

## РАВНОВЕСИЯ СОДОВЫХ ПОДЗЕМНЫХ ВОД УГЛЕНОСНЫХ ОТЛОЖЕНИЙ НАРЫКСКО-ОСТАШКИНСКОЙ ПЛОЩАДИ (КУЗБАСС) С МИНЕРАЛАМИ ВМЕЩАЮЩИХ ПОРОД

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ №14-05-31095-мол\_а.*

На примере подземных вод Нарыкско-Осташкинской площади центральной части Кузбасса приводятся результаты расчета равновесий с наиболее распространенными карбонатными и алюмосиликатными минералами вмещающих пород, наиболее часто встречающихся в геологическом разрезе изучаемой территории. Показано, что воды неравновесны с первичными (эндогенными) минералами, которые они растворяют, но в то же время равновесны с глинами и карбонатами, которые осаждаются из вод.

**Ключевые слова:** содовые подземные воды; Кузбасс; Нарыкско-Осташкинская площадь; равновесия в системе вода – вмещающая порода.

### Введение

По геохимии содовых вод Кузбасса авторами совместно с большим коллективом коллег уже были опубликованы работы [1–6]. Основные теоретические положения по образованию соды рассмотрены в работах В.А. Ковды, У.П. Келлея, И.Н. Антипова-Каратасева, Н.И. Базилевич, Е.В. Посохова, Ю.В. Баталина, Б.С. Касимова, Е.Ф. Станкевича, В.Г. Попова, К.К. Гедройца, С.Л. Шварцева и многих других ученых, но споры вокруг проблемы формирования этих уникальных природных образований не утихают до сих пор. Авторами этот вопрос рассматривается с позиций общей теории взаимодействия воды с горными породами, предложенной С.Л. Шварцевым [3, 7]. Согласно придерживающейся концепции выявление состояния равновесия подземных вод с ведущими минералами является начальным этапом, необходимым для познания условий формирования химического состава вод.

### Фактический материал и методы исследования

Томский филиал ИНГГ СО РАН начиная с 2002 г. ведет совместные работы с ООО «Газпром добыча Кузнецк» по гидрогеологии, гидрохимии и экологии территорий потенциальной промышленной добычи угольного метана Кузбасса. В 2012 г. наши исследования были сосредоточены на территории Нарыкско-Осташкинской площади Ерунаковского района Кемеровской области, являющейся одной из приоритетных площадей для крупномасштабной добычи угольного метана [8]. С 2009 по 2012 г. здесь была пробурена 41 скважина глубиной от 100 до 1 200 м. Всего имеются данные по химическому составу вод по 112 пробам из 41 скважины (рис. 1).

В каждой точке гидрохимического опробования *in situ* (непосредственно на месте отбора) определились параметры быстроизменяющихся компонентов, таких как Eh, pH, температура, ионы NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, Fe<sup>2+</sup> и Fe<sup>3+</sup>. Макрокомпонентный и микрокомпонентный составы вод исследовались в проблемной научно-исследовательской гидрохимической лаборатории Томского политехнического университета, зарегистрированной в Системе аналитических лабо-

раторий Госстандарта России. Для проведения полного химического анализа вод использовались традиционные методы, а также методы спектрального, атомно-абсорбционного анализов и др.

При расчетах равновесий, ввиду вычислительной трудоемкости, использован программный комплекс (ПК) HydroGeo, разработанный М.Б. Букаты [9] и сертифицированный в Росатомнадзоре. Данный ПК базируется на методе констант равновесий. В систему вводятся результаты химического анализа воды, включая концентрации органических веществ, а также температура и pH раствора. В результате трудоемких гидрохимических расчетов получаются активности химических соединений (то, что реально есть в растворе), при сравнении которых со стандартными значениями (больше или меньше) можно сделать вывод о насыщенности или ненасыщенности раствора относительно какого-либо минерала.

### Геология, гидрохимия района и состав вмещающих отложений

Нарыкско-Осташкинская площадь представляет собой брахисинклинальную структуру, осложненную тектоническими нарушениями. Подавляющая часть разреза сложена в основном угленосно-терригенныхми отложениями кольчугинской серии (P<sub>2</sub>–P<sub>3</sub>), представленной песчаниками, алевролитами и аргиллитами с включением до 50 угольных пластов. Эта серия делится на ерунаковскую (мощность 1,2–1,6 км) и ильинскую (мощность 0,8–1,2 км) подсерии. Угольные пласти рабочей мощности в основном располагаются в пределах ерунаковской подсерии. Выше по разрезу распространены триасовые (мальцевская серия) и юрские (конгломератовая серия) отложения. Первые из них безугольные, вторые содержат невыдержаные маломощные пласти угля [10]. Сверху коренные породы покрыты маломощными рыхлыми отложениями кайнозойского возраста, представленными глинами, суглинками и гравийно-галечниками.

Гидрохимическое строение более подробно представлено в [6]. По литолого-стратиграфическим и гидродинамическим признакам здесь выделяются четыре водоносных комплекса: водоносный комплекс

четвертичных аллювиальных отложений, водоносный комплекс нерасчленённых юрских отложений, водоносный комплекс нерасчленённых триасовых отложений мальцевской серии и водоносный комплекс средне-верхнепермских отложений ерунаковской подсерии. Последний пользуется самым широким распространением и занимает почти всю площадь.

Разрез комплекса средне-верхнепермских отложений представлен чередованием мощных пластов песчаников с алевролитами, аргиллитами и углями. По минералогическому составу в породе содержится не менее 50–60% кластического материала, в основном это мелкие обломки кварца (до 40–53%). Кроме этого широко распространены глинистые породы (32–59%), эфузивы (43–46%), полевые шпаты (34–37%), в небольшом количестве более крупные зерна плагиоклаза и ортоклаза. Эти последние в значительной степени изменены вторичными процессами (серитизация, кальцитизация, доломитизация, каолинизация). В незначительном количестве присутствуют окатанные обломки кремнистых пород и кварцитов (16–34%). Из аутогенных минералов отмечен пирит. Повсеместно в породе рассеяны разнообразной формы углистые частицы, количество которых составляет не менее 5%. Также присутствуют бейделлит и гидроокислы железа [11].

### Химический состав подземных вод

Содовые воды в Кузбассе пользуются практически повсеместным распространением, начиная с глубин первых сотен метров, в среднем с глубин 150–200 м [1–4], т.е. в пределах зоны замедленного водообмена. Такая картина характерна для подавляющего большинства артезианских и адартезианских бассейнов с фациями пониженной солености. При этом с глубиной содержание соды в водах возрастает. Эту же картину мы наблюдаем и на Нарыкско-Осташкинской площади. Содовые воды занимают строго определенное пространственное расположение в разрезе, что мы и рассмотрим ниже.

На исследуемой территории прослеживается прямая вертикальная гидродинамическая зональность, в соответствии с которой по интенсивности водообмена выделяются две зоны: активного и замедленного водообмена. Воды обеих зон различаются по химическому и газовому составу и подчиняются прямой вертикальной гидрогеохимической зональности [1, 2].

**Воды зоны активного водообмена** распространены в верхней части разреза, сложенной рыхлыми мезокайнозойскими (преимущественно четвертичными) отложениями, и в зоне интенсивной трещиноватости юрских отложений. Это пресные воды (минерализация от 0,4 до 0,8 г/л), которые распространяются до глубины ориентировочно 100–150 м, хотя эта граница условна и иногда опускается до 400 м. По химическому составу воды гидрокарбонатные кальциевые и кальциево-натриевые (таблица). Концентрации  $\text{Cl}^-$  и  $\text{SO}_4^{2-}$  не высокие. Подземные воды в основном нейтральные, реже слабощелочные.

**Воды зоны замедленного водообмена (содовые)** распространены в песчаных средне-верхнепермских угленосных отложениях, частично в эфузивно-

осадочных отложениях триаса. Мощность зоны достигает 2 000 м [1] начиная с глубин 110–150 м. Исключение составляет одна проба, отобранный с глубины всего лишь 30 м. Это объясняется, скорее всего, поступлением вод из больших глубин по зонам нарушений в сторону разгрузки. Воды отличаются не только более высокой минерализацией (от 1, реже от 0,4–1,2 до 10–19 г/л), но и составом (таблица). Здесь практически повсеместно развиты содовые воды ( $\text{HCO}_3^-$ – $\text{Na}$ ), характерные для всего Кузбасса, с pH от 7,5 до 9,9.

В верхней части зоны (с интенсивно трещиноватыми породами) воды еще пресные или слабоминерализованные (0,5–5 г/л), гидрокарбонатные кальциево-натриевые либо натриево-кальциевые, pH 7,5–9,8. Увеличивается содержание  $\text{Cl}^-$  до 182 мг/л, иногда  $\text{SO}_4^{2-}$  до 186 мг/л. Источником последнего скорее всего служат сульфиды – пирит (встречающийся в составе вмещающих отложений), окисление которого и приводит к появлению в водах этого иона. Содержание  $\text{Ca}^{2+}$ , наоборот, уменьшается до 3 мг/л. В составе водорасторванного газа появляется метан (85–95%).

В нижней части зоны замедленного водообмена (зоны затухающей трещиноватости), на глубине примерно более 400–1200 м, развиты уже солоноватые и даже слабосоленые (до 19,6 г/л) содовые воды. Минерализация увеличивается за счет продолжающегося увеличения содержания  $\text{HCO}_3^-$  – до 13 г/л,  $\text{Na}^+$  – до 5,6 г/л,  $\text{Cl}^-$  – до 2,9 г/л. При этом содержания  $\text{SO}_4^{2-}$  незначительные. Таким образом, воды остаются гидрокарбонатными, реже гидрокарбонатно-хлоридными, хлоридно-гидрокарбонатными натриевыми. В составе водорасторванного газа продолжает накапливаться метан.

Зона весьма замедленного водообмена может быть выделена предположительно на глубинах более 2 000 м, поскольку данных по ней на исследуемой площади нет. Практически она изучена только на Абашевской структуре в двух глубоких скважинах, где в интервале глубин 2 270–2 502 м встречены хлоридно-гидрокарбонатные и гидрокарбонатно-сульфатно-хлоридные натриевые воды с минерализацией 32,0–35,7 г/л.

Таким образом, содовые воды на Нарыкско-Осташкинской площади развиты в песчаных средне-верхнепермских угленосных отложениях на глубинах от 110–150 до, предположительно, 2 000 м в зоне замедленного водообмена. Выше, в зоне активного водообмена, циркулируют пресные  $\text{HCO}_3^-$ – $\text{Ca}$  воды; ниже, в зоне весьма замедленного водообмена, – предположительно рассолы  $\text{Cl}^-$ – $\text{Na}$  состава. Содовые воды имеют минерализацию от 0,4 до 19,9 г/л, pH – от 7,5 до 9,9, иногда с повышенным содержанием  $\text{Cl}^-$ , а также таких микрокомпонентов, как Sr, J, Br (в нижней части зоны замедленного водообмена) [6] и метановый газовый состав.

### Результаты расчета равновесия в системе вода – порода

В исследовании были выбраны те минералы, которые наиболее часто встречаются в горных породах, слагающих изучаемый разрез (см. выше): карбонатные (кальцит, магнезит, доломит, сидерит) и алюмосиликатные (кварц, ПШ, глины и др.).



Рис. 1. Схема расположения скважин (кружок) на исследуемой площади

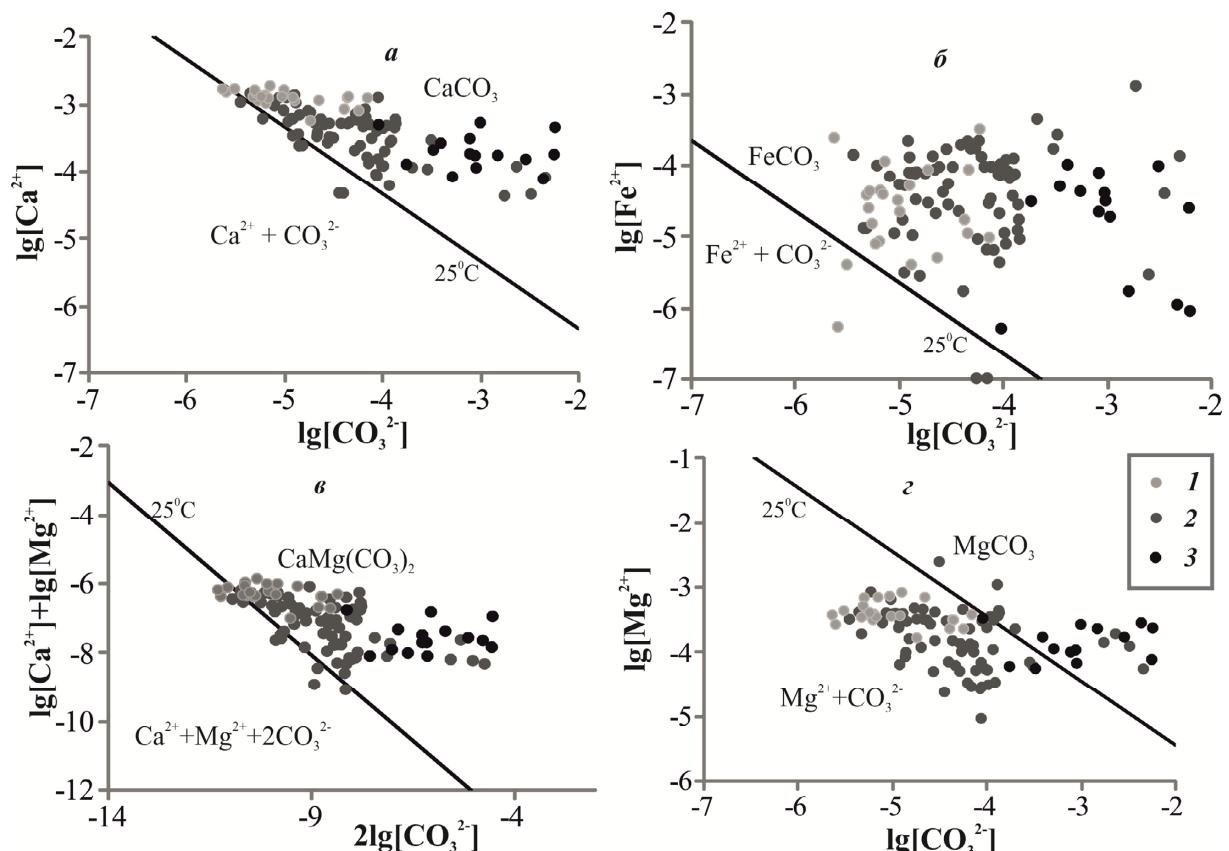


Рис. 2. Равновесие подземных вод с кальцитом (а), сидеритом (б), доломитом (в) и магнезитом (г) при пластовой и стандартной температурах: 1 – подземные воды зоны активного водообмена (верхняя часть); 2 – подземные воды зоны замедленного водообмена (верхняя часть); 3 – подземные воды зоны замедленного водообмена (нижняя часть)

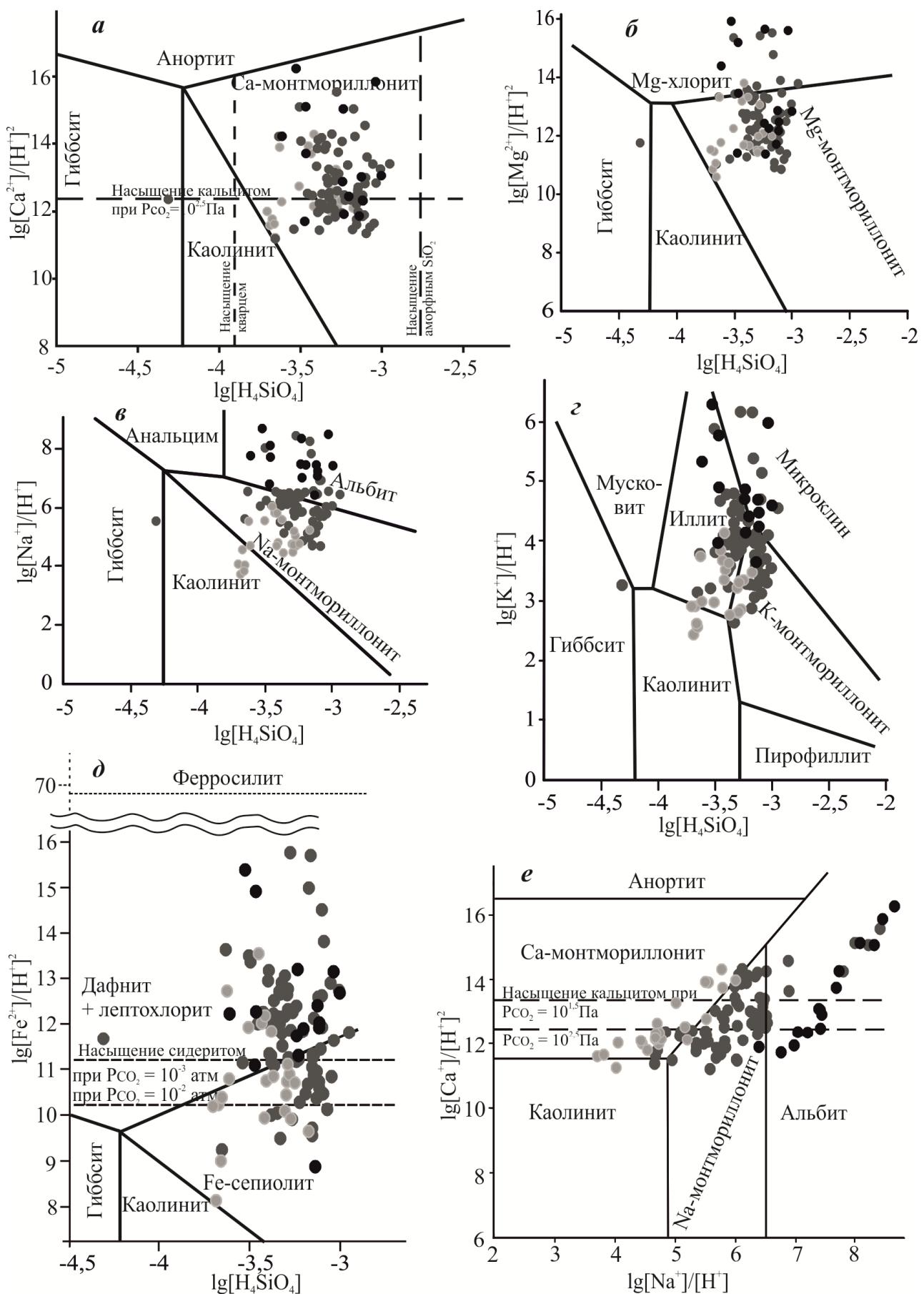


Рис. 3. Диаграмма равновесия кальциевых (а), магниевых (б), натриевых (в), калиевых (г), железосодержащих (д) и кальциево-натриевых при  $\lg[\text{H}_4\text{SiO}_4] = -3,25$  (е) минералов с подземными водами

**Средний химический состав подземных вод  
Нарыкско-Осташкинской площади, мг/л**

Параметр	Зона активного водообмена	Зона замедленного водообмена	
		с интенсивно трещиноватыми породами	затухающей трещиноватости
Глубина отбора пробы, м	100–417 195	30–1060 575	398–1200 734
pH	7,0–8,6 7,7	7,5–9,8 8,1	7,6–9,9 8,6
Ca <sup>2+</sup>	32–120 77	3–88 32	8–61 24
Mg <sup>2+</sup>	10,4–30,5 19,0	0,4–48,6 10,0	4,9–27,9 13,9
Na <sup>+</sup>	9–44 32	58–3800 438	2833–5662 4090
K <sup>+</sup>	0,4–4,0 1,5	0,3–20,0 4,5	1,0–19,2 10,5
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0,05–2,87 0,86	0,03–7,08 1,77	0,3–20,0 7,6
Fe <sub>общ</sub>	0,05–24,5 3,9	0,01–192,0 10,4	0,1–29,5 9,2
SiO <sub>2</sub>	7,5–25,3 14,6	1,8–42,5 22,0	9,2–37,5 22,3
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	317–580 411	258–3111 824	1399–12503 6798
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	0,2–6,2 1,6	0,3–742,8 31,1	18,5–1285,7 380,7
Cl <sup>-</sup>	0,9–24,0 6,5	1,5–182,0 22,9	30,0–2893,0 489,3
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	1,5–16,9 5,8	0,2–185,6 18,4	1,2–75,7 24,3
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0,01–6,20 1,7	0,1–8,1 1,1	0,01–190,0 19,5
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	0,01–0,39 0,07	0,01–0,32 0,04	0,005–0,79 0,09
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	0,01–0,07 0,03	0,01–0,15 0,04	0,28–1,26 0,62
C <sub>опр</sub>	0,9–9,1 3,5	1,3–7,8 4,0	12,8–52,8 26,3
ФК	2,0–38,7 6,9	2,9–14,8 7,7	27,9–115,0 56,9
ГК	0,1–2,6 0,6	0,3–2,0 0,8	0,2–1,1 0,7
Общая минерализация	459–768 564	436–4355 1271	3999–19890 10950
Кол-во проб	23	72	15

При расчетах равновесий между минералами и природными водами в уравнениях используются величины активности. На основе имеющихся данных по составу вод при помощи программного комплекса *HydroGeo* авторы получили величины активностей ионов с учетом ионной силы раствора, которая зависит от минерализации вод. Для бесконечно разбавленных растворов (пресных вод) ионная сила равна нулю. В случае достаточно минерализованных вод зоны замедленного водообмена она изменялась в пределах от 0,01 до 0,24.

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



константа которой равна при температуре 5°C 10<sup>-8,09</sup> и при 25°C – 10<sup>-8,34</sup> [12]. Зная поэтому активности Ca<sup>2+</sup> и CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, можно рассчитать квотант реакции (Q) – то,

что действительно есть в растворе. Если квотант реакции равен или больше константы, значит, воды равновесны или пересыщены относительно кальцита.

Результаты расчетов удобно представить графически с помощью диаграмм степени насыщения (см. рис. 2). Если фигуративные точки (квотант) располагаются выше линии насыщения (константы), то воды насыщены относительно карбонатов. С.Л. Шварцевым [7] выдвинута гипотеза, согласно которой сodoобразование – это естественный этап эволюции системы вода – алюмосиликаты, наступающий с момента достижения равновесия воды с кальцитом. Как видно на рис. 2, воды пересыщены практически все относительно кальцита и сидерита, большая часть относительно доломита и частично магнезита (одна треть).

С алюмосиликатными минералами расчеты более сложные, контролируются несколькими реакциями и диаграммы имеют несколько полей устойчивости (рис. 3). Принцип построения комплексных диаграмм описан в работах [12]. Фигуративные точки располагаются в полях устойчивости гидрослюды, монтмориллонита, частично альбита, микроклина и хлорита, а следовательно, эти минералы осаждаются из раствора. Неравновесны воды со всеми первичными алюмосиликатами водовмещающих пород: полевыми шпатами (кроме альбита), мусковитом, биотитом, пироксенами, роговыми обманками, эпидотом и многими другими, поля устойчивости которых расположены значительно выше и не представлены на графиках. Например, на рисунке 3, д видно, что воды насыщены относительно вторичных железистых алюмосиликатов – Fe-селадонита (гр. глауконита) KFeAlSi<sub>4</sub>O<sub>10</sub>(OH)<sub>2</sub> и дафнита (гр. хлорита) Fe<sub>5</sub>Al<sub>2</sub>S<sub>3</sub>O<sub>10</sub>(OH)<sub>8</sub> (благодаря высокому содержанию в водах железа, до 192 мг/л!), но до поля устойчивости железистого пироксена – ферропироксита (Fe<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>6</sub>) еще очень далеко.

Следовательно, в этих условиях 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. С альбитом воды равновесны из-за высокого значения pH и высоких концентраций Na, следовательно, его они не растворяют.

Таким образом, воды, инфильтруясь через горные породы, растворяют эндогенные минералы (кроме альбита), с которыми неравновесны, и обогащаются соответственно Na, Ca, Mg, K, Si, Al и др. Часть элементов сразу уходит из раствора во вторичные отложения: окислы и гидроокислы, глины, карбонаты, которые в этих условиях не растворяются, а образуются, что мы и наблюдаем геологически (см. выше). Карбонаты связывают Ca, Mg, Fe, C, глинистые минералы – Al, Si, Ca, Mg, Fe, частично Na и K, альбит – Na, Al, Si, микроклин – K, Al, Si, окислы и гидроокислы – Fe и т.д. Менее всех связывается во вторичные отложения Na, поэтому продолжает накапливаться в воде и состав вод остается содовым. При этом часть минералов остается неравновесной с водой на всем пути ее движения и продолжает растворяться. К ним в первую очередь относятся алюмосиликаты Ca, Mg и Fe эндогенного генезиса, с которыми вода всегда неравновесна [7].

## Выводы

Развитие содовых подземных вод на территории Нарыкско-Осташкинской площади связано с зоной замедленного водообмена в песчаных средне-верхнепермских угленосных отложениях на глубинах от 110–150 м до предположительно 2000 м. Выше, в зоне активного водообмена, циркулируют пресные  $\text{HCO}_3^-$ -Са воды; ниже, в зоне весьма замедленного водообмена, – предположительно рассолы  $\text{Cl}^-$ -Na состава.

Содовые воды характеризуются  $\text{HCO}_3^-$ -Na составом с минерализацией от 0,4 до 19,9 (возможно, и более) г/л, рН – от 7,5 до 9,9, иногда повышенным содержанием  $\text{Cl}^-$  (в нижней части зоны замедленного водообмена) и  $\text{SO}_4^{2-}$  (в верхней части зоны) и метановым газовым составом.

Как показали термодинамические расчеты, воды неравновесны с первичными алюмосиликатными минералами вмещающих пород (половыми шпатами,

плагиоклазами, мусковитом, пироксенами, амфиболями и т.д.), которых они растворяют и обогащаются соответственно химическими элементами – Na, Ca, Mg, K, Si, Al и др. Часть элементов сразу уходит из раствора во вторичные отложения, с которыми воды равновесны: глины (монтмориллониты, гидрослюды, хлориты), карбонаты (кальцит, доломит, siderite), окислы и гидроокислы Fe. Все это подтверждается геологически. На менее всех связывается во вторичные отложения, поэтому продолжает накапливаться в воде и состав вод остается содовый.

Таким образом, содовые воды формируются в условиях замедленного водообмена в результате выветривания алюмосиликатов, но только в том случае, когда они насыщены относительно кальцита и глин (монтмориллонита, гидрослюды, хлоритов). Именно замедленный водообмен способствует относительно длительному взаимодействию воды с горными породами и установлению равновесия воды с кальцитом.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Домрочева Е.В. Гидрогеохимические особенности угольных районов Кузбасса : автореф. дис. ... канд. геол.-минерал. наук. Томск, 2005. 22 с.
2. Шварцев С.Л., Хрюкин В.Т., Домрочева Е.В., Кузеванов К.И., Рассказов Н.М., Попова Т.С., Лепокурова О.Е., Швачко Е.В. Гидрогеология Ерунаковского района Кузбасса в связи с проблемой образования ресурсов и добычи угольного метана // Геология и геофизика. 2006. Вып. 47, № 7. С. 878–889.
3. Шварцев С.Л., Рыженко Б.Н., Алексеев В.А., Дутова Е.М., Кондратьева И.А., Копылова Ю.Г., Лепокурова О.Е. Геологическая эволюция и самоорганизация системы вода–порода: в 5 т. Т. 2: Система вода – порода в условиях зоны гипергенеза. Новосибирск : Изд-во СО РАН, 2007. 389 с.
4. Шварцев С.Л., Домрочева Е.В., Рассказов Н.М. Геохимия и формирование содовых вод Кузбасса // Известия Томского политехнического университета. 2011. Т. 318, № 1. С. 128–134.
5. Копылова Ю.Г., Лепокурова О.Е., Токаренко О.Г., Шварцев С.Л. Химический состав и генезис углекислых минеральных вод Терсинского месторождения (Кузбасс) // Доклады академии наук. 2011. Т. 436, № 6. С. 1–5.
6. Домрочева Е.В., Лепокурова О.Е., Сизиков Д.А. Геохимическая характеристика подземных вод Нарыкско-Осташкинской площади (Кузбасс) // Известия Томского политехнического университета. 2014. Т. 325, № 2.
7. Шварцев С.Л. Гидрогеохимия зоны гипергенеза. М. : Недра, 1998. 288 с.
8. Карасевич А.М., Хрюкин В.Т., Зимаков Б.М., Матвеенко Н.Г., Золотых С.С., Натура В.Г., Попова Т.С. Кузнецкий бассейн – крупнейшая сырьевая база промышленной добычи метана из угольных пластов. М. : Изд-во Академии горных наук, 2001. 64 с.
9. Букаты М.Б. Разработка программного обеспечения для решения гидрогеологических задач // Известия Томского политехнического университета. 2002. Т. 305, № 6. С. 348–365.
10. Геология угольных месторождений СССР / под ред. А.К. Матвеевой М. : Изд-во Моск. ун-та, 1990. 352 с.
11. Рогов Г.М., Попов В.К. Гидрогеология и катагенез пород Кузбасса. Томск : Изд-во Том. ун-та, 1985. 192 с.
12. Гаррелс Р.М., Крайст Ч.Л. Растворы, минералы, равновесия. М. : Мир, 1968. 368 с.

Статья представлена научной редакцией «Науки о земле» 10 ноября 2014 г.

## EQUILIBRIUM OF SODA GROUNDWATER OF COAL BEDS OF NARYKSKO-OSTASHKINSKAYA AREA (KUZBASS) WITH MINERALS OF CONTAINING ROCKS

*Tomsk State University Journal*, 2015, 390, pp. 211-217. DOI 10.17223/15617793/390/35

**Domrocheva Evgeniya V.** Tomsk Division of Trofimuk Institute of Petroleum-Gas Geology and Geophysics of the Siberian Branch of RAS (Tomsk, Russian Federation). E-mail: DomrochevaYV@ipgg.sbras.ru

**Lepokurova Olesya E.** Tomsk Division of Trofimuk Institute of Petroleum-Gas Geology and Geophysics of the Siberian Branch of RAS, Tomsk Polytechnic University (Tomsk, Russian Federation). E-mail: LepokurovaOY@ipgg.sbras.ru

**Keywords:** sodium water; Kuzbass; Naryksko-Ostashkinskaya area; equilibrium in the system of water – rock.

In this article, on the example of the groundwater of Naryksko-Ostashkinskaya area of the central part of Kuzbass, are given the geological structure, hydrogeological features, chemical composition of waters and results of calculation of equilibrium with the most common carbonate and aluminosilicate minerals of containing rocks most spread in the geological section of the studied territory. In the Naryksko-Ostashkinskaya territory there is a direct vertical hydrodynamic division according to the intensity of water exchange into two distinct zones: the active and slowed-down water exchange. Water of both zones differ in chemical and gas composition and submit to direct vertical hydrogeochemical zoning. Of particular interest is the slowed-down water exchange zone, not only its higher salinity (from 1 and less often 0.4-1.2 to 10-19, g/l), but also the composition of water. It is almost universally soda water ( $\text{HCO}_3^-$ -Na), characteristic for all Kuzbass with a pH of 7.5 to 9.9. Thermodynamic calculations of water showed non-equilibrium with primary (endogenous) minerals which they dissolve, but at the same time equilibrium with clays and carbonates that precipitate in water. Almost all water is supersaturated with respect to calcite and siderite, to dolomite and magnesite in part. Therefore, in these conditions feldspars, pyroxene, epidote and hornblende are actively dissolved, i.e. primary minerals which are unstable in these conditions and respectively act as a source of Ca, Mg, Na, Fe, K, Si, Al, etc. Water is in equilibrium with albite because of high value of pH and high concentration of Na, therefore, it does not dissolve it. Thus, water filtered through rocks dissolves endogenous minerals

(except albite) which are not in equilibrium and is enriched respectively with Na, Ca, Mg, K, Si, Al and other elements. Some elements are out of the solution immediately and become secondary deposits: oxides and hydroxides, clays, carbonates which do not dissolve under these conditions but are formed. Carbonates connect Ca, Mg, Fe, C, clay minerals – Al, Si, Ca, Mg, Fe, partially Na and K, albite – Na, Al, Si, potash feldspar – K, Al, Si, oxides and hydroxides – Fe, etc. Na less of all becomes a secondary deposit; therefore, it continues to concentrate in water and the composition of water remains soda. A part of minerals remains in non-equilibrium with water all the way of its movement and continues to be dissolved. First of all, it is Ca, Mg and Fe aluminosilicates of endogenous genesis, water is always in non-equilibrium with them.

*This work was supported by RFBR grant No. 14-05-31095-mol\_a.*

## REFERENCES

1. Domrocheva E.V. *Gidrogeokhimicheskie osobennosti ugor'nykh rayonov Kuzbassa*: avtoref. dis. kand. geol.-mineral. nauk [Hydrogeochemical features of Kuzbass coal areas. Abstract of Geology-Mineralogy Cand. Diss.]. Tomsk, 2005. 22 p.
2. Shvartsev S.L., Khryukin V.T., Domrocheva E.V., Kuzevanov K.I., Rasskazov N.M., Popova T.S., Lepokurova O.E., Shvachko E.V. Hydrogeology of the Erunakovo area of the Kuznetsk Basin in the context of the problem of coal methane formation and mining. *Geologiya i geofizika – Geology and Geophysics*, 2006, vol. 47, no. 7, pp. 878–889. (In Russian).
3. Shvartsev S.L., Ryzhenko B.N., Alekseev V.A., Dutova E.M., Kondrat'eva I.A., Kopylova Yu.G., Lepokurova O.E. *Geologicheskaya evolyutsiya i samoorganizatsiya sistemy voda-poroda: v 5 tomakh* [Geological evolution and self-organization of water-rock system: in 5 volumes]. Novosibirsk: SB RAS Publ., Vol. 2, 389 p.
4. Shvartsev S.L., Domrocheva E.V., Rasskazov N.M. Geokhimiya i formirovanie sodovykh vod Kuzbassa [Geochemistry and the formation of soda waters in Kuzbass]. *Izvestiya Tomskogo politekhnicheskogo universiteta – Bulletin of the Tomsk Polytechnic University*, 2011. T. 318, no. 1, pp. 128–134.
5. Kopylova Yu.G., Lepokurova O.E., Tokarenko O.G., Shvartsev S.L. Chemical composition and genesis of the carbonic-acid mineral waters of the Tersinskoe deposit (Kuzbass). *Doklady akademii nauk – Doklady Earth Sciences*, 2011, vol. 436, no. 6, pp. 804–808. (In Russian).
6. Domrocheva E.V., Lepokurova O.E., Sizikov D.A. Geokhimicheskaya kharakteristika podzemnykh vod Naryksko-Ostashkinskoy ploschchadi (Kuzbass) [Geochemical characteristics of groundwater in Naryksko-Ostashkinskaya area (Kuzbass)]. *Izvestiya Tomskogo politekhnicheskogo universiteta – Bulletin of the Tomsk Polytechnic University*, 2014, vol. 325, no. 1, pp. 94–101.
7. Shvartsev S.L. *Gidrogeokhimiya zony gipergeneza* [Hydrogeochemistry of hypergenesis zone]. Moscow: Nedra Publ., 1998. 288 p.
8. Karasevich A.M., Khryukin V.T., Zimakov B.M., Matveenko N.G., Zolotykh S.S., Natura V.G., Popova T.S. *Kuznetskiy basseyн – krupneyshaya syrevaya baza promyslovoy dobychi metana iz ugor'nykh plastov* [Kuznetsk basin, the largest resource base of commercial production of coal bed methane]. Moscow: Academy of Mining Sciences Publ., 2001. 64 p.
9. Bukaty M.B. Razrabotka programmnogo obespecheniya dlya resheniya hidrogeologicheskikh zadach [Development of software for solving hydrogeological problems]. *Izvestiya Tomskogo politekhnicheskogo universiteta – Bulletin of the Tomsk Polytechnic University*, 2002, vol. 305, no. 6, pp. 348–365.
10. Matveeva A.K. (ed.) *Geologiya ugor'nykh mestorozhdeniy SSSR* [Geology of coal deposits of the USSR]. Moscow: MSU Publ., 1990. 352 p.
11. Rogov G.M., Popov V.K. *Gidrogeologiya i katagenez porod Kuzbassa* [Hydrogeology and catagenesis of rocks in Kuzbass]. Tomsk: TSU Publ., 1985. 192 p.
12. Garrels R.M., Christ Ch.L. *Rastvory, mineralы, ravnovesiya* [Solutions, minerals, equilibrium]. Moscow: Mir Publ., 1968. 368 p.

Received: 10 November 2014