



PROCESSES OF FORMATION OF SODIUM BICARBONATE GROUNDWATER IN THE RAINWATER – SANDSTONE SYSTEM

S.Kh. Pavlov  

Institute of the Earth's Crust, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, 128 Lermontov St, Irkutsk 664033, Russia

ABSTRACT. In modeling, a study was made of the processes of the physical-chemical interaction between rainwater and sandstone. It was stated that as a result of the interaction, already in mineralization of water equal to 55 mg/l, there emerges a pure soda solution whose sharp oxidation properties, retaining up to 200 mg/l, change to sharp restorative when exceeding this value. At the mineralization of water equal to 30 mg/l, an intensive increase in the number of hydroxide ions in a solution makes it highly alkaline. The active removal of calcium from solution is due to the formation of not only solid phase calcite, whose share does not exceed 15 %, but largely limonite, whose content is as high as 25 %. The accumulation of high concentrations of sodium in a solution is caused by the absence of its secondary mineral formations in a wide range of the rock/water ratios. Under reservoir conditions, the solution is composed of carbonate. This solution, transferred from reservoir to surface conditions, undergoes transformation in the result of interaction with the atmosphere. A decrease in pH of the solution resulted in the acquisition of sharp oxidation properties, with the cation, sulfate, fluorine and chlorine contents remained at the level corresponding to the reservoir conditions and the cardinal changes affected the carbonate system components and silicon compounds. Hydrosilicate ion was transformed into precipitated silicon oxide. Carbonate ions were transformed into hydrocarbonate, and the additional hydrocarbonate ions were formed for the solution to preserve a state of equilibrium after the removal of the representative number of hydrosilicate ions therefrom. An amount of carbon required for their formation was extracted from the atmosphere. The solution became hydrocarbonate, with hydrosilicate ions almost disappeared therefrom. Different calculation options for model solution, which is in equilibrium with the atmosphere, correlate with the representative group of soda-type groundwater. The calculation results are confirmed by field observations over the authigenic mineral formation on a large part of the Russian territory.

KEYWORDS: soda water; geochemical environment; simulation modeling of physical-chemical processes

FUNDING: Not specified.



RESEARCH ARTICLE

Correspondence: Sergey Kh. Pavlov, spavlov@crust.irk.ru

Received: June 21, 2023

Revised: August 14, 2023

Accepted: September 12, 2023

FOR CITATION: Pavlov S.Kh., 2023. Processes of Formation of Sodium Bicarbonate Groundwater in the Rainwater – Sandstone System. *Geodynamics & Tectonophysics* 14 (6), 0733. doi:10.5800/GT-2023-14-6-0733

ПРОЦЕССЫ ФОРМИРОВАНИЯ ГИДРОКАРБОНАТНЫХ НАТРИЕВЫХ ПОДЗЕМНЫХ ВОД В СИСТЕМЕ ДОЖДЕВАЯ ВОДА – ПЕСЧАНИК

С.Х. Павлов

Институт земной коры СО РАН, 664033, Иркутск, ул. Лермонтова, 128, Россия

АННОТАЦИЯ. С помощью моделирования изучены процессы физико-химических взаимодействий дождевой воды с песчаником. Установлено, что в результате взаимодействия уже при минерализации 55 мг/кг H_2O формируется раствор чистого содового состава, который до 200 мг/кг H_2O имеет резко окислительные свойства, сменяющиеся при превышении этой величины на резко восстановительные. При минерализации 30 мг/кг H_2O в результате интенсивного увеличения гидроксид-иона раствор становится высокощелочным. Из раствора активно выводится кальций в результате формирования в твердой фазе не только кальцита, доля которого не превышает 15 %, но в основном ломонтита, содержание которого достигает 25 %. Накопление в растворе высоких концентраций натрия обусловлено отсутствием его вторичных минеральных образований в значительном интервале изменения отношений порода/вода. В пластовых условиях раствор имеет карбонатный состав. Этот раствор, переведенный из пластовых условий в поверхностные, в результате взаимодействия с атмосферой преобразуется. Уменьшается pH раствора, и он приобретает резко окислительные свойства. При этом содержание катионов, сульфатов, фтора и хлора остается на уровне, соответствующем пластовым условиям, но кардинальные изменения претерпевают компоненты карбонатной системы и соединения кремния. Гидросиликатный ион преобразуется в оксид кремния, который выпадает в осадок. Карбонатные ионы преобразованы в гидрокарбонатные, а чтобы раствор сохранил состояние равновесия после ухода из него представительного количества гидросиликатного иона, дополнительно были сформированы гидрокарбонатные ионы. Количество углерода, необходимое для их формирования, было заимствовано из атмосферы. Раствор стал гидрокарбонатным, и из него практически исчез гидросиликатный ион. Различные варианты расчета модельного раствора, равновесного с атмосферой, соотносятся с представительной группой подземных вод содового типа. Результаты расчетов подтверждаются натурными наблюдениями за формированием аутигенных минералов, проведенными на значительной части территории России.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: содовые воды; геохимическая обстановка; имитационное моделирование физико-химических процессов

ФИНАНСИРОВАНИЕ: Не указано.

1. ВВЕДЕНИЕ

Подземные воды гидрокарбонатного натриевого состава не только широко распространены в зоне интенсивного водообмена, но, как было установлено, по мере увеличения масштабов глубокого бурения, они имеют достаточно широкое развитие и в зоне замедленного водообмена, распространяясь на глубину до нескольких километров. Для объяснения их формирования был предложен весьма представительный ряд гипотез, которые объединяются в геологическую, биогеохимическую и физико-химическую. Огромный массив литературы, посвященный этому вопросу, достаточно детально проанализирован в работах [Posokhov, 1969; Shvartsev, 1978, 1998, 2007; и др.], в которых показаны как явные недостатки, так и возможность реализации различных предлагаемых путей образования содовых вод в разных условиях и обстановках. В этих работах сделан вывод, что проблема формирования содовых вод является фундаментальной не только для гидрогеохимии, но и для геологии в целом, поскольку с ней тесно связаны поиски ответов на проблемные вопросы различных разделов геологической науки. В настоящее время в решении этой проблемы выделены два

основных направления: изучение ионообменных процессов и эволюционного развития взаимодействия воды с породой, между которыми имеются достаточно острые противоречия.

Гипотеза формирования содовых вод в результате ионообменных процессов разрабатывается рядом исследователей. На примере содовых вод Волго-Камского артезианского бассейна автор работы [Popov, 1987], оппонируя выводу, сделанному в работе [Shvartsev, 1982], о том, что накопление соды в растворе начинается с его насыщения кальцитом, и анализируя характер изменения кальция и натрия в исследуемых водах, отмечает, что их поведение не согласуется с гидролитической моделью образования HCO_3-Na вод, и приходит к заключению, что формирование содовых вод в Урало-Поволжье происходит в результате катионного обмена между кальцием гидрокарбонатных вод и натрием поглощенного комплекса пород. Такой подход к обоснованию генезиса содовых вод осуществлен в последующих работах автора и его коллег [Abdrakhmanov, Popov, 2010; Popov, 2004; Popov, Abdrakhmanov, 2013] с активным использованием ряда выводов по взаимодействию воды с породой, сделанных в работах

[Shvartsev, 1998, 2007], но без какой-либо реакции на острые критические замечания относительно гипотезы ионного обмена.

Формирование содовых вод Урало-Поволжья путем катионного обмена, последовательно разрабатываемое в вышеперечисленных работах, послужило основанием для дальнейших исследований этих процессов путем синтеза эмпирических обобщений природных материалов и данных моделирования геохимических процессов [Krainov et al., 2001a, 2001b, 2012]. По результатам взаимодействия атмосферных осадков с корой выветривания и породой на различных этапах авторы приходят к выводу, что преобразование $\text{HCO}_3\text{-Ca}$ вод в $\text{HCO}_3\text{-Na}$ осуществляется путем ионного обмена и что он является тем граничным процессом, на котором происходит переход от «кальциевого» направления подземных вод к их «содовому» направлению с последующим непрерывным увеличением их карбонатности и щелочности. Авторы этих работ так же, как и вышеперечисленных, к сожалению, не рассматривают критический разбор ионообменных процессов применительно к формированию содовых вод. Гипотеза формирования содовых вод в результате ионообменных процессов получила широкое распространение среди зарубежных исследователей [Appelo, Postma, 1994; Blake, 1989; Kimura, 1992; Matthess et al., 1992; Parkhurst et al., 1996].

Геологическая гипотеза формирования содовых вод с позиций эволюционного развития водного раствора в процессе взаимодействия воды с алюмосиликатными породами длительное время плодотворно разрабатывалась в работах С.Л. Шварцева [Shvartsev, 1978, 1982, 1998, 2007; и др.]. В результате этих исследований автор пришел к выводу, что геологическая гипотеза формирования содовых вод становится теорией, если ввести ограничение: не любое выветривание горных пород ведет к содообразованию, а только то, которое совершается в условиях насыщения подземных вод кальцитом. Автор категоричен в том, что не любые воды, в которых $\text{HCO}_3\text{>Ca+Mg}$, можно считать содовыми, а только те, которые насыщены кальцитом. Такое насыщение, как правило, наступает при солёности воды >0.6 г/л и величине $\text{pH}>7.4$.

Почти четыре десятилетия эти характеристики растворов, формирующихся при взаимодействии воды с алюмосиликатными породами, однозначно считались определяющими при формировании содовых вод, пока автор этой гипотезы содообразования не встретил низкоминерализованные (0.2–0.6 г/л) высокощелочные (pH 9.1–10.3) глубинные (1040, 1277 м) воды содового типа [Shvartsev, Lepokurova, 2014], которые также рассмотрены в работе [Lepokurova, Zyateva, 2011] и не соответствуют величинам отмеченных выше гидрохимических характеристик. В этих работах происхождение глубинных содовых вод принимается инфильтрационным. Считается, что по мере движения воды от области питания в глубь бассейна система достигает такой стадии, когда уже на относительно ранних

этапах ее эволюции формируются условия, благоприятные для осаждения всех ведущих элементов, и хотя взаимодействие с породой продолжается, солёность раствора не растёт. Однако это предположение, как и в подобной ситуации с азотными термами [Shvartsev et al., 2015], носит чисто декларативный характер и не сопровождается какими-либо доказательствами. Не предложено никаких аргументированных объяснений этого и в работах, являющихся продолжением последнего крупного обобщения по формированию содовых вод юго-востока Западной Сибири [Lepokurova, Shvartsev, 2019; Lepokurova, 2020].

Таким образом, из вышеизложенного видно, что, несмотря на имеющиеся достижения в области формирования содовых вод, здесь существует высокая степень неопределённости появления этих вод как на ранних этапах взаимодействия воды с породой, так и в глубоких горизонтах. В настоящем исследовании предпринята попытка дать определенные ответы на дискуссионные вопросы в решении рассматриваемой проблемы.

2. ИСХОДНЫЕ ДАННЫЕ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Цель данного исследования состоит в том, чтобы на количественном уровне проследить процессы физико-химических взаимодействий в системе вода – порода и выяснить, формируется ли в ходе этих взаимодействий раствор содового состава, на каких этапах, каковы причины этого, какие имеет характеристики и как он эволюционирует по мере увеличения степени взаимодействия воды с породой. Результаты гидрогеохимических исследований свидетельствуют о широком распространении вод содового типа в различных гидрогеодинамических зонах. В работе [Pavlov, 2021] прослежены процессы формирования вод содового состава глубоких горизонтов с низкой и высокой минерализацией на примере взаимодействия глинистого сланца с химически чистой водой. Это оправдано имеющимися многочисленными фактическими данными и объяснением формирования широко распространенных низко- и высокоминерализованных подземных вод содового состава в глубоких горизонтах [Zorkin, 1989; Rudkevich et al., 1988].

В данной работе исследуется формирование содовых вод верхней гидродинамической зоны. Здесь воды гидрокарбонатного натриевого состава в самой верхней части гидрогеологического разреза имеют низкую и очень низкую минерализацию, исчезающе малое содержание диоксида углерода и достаточно высокие значения окислительно-восстановительного потенциала и насыщения кислородом [Shenkman, 2007], поэтому в качестве исходного водного раствора нисходящего потока инфильтрационных метеорных вод приняты атмосферные осадки, в которых определены не только компоненты ионно-солевого состава, но и, что особенно важно, содержания кислорода и диоксида углерода, а также кислотно-щелочные и окислительно-восстановительные характеристики

Таблица 1. Химический состав дождевой воды [Odintsov, 1975]**Table 1.** Chemical composition of rainwater [Odintsov, 1975]

Компоненты и характеристики	K ⁺	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Сумма ионов	CO ₂ ⁰	O ₂ ⁰	pH	Eh, мВ
Содержание, мг/кг H ₂ O	0.4	2.1	2.3	0.6	1.5	11.2	1.8	19.9	2.6	13.6	5.3	+625

[Odintsov, 1975]. Состав атмосферных осадков приведен в табл. 1.

Содовые воды зоны интенсивного водообмена распространены в различных породах – от кристаллических и терригенных до карбонатных. При опробовании гидрогеохимического разреза чаще всего водопригодки получены в горизонтах песчаников, поэтому для исследования взят образец песчаника. В предыдущих работах автора впервые показано, что наиболее уязвимым местом современной гидрогеохимии, геохимии и геологии в целом является слабая изученность анионогенных элементов (С, Cl, F, S) как в изверженных [Pavlov et al., 2020; Pavlov, Chudnenko, 2023], так и в осадочных [Pavlov, Chudnenko, 2010; Pavlov et al., 2018] образованиях, поэтому исследуемый образец песчаника синтезирован. Петрогенные компоненты и недостающие анионогенные элементы взяты из разных образцов песчаника, представленных в работе [Pettijohn, 1981]. Химический состав исследуемого песчаника приведен в табл. 2.

Глубина распространения, а следовательно, давление и температура подземных вод содового состава изменяются в очень широких пределах. Как показано в работе [Shvartsev et al., 2011], появление содовых вод регионального распространения иногда отмечается на глубине <100 м, но в основном верхняя их граница находится в интервале от 100 до 300 м, поэтому в качестве управляющих параметров, наряду с химическим составом атмосферных осадков и песчаника (см. табл. 1; табл. 2), приняты давление $P=30$ бар и температура $T=15$ °С.

Исследование проведено с помощью программного комплекса Селектор-W [Karpov, 1981; Chudnenko, 2010]. В базовой мультисистеме число независимых компонентов, включая электрон (e), равно 18: Al–Ar–C–Ca–Cl–Mn–F–Fe–K–Mg–Na–P–S–Si–Ti–H–O–e. Чтобы приблизить теоретическую модель как можно ближе к реальным природным условиям, в ней по возможности учтены все основные зависимые компоненты водного раствора, появление которых можно ожидать в подземных водах, взаимодействующих с песчаником в окислительных и восстановительных условиях и при различных значениях pH. Список веществ, потенциально возможных в равновесии, включает 173 зависимых компонента водного раствора, в том числе сам растворитель H₂O, 10 газов и 92 минеральные фазы. Необходимая термодинамическая информация взята из встроенных в Селектор-W баз термодинамических данных [Berman, 1988; Holland, Powell, 1990; Johnson et al., 1992; Reid et al., 1977; Robie, Hemingway, 1995; Shock et al., 1997]. Кремний, с учетом проведения расчетов по

Таблица 2. Химический состав песчаника [Pettijohn, 1981]**Table 2.** Chemical composition of sandstone [Pettijohn, 1981]

Компонент	Мас. %	Компонент	Мас. %
SiO ₂	65	MnO	0.04
TiO ₂	-	P ₂ O ₅	0.04
Al ₂ O ₃	9.57	CO ₂	6.90
Fe ₂ O ₃	1.59	Cl	0.01
FeO	1.08	F	0.07
CaO	10.1	SO ₃	0.04
MgO	0.40	S	0.16
K ₂ O	1.43	H ₂ O	1.05
Na ₂ O	2.14	Сумма	99.62

модифицированному уравнению состояния НКФ, представлен в растворе в виде кремнекислоты в форме SiO₂⁰ и иона метакремниевой кислоты (HSiO₃⁻), взятых из термодинамических баз данных [Johnson et al., 1992; Shock et al., 1997].

Расчеты проведены по степени протекания гидрогеохимического процесса, которая задавалась путем изменения величины отношения порода/вода. При этом масса воды, равная 1 кг, была постоянной, а количество породы последовательно увеличивалось от 1×10^{-6} до 1×10^0 кг. Система дождевая вода – песчаник закрыта к атмосфере и имеет постоянные, указанные выше, температуру и давление. Для выяснения различий между результатами взаимодействия воды с породой в пластовых условиях («in situ») и представлениями, полученными по данным химико-аналитических исследований в лабораторных условиях («in vitro»), была использована резервуарная модель. С помощью этой модели раствор определенной минерализации и состава, отвечающих глубинной термодинамической обстановке, последовательно перемещался в поверхностные ($P=1$ бар и $T=25$ °С) комнатные условия, открытые к атмосфере.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ

Поведение интегральных гидрохимических характеристик раствора в процессе взаимодействия атмосферных осадков с песчаником в зависимости от степени их взаимодействия показано на рис. 1. Дождевая вода, насыщенная в высокой степени кислородом, обеспечивает высокое значение окислительно-восстановительного потенциала раствора в достаточно предельном интервале взаимодействий, до величины отношения порода/вода, равной 4.03×10^{-3} . При

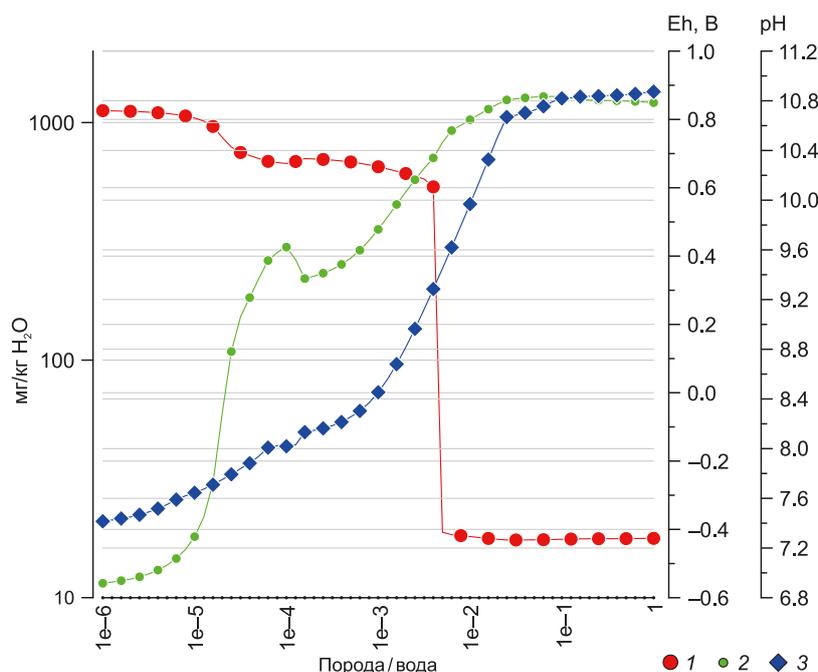


Рис. 1. Изменение величин Eh, pH и минерализации раствора в зависимости от степени взаимодействия дождевой воды с песчаником при $T=15\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $P=30\text{ бар}$. 1 – Eh; 2 – pH; 3 – минерализация.

Fig. 1. Change in Eh, pH and salinity of the solution depending on the degree of interaction of rainwater with sandstone at $T=15\text{ }^{\circ}\text{C}$ and $P=30\text{ бар}$. 1 – Eh; 2 – pH; 3 – mineralization.

приближении к этой границе происходит довольно быстрое уменьшение, а затем и исчезновение из раствора кислорода и смена резко окислительной обстановки на резко восстановительную, которая сохраняется практически на одном уровне до конца исследуемого интервала взаимодействий.

В отличие от Eh, pH начинает заметно увеличиваться на начальных этапах взаимодействия, и раствор довольно быстро при минерализации всего лишь $30\text{ мг/кг H}_2\text{O}$ приобретает высокощелочные свойства (рис. 1). При величине pH, равной 9.62, кривая проявляет незначительный инверсионный характер, но затем вновь начинает устойчиво повышаться и при достижении величины $\text{pH}=10.83$ вначале совсем слабо, а потом более заметно понижается. Как видно, системе свойственны щелочные и преимущественно высокощелочные условия.

Кривая минерализации (рис. 1) показывает, что количество растворенных веществ постоянно увеличивается на всем протяжении процесса взаимодействия воды с песчаником. Однако отчетливо видно, что интенсивность этого процесса сильно отличается на разных этапах взаимодействия. В целом взаимодействие песчаника с атмосферными осадками не привело к формированию раствора повышенной минерализации. Несмотря на то, что 1 кг воды провзаимодействовал с 1 кг песчаника, минерализация раствора не превысила $1350\text{ мг/кг H}_2\text{O}$, хотя величина минерализации $1055\text{ мг/кг H}_2\text{O}$ была достигнута уже при соотношении порода/вода 2.51×10^{-2} . Таким образом, переработка первичной породы раствором на всех этапах взаимо-

действия (на конечных в особенности) происходила с подавляющим преимуществом в пользу вторичной твердой фазы.

На фоне своеобразного характера увеличения общего количества растворенных веществ особый интерес представляет поведение отдельных компонентов раствора (рис. 2). Незначительное содержание магния в исходном растворе (см. табл. 1) на начальных этапах взаимодействия понемногу увеличивается, но затем его содержание резко уменьшается до величин, которые находятся за пределами минимальных значений, представленных на рис. 2. Содержание калия в исходном растворе чуть меньше, чем магния (см. табл. 1), но благодаря его более высокому нахождению в породе (табл. 2) он активно увеличивает свое присутствие в растворе и даже превышает концентрацию магния, но далее его содержание не только не увеличивается, но и начинает уменьшаться. В отличие от магния он не исчезает из раствора, а снова увеличивается и претерпевает еще одну инверсию, а затем чуть повышается и стабилизируется.

Присутствие кальция и натрия в растворе начинается почти с равных стартовых величин (см. табл. 1), но благодаря почти пятикратному превышению содержания кальция в породе (табл. 2) он начинает опережать прирост натрия в растворе. Однако это активное увеличение продолжается всего лишь до $8\text{ мг/кг H}_2\text{O}$, после чего начинается его устойчивое понижение и стабилизация на уровне $0.5\text{--}0.6\text{ мг/кг H}_2\text{O}$. Что касается натрия, то его равномерное накопление в растворе, пропорциональное массе провзаимодействовавшей

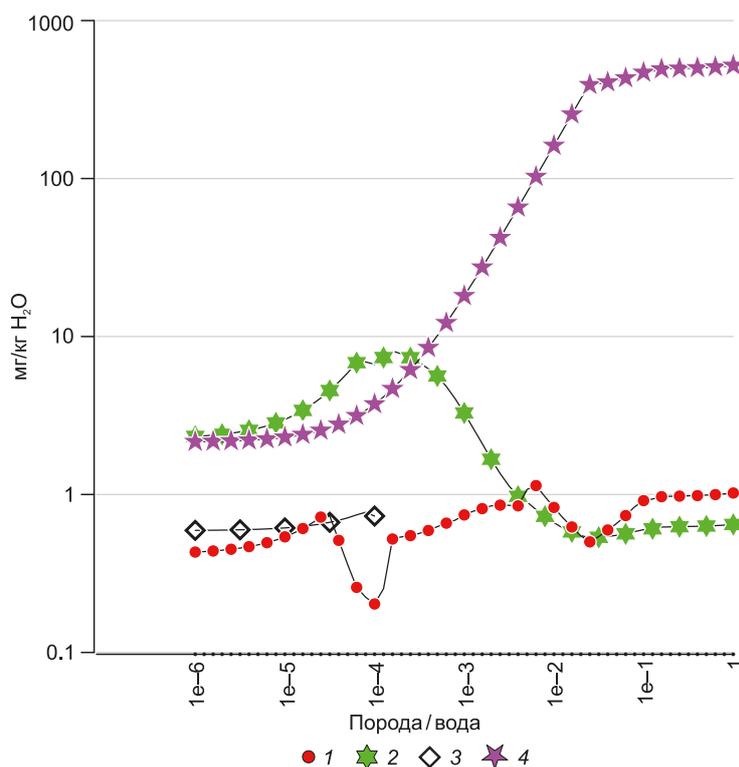


Рис. 2. Изменение содержания катионов в зависимости от степени взаимодействия дождевой воды с песчаником при $T=15\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $P=30$ бар. 1 – калий; 2 – кальций; 3 – магний; 4 – натрий.

Fig. 2. Change in the content of cations depending on the degree of interaction of rainwater with sandstone at $T=15\text{ }^{\circ}\text{C}$ and $P=30$ bar. 1 – potassium; 2 – calcium; 3 – magnesium; 4 – sodium.

породы, продолжается до величины 392 мг/кг H_2O , после чего резко замедляется, но не прекращается. Весьма важным является тот момент, что преобразование кальциевого раствора в натриевый происходит на самых ранних этапах взаимодействия при величине минерализации, равной 55 мг/кг H_2O .

Показанное на рис. 3 поведение в растворе анионов включает также недиссоциированные компоненты – диоксид углерода и кислород, привнесенные с атмосферными осадками, и продукт взаимодействия – кремнекислоту. Очень быстро из раствора исчезает угольная кислота, существенно позже это же происходит с кислородом. Кремнекислота активно поступает в раствор с первых этапов взаимодействия, но, достигнув величины 3.7 мг/кг H_2O , остается на этом уровне.

Хлоридные, сульфатные и гидрокарбонатные ионы сохраняют свои исходные величины (см. табл. 1) в достаточно различных интервалах взаимодействий (рис. 3). В соответствии с высоким содержанием в породе карбонатов (табл. 2) раньше всех проявляют заметную активность роста гидрокарбонатные ионы, затем сульфатные и только потом хлоридные. Если накопление хлоридных ионов происходит равномерно, то гидрокарбонатные и сульфатные испытывают на разных этапах взаимодействий замедление, а потом и уменьшение достигнутых концентраций. Фтор является продуктом взаимодействия и, подобно хлору, равномерно повышает свое содержание в растворе, однако, достигнув

высокой концентрации, он не только прекращает свой рост, но и начинает едва заметно уменьшаться.

Два других весьма важных компонента, появляющиеся в результате взаимодействия дождевой воды с песчаником, это гидросиликатный и карбонатный ионы (рис. 3), которые появляются намного позже хлоридного и сульфатного ионов, но довольно быстро превышают их значения, а затем, хотя в результате инверсии и понижаются до уровня чуть ниже сульфатного иона, продолжают активное развитие и при минерализации раствора 96 мг/кг H_2O они снова выходят на уровень выше его значений. Когда соленость раствора достигает 243 мг/кг H_2O , содержание карбонатного иона становится выше гидрокарбонатного. Гидросиликатный ион также приближается по своей величине к гидрокарбонатному, а через некоторое время превышает его.

После превышения карбонатным ионом значения гидрокарбонатного раствор на протяжении продолжительного интервала взаимодействий становится чисто карбонатным и только на завершающих этапах он приобретает смешанный состав. Высокощелочные свойства раствора обусловлены повышенной концентрацией гидроксид-иона, который определяет поведение кривой pH (см. рис. 1; рис. 3).

Таким образом, при увеличении взаимодействующей с дождевой водой массы песчаника сильно изменяются интегральные характеристики раствора и

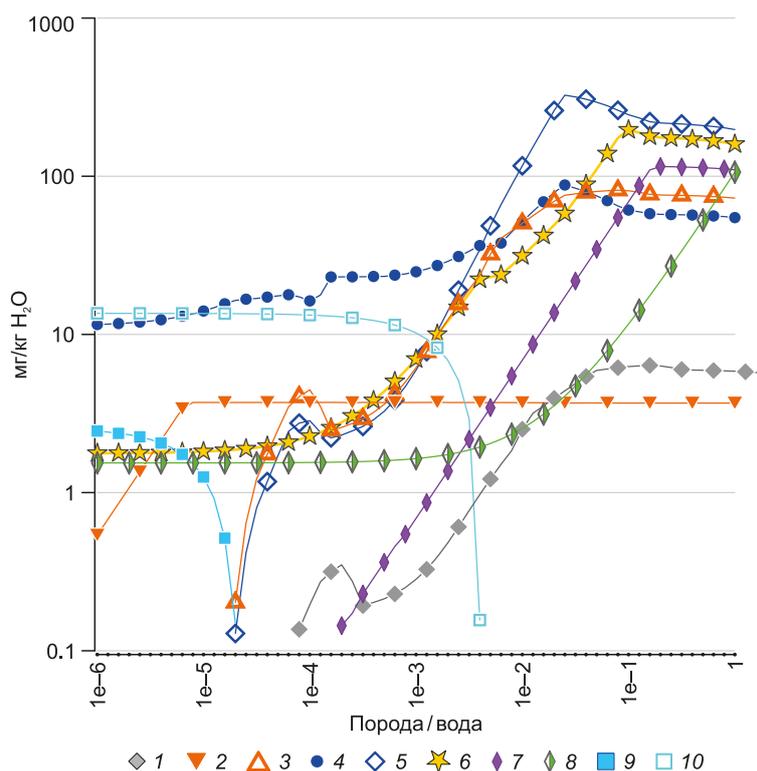


Рис. 3. Изменение содержания анионов, растворенного кислорода, кремниевой и угольной кислоты в зависимости от степени взаимодействия дождевой воды с песчаником при $T=15\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $P=30\text{ бар}$. 1 – OH^- ; 2 – SiO_2^0 ; 3 – HSiO_3^- ; 4 – HCO_3^- ; 5 – CO_3^{2-} ; 6 – SO_4^{2-} ; 7 – F; 8 – Cl; 9 – CO_2^0 ; 10 – O_2^0 .

Fig. 3. Changes in the content of anions, dissolved oxygen, silicic and carbonic acids depending on the degree of interaction of rainwater with sandstone at $T=15\text{ }^{\circ}\text{C}$ and $P=30\text{ бар}$. 1 – OH^- ; 2 – SiO_2^0 ; 3 – HSiO_3^- ; 4 – HCO_3^- ; 5 – CO_3^{2-} ; 6 – SO_4^{2-} ; 7 – F; 8 – Cl; 9 – CO_2^0 ; 10 – O_2^0 .

проявляют значительное разнообразие поведения растворенные компоненты, которые то увеличивают, то уменьшают свое представительство в растворе (см. рис. 1, 2; рис. 3). Это обусловлено третьей составляющей исследуемой системы, представленной формирующимися в результате взаимодействий вторичными минеральными образованиями.

Магний не только испытывает ограничение развития, но и сильно понижает свое присутствие в растворе в результате появления в твердой фазе клинохлора. В отличие от магния, у калия выделяются два инверсионных и третье стабильное ограничение развития – сохранение достигнутой величины на одном уровне (см. рис. 2). Эти изменения связаны с последовательным появлением вторичных минеральных образований, представленных мусковитом, аннитом и калиевым шпатом.

Четыре вторичных минерала формирует кальций – флюорит, фторапатит, кальцит и ломонтит. Содержание флюорита и фторапатита не превышает десятой доли процента массы твердой фазы, поэтому их влияние на концентрацию кальция почти незаметно. А вот кальцит достигает 15 %, ломонтит – 25 % массы твердой фазы, и они являются главными барьерами, препятствующими накоплению в растворе кальция. У натрия, так же как и у магния, в данной системе имеется только один вторичный минерал, ограничивающий

его развитие в растворе – это анальцит. Он появляется при высоких величинах отношения порода/вода, поэтому натрий в свободных условиях развития достиг больших концентраций в растворе.

Среди карбонатных минералов, кроме кальцита, присутствует родохрозит, но его содержание составляет сотые доли процента, поэтому значительные изменения содержания гидрокарбонатных и карбонатных ионов (рис. 3), с одной стороны, определяются поведением кальцита, с другой – перераспределением углерода между компонентами внутри раствора. Из минералов, содержащих серу, присутствует только пирит, составляющий десятые доли от массы твердой фазы, но эта величина проявляется в регулировании поведения сульфатов. Содержание фторапатита в количестве менее десятой доли процента не отражалось в поведении фтора, но появление в таком же относительном количестве содержания флюорита на более поздних этапах взаимодействия сразу же резко приостановило развитие фтора в растворе.

Большое количество кремния, содержащегося в породе (табл. 2), формирует не только значительное количество содержащих его минералов (анальцит, аннит, каолинит, калиевый шпат, кварц, клинохлор, ломонтит, мусковит), но и достаточно представительную концентрацию в растворе. Единственный компонент раствора, который в данной системе в исследованном

интервале взаимодействий не имеет вторичных минералов, – это хлор, поэтому его развитие определяется пропорционально массе провзаимодействовавшей с раствором породы.

4. ОБСУЖДЕНИЕ

Взаимодействие дождевой воды с песчаником показало существенные изменения окислительно-восстановительного состояния, кислотно-щелочных условий, состава формирующегося раствора и вторичных минеральных образований. Как видно из изложенного, существует тесная взаимосвязь и взаимообусловленность между исходными составами раствора (дождевой воды) и твердой фазы (песчаника) и равновесием компонентов раствора и его геохимической обстановкой, а также состоянием раствора и растворенных в нем компонентов с равновесными им вторичными минеральными образованиями на каждом шаге взаимодействия. В соответствии с поставленной задачей прежде всего следует обратить внимание на поведение катионов и особенно на кальций и натрий, поскольку на них, собственно, и сосредоточена дискуссия различных гипотез содообразования.

Выше было показано, что формирование вторичных минеральных образований на ранних этапах взаимодействия приводит к ограничению развития в растворе магния, калия и кальция, которые определяют низкий уровень их присутствия в растворе (см. рис. 2). Появление в твердой фазе анальцима только при достаточно высоком значении величины отношения порода/вода обеспечило натрию свободу развития в растворе в большом интервале пропорционально массе песчаника, провзаимодействовавшего с дождевой водой. В данной ситуации важно то, что уже при незначительной величине минерализации, равной всего 55 мг/кг H_2O , раствор становится натриевым и остается таковым до конца исследованного интервала взаимодействий (см. рис. 2). Достигается это перераспределением кальция между песчаником и раствором и растворенными компонентами и аутигенными минералами в пользу последних и не только в результате образования кальцита, но главным образом за счет формирования ломонтита, который появляется практически сразу же вслед за кальцитом, но, как отмечалось выше, его доля в твердой фазе достигает 25 %, а кальцита не превышает 15 %.

В данном случае из-за повышенной карбонатности песчаника (табл. 2) кальцит выпадает из раствора на ранних этапах взаимодействия, в отличие от закономерности, установленной в результате обобщений данных о распространении натриевых вод на региональном уровне [Shvartsev, 1978, 1998, 2007], где это происходит при величине минерализации $H_2O > 0.6$ г/кг, а в породах, содержащих углерод в количестве, соответствующем его средним величинам, при еще более высоких значениях солености раствора [Pavlov, Chudnenko, 2013; Pavlov et al., 2018]. Таким образом, выведение кальция из раствора происходит не только и не

столько за счет кальцита, но в зависимости от карбонатности и состава первичной породы это могут быть как его другие карбонатные минералы (анкерит, доломит), так и силикатные (сфен) и алюмосиликатные (ломонтит) минералы.

Высокое содержание карбонатных компонентов в песчанике (табл. 2) способствует активному развитию карбонатной системы в растворе (рис. 3). На начальных этапах взаимодействия в растворе доминируют гидрокарбонатные ионы. Однако активность их развития, приостановившаяся с началом формирования кальцита, снова уменьшается. Здесь крайне важно то, что это происходит уже не из-за образования аутигенных минералов, а в результате перераспределения карбонатов внутри раствора между гидрокарбонатными и карбонатными ионами по мере роста гидроксид-иона и повышения щелочности раствора (см. рис. 1; рис. 3). Это обусловило формирование раствора чистого карбонатного состава.

Другим компонентом раствора, развитие которого обусловлено высоким содержанием в породе кремния, является гидросиликатный ион. Эта форма кремния активно перераспределяется между раствором и представительной группой кремнийсодержащих аутигенных минералов. Тем не менее повышенная щелочность раствора и его состав способствуют активному развитию гидросиликатного иона, поэтому он в значительном интервале эволюционного развития раствора занимает второе место после карбонатных ионов.

Для выяснения соответствия вариантов расчета состава модельного раствора в процессе его эволюционного развития составу реальных природных содовых вод проведено их сопоставление (табл. 3). Здесь примечательно то, что ряд анализов принадлежит одному водопункту в представительном временном интервале исследований, что важно для выявления особенностей поведения компонентов в реальном растворе.

Помещенные в табл. 3 данные указывают как на неполноту изученности состава природных вод, так и на определенную близость с модельным раствором одних величин и на существенные различия других. Не изученными в природных содовых водах является окислительно-восстановительный потенциал, фторидный, гидросиликатный и гидроксид-ионы, недостаточно изучены карбонатные ионы и кремнекислота, и крайне слабо определены ионы калия.

Содержание щелочно-земельных компонентов в природных водах выше, иногда более чем на порядки, их значений в модельном растворе, но в целом они в определенной степени сопоставимы. Что касается щелочных элементов, то их значения не только сопоставимы, но и на определенных этапах развития модельного раствора близки друг другу. При сопоставимых и почти равных концентрациях натрия значительное различие отмечается для величины минерализации, которая выше в природных водах. Это различие существенно возрастает с увеличением солености растворов.

Таблица 3. Состав природных содовых вод и варианты расчета модельного раствора песчаника при $T=15\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $P=30\text{ бар}$
Table 3. Composition of natural soda waters and calculation options for the model sandstone solution at $T=15\text{ }^{\circ}\text{C}$ and $P=30\text{ бар}$

Водопункт и величина отношения порода/вода	Глубина отпробования, м	pH	Минерализация	K ⁺	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	HCO ₃ ⁻	CO ₃ ²⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	F ⁻	HSiO ₃ ⁻	SiO ₂	OH ⁻
Скв. к-4 [Shvartsev, Lepokurova, 2014]	710	9.9	200	-	45	9	6	70	30	-	16	-	-	-	-
Порода/вода=4.03×10⁻³	-	10.3	199	0.8	65	1	0	36	35	22	2	3	24	4	2
Скв. ч-1, 24.02.2000 [Shvartsev, Lepokurova, 2014]	1277	10,3	280	-	89	4	2	73	82	2	4.9	-	-	-	-
Скв. ч-1, 06.04.2011 [Shvartsev, Lepokurova, 2014]	1277	10.1	296	-	94	7	0.1	102	65	8	2	-	-	31	-
Порода/вода=5.06×10⁻³	-	10.5	243	1	82	0.9	0	36	49	23	2	3	32	4	3
Скв. ч-6 [Lepokurova, Shvartsev, 2019]	300	8.0	320	0.2	75	13	10	215	17	2	3	-	-	18	-
Скв. 18, п. Карлук*	138	7.8	364	0.3	80	20	1	256	24	4	7	0.4	-	12	-
Скв. ч-1, 29.09.1995 [Shvartsev, Lepokurova, 2014]	1277	9,6	372	-	95	2	-	150	33	20	7	-	-	-	-
Порода/вода=6.35×10⁻³	-	10.6	298	1.1	103	0.8	0	38	66	24	2	4	40	4	3
Скв. ч-1, 07.10.2000 [Shvartsev, Lepokurova, 2014]	1277	9	404	-	99	5	0.2	209	12	13	18	-	-	26	-
Табл. 1, проба 6 [Popov, Abdrakhmanov, 2011]	104	-	465	-	84	16	5	209	12	12	5	-	-	-	-
Порода/вода=7.99×10⁻³	-	10.6	367	1	129	0.7	0	44	88	27	2	6	45	4	4
Скв. 806, п. Усть-Куда*	-	7.5	549	0.8	129	13	0	354	1	4	24	0.8	-	18	-
Табл. 1, проба 8 [Popov, Abdrakhmanov, 2011]	88	-	555	-	135	12	5	354	-	48	2	-	-	-	-
Табл. 1, проба 9 [Popov, Abdrakhmanov, 2011]	-	-	564	-	138	8	2	366	-	32	7	-	-	-	-
Табл. 1, проба 11 [Popov, Abdrakhmanov, 2011]	152	-	664	-	174	6	2	450	-	30	2	-	-	-	-
Табл. 1, скв. к-4 [Shvartsev, Lepokurova, 2014]	1040	9.5	600	-	162	6	4	250	50	-	60	-	-	-	-
Порода/вода=1×10⁻²	-	10.7	454	0.8	162	0.7	0	52	116	31	3	7	50	4	4
Табл. 1, проба 12 [Popov, Abdrakhmanov, 2011]	96	-	794	-	204	10	2	549	-	24	24	-	-	-	-
Табл. 1, проба 13 [Popov, Abdrakhmanov, 2011]	145	-	887	-	241	3	2	598	-	39	7	-	-	-	-
Порода/вода=1.58×10⁻²	-	10.7	699	0.8	255	0.6	0	69	200	42	3	10	62	4	5

Примечание. * – данные ИЗК СО РАН; «-» – данные отсутствуют.

Note. * – data from the IEC SB RAS; «-» – data are not available.

Своеобразное поведение отмечается у сульфатных и хлоридных ионов. В модельных растворах их содержание закономерно увеличивается по мере увеличения степени взаимодействия. В природных водах их значения изменяются от сопоставимых с модельными до многократно и даже на порядок отличающихся независимо от солености раствора. Важно то, что подобные колебания значений этих компонентов свойственны природным водам, пробы которых отобраны в разное время из одного и того же водопункта (табл. 3), поэтому значения и этих компонентов вполне сопоставимы.

Весьма проблематичным моментом для рассматриваемой ситуации является то, что наибольшие разли-

чия между природными водами и модельным раствором имеют главные компоненты содовых вод – элементы карбонатной системы. Ведущими в природных содовых водах являются гидрокарбонатные ионы при подчиненном и резко подчиненном участии карбонатных ионов. В модельном же растворе наблюдается обратная картина, где главными являются карбонатные и в значительном меньшинстве находятся гидрокарбонатные ионы. Преобладание карбонатных ионов над гидрокарбонатными в модельном растворе увеличивается по мере повышения солености раствора.

Ранее было отмечено, что исследования природных содовых вод проводятся в лабораторных (комнатных) условиях, данные же модельного раствора

соответствуют пластовым условиям, поэтому были проведены расчеты с помощью резервуарной модели, когда раствор с характеристиками, соответствующими определенной степени взаимодействия, из пластовых условий переводился в поверхностные, открытые к атмосфере. Результаты этих расчетов представлены в табл. 4. Как видно, содержание катионов, сульфатов, фтора и хлора при изменении условий нахождения раствора не изменилось. Тем не менее изменение состава раствора произошло, и изменение это кардинальное.

Перевод различных вариантов расчета модельного раствора в комнатные условия сопровождается заметным увеличением минерализации, но главное изменение заключается в превращении его карбонатного состава в гидрокарбонатный. Повышение количества гидрокарбонатных ионов произошло до величин, соответствующих их значениям в подземных содовых водах. В этом процессе активное участие приняли кремнистые соединения. Содержание кремниевой кислоты чуть повысилось, а концентрация гидросиликатного иона с достаточно представительных величин уменьшилась до значений ниже кремниевой кислоты. Значительное уменьшение содержания кремния в растворе связано с преобразованием гидросиликатного иона в оксид кремния и выпадением его в осадок. В результате в растворе увеличилось содержание углерода за счет привлечения его из атмосферного воздуха для формирования гидрокарбонатного иона, чтобы раствор пришел в состояние как внутреннего равновесия, так и с атмосферой после ухода из него гидросиликатного иона, поэтому содержание гидрокарбонатных ионов в модельном растворе и его минерализация стали соответствовать их значениям в анализах природных содовых вод.

Эти же самые процессы с разной интенсивностью в зависимости от конкретных гидрогеологических условий протекают в подземных содовых водах по мере их движения от мест формирования к местам разгрузки и далее от мест отбора проб к местам проведения их анализа. В зависимости от того, насколько изменятся

их температура и давление и с какой степенью произойдет их взаимодействие с атмосферой во время отбора проб и в процессе проведения аналитических работ, будет зависеть стабильность воспроизведения результата анализа. Это хорошо видно даже на весьма ограниченном материале (см. табл. 3), когда в одних пробах из одного и того же водопункта содержание карбонатов не только повышено, но даже больше, чем гидрокарбонатов, а в других сохраняется общая картина. В единичных пробах глубокой режимной скважины проведено определение кремниевой кислоты. Но даже в них отмечается близкое почти к двукратному расхождение ее значений.

Таким образом, все вышерассмотренное позволяет сделать определенные выводы о формировании подземных вод содового состава в результате взаимодействия дождевой воды с песчаником в строго сформулированных выше ограничениях. Тем не менее полученные результаты хорошо соотносятся с достаточно представительным количеством подземных вод содового состава различных гидрогеодинамических зон, геолого-структурных условий и регионов (см. табл. 3). Это свидетельствует о том, что, несмотря на различие одних управляющих параметров (температура и давление) и близость других (состав исходной породы), в них четко прослеживается общность гидрогеохимических процессов, приводящая к сходным результатам. Кроме того, результаты расчетов подтверждаются проведенными на значительной части территории России натурными наблюдениями за формированием аутигенных минералов в различных геохимических обстановках, в том числе в щелочной среде (особенно цеолитов, среди которых доминирует ломонтит).

Раньше всех тесная связь формирования ломонтита с участием содовых вод в зоне гипергенеза была установлена на площади Иркутского угленосного бассейна [Koporulin, 1961, 1962, 1966, 1968]. Позднее она была выявлена в угленосных районах северо-востока и Дальнего Востока России [Koporulin, 1992]. Связь распространения содовых вод и ломонтита на региональном уровне прослежена на Сахалине [Disler, 1981].

Таблица 4. Варианты расчета модельного раствора песчаника, переведенного из пластовых условий в поверхностные при $T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $P=1$ бар

Table 4. The composition of the calculation options for the model sandstone solution transferred from reservoir to surface conditions at $T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$ and $P=1$ bar

Величина отношения порода/вода	pH	Минерализация	K ⁺	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	мг/кг H ₂ O								
							HCO ₃ ⁻	CO ₃ ²⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	F ⁻	HSiO ₃ ⁻	SiO ₂	OH ⁻	
Порода/вода = 4.03×10^{-3}	8.6	235	0.8	65	1.0	0	129	3	22	2	3	1	6	0.1	
Порода/вода = 5.06×10^{-3}	8.8	290	1.0	89	0.8	0	163	6	23	2	3	1	6	0.1	
Порода/вода = 6.35×10^{-3}	8.9	359	1.0	103	0.8	0	205	10	24	2	4	2	6	0.1	
Порода/вода = 7.99×10^{-3}	9.0	444	1.0	129	0.7	0	252	16	27	2	5	2	6	0.2	
Порода/вода = 1×10^{-2}	9.1	549	0.8	162	0.6	0	307	25	32	3	7	3	6	0.3	
Порода/вода = 1.58×10^{-2}	9.3	837	0.6	255	0.6	0	442	63	42	3	10	5	6	0.4	

Однако это важное открытие сложного явления осталось вне поля зрения гидрогеохимиков и не было принято во внимание минералогами, петрографами и литологами, поэтому до сих пор непонятно, под действием какого фактора (или факторов) происходит образование ломонтита, а происхождение содовых вод рассматривается без его участия. Ситуация не изменилась даже после выхода работы [Koporulin, 2013], в которой обобщен большой фактический материал и проанализировано распространение аутигенного ломонтита, последовательность и степень превращения одних минералов в другие в осадочных комплексах разного литологического состава, генезиса, возраста, структурно-тектонического положения, глубины захоронения. В отличие от существующих представлений о формировании ломонтита в жестких геодинамических условиях (высокие температура и давление), автором показано, что этот минерал формируется и в зоне гипергенеза. Синтез геологических данных распространения аутигенного ломонтита и обширного материала по гидрогеологии и гидрогеохимии позволил автору сделать вывод, что формирование аутигенного ломонтита связано с щелочными подземными водами содового типа.

При этом следует заметить, что автор, основываясь на доминирующих представлениях, существующих в гидрогеохимии, обосновывает формирование определенной минеральной зональности циркулирующей щелочных подземных вод содового типа. В реальности ломонтит и содовые воды являются взаимно обусловленными элементами единого физико-химического процесса, протекающего при взаимодействии в системе вода – порода. В данной работе показано, что существует тесная взаимосвязь и взаимообусловленность между исходными составами раствора и породы и компонентами раствора и его геохимической обстановкой в зависимости от степени взаимодействия и одновременно между состоянием раствора и растворенных в нем компонентов с равновесными им вторичными минеральными образованиями на каждом шаге взаимодействия.

Процесс взаимодействия воды с породой в целом необратим и неравновесен. Вместе с тем он не исключает некоторых равновесных соотношений. Этот процесс, в отличие от локального равновесия Д.С. Коржинского [Korzzhinsky, 1950], И.К. Карпов [Karpov, 1981] определил как принцип частичного равновесия. Схематически он представляется, с одной стороны, как равновесие водного раствора с его компонентами и минералами, выпадающими из него, с другой – как равновесие раствора и выпадающих из него минералов с замещаемой породой. Это позволяет проводить изучение необратимых процессов на основе приложения обычной равновесной термодинамики, с помощью которой и проведено данное исследование.

Таким образом, рассмотренный выше сложный характер процессов в системе вода – порода показывает, что механистический подход к объяснению формиро-

вания содовых вод в результате ионного обмена между породой и раствором, без учета энергетических характеристик как отдельных компонентов раствора и твердых фаз, так и системы в целом, не соответствует реальной ситуации. Верное направление исследования эволюционного развития водного раствора в процессе взаимодействия воды с алюмосиликатными породами, жестко ограниченное рамками выведения из раствора кальция только кальцитом при минерализации раствора, большей 0.6 г/кг H_2O [Shvartsev, 1998], тем самым исключило из содового типа огромный массив низкоминерализованных гидрокарбонатных натриевых подземных вод. Авторы работы [Shvartsev, Lepokurova, 2014] оказались в тупиковой ситуации, столкнувшись с их проявлением в глубоких горизонтах, и были вынуждены прибегнуть к умозрительному объяснению процесса их формирования, сделав ничем не обоснованное допущение, что уже на ранних этапах взаимодействия создаются такие условия, когда рост солености раствора не происходит. При этом нераскрытыми остались как характеристики этих условий, так и причины выведения из раствора кальция.

Проведенные расчеты показали, что увеличение солености раствора происходит в процессе всего исследованного интервала взаимодействий, в котором формируются воды содового состава, но с разной интенсивностью. Кроме того, на начальных этапах взаимодействия до минерализации 200 мг/кг H_2O раствор типичного содового состава находится в резко окислительных условиях (см. рис. 1; рис. 3) даже при незначительном содержании растворенного кислорода, и это подтверждается результатами региональных гидрогеохимических исследований [Shenkman, 2007], проведенных на высоком методическом уровне, поэтому исключение из содового типа достаточно широко распространенных низкоминерализованных вод зоны интенсивного водообмена, в которых $HCO_3^- > Ca+Mg$, но не достигших стадии осаждения кальцита [Shvartsev, 1998, 2007] не обосновано, поскольку кальцит далеко не единственный минерал, выводящий кальций из раствора при формировании содовых вод, и во многих случаях он таковым не является.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследование на количественном уровне физико-химических процессов взаимодействия дождевой воды с песчаником показало, что гидрокарбонатные натриевые подземные воды формируются в значительном интервале взаимодействий с минерализацией раствора от 55 до 1350 мг/кг H_2O . Гидрокарбонатные натриевые воды с такой минерализацией широко распространены в природе как в зоне интенсивного водообмена, так и в глубоких горизонтах. Несмотря на строго сформулированные ограничения управляющих параметров модели, различные варианты расчета состава модельного раствора соответствуют широкому кругу подземных вод содового состава различных гидрогеодинамических зон, геолого-структурных условий и

регионов. Это свидетельствует о сходстве процессов формирования содовых вод при различных температуре и давлении, соответствующих по составу исходным растворам и твердым фазам.

Выведение из раствора кальция происходит не только и не столько за счет кальцита. В зависимости от состава первичной породы и ее карбонатности это могут быть как его другие карбонатные минералы (анкерит, доломит), так и силикатные (сфен) и главным образом алюмосиликатные (ломонтит) минералы, появляющиеся на ранних стадиях взаимодействия. Накопление натрия обусловлено его свободным развитием в растворе, поскольку минерал, ограничивающий его присутствие в данной системе (анальцит), появляется ближе к завершающей стадии взаимодействия.

Сложный характер физико-химических процессов в системе вода – порода показывает, что механистический подход к объяснению формирования содовых вод в результате ионного обмена между породой и раствором, без учета энергетических характеристик как отдельных компонентов раствора и твердых фаз, так и системы в целом, не соответствует реальной ситуации. Гидрогеохимические характеристики, предложенные для отнесения вод к содовому типу и связанные с образованием кальцита и величиной минерализации (>0.6 мг/л), могут иметь частный характер, поскольку в сложных природных системах осаждение кальцита может начинаться и при минерализации 40 мг/кг H_2O .

Результаты расчетов, полученные при проведении данной работы, подтверждаются минералогическими и петрографическими исследованиями литологов, установивших тесную связь распространения вод содового состава и аутигенного ломонтита в осадочных комплексах разного литологического состава, генезиса, возраста, структурно-тектонического положения, глубины захоронения. Связь содовых вод и ломонтита прослежена в различных геодинамических обстановках на молодых и древних платформах, в континентальных рифтовых зонах, на территориях потухшего и современного вулканизма. В этих работах на основе установленных закономерностей распространения ломонтита сделан прогноз возможного выявления содовых вод там, где они в настоящее время еще не известны.

Выявленные соотношения преобладания карбонатных ионов над гидрокарбонатными, как показывают гидрогеохимические исследования, могут изменяться в широких пределах, в том числе с различной степенью преобладания гидрокарбонатных ионов. Однако при этом, как правило, бывает высокое содержание карбонатных ионов, и при поступлении этих вод в поверхностные условия их состав преобразуется. Катионы, сульфатные, фторидные и хлоридные ионы остаются неизменными, в то время как количество кремнистых соединений и карбонатных ионов уменьшается, а гидрокарбонатов – увеличивается. Представительное содержание гидросиликатных ионов уменьшается в

основном в результате их перехода в оксид кремния и выпадения в осадок.

Карбонатные ионы преобразуются в гидрокарбонатные, а недостающее их количество из-за выведения из раствора гидросиликатных ионов для сохранения его равновесия восполняется в результате поглощения углерода из атмосферного воздуха, и при этом повышается минерализация раствора. Поскольку этот процесс во времени растянут, при проведении анализа определяется различное содержание компонентов карбонатной системы и кремния. Это проявляется в результатах анализа сети мониторинга вод содового состава, которое до настоящего времени не было объяснено.

Данное исследование включает атмосферный и литогенный этапы формирования подземных вод и раскрывает процессы формирования содовых вод хотя и представительной, но ограниченной группы. Большой интерес и важность для решения рассматриваемой проблемы представляет биогенный этап, который требует специального рассмотрения. Кроме того, требуют раскрытия пути формирования солоноватых, соленых и рассольных подземных вод чистого содового и смешанного состава.

6. РАСКРЫТИЕ ИНФОРМАЦИИ / DISCLOSURE

Автор заявляет об отсутствии какого-либо конфликта интересов. Автор прочел и одобрил финальную версию перед публикацией.

The author has no conflicts of interest to declare. The author read and approved the final manuscript.

7. ЛИТЕРАТУРА / REFERENCES

- Abdrakhmanov R.F., Popov V.G., 2010. Geochemistry and Groundwater Formation Processes in the Southern Urals. Gilem, Ufa, 420 p. (in Russian) [Абдрахманов Р.Ф., Попов В.Г. Геохимия и формирование подземных вод Южного Урала. Уфа: Гилем, 2010. 420 с.].
- Appelo C.A.J., Postma D., 1994. Geochemistry, Groundwater and Pollution. Brookfield, Rotterdam, 536 p.
- Berman R.G., 1988. Internally-Consistent Thermodynamic Data for Minerals in the System $Na_2O-K_2O-CaO-MgO-FeO-Fe_2O_3-Al_2O_3-SiO_2-TiO_2-H_2O-CO_2$. Journal of Petrology 29 (2), 445–522. <https://doi.org/10.1093/petrology/29.2.445>.
- Blake R., 1989. The Origin of High Sodium Bicarbonate Waters in the Otway Basin, Victoria, Australia. In: D.L. Miles (Ed.), Water-Rock Interaction (WRI-6). Proceedings of the 6th International Symposium (August 3–6, 1989, Malvern, UK). Brookfield, Rotterdam, p. 83–85.
- Chudnenko K.V., 2010. Thermodynamic Modeling in Geochemistry: Theory, Algorithms, Software, Applications. Geo, Novosibirsk, 287 p. (in Russian) [Чудненко К.В. Термодинамическое моделирование в геохимии: теория, алгоритмы, программное обеспечение, приложения. Новосибирск: ГЕО, 2010. 287 с.].
- Disler V.N., 1981. Hydrogeological Analysis of the Regional Occurrence of Laumontite on the Sakhalin Island. Lithology

and Mineral Resources 5, 137–151 (in Russian) [Дислер В.Н. Гидрогеологический анализ регионального распространения ломонтита на Сахалине // Литология и полезные ископаемые. 1981. № 5. С. 137–151].

Holland T.J.B., Powell R., 1990. An Enlarged and Updated Internally Consistent Thermodynamic Dataset with Uncertainties and Correlations: The System K_2O - Na_2O - CaO - MgO - MnO - FeO - Fe_2O_3 - Al_2O_3 - TiO_2 - SiO_2 - C - H_2 - O_2 . *Journal of Metamorphic Geology* 8 (1), 88–124. <https://doi.org/10.1111/j.1525-1314.1990.tb00458.x>.

Johnson J.W., Oelkers E.H., Helgeson H.C., 1992. SUPCRT 92: Software Package for Calculating the Standard Molal Thermodynamic Properties of Mineral, Gases, Aqueous Species, and Reactions from 1 to 5000 Bars and 0° to 1000 °C. *Computers & Geosciences* 18 (7), 899–947. [https://doi.org/10.1016/0098-3004\(92\)90029-Q](https://doi.org/10.1016/0098-3004(92)90029-Q).

Карпов И.К., 1981. Physicochemical Computer Modeling in Geochemistry. Nauka, Novosibirsk, 247 p. (in Russian) [Карпов И.К. Физико-химическое моделирование на ЭВМ в геохимии. Новосибирск: Наука, 1981. 247 с.].

Kimura K., 1992. Mechanism of the Forming of Ground Water with High Content of Sodium Bicarbonate onto the Plains Part of the Formation Kobe (Japan). *Ground Water Hydrogeology* 32 (1), 5–16.

Koporulin V.I., 1961. On the Origin of Zeolite Cement in Sand and Gravel Deposits in the Southeastern Part of the Irkutsk Basin. *Doklady of the USSR Academy of Sciences. Petrographic Series* 31 (1), 174–177 (in Russian) [Копорулин В.И. О происхождении цеолитового цемента в песчано-гравийных породах юго-восточной части Иркутского бассейна // Доклады АН СССР. Серия петрографическая. 1961. Т. 31. № 1. С. 174–177].

Koporulin V.I., 1962. Types of the Secondary Changes in the Coal-Bearing Sandy Gravel Sediment of the Irkutsk Basin and Their Probable Relationship with Groundwater. *Bulletin of the USSR Academy of Sciences. Geological Series* 3, 72–87 (in Russian) [Копорулин В.И. Типы вторичных изменений песчано-гравийных пород угленосной толщи Иркутского бассейна и их возможная связь с подземными водами // Известия АН СССР. Серия геологическая. 1962. № 3. С. 72–87].

Koporulin V.I., 1966. Material Composition, Facies and Formation Conditions of the Coal-Bearing Group of Rocks in the Central Part of the Irkutsk Basin. Nauka, Moscow, 166 p. (in Russian) [Копорулин В.И. Вещественный состав, фации и условия формирования угленосной толщи центральной части Иркутского бассейна. М.: Наука, 1966. 166 с.].

Koporulin V.I., 1968. On Epigenetic Formation of Crustification Chlorite in Sand-Gravel Rock Mass. *Lithology and Mineral Resources* 5, 95–99 (in Russian) [Копорулин В.И. Об эпигенетическом формировании крустификационного хлорита в песчано-гравийных породах // Литология и полезные ископаемые. 1968. № 5. С. 95–99].

Koporulin V.I., 1992. Mesozoic and Cenozoic Terrigenous Deposits in Northeast Russia and the Russian Far East. Nauka, Moscow, 126 p. (in Russian) [Копорулин В.И. Мезозойские и кайнозойские терригенные отложения

Северо-Востока и Дальнего Востока России. М.: Наука, 1992. 126 с.].

Koporulin V.I., 2013. Formation of Laumontite in Sedimentary Rocks: A Case Study of Sedimentary Sequences in Russia. *Lithology and Mineral Resources* 48, 122–137. <https://doi.org/10.1134/S002449021302003X>.

Korzhin D.S., 1950. Factors Affecting Equilibrium in Metasomatism. *Bulletin of the USSR Academy of Sciences. Geological Series* 3, 21–49 (in Russian) [Коржинский Д.С. Факторы равновесия при метасоматозе // Известия АН СССР. Серия геологическая. 1950. № 3. С. 21–49].

Krainov S.R., Belousova A.P., Ryzhenko B.N., 2001a. Formation of High-Alkali Groundwater in Upper Aquifers. *Water Resources* 28, 491–501. <https://doi.org/10.1023/A:1012372904504>.

Krainov S.R., Belousova A.P., Ryzhenko B.N., 2001b. Geochemical Systems Producing High-Carbonate Alkaline Groundwaters in Upper Aquifers. *Geochemistry International* 39 (12), 1147–1159.

Krainov S.R., Ryzhenko B.N., Shvets V.M., 2012. Groundwater Geochemistry. Theoretical, Applied and Environmental Aspects. *TsentrlitNeftegaz, Moscow*, 672 p. (in Russian) [Крайнов С.Р., Рыженко Б.Н., Швецов В.М. Геохимия подземных вод. Теоретические, прикладные и экологические аспекты. М.: ЦентрЛитНефтегаз, 2012. 672 с.].

Lepokurova O.E., 2020. Mechanisms of the Formation of Sodium Bicarbonate Groundwaters in the Southeast of West Siberia. *Geochemistry International* 58, 1477–1504. <https://doi.org/10.1134/S0016702920130042>.

Lepokurova O.E., Shvartsev S.L., 2019. Geochemistry of Soda Waters of the Chulyum-Yenisei Artesian Basin (West Siberia). *Russian Geology and Geophysics* 60 (5), 558–569. <https://doi.org/10.15372/RGG2019044>.

Lepokurova O.E., Zyateva O.F., 2011. Chemical Composition of Mineral Water "Omega" (Tomsk Region). *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University* 319 (1), 172–177 (in Russian) [Лепокурова О.Е., Зятева О.Ф. Химический состав минеральной воды «Омега» (Томская область) // Известия Томского политехнического университета. 2011. Т. 319. № 1. С. 172–177].

Matthess G., Frimmel F.H., Hursch P., Usdowski H.-E. (Eds), 1992. *Progress in Hydrogeochemistry*. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 544 p. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-76629-9>.

Odintsov M.M. (Ed.), 1975. *Ust-Ilim Reservoir. Groundwater and Engineering Geology of the Area*. Nauka, Novosibirsk, 218 p. (in Russian) [Усть-Илимское водохранилище. Подземные воды и инженерная геология территории / Ред. М.М. Одинцов. Новосибирск: Наука, 1975. 218 с.].

Parkhurst D.L., Christenson S., Breit G.N., 1996. *Groundwater-Quality Assessment of the Central Oklahoma Aquifer, Oklahoma – Geochemical and Geohydrologic Investigations*. U.S. Geological Survey Water Supply Paper 2357, 101 p. <https://doi.org/10.3133/wsp2357C>.

Pavlov S.Kh., 2021. Structural Features and Formation Processes of a Complex Hydrogeochemical Section in the Baikal Rift Zone. *Earth Sciences and Subsoil Use* 44 (2),

159–166 (in Russian) [Павлов С.Х. Особенности строения и процессы формирования сложнопостроенного гидрогеохимического разреза в Байкальской рифтовой зоне // Науки о Земле и недропользование. 2021. Т. 44. № 2. С. 159–166]. <https://doi.org/10.21285/2686-9993-2021-44-2-159-166>.

Pavlov S.Kh., Chudnenko K.V., 2010. Methane Water Formation in the Tunka Basin. In: Modern Oil and Gas Hydrogeology (Fundamental and Applied Problems). Proceedings of the All-Russian Scientific Conference Dedicated to the 85th Anniversary of Professor A.A. Kartsev (September 21–23, 2010). GEOS, Moscow, p. 67–72 (in Russian) [Павлов С.Х., Чудненко К.В. Формирование метановых вод Тункинской впадины // Современная гидрогеология нефти и газа (фундаментальные и прикладные вопросы: Материалы всероссийской научной конференции, посвященной 85-летию профессора А.А. Карцева (21–23 сентября 2010 г.). М.: ГЕОС, 2010. С. 67–72].

Pavlov S.Kh., Chudnenko K.V., 2013. Formation of Nitrogen-Rich Hot Springs: Modeling Physicochemical Interactions in a Water-Granite System. *Geochemistry International* 51, 981–993. <https://doi.org/10.1134/S0016702913120069>.

Pavlov S.Kh., Chudnenko K.V., 2023. Formation of Nitrogen-Rich Hot Springs in the Water – Granite and Water – Porphyrite Systems. *Geochemistry International* 61, 265–273. <https://doi.org/10.1134/S0016702923030096>.

Pavlov S.Kh., Chudnenko K.V., Golubev V.A., Orgilyanov A.I., Badminov P.S., Kryukova I.G., 2018. Geological Factors and Physicochemical Processes of Groundwater Formation in the Tunka Depression. *Geodynamics & Tectonophysics* 9 (1), 221–248 (in Russian) [Павлов С.Х., Чудненко К.В., Голубев В.А., Оргильянов А.И., Бадминов П.С., Крюкова И.Г. Геологические факторы и физико-химические процессы формирования подземных вод Тункинской впадины // Геодинамика и тектонофизика. 2018. Т. 9. № 1. С. 221–248]. <https://doi.org/10.5800/GT-2018-9-1-0346>.

Pavlov S.Kh., Chudnenko K.V., Khromov A.V., 2020. Modeling the Formation of Fluoride Nitrogen-Rich Hot Springs in the Water – Crystalline Rock System. *Geodynamics & Tectonophysics* 11 (2), 378–396 (in Russian) [Павлов С.Х., Чудненко К.В., Хромов А.В. Моделирование формирования фторидных азотных терм в системе «вода – кристаллическая порода» // Геодинамика и тектонофизика. 2020. Т. 11. № 2. С. 378–396]. <https://doi.org/10.5800/GT-2020-11-2-0481>.

Pettijohn F.J., 1981. *Sedimentary Rocks*. Nedra, Moscow, 751 p. (in Russian) [Петтиджон Ф.Дж. Осадочные породы. М.: Недра, 1981. 751 с.].

Popov V.G., 1987. The Role of Ion Exchange Absorption in Formation of Soda Waters of the Volga-Kama Artesian Basin. *Soviet Geology* 12, 105–112 (in Russian) [Попов В.Г. Роль ионообменной адсорбции в формировании содовых вод Волго-Камского артезианского бассейна // Советская геология. 1987. № 12. С. 105–112].

Popov V.G., 2004. Lithological and Hydrogeochemical Implications of Ion Exchange in Sedimentary Basins: Evidence

from the Volga-Ural Basin. *Lithology and Mineral Resources* 39, 41–50. <https://doi.org/10.1023/B:LIMI.000010769.00385.28>.

Popov V.G., Abdrakhmanov R.F., 2011. The Origin of Soda Waters of the Southern Ural and the Cis-Ural Region. *Geologicheskyy Sbornik 9 (Jubilee Issue)*. DizaynPoligrafServis, Ufa, p. 247–261 (in Russian) [Попов В.Г., Абдрахманов Р.Ф. Происхождение содовых вод Южного Урала и Предуралья // Геологический сборник (юбилейный выпуск). 2011. № 9. С. 247–261].

Popov V.G., Abdrakhmanov R.F., 2013. Ion Exchange Concept in Genetic Hydrogeochemistry. Gilem, Ufa, 356 p. (in Russian) [Попов В.Г., Абдрахманов Р.Ф. Ионообменная концепция в генетической гидрогеохимии. Уфа: Гилем, 2013. 356 с.].

Posokhov E.V., 1969. The Origin of Natural Soda Waters. *Gidrometeoizdat, Leningrad*, 153 p. (in Russian) [Посохов Е.В. Происхождение содовых вод в природе. Л.: Гидрометеоиздат, 1969. 153 с.].

Reid R.C., Prausnitz J.M., Sherwood T.K., 1977. *The Properties of Gases and Liquids*. McGraw-Hill Book Company, New York, 629 p.

Robie R.A., Hemingway B.S., 1995. Thermodynamic Properties of Minerals and Related Substances at 298.15 K and 1 Bar (105 Pascals) Pressure and at Higher Temperatures. *U.S. Geological Survey Bulletin* 2131. Washington, 461 p. <https://doi.org/10.3133/b2131>.

Rudkevich M.Ya., Ozeranskaya L.S., Chistyakova N.F., Kornev V.A., Maksimov E.M., 1988. Oil and Gas Complexes of the West Siberian Basin. *Nedra, Moscow*, 303 p. (in Russian) [Рудкевич М.Я., Озеранская Л.С., Чистякова Н.Ф., Корнев В.А., Максимов Е.М. Нефтегазоносные комплексы Западно-Сибирского бассейна. М.: Недра, 1988. 303 с.].

Shenkman B.M., 2007. Hydrocarbonate Sodium Groundwater of Priangarye. In: *Hydrochemistry of Sedimentary Basins. Proceedings of the Russian Scientific Conference (November 13–17, 2007)*. Scientific Technology Publishing House, Tomsk, p. 309–316 (in Russian) [Шенькман Б.М. Гидрокарбонатные натриевые подземные воды Приангарья // Гидрогеохимия осадочных бассейнов: Труды Российской научной конференции (13–17 ноября 2007 г.). Томск: Изд-во НТЛ, 2007. С. 309–316].

Shock E.L., Sassani D.C., Willis M., Sverjensky D.A., 1997. Inorganic Species in Geologic Fluids: Correlations among Standard Molal Thermodynamic Properties of Aqueous Ions and Hydroxide Complexes. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 61 (5), 907–950. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(96\)00339-0](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(96)00339-0).

Shvartsev S.L., 1978. Hydrogeochemistry of the Hypergenesis Zone. *Nauka, Moscow*, 288 p. (in Russian) [Шварцев С.Л. Гидрогеохимия зоны гипергенеза. М.: Наука, 1978. 288 с.].

Shvartsev S.L. (Ed.), 1982. *Fundamentals of Hydrogeology. Hydrogeochemistry*. Nauka, Novosibirsk, 289 p. (in Russian) [Основы гидрогеологии. Гидрогеохимия / Ред. С.Л. Шварцев. Новосибирск: Наука, 1982. 289 с.].

Shvartsev S.L., 1998. Hydrogeochemistry of the Hypergenesis Zone. Second Edition. *Nedra, Moscow*, 366 p. (in

Russian) [Шварцев С.Л. Гидрогеохимия зоны гипергенеза. М.: Недра, 1998. 2-е изд. 366 с.].

Shvartsev S.L., 2007. Soda Waters as a Reflection of Contradictions of Modern Hydrogeochemistry. In: Geological Evolution and Self-Organization of the Water – Rock System. Vol. 2. The Water – Rock System under Hypergenesis Zone Conditions. Publishing House of SB RAS, Novosibirsk, p. 122–126 (in Russian) [Шварцев С.Л. Содовые воды как зеркало противоречий современной гидрогеохимии // Геологическая эволюция и самоорганизация системы вода – порода. Т. 2. Система «вода – порода» в условиях зоны гипергенеза. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2007. С. 122–126].

Shvartsev S.L., Domrocheva E.V., Rasskazov N.M., 2011. Geochemistry and Formation of Soda Waters in Kuzbass. Bulletin of the Tomsk Polytechnic University 318 (1), 128–134 (in Russian) [Шварцев С.Л., Домрочева Е.В., Рассказов Н.М.

Геохимия и формирование содовых вод Кузбасса // Известия Томского политехнического университета. 2011. Т. 318. № 1. С. 128–134].

Shvartsev S.L., Lepokurova O.E., 2014. The Unique Alkaline Waters in the Chulym Basin (West Siberia). Doklady Earth Sciences 459, 1464–1469. <https://doi.org/10.1134/S1028334X14110269>.

Shvartsev S.L., Zamana L.V., Plyusnin A.M., Tokarenko O.G., 2015. Equilibrium of Nitrogen-Rich Spring Waters of the Baikal Rift Zone with Host Rock Minerals as a Basis for Determining Mechanisms of Their Formation. Geochemistry International 53, 713–725. <https://doi.org/10.1134/S0016702915060087>.

Zorkin L.M. (Ed.), 1989. Waters in Oil and Gas Fields of the USSR. Guidebook. Nedra, Moscow, 382 p. (in Russian) [Воды нефтяных и газовых месторождений СССР: Справочник / Ред. Л.М. Зорькин. М.: Недра, 1989. 382 с.].