
18. **Лепокурова, О.Е.** Химический и микробиологический состав подземных вод децентрализованного водоснабжения южных и центральных районов Томской области / О.Е. Лепокурова, И.С. Иванова, С.Л. Шварцев, Ю.В. Колубаева, Н.Г. Наливайко // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2016. – Том 327. – № 5. – С. 29–41.
19. Шварцев, С.Л. Генезис и эволюция углекислых минеральных вод месторождения Мухен (Дальний Восток) / С.Л. Шварцев, Н.А. Харитонова, **О.Е. Лепокурова**, Г.А. Челноков // Геология и геофизика. – 2017. – Т.58. – №1. – С. 48–59.
20. Харитонова, Н.А. Уникальные углекислые минеральные воды месторождения Мухен (Хабаровский край): состав и генезис / Н.А. Харитонова, С.Л. Шварцев, **О.Е. Лепокурова**, Г.А. Челноков // Доклады академии наук. – 2017. – Т.475. – №6. – С. 685–690.
21. **Лепокурова, О.Е.** Содовые подземные воды юга Кузбасса: изотопно-химические особенности и условия формирования / О.Е. Лепокурова // Геохимия. – 2018. – №9. – С. 1–17.

22. Ivanova, I.S. Geochemistry of Iron in Fresh Groundwater of the Sredneobskoy Basin, Russia / I.S. Ivanova, **O.E. Lepokurova**, O.S. Pokrovsky, S.L. Shvartsev // *Procedia Earth and Planetary Science*. – 2013. – №. 7. – P. 385–388.
23. **Lepokurova, O.E.** Geochemistry of iron in organogenic water of Western Siberia, Russia / O.E. Lepokurova, I.S. Ivanova // *Procedia Earth and Planetary Science*. – 2014. – №10. – P. 297 – 302.
24. Ivanova, I.S. The chemical composition of water of the Vasyugan bog (West Siberia, Russia) / I.S. Ivanova, **O.E. Lepokurova** // *Science and Technologies in Geology, Exploration and Mining: 15th International Multidisciplinary Scientific GeoConference SGEM 2015*. - Sofia: STEF92 Technology Ltd. – 2015. – 2 (1). - P. 807-812.
25. Domrocheva, E. Ground water regimes containing country rock minerals in Southern Kuzbass (case study: Narysk-Ostashkin) / E. Domrocheva, **O. Lepokurova** // *IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science*. – 2016. – 33. – 012003.
26. **Lepokurova, O.** Sodium groundwater in SE Western Siberia / O. Lepokurova // *IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science*. – 2016. – 33. – 012008.
27. **Lepokurova, O.E.** Water-rock-ore interaction (on example: major Bakchar iron-ore deposit – Western Siberia, Russia) / O.E. Lepokurova, I.S. Ivanova // *Procedia Earth and Planetary Science*. – 2017. – 17. – P. 690 – 693.
28. **Lepokurova, O.E.** Organic matters in ferriferous natural wares of the Tomsk region (Russia) / O.E. Lepokurova, I.S. Ivanova // *Science and Technologies in Geology, Exploration and Mining*. – 2017. – 31. – P. 501–508.
29. **Lepokurova, O.E.** Soda groundwater of the southern part of Kuzbass (Russia) / O.E. Lepokurova // *Science and Technologies in Geology, Exploration and Mining*. – 2017. – 12. – P. 735–742.

Некоторые публикации в материалах конференций

1. Лепокурова, О.Е. Геохимия Борисовских минеральных вод / О.Е. Лепокурова, О.Г. Токаренко, Ю.Г. Копылова // *Материалы научной конференции «Современные проблемы геохимии»*. – Иркутск: ИГ СО РАН. – 2007. – С.103-105.
2. Лепокурова, О.Е. Равновесие уникальных пресных щелочных вод Чулымского бассейна с вмещающими породами / О.Е. Лепокурова // *Материалы Всероссийской конференции с участием иностранных ученых «Геологическая эволюция взаимодействия воды с горными породами»*. – Томск: НТЛ. – 2012. – С. 151–154.
3. Лепокурова, О.Е. Формирование уникальных щелочных вод в Чулымском бассейне / О.Е. Лепокурова, С.Л. Шварцев // *Развитие минерально-сырьевой базы Сибири: от Обручева В.А., Усова М.А., Урванцева Н.Н. до наших дней: материалы Всероссийского форума с международным участием*. – Томск: ТПУ. – 2013. – С. 520–524.
4. Лепокурова, О.Е. Стабильные изотопы углерода водорастворенных газов угленосных отложений Нарыкско-Осташкинской площади (Кузбасс) / О.Е. Лепокурова, С.Л. Шварцев, А.Н. Пыряев // *Материалы Второй Всероссийской конференции с международным участием «Геологическая эволюция взаимодействия воды с горными породами»*. – Владивосток: Дальнаука. – 2015. – С. 393–396.
5. Лепокурова, О.Е. Содовые подземные воды юга-востока Западной Сибири: определение и распространение / О.Е. Лепокурова // *Современные проблемы гидрогеологии, инженерной геологии и гидрогеоэкологии Евразии: Материалы Всероссийской конференции с международным участием «Современные проблемы гидрогеологии, инженерной геологии и гидрогеоэкологии Евразии» с элементами научной школы*. – Томск: ТПУ. – 2015. – С. 172–177.
6. Лепокурова, О.Е. Изотопно-химические особенности содовых подземных вод юга Кузбасса / О.Е. Лепокурова // *Современное состояние, тенденции и перспективы развития гидрогеологии и инженерной геологии: Сборник научных трудов. II Международная научно-методическая конференция*. – СПб.: СПбГУ. – 2017. – С. 81–87.

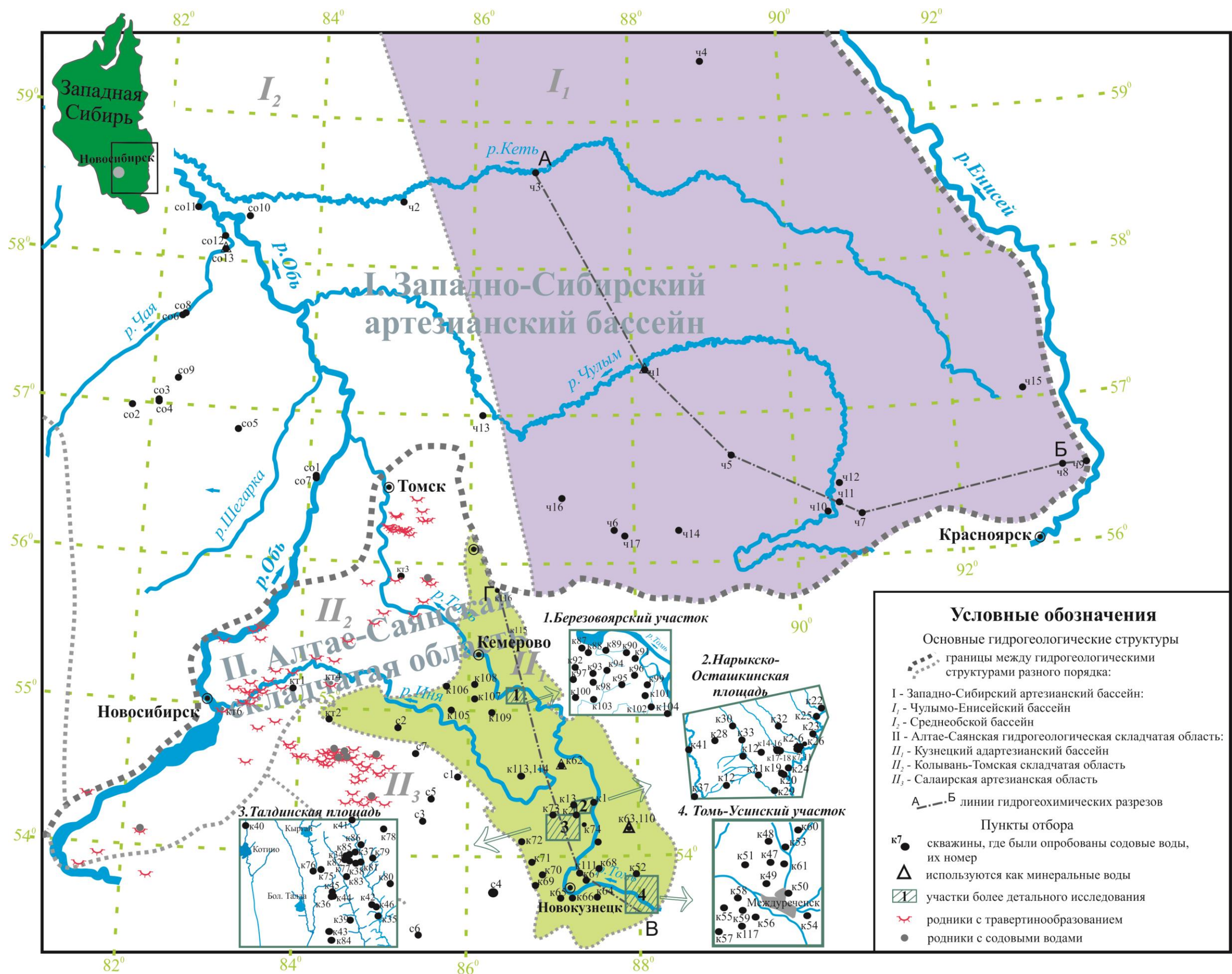


Рис. 1. Схема расположения исследованных регионов