

НАУКИ О ЗЕМЛЕ

УДК 556.314

Ю.В. Колубаева

**РАВНОВЕСНО-НЕРАВНОВЕСНОЕ СОСТОЯНИЕ ПРИРОДНЫХ ВОД
СЕВЕРНОЙ ЧАСТИ КОЛЫВАНЬ-ТОМСКОЙ СКЛАДЧАТОЙ ЗОНЫ С ВЕДУЩИМИ
МИНЕРАЛАМИ ВМЕЩАЮЩИХ ГОРНЫХ ПОРОД**

Рассматриваются геохимические процессы, происходящие в системе вода – порода, на примере природных вод северной части Колывань-Томской складчатой зоны (Томский район Томской области), где развиты преимущественно слабощелочные воды со средней минерализацией около 500 мг/л. Установлено, что воды района равновесны с кальцитом и одновременно с глинистыми минералами (гипсбитом, каолинитом, монтмориллонитом, иллитом), но всегда неравновесны с эндогенными алюмосиликатами (анортитом, альбитом, форстеритом, мусковитом), т.е. система вода – порода носит равновесно-неравновесный характер.

Ключевые слова: Колывань-Томская складчатая зона; эндогенные алюмосиликаты; равновесия; глинистые минералы.

Высокий интерес мировой научной общественности к системе вода – порода, привлекающей в последние годы все более пристальное внимание, объясняется тем, что эта система является всеохватывающей на нашей планете и ее геологическая эволюция приводит к формированию многочисленных геохимических типов подземных и поверхностных вод, разнообразных вторичных минеральных новообразований. В.И. Вернадский [1] большое значение придавал равновесиям между основными компонентами окружающего мира (таким, как вода, порода, разнообразные газы, органическое вещество (живое и мертвое), различные минералы, углеводороды и т.д.). Его знаменитое равновесие в системе «вода – порода – газ – органическое вещество» стало общепризнанным, вошло во все учебники по геохимии и гидрогеологии и является базовым для современных наук о земле в целом. В.И. Вернадский рассматривал это равновесие главным образом с динамических позиций, но немалое значение он придавал и физико-химическим равновесиям в рассматриваемой системе.

С.Л. Шварцев, анализируя результаты собственных исследований и многочисленные публикации, еще в 1978 г. пришел к заключению, что в условиях зоны гипергенеза система вода – порода носит *равновесно-неравновесный характер* [2–5]. Согласно этому положению вода в природных условиях, независимо от глубины залегания и скорости движения, всегда неравновесна с одними минералами, растворяя их (при участии газов и органического вещества), но одновременно равновесна с другими, которые формирует.

В настоящий момент теория взаимодействия воды с горными породами относительно детально разработана с общих геохимических позиций, экспериментального моделирования алюмосиликатов, физико-химического моделирования процессов выветривания и т.д. Физико-химические методы исследований получили свое развитие благодаря работам Х.К. Хелгесона, Р.М. Гаррелса, Ч.Л. Крайста, Т. Пачеса, И. Тарди, М.Е. Томсона, И.К. Карпова, В.А. Жарикова, С.П. Крайнова, Г.Б. Наумова, Б.П. Рыженко, Ю.В. Шварова [6–9]. Применили же эти методы на практике С.Л. Шварцев, В.П. Зверев, В.Н. Озябкин, С.А. Юшков и др. [2–4].

Нами были проведены расчеты по изучению равновесно-неравновесного состояния системы вода – порода в условиях гумидного климата на примере природных вод северной части Колывань-Томской складчатой зоны. Материалом для проводимых исследований послужили данные, полученные проблемной научно-исследовательской гидрогеохимической лабораторией Национального исследовательского Томского политехнического университета в разные годы (1992–1993 гг., 1998–2000 гг. и в 2008 г. с участием автора).

Краткая характеристика района

В административном отношении территория исследований расположена в юго-восточной части Западной Сибири в пределах Томского района Томской области и занимает Томь-Яйское междуречье (рис. 1).

Исследуемый район в ландшафтном отношении относится к подтаежной подзоне таежной зоны и характеризуется гумидным климатом. В орографическом отношении район представляет собой слаборасчлененную эрозионно-аккумулятивную равнину в западной части и низменную аккумулятивную равнину в восточной части, абсолютные отметки водоразделов колеблются от 190 до 270 м с общим уклоном к северу [10–12]. Основными водными артериями района являются реки Томь и Яя. Главные их притоки имеют широтное или близкое к нему направление. Питание всей речной сети района смешанное и осуществляется за счет весеннего снеготаяния, летне-весенних дождей и подземных вод. Роль последних значительна, особенно на участках дренажа зон тектонических нарушений, о чем свидетельствуют многочисленные выходы восходящих источников по долинам рек и сравнительно постоянный расход рек даже в засушливые периоды.

В геологическом отношении территория исследований относится к структурам Колывань-Томской складчатой зоны, особенностью строения которой является наличие двух структурных этажей: нижнего, сложенного палеозойскими образованиями, представленными осадочными, вулканогенными и метаморфическими породами девонского и каменноугольного возраста, и верхнего, представленного рыхлыми, преимущественно

но песчано-глинистыми осадками мезо-кайнозойского возраста мощностью 0–40, реже до 100 м. Платформенный чехол, перекрывающий дислоцированные образования палеозоя, складывается осадками меловой, палеогеновой и четвертичной систем. На поверхности палеозойских образований широко представлена древняя кора выветривания преимущественно каолинит-гидроалюминатного состава [10, 13].

Подземные воды этого региона характеризуются сложным режимом, разнообразием химического состава и сложными условиями залегания. В рассматриваемом регионе выделяются два геолого-гидрогеологических структурных этажа. Верхний – мезозойско-

кайнозойский этаж – сложен толщей рыхлых отложений, содержащих пластовые воды. Нижний этаж – складчатый протерозойско-палеозойский фундамент – представлен терригенными породами, известняками, мраморами, амфиболитами, вулканитами, обводненными преимущественно в верхней трещиноватой зоне (трещинные воды) [10, 12]. Подземные воды верхнего и нижнего этажей разделены глинистыми водоупорными породами кор выветривания, имеющими региональное распространение. Однако в долинах рек и на отдельных участках водоразделов глины коры выветривания могут отсутствовать, что обуславливает гидравлическую связь между водоносными комплексами обоих этажей.

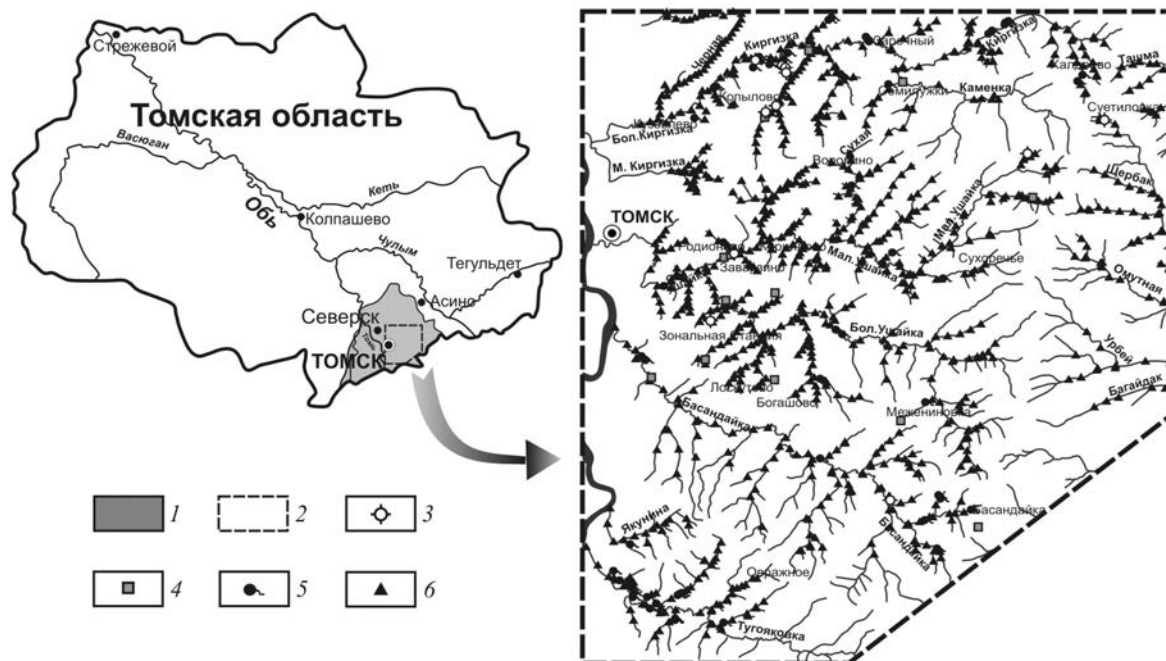


Рис. 1. Обзорная карта изучаемого района с нанесением точек фактического материала: 1 – Томский район; 2 – участок исследований; места опробования: 3 – скважин, 4 – колодцев, 5 – родников, 6 – рек

Результаты исследований

Химический состав изученных вод представлен в таблице. При интерпретации и обобщении данных использовались химические анализы более чем 1 000 точек опробования: родники, колодцы, скважины и реки (Киргизка, Каменка, Ушайка, Басандайка, Якунина, Тугояковка, Ташма, Щербак, Омутная и их притоки) (рис. 1) [14].

Как можно видеть из таблицы, формирующиеся в этих условиях подземные и поверхностные воды являются близкими по составу, что, вероятно, обусловлено особенностями химического состава подземных вод палеозойского фундамента, выходящего на дневную поверхность и обеспечивающего родниковое питание рек. Так, подземные воды являются нейтральными (рН – 7,1), пресными, со средней минерализацией 523 мг/л, по составу – преимущественно гидрокарбонатными кальциевыми и магниевыми-кальциевыми. Общая минерализация вод изменяется от 215 до 784 мг/л, рН – от 6,4 до 7,8. Сравнение средних значений элементов с их кларками для провинции умеренно-влажного климата [4] показывает, что в целом они вполне согласуются с последними

как для макрокомпонентов, так и для микроэлементов, хотя гидрокарбонат-ион и кальций, а следовательно, и общая минерализация, имеют более высокие значения. Речные воды по химическому составу являются преимущественно гидрокарбонатными кальциевыми, слабощелочными – среднее значение рН – 7,6, умеренно пресными при средней минерализации 490 мг/л. Общая минерализация вод изменяется от 121 до 775 мг/л, рН – от 6,0 до 8,2.

Таким образом, природные воды района имеют минерализацию до 800 мг/л и рН до 8,2 и представляют воды выщелачивания, формирование которых определяется степенью их взаимодействия с вмещающими алюмосиликатами, пользующимися на территории исследований наиболее широким распространением. Вместе с тем нельзя не отметить, что большая часть даже этих пресных вод насыщена кальцитом, что делает невозможным накопление кальция в них и трансформирует его в магний и даже для некоторых вод в натрий. Как видно из рис. 2, на диаграмме насыщения вод относительно кальцита большая часть точек состава вод располагается кучно над линией насыщения, что свидетельствует о достижении в во-

дах пересыщения относительно карбоната кальция и о возможности его осаждения из вод. Это также подтверждается многочисленными проявлениями травер-

тинов, образующихся из пресных холодных вод и пользующихся широким распространением на территории Колывань-Томской складчатой зоны [15].

Характеристика состава подземных и поверхностных вод исследуемой территории

Параметр	Подземные воды (66 анализов)			Поверхностные воды (907 анализов)			Кларк провинции умеренно-влажного климата [4]
	Минимум	Среднее	Максимум	Минимум	Среднее	Максимум	
pH	6,4	7,14	7,8	6,0	7,64	8,2	6,82
Жесткость, мг-экв/л	2,4	6,15	9,73	1,2	5,68	9,33	–
HCO_3^- , мг/л	158,6	377,2	565,0	72,0	361,2	580,0	222
SO_4^{2-}	1,0	5,7	72,0	1,0	3,6	45,0	18,2
Cl^-	1,4	4,35	64,6	0,5	3,26	46,2	15,9
Ca^{2+}	28,0	101,3	166,0	20,0	88,8	152,0	38,3
Mg^{2+}	0,5	13,0	26,8	0,5	13,7	63,4	16,5
Na^+	5,0	10,2	18,0	2,8	11,3	50,0	23,8
K^+	0,2	1,1	4,0	0,3	1,4	23,5	2,74
NO_2^-	0,0015	0,006	0,9	0,0015	0,017	0,9	0,1
NO_3^-	0,05	0,42	7,91	0,05	0,4	35,0	2,13
NH_4^+	0,015	0,36	0,9	0,015	0,53	1,5	0,52
Si	3,0	6,58	9,67	0,39	4,78	9,13	6,2
Сумма	214,7	522,9	783,6	120,9	490,5	775,5	354
$\text{Fe}^{\text{св}}$, мкг/л	150	830	6500	150	530	12000	690
F^-	90	250	510	90	210	1180	260
Br	9,3	33,87	142,0	0,3	36,06	686,6	85,6
Ba	6,0	39,2	210,0	2,5	35,5	280,0	25,3
Sr	9,0	417,6	1293,0	9,0	149,7	1597,0	185
Li	5,0	14,0	27,0	5,0	12,8	110,0	10,7
Al	5,0	180,0	500,0	5,0	83,0	2650,0	165
Ti	0,3	1,03	37,6	0,3	1,59	100,0	8,82
V	0,3	0,63	20,0	0,3	0,8	20,0	1,28
Cr	1,4	5,26	40,0	0,2	5,06	76,0	2,83
Co	0,13	0,33	3,1	0,01	0,32	5,9	0,34
Ni	0,3	1,31	23,5	0,3	1,35	100,0	3,45
Cu	0,05	0,81	5,8	0,05	0,79	138,0	4,85
Zn	0,5	9,9	221,0	0,1	11,64	2830,0	42,8
Cd	0,05	0,1	2,5	0,05	0,12	15,0	0,15
Pb	0,05	0,72	9,3	0,05	0,68	30,0	3,1
As	2,0	2,84	20,0	2,0	3,98	70,5	1,64
Ag	0,03	0,186	5,0	0,03	0,16	5,0	0,24
Au	0,001	0,006	0,053	0,001	0,005	0,32	0,006
Sb	0,01	0,183	6,5	0,01	0,07	10,7	0,55
La	0,05	0,33	2,0	0,05	0,333	4,1	–
Ce	0,025	0,91	11,3	0,025	0,79	36,9	–
Lu	0,0005	0,0036	0,09	0,0005	0,004	0,4	–
Hg	0,005	0,04	1,285	0,002	0,06	4,46	0,044
Th	0,005	0,02	0,6	0,005	0,033	1,5	0,11
U	0,085	0,92	19,5	0,061	0,67	11,8	0,51

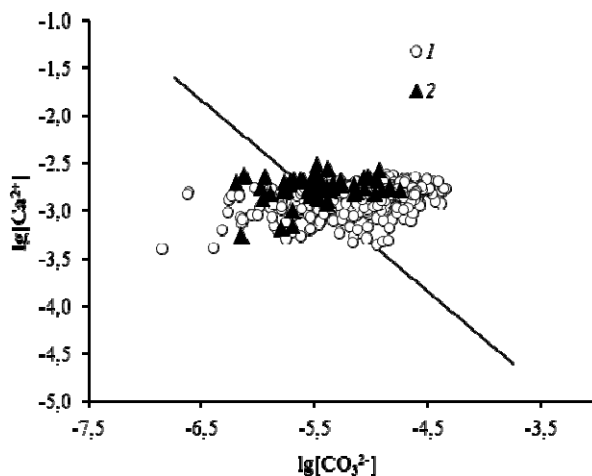


Рис. 2. Диаграмма степени насыщения вод кальцитом при 25°C с нанесением данных по составу вод Томь-Яйского междуречья: 1 – поверхностные воды; 2 – подземные воды

Часть вод все же остается недонасыщенной относительно этого минерала и способна выщелачивать его из водовмещающих пород. Последнее можно объяснить, например, разбавлением исследуемых вод дождевыми ультрапресными водами, которые не успевают долго взаимодействовать с горными породами. Это подтверждается тем, что у вод, ненасыщенных по отношению к кальциту, среднее значение минерализации составляет 365 мг/л, содержание гидрокарбонат-иона – 260 мг/л, кальция – 65 мг/л; pH – 7,0, тогда как у вод, насыщенных кальцитом, средняя минерализация равна 505 мг/л, содержание гидрокарбонат-иона – 372 мг/л и кальция – 92 мг/л; pH – 7,6, т.е. все параметры отличаются более высокими значениями. Мы полагаем, что и в тех точках, которые в момент опробования оказались неравновесными с кальцитом, в течение года равновесие все же могло наступить.

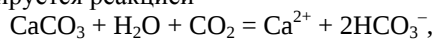
Также для выяснения степени изменения насыщенности природных вод исследуемой территории относительно кальцита с изменением степени их солености и щелочности нами был использован индекс неравновесности (A), равный

$$A = \lg \frac{K}{Q},$$

где K – термодинамическая константа реакции растворения породы или минерала; Q – квотант реакции, представляющий собой фактическое значение произведения активностей продуктов реакции, отнесенного к произведению активностей исходных веществ [4, 6, 16].

По мере насыщения вод относительно какого-либо соединения индекс неравновесности уменьшается, стремясь к нулю, при пересыщении вод его значения становятся отрицательными; нулевое значение характеризует равновесное состояние.

В случае кальцита равновесие воды с минералом контролируется реакцией



константа которой при 25°C равна $10^{-5,8}$, тогда как среднее значение квотанта этой реакции в разных ландшафтных зонах изменяется от $10^{-5,1}$ до $10^{-10,1}$, а индекс неравновесности – соответственно от –0,5 до +4,5.

Существует четкая обратная пропорциональная зависимость, имеющая место между индексом неравновесности и общей минерализацией воды.

В общем случае по мере увеличения солености раствора степень его насыщения относительно кальцита возрастает, и при минерализации 0,6 г/л индекс неравновесности становится равным нулю, т.е. достигается равновесие. Аналогичная зависимость рассматриваемого индекса устанавливается и с величиной pH: по мере увеличения щелочности раствора индекс неравновесности уменьшается и при pH 7,4 становится равным нулю, т.е. достигается равновесие воды с кальцитом.

Таким образом, подземные воды, имеющие минерализацию более 0,6 г/л и одновременно pH более 7,4, как правило, насыщены карбонатом кальция, который в этих условиях не только не растворяется, но, наоборот, высаживается из раствора [2, 4].

На диаграммах зависимости индекса неравновесности от минерализации и pH применительно к условиям данной территории (рис. 3) видно, что индекс неравно-

весности становится равным нулю (т.е. достигается равновесие) при минерализации более 0,4 г/л и pH 7,4.

Переходя к вопросу равновесия природных вод исследуемой территории с алюмосиликатами (рис. 4), отметим, что система вода – алюмосиликатные минералы является многокомпонентной, насыщенность которой отдельными элементами может быть понята только в совокупности. Не вдаваясь в детали механизмов инкогруэнтного растворения алюмосиликатов, следует отметить, что такое растворение при всей его сложности обязано главным образом явлениям гидролиза. Гидролиз алюмосиликатов протекает путем полного перевода в раствор химических элементов с последующим их осаждением в виде вторичных минеральных фаз, растворимость которых ниже исходных. Это крайне важное обстоятельство определяет постоянную ненасыщенность вод относительно исходных минералов, которые поэтому могут растворяться в течение всего времени их взаимодействия с подземными водами [2, 4].

Термодинамические пересчеты результатов химических анализов природных вод Томь-Яйского междуречья с минералами алюмосиликатных пород показаны на рис. 4. На диаграмме равновесия вод с Са-алюмосиликатами (рис. 4, а) видно, что подавляющее число точек расположено в области устойчивости каолинита, меньшее – в области Са-монтмориллонита и небольшое число – в области гиббсита, с которыми воды равновесны. Кроме того, необходимо отметить, что на всех диаграммах насыщения в поле гиббсита попадает минимальное количество точек, что характерно для вод исследуемого региона. Это точки только поверхностных вод с минимальными значениями всех показателей. На определенной стадии взаимодействия этой системы достигается насыщенность вод по отношению к вторичному кальциту при парциальных давлениях CO_2 от $10^{2,5}$ до $10^{1,5}$ Па (в тех же пределах давлений, которые характерны для реальных условий), пользуясь широким распространением среди вторичных минералов.

С Са-монтмориллонитом равновесны воды, которые содержат наиболее высокие концентрации Са и Si одновременно и характеризуются высокими значениями pH. В поле же устойчивости каолинита попадают точки состава вод, который характеризуется более низкими концентрациями кальция и недостаточно высокими значениями pH. Важно также обратить внимание на принципиальную неравновесность вод с эндогенными кальциевыми минералами, в частности с анортитом, равновесное поле которого располагается значительно выше.

Диаграмма равновесия природных вод исследуемой территории с Na-алюмосиликатами (альбитом) (рис. 4, б) показывает, что подавляющая часть точек находится в поле устойчивости каолинита, небольшая часть точек – в поле гиббсита и только несколько точек – на границе устойчивости каолинита с Na-монтмориллонитом. Неравновесность вод исследуемой территории с Na-монтмориллонитом в целом характерна для вод изучаемой территории, поскольку для достижения равновесия с этим минералом необходимы более высокая минерализация и щелочность. Все воды находятся далеко от поля устойчивости альбита.

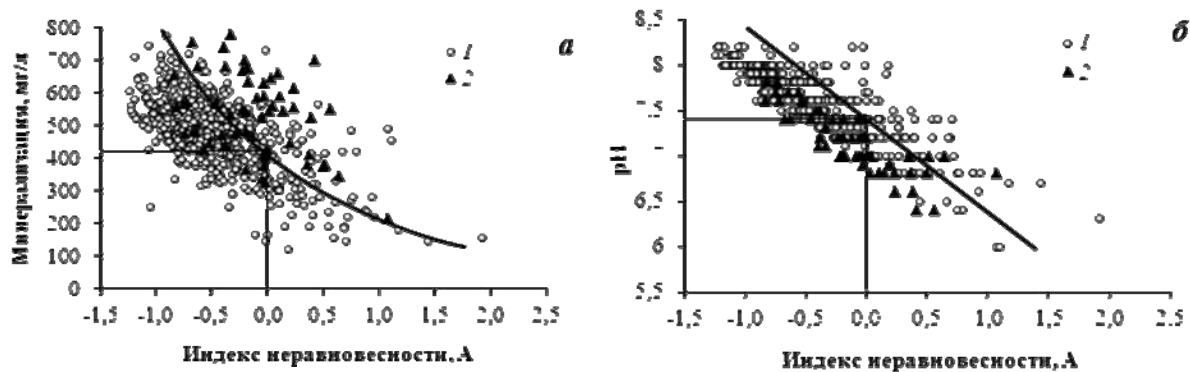


Рис. 3. Зависимость значений индекса неравновесия от общей минерализации (а) и pH (б) природных вод Томь-Яйского междуречья: 1 – поверхностные воды; 2 – подземные воды

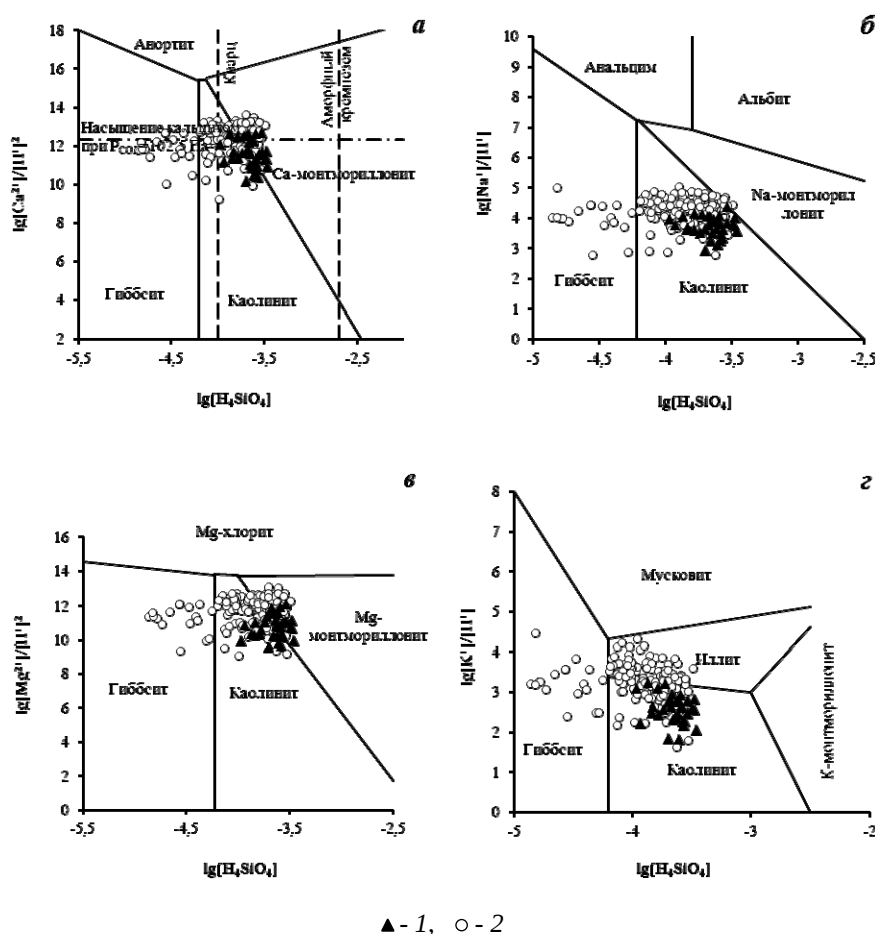


Рис. 4. Диаграммы степени насыщения вод алюмосиликатными минералами при стандартных условиях с нанесением данных по составу вод Томь-Яйского междуречья: а – система $\text{HCl-H}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-CO}_2\text{-CaO-SiO}_2$; б – система $\text{HCl-H}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-CO}_2\text{-Na}_2\text{O-SiO}_2$; в – система $\text{HCl-H}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-CO}_2\text{-MgO-SiO}_2$; г – система $\text{HCl-H}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-CO}_2\text{-K}_2\text{O-SiO}_2$; 1 – подземные воды, 2 – поверхностные воды

Аналогичная картина характерна для равновесия воды с Mg-алюмосиликатами (рис. 4, в), так как в этом случае, как и в случае с Са-алюмосиликатами, большая часть точек ложится в поле каолинита, меньшая – Mg-монтмориллонита и несколько точек – в поле гиббсита. В поле Mg-хлорита не попадает ни одна точка. Подчеркнем, что с первичными Mg-алюмосиликатами, в частности с форстеритом, как с анортитом и альбитом, все воды далеки от равновесия. На рис. 4, в поле форстерита располагается за его пределами выше равновесных значений $\lg [\text{Mg}^{2+}]/[\text{H}^+]^2 = 16,26$.

Наконец, анализ диаграммы равновесия вод (рис. 4, г) с К-алюмосиликатами (мусковитом) показывает, что большая часть точек расположена в полях устойчивости каолинита и иллита. Решающее влияние на результат гидролиза алюмосиликатов оказывает содержание соединений кремния. Более низкие концентрации H_4SiO_4 приводят к образованию иллита. Вместе с тем все эти воды неравновесны не только с мусковитом, поле которого изображено на рис. 4, но и с К-полевым шпатом, поле которого располагается еще выше за пределами рисунка.

Из вышесказанного видно, что все первичные алюмосиликаты (анортит, альбит, форстерит, мусковит, К-полевой шпат и др.) неравновесны с природными водами северной части Колывань-Томской складчатой зоны и способны растворяться в этих условиях с образованием вторичных минералов (гипс, каолинит, монтмориллонит, иллит, кальцит и др.). При этом значительная часть химических элементов, поступающая в раствор за счет инконгруэнтного растворения первичных минералов, связывается вторичными продуктами, а другая (подвижные элементы) – концентрируется в растворе.

Основные выводы:

1. Система вода – порода по своему состоянию является равновесно-неравновесной, предопределяющей концентрацию химических элементов в воде, а следовательно, и минерализацию. В данном случае подтверждается принцип, обоснованный С.Л. Шварцевым, о равновесно-неравновесном характере системы вода – порода. Это принципиальное положение, свидетель-

ствующее о том, что вода независимо от глубины залегания, pH, температуры, геохимической среды, состава вмещающих пород растворяет одни минералы и формирует другие, которые выпадают из раствора. К последним относятся в подавляющем большинстве глинистые минералы и кальцит.

2. При формировании как подземных, так и поверхностных вод кальциевая составляющая формируется как за счет выщелачивания карбонатов, так и за счет Са-содержащих полевых шпатов (анортит). Формирование доминирующей в условиях исследуемой территории кальциевой, а не натриевой компоненты обусловлено временем взаимодействия в системе вода – порода (т.е. интенсивностью водообмена).

3. Равновесие природных вод рассматриваемой территории с эндогенными минералами принципиально невозможно, поскольку образующиеся в этой системе вторичные минералы выступают геохимическим барьером на пути установления такого равновесия.

ЛИТЕРАТУРА

1. Вернадский В.И. История природных вод. М. : Наука, 2003. 751 с.
2. Геохимическая эволюция и самоорганизация системы вода – порода. Т. 1: Система вода – порода в земной коре: взаимодействие, кинетика, равновесие, моделирование / В.А. Алексеев и др. Новосибирск : Изд-во СО РАН, 2005. 244 с.
3. Геохимическая эволюция и самоорганизация системы вода-порода. Т. 2: Система вода-порода в условиях зоны гипергенеза / С.Л. Шварцев и др. Новосибирск : Изд-во СО РАН, 2007. 389 с.
4. Шварцев С.Л. Гидрогеохимия зоны гипергенеза. 2-е изд. исправл. и доп. М. : Недра, 1998. 366 с.
5. Шварцев С.Л. Фундаментальные механизмы взаимодействия в системе вода – горная порода и ее внутренняя эволюция // Литосфера. 2008. № 6. С. 3–24.
6. Гаррелс Р.М., Крайст Ч.Л. Растворы, минералы, равновесия : пер. с англ. М. : Мир, 1968. 368 с.
7. Крайнов С.Р., Рыженко Б.Н., Швеи В.М. Геохимия подземных вод. Теоретические, прикладные и экологические аспекты. М. : Наука, 2004. 677 с.
8. Gislason S.R., Arnorsson S. Dissolution primary basaltic minerals in natural waters: saturation state and kinetics // Chem. Geol. 1993. Vol. 105. P. 117–135.
9. Helgeson H.C. Kinetics of mass transfer among silicates and aqueous solutions // Geochim. et Cosmochim. Acta. 1971. Vol. 35, № 5. P. 421–469.
10. Гидрогеология СССР. Т. XVI: Западно-Сибирская равнина (Тюменская, Омская, Новосибирская и Томская области). М. : Недра, 1970. 368 с.
11. Удодов П.А., Матусевич В.М., Григорьев Н.В. Гидрогеохимические поиски в условиях полузакрытых геологических структур Томь-Яйского междуречья. Томск : Изд-во ТГУ, 1965. 202 с.
12. Удодов П.А., Паршин П.Н., Левашиов Б.М. и др. Гидрогеохимические исследования Колывань-Томской складчатой зоны. Томск : Изд-во ТГУ, 1971. 283 с.
13. Врублевский В.А., Нагорский М.П., Рубцов А.Ф., Эрвье Ю.Ю. Геологическое строение области сопряжения Кузнецкого Алатау и Колывань-Томской складчатой зоны. Томск : Изд-во Том. ун-та, 1987. 96 с.
14. Колубаева Ю.В., Шварцев С.Л., Копылова Ю.Г. Геохимия вод северной части Колывань-Томской складчатой зоны // Известия вузов. Геология и разведка. 2010. № 2. С. 50–58.
15. Лепокурова О.Е. Геохимия подземных вод севера Алтае-Саянского горного обрамления, формирующих травертины : дис. ... канд. геол.-минерал. наук. Томск, 2005. 151 с.
16. Кирюхин В.А., Коротков А.И., Шварцев С.Л. Гидрогеохимия : учеб. для вузов. М. : Недра, 1993. 384 с.

Статья представлена научной редакцией «Науки о Земле» 15 мая 2012 г.