

<https://doi.org/10.52673/18570461.26.2-81.09>
CZU: 556.3:556.114(478)



CARACTERISTICI HIDROGEOCHIMICE ALE APELOR SUBTERANE ALE REPUBLICII MOLDOVĂ, ANALIZATE PRIN PERSPECTIVA MODELĂRII PROCESELOR DE FORMARE A MINERALELOR SECUNDARE

Doctor habilitat în științe geologice și mineralogice **Constantin MORARU**

E-mail: cmoraru@yahoo.com

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5902-470X>

Cercetător științific **Anastasia GROZA**

E-mail: atimoshencova@gmail.com

ORCID: <https://orcid.org/0009-0008-8113-2393>

Institutul de Geologie și Seismologie al Universității de Stat din Moldova

HYDROGEOCHEMICAL FEATURES OF GROUNDWATER IN MOLDOVA WITHIN THE LIMITS OF SECONDARY MINERAL FORMATION PROCESSES MODELING

Summary. For the first time in the hydrogeological area of the Republic of Moldova, this paper addresses the role of ionic equilibria in the formation of secondary minerals in the “groundwater-rock” system. Potable waters from phreatic and interstratal aquifers were studied. Phreatic waters are mainly supersaturated with calcite, dolomite, and magnesite. In the case of aluminosilicates, the processes are characterized by the formation of clay minerals (kaolinite and illite). Waters from the Middle Sarmatian aquifer were saturated with calcite, dolomite, and magnesite, while the aluminosilicate minerals are in a state of stability and geochemical equilibrium, being in disequilibrium only with anorthite. Thermodynamic calculations for the Lower Sarmatian aquifer showed that the waters are supersaturated with carbonates. Regarding aluminosilicate minerals, geochemical stability is observed with kaolinite, montmorillonite, analcime, illite, and muscovite, while no geochemical equilibrium with gibbsite was recorded. For the Upper Cretaceous aquifer, the equilibrium diagrams reflect predominant saturation with calcite and dolomite, and lower saturation with magnesite. Aluminosilicate minerals (kaolinite, montmorillonite, and, rarely, gibbsite) form stability fields. No geochemical stability is observed with analcime, albite, and anorthite. Thus, the obtained results demonstrate the importance of secondary minerals in the formation of potable groundwater quality and the necessity of monitoring standardized chemical elements.

Keywords: groundwater, ionic equilibria, secondary mineral.

Rezumat. Prezenta lucrare abordează, în premieră pentru spațiul hidrogeologic al Republicii Moldova, rolul echilibrilor ionice în formarea mineralelor secundare în sistemul „apă subterană-rocă”. Au fost studiate apele potabile din acviferele freatice și interstratale. Apele freatice sunt, în principal, suprasaturate cu calcit, dolomit și magnezit. În ceea ce privește aluminosilicații, procesele sunt caracterizate prin formarea mineralelor argiloase (caolinit și ilit). Apele din acviferul Sarmațianului mediu sunt saturate cu calcit, dolomit și magnezit, în timp ce mineralele aluminosilicate se află în stare de stabilitate și echilibru geochimic, fiind în dezechilibru doar cu anortitul. Calculele termodinamice pentru acviferul Sarmațianului inferior au arătat că apele sunt suprasaturate cu carbonați. Referitor la mineralele aluminosilicate, se atestă o stabilitate geochimică cu caolinitul, montmorillonitul, analcimul, ilitul și muscovitul, nefiind înregistrat un echilibru geochimic cu gibbsitul. Pentru acviferul Cretacicului superior, diagramele de echilibru reflectă o saturație predominantă cu calcit și dolomit, și o saturație mai redusă cu magnezit. Mineralele aluminosilicate (caolinitul, montmorillonitul și, rar, gibbsitul) formează câmpuri de stabilitate. Nu se atestă o stabilitate geochimică cu analcimul, albitul și anortitul. Astfel, rezultatele obținute denotă importanța mineralelor secundare în formarea calității apelor subterane potabile și necesitatea monitorizării elementelor chimice standardizate.

Cuvinte-cheie: apă subterană, echilibru ionic, minerale secundare.

INTRODUCERE

Interacțiunea „apă subterană-rocă” și echilibrele ionice din cadrul acestui sistem sunt procese predominante în formarea compoziției chimice a acviferelor. Contribuții semnificative în acest domeniu au fost aduse de cercetători precum R.M. Garrels și C.L. Christ [1], S.L. Shvartsev [2-4], B.N. Ryzhenko [5], M.B. Bukaty [6] ș. a. Echilibrele ionice în apele subterane constituie o componentă permanentă a cercetărilor pe plan internațional [7-10]. Studiile respective demonstrează că sistemul „apă-rocă” cuprinde întreaga scoarță terestră. Existența acestui sistem contribuie la formarea compoziției geochemice a apelor naturale și a formațiunilor minerale secundare, inclusiv a zonelor de meteorizare, a rocilor alterate hidrotermale, a zăcămintelor minerale etc. [3]. În prezent, teoria interacțiunii „apă-rocă” este bine dezvoltată atât din punctul de vedere al geochemiei generale, cât și prin modelarea experimentală și fizico-chimică a proceselor de dizolvare a rocilor [11].

Pentru orice teritoriu geografic, aplicarea practică a teoriei interacțiunii „apă-rocă” reprezintă un aport semnificativ la aprofundarea cunoștințelor privind formarea compoziției apelor subterane, inclusiv a celor potabile. Pentru Republica Moldova, cercetarea rolului echilibrelor ionice în sistemul „apă subterană-rocă” în raport cu formarea mineralelor secundare are un caracter inovator. Totodată, cercetările sunt de o importanță practică deosebită, deoarece apa subterană este utilizată activ pentru consumul potabil, irigații și în industrie.

MATERIALE ȘI METODE

Obiectul studiului îl constituie apele freatice și apele de adâncime din acviferele Sarmațianului mediu, Sarmațianului inferior și Cretacicului superior de pe teritoriul Republicii Moldova. Acviferul Sarmațianului superior nu a fost inclus în analiză din cauza lipsei datelor pentru siliciu (exprimat ca Si sau SiO_2).

Datele inițiale au constat din analize chimice ale macrocomponentilor și ale parametrilor fizico-chimici ai apei. Analizele chimice s-au efectuat în cadrul Laboratorului de Chimie a Apei (din cadrul Institutului de Chimie al USM), care este acreditat de către Centrul Național de Acreditare al Republicii Moldova (MOLDAC). Informația hidrogeochemică a fost verificată pentru asigurarea exactității datelor analizelor; probele de apă cu o eroare de analiză chimică mai mare de 2% au fost excluse din studiu. De asemenea, a fost verificată corectitudinea atribuirii punctului de prelevare acviferului corespunzător. Pentru analizele grafice și statistice s-a utilizat software-ul Microsoft Excel 2024, iar cartografierea hidrogeologică s-a realizat cu pachetul software Surfer 30.1.218.

Calcululele de echilibru ionic au fost efectuate folosind pachetul software HydroGeo [6], dezvoltat de M.B. Bukaty la Departamentul de Hidrogeologie al Universității Politehnice din Tomsk (Rusia). Pentru a determina gradul de modificare a saturației apelor subterane în raport cu diverse minerale, s-a utilizat metoda de construire a câmpurilor de stabilitate minerală dezvoltată de R.M. Garrels și C.L. Christ [1], precum și indicii de dezechilibru [12] sau, în terminologia lui V.P. Zverev [13], exponentul A , care este egal cu: $A = \lg K/Q$ (unde K este constanta de reacție și Q este quotientul de reacție).

Se presupune că, pe măsură ce soluția devine saturată în raport cu un mineral, indicele pozitiv de dezechilibru scade spre zero (stare de echilibru), iar când apa este suprasaturată, valorile sale devin negative. Rocile aluminosilicate și carbonatice, care joacă un rol major în îmbogățirea apelor subterane cu elemente chimice, sunt cele mai răspândite în siturile studiate. Având în vedere acest lucru, a fost studiată interacțiunea acestor tipuri particulare de roci cu soluțiile apoase sau apele subterane.

REZULTATE

Apele freatice. Calcululele echilibrului termodinamic cu minerale carbonatice au arătat că apele freatice ating echilibrul cu calcitul. Valorile negative ale indicelui de dezechilibru indică suprasaturarea cu calcit a apelor din toate tipurile geochemice. Singura excepție o reprezintă un număr mic de probe (4%), în cazul cărora apele se află într-o stare apropiată de echilibru.

O stare accentuată de suprasaturare se observă în apele freatice în raport cu dolomitul. La compararea valorilor indicelui de dezechilibru pentru calcit și dolomit se constată că soluția apoasă este mult mai saturată în raport cu dolomitul (în unele probe, indicele de dezechilibru este mai mic de -4).

Valorile indicelui de dezechilibru pentru apele freatice în raport cu magnezitul variază de la $-1,99$ la $+1,56$, cu o valoare medie de $+0,13$. Această interacțiune este caracterizată, în principal, prin stări de echilibru sau aproape de echilibru. Un număr mare de probe prezintă o stare de suprasaturare în raport cu acest carbonat, ceea ce indică posibilitatea formării aici a mineralelor secundare.

Calcululele termodinamice ale echilibrului cu minerale aluminosilicate au arătat că sistemul „apă-minerale aluminosilicate” constituie un exemplu de dizolvare incongruentă a aluminosilicaților, care, în ciuda complexității sale, se datorează în primul rând hidrolizei. O trăsătură caracteristică a proceselor de hidroliză este formarea unei noi faze solide, cu o compoziție diferită de cea inițială. Transformarea aluminosilicaților

are loc prin transferul complet al elementelor chimice în soluție, urmat de precipitarea lor ca faze minerale secundare, a căror solubilitate este mai mică decât cea a mineralului primar [14]. Această particularitate determină nesaturarea constantă a apelor față de mineralele primare [3].

Este evident că toate tipurile geochimice de ape freatiche și toate sistemele prezentate sunt caracterizate prin formarea mineralelor argiloase: caolinitul și ilitul. Apa freatică este prezentă în câmpurile de stabilitate ale gibbsitului (aproximativ 15% dintre probe), dar conform indicilor de dezechilibru calculați, procentul probelor aflate în echilibru este semnificativ mai mic, de aproximativ 5%.

Acviferul Sarmațianului mediu. Calculele echilibrului apelor subterane din acviferul Sarmațianului mediu (N_1S_2) cu mineralele carbonatice au indicat rezultate similare cu cele pentru apele freatiche. La fel ca în cazul acviferului freatic, apele din acviferul Sarmațianului mediu sunt caracterizate prin levigarea calcitului, dolomitului și magnezitului, deși cu o intensitate mai redusă. Aceasta este o trăsătură caracteristică a apelor de toate tipurile geochimice ale acviferului respectiv. Dependența indicelui de dezechilibru al calcitului de pH și mineralizare este, de asemenea, caracterizată printr-o relație inversă pronunțată între acești parametri. Ca și în cazul apelor freatiche, valori negative ale indicelui de dezechilibru se observă chiar și la valori mai mici ale pH -ului ($pH < 7,4$) și mineralizării ($< 0,6$ g/L). În consecință, o analiză comparativă a indicelui de dezechilibru carbonatic al apelor freatiche și al apelor acviferului Sarmațianului mediu relevă indici de dezechilibru ridicați în raport cu calcitul, dolomitul și magnezitul.

Echilibrul apelor subterane din acviferul Sarmațianului mediu cu mineralele aluminosilicate este, de asemenea, similar cu cel al apelor freatiche, deoarece marea majoritate a punctelor calculate sunt situate în regiunile de stabilitate ale caolinitului și ilitului, iar un număr restrâns de probe se află în regiunea de echilibru cu gibbsitul. Apele care conțin concentrații scăzute de Na (200-300 mg/L), dar cu cele mai mari concentrații de SiO_2 (în medie, aproximativ 20 mg/L), sunt în echilibru cu Na-montmorillonitul. Valorile pH -ului în aceste probe variază de la 7,6 la 8,5.

Se observă, de asemenea, un dezechilibru în raport cu anortitul, care constituie un mineral de calciu endogen. Precipitarea calcitului duce la o scădere a concentrației calciului în soluție, împiedicând astfel stabilirea echilibrului între apă și anortit. În schema evolutivă generală a sistemului „apă-rocă”, calcitul acționează ca o barieră în calea stabilirii echilibrului între apă și aluminosilicații de calciu [2].

Acviferul Sarmațianului inferior. Calculele termodinamice ale echilibrului apelor subterane din acviferul Sarmațianului inferior (N_1S_1) cu mineralele carbonatice au relevat că majoritatea apelor studiate sunt nu doar saturate, ci și suprasaturate cu calcit și dolomit și, într-o măsură mai mică, cu magnezit. Variațiile indicelui de dezechilibru al calcitului în funcție de pH evidențiază o relație inversă pronunțată, în timp ce în raport cu mineralizarea nu se observă o astfel de tendință.

În ceea ce privește echilibrul apelor subterane din acviferul Sarmațianului inferior (N_1S_1) cu mineralele aluminosilicate, diagramele de saturație indică faptul că marea majoritate a probelor se află în câmpul de stabilitate al caolinitului și Na- și Ca-montmorillonitului. Echilibrul cu gibbsitul (ape hidrocarbonatice) se observă doar în 5% dintre probe. În sistemul $HCl-H_2O-Al_2O_3-CO_2-Na_2O-SiO_2$, echilibrul cu albitul se observă în 8% din probe (în principal, în apele hidrocarbonat-sulfatice și sulfat-hidrocarbonatice, care prezintă cel mai înalt grad de mineralizate). Apele subterane din zona studiată nu sunt prezente în câmpurile de stabilitate ale analcimului ($NaAlSi_2O_6 \cdot H_2O$). În sistemul $HCl-H_2O-Al_2O_3-CO_2-K_2O-SiO_2$, poziția punctelor reflectă echilibrul cu ilitul, muscovitul, caolinitul și gibbsitul. Conținutul de compuși ai siliciului are o influență decisivă asupra rezultatului hidrolizei aluminosilicaților, compoziția chimică a apei constituind parametrul principal de control.

Acviferul Cretacicului superior. Echilibrul apelor subterane din acviferul Cretacicului superior (K_2) cu mineralele carbonatice prezintă următoarele particularități distincte. Sistemele de interacțiune dintre apele subterane din acvifer și mineralele carbonatice ale rocilor constitutive și diagramele de echilibru corespunzătoare reflectă o saturație predominantă a apelor cu calcit și dolomit, precum și o saturație mai mică în raport cu magnezitul, ceea ce se corelează strâns cu rezultatele calculelor termodinamice pentru acviferele sarmațiene. Se observă o relație inversă între indicele de dezechilibru al calcitului și pH , în timp ce o astfel de corelație nu se atestă între indicii respectivi și valorile mineralizării. Suprasaturația apei cu calcit, caracterizată prin indici de dezechilibru mai mici de zero, este înregistrată în probe de apă cu o gamă largă a valorilor mineralizării (de la 0,35 la 3,5 g/L). Prin urmare, afirmația generală potrivit căreia există o relație inversă clară între indicele de dezechilibru al calcitului și gradul de mineralizare nu este valabilă pentru apele acviferului Cretacicului superior. Conform valorilor indicelui de dezechilibru, printre mineralele carbonatice, cele mai mari variații sunt caracteristice procesului de saturație a apei cu dolomit. În acest caz, valorile indicelui variază între -3,1 și -1,54, cu o medie de (-1,98).

Valorile pozitive ale indicelui sunt cele mai caracteristice interacțiunii apelor cu magnezitul (indicele mediu de dezechilibru aici fiind de +0,62, cu variații între -0,46 și +2,0, ceea ce indică faptul că apele sunt predominant aproape de echilibru cu acest mineral.

Pentru mineralele aluminosilicate, analiza diagramelor de saturație ale apelor subterane a arătat că marea majoritate a punctelor se situează în câmpurile de stabilitate ale caolinitului și ale Na- și Ca-montmorillonitului, în timp ce un număr mai mic de probe prezintă echilibru cu gibbsitul. Nu se atestă prezența probelor în câmpurile de stabilitate ale analcimului, albitului și anortitului. Astfel, caracteristicile sistemului de interacțiune „apă-aluminosilicat” constau în formarea unor produse secundare (caolinitul, ilitul, gibbsitul, montmorillonitul) și în prezența unor aluminosilicați primari, care, ca parte a produselor de hidroliză, participă la reacția de neutralizare, contribuind la menținerea stării de dezechilibru a sistemului „apă subterană – roca acviferă”.

DISCUȚII

Pentru apele subterane ale Republicii Moldova, modelarea proceselor de dizolvare și precipitare a mineralelor secundare s-a efectuat pe baza următoarelor considerente. Pachetul software HydroGeo pe care l-am utilizat folosește modificările molare ale parametrilor termodinamici în condiții de temperatură (T) și presiune (P), atât standard, cât și specifice. În conformitate cu legea acțiunii maselor (sau Legea lui Guldberg și Waage), ca parametri elementari ai procesului au fost determinate constantele de echilibru

termodinamic, produsele activităților componentelor soluției și ale mineralului implicat în reacție. În acest caz, cinetica este luată în considerare folosind viteze relative de reacție, estimate din valorile de referință ale vitezelor inițiale specificate. Un avantaj incontestabil al pachetului software HydroGeo este baza sa extinsă de date termodinamice, care include atât rezultatele calculului teoretic, cât și ale măsurătorilor de teren ale constantelor fizico-chimice, compilate dintr-o serie de baze de date moderne. În funcție de obiectivele specifice trasate, acest aspect permite efectuarea calculului cu eșantioane individuale de date inițiale. Pentru fiecare acvifer studiat, la configurarea modelului hidrogeochimic, au fost luate în considerare următoarele minerale carbonatice și aluminosilicate: calcitul, dolomitul, magnezitul, caolinitul, montmorillonitul, gibbsitul, analcimul, albitul și anortitul. Un exemplu de modelare geochimică este ilustrat în Figurile 1-3.

Procese de dizolvare și precipitare a mineralelor carbonatice și aluminosilicate secundare în probele de apă subterană din diverse acvifere sunt prezentate în Figura 1 (a-d). Exemplele de modele simplificate sugerează că caolinitul, dolomitul și, mai rar, calcitul, precipită din soluție în cantități mari în apele subterane. În toate acviferele, apa nu este saturată cu magnezit (valoarea parametrului A fiind pozitivă). Precipitarea activă a Ca-montmorillonitului se observă în apele acviferului N_1S_1 . Precipitarea activă a Ca-montmorillonitului se observă exclusiv în probele de apă N_1S_1 .

În Figura 2 sunt exemplificate variațiile valorilor indicelui de dezechilibru (A) în acviferul Sarmațianului inferior (N_1S_1) pe tot teritoriul Republicii Moldova. O particularitate comună pentru toate minera-

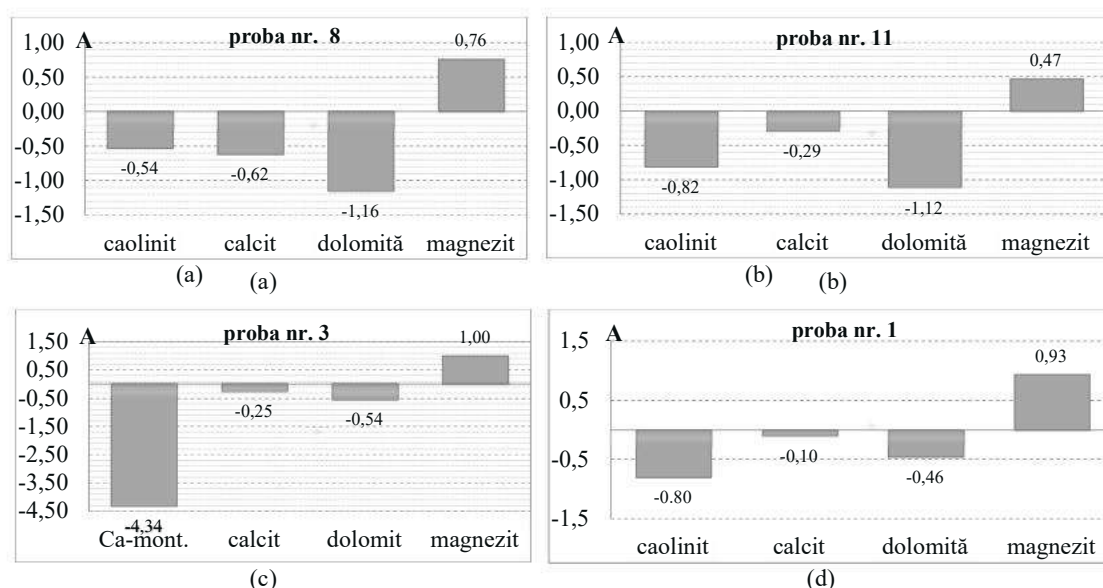


Figura 1. Exemple de modele simplificate de „dizolvare-precipitare” a mineralelor:

(a) ape freatice; (b) acvifer N_1S_2 ; (c) acvifer N_1S_1 ; (d) acvifer K_2
(unde $A = \lg K/Q$, K – constanta de reacție, Q – quotientul de reacție).

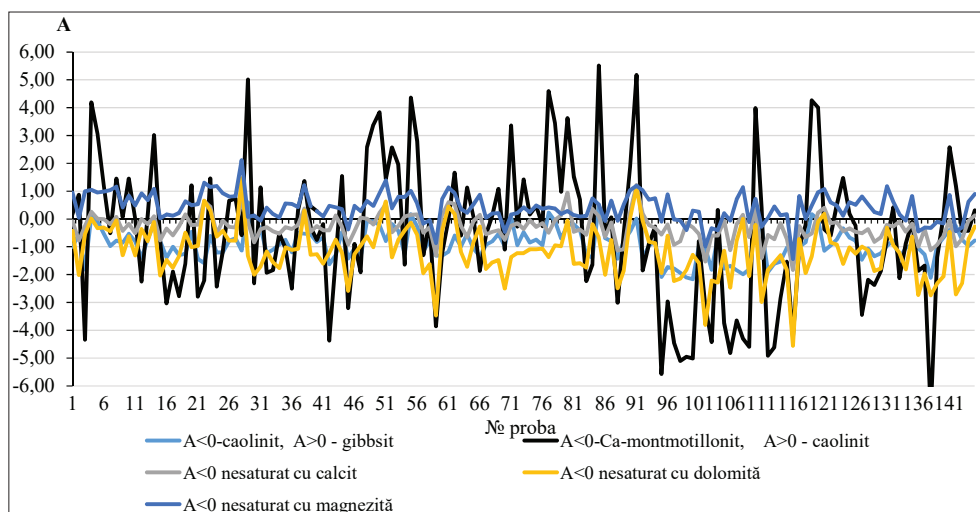


Figura 2. Variația valorilor indicilor de dezechilibru pentru diverse minerale în acviferul N₁S₁ (unde $A = \lg K/Q$, K – constanta de reacție, Q – quotientul de reacție).

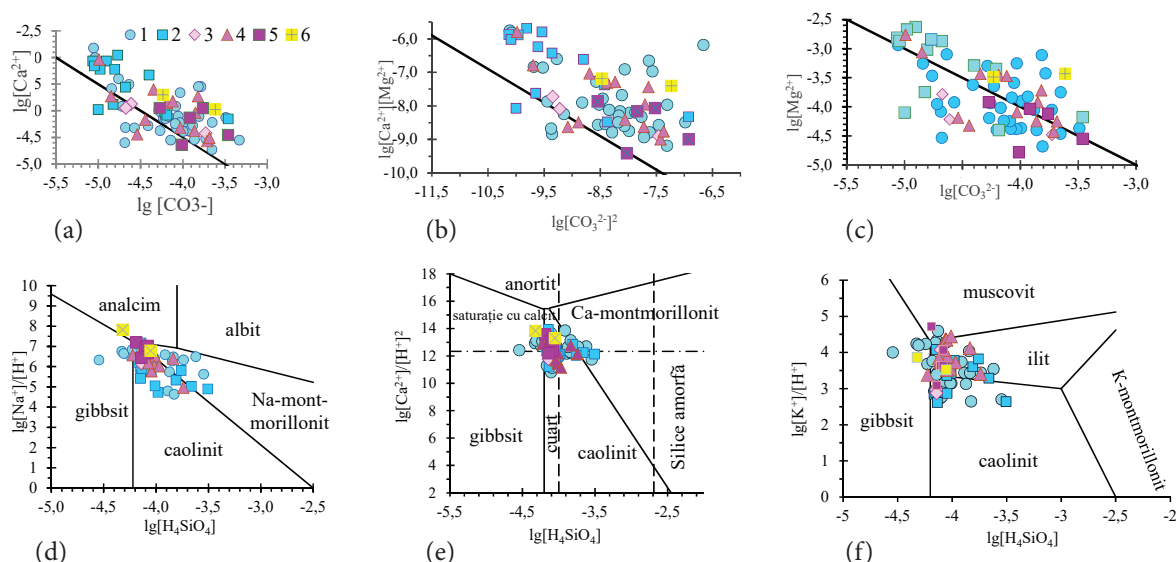


Figura 3. Diagrama de echilibru a apelor subterane (acvifer N₁S₁) cu minerale carbonatice: a) calcit; b) dolomit; c) magnezit; și cu mineralele aluminosilicate: d) sistemul $HCl-H_2O-Al_2O_3-CO_2-CaO-SiO_2$; e) sistemul $HCl-H_2O-Al_2O_3-CO_2-Na_2O-SiO_2$; f) sistemul $HCl-H_2O-Al_2O_3-CO_2-K_2O-SiO_2$.

Tipuri geochimice de apă: 1 - HCO_3^- ; 2 - $HCO_3^-SO_4^{2-}$; 3 - $SO_4^{2-}HCO_3^-$ (Cl);

4 - HCO_3^-Cl ; 5 - $Cl-HCO_3^-$; 6 - $Cl-SO_4^{2-}HCO_3^-$.

lele secundare este caracterul corelativ al indicelui A. Acviferul prezintă o stare de nesaturare în raport cu calcitul ($CaCO_3$), magnezitul ($MgCO_3$) și dolomitul ($CaMg(CO_3)_2$). În cazuri rare și izolate din punct de vedere teritorial, aceste minerale se află la un nivel de echilibru geochemic în apele acviferului. Indicele de dezechilibru pentru caolinit ($Al_4[(OH)_8Si_4O_{10}]$) și montmorillonit ($(Na, Ca)_{0,3}(Al, Mg)_2Si_4O_{10}(OH)_2 \cdot nH_2O$) variază în intervalul dintre starea de saturare și cea de nesaturare a apei.

Figura 3 ilustrează câmpurile de echilibru pentru mineralele carbonatice și aluminosilicate (Figura 3, a-c), precum și echilibrul geochemic în diverse condiții (Figura 3, d-f) pentru fiecare mineral. În Figura 3, a (semnele 1-6), diagramele sunt completate cu tipurile

geochemice de apă. În ansamblu, datele prezentate în Figura 3 (ca exemplu, acviferul Sarmațianului inferior, N₁S₁) reflectă grafic procesul de formare a mineralelor secundare în apele subterane. Evident, modelele geochemice individuale, prezentate ca exemple în Figurile 1-3, caracterizează procesele termodinamice ale interacțiunilor apă-mineral la scara regională a răspândirii acviferelor. Procesele termodinamice pot fi reprezentate prin reacții chimice, ecuații numerice și grafice. În cazul de față, reprezentarea grafică a acestui proces este utilizată exclusiv pentru o mai bună claritate. Concluziile finale au fost elaborate prin sintetizarea analizelor detaliate ale graficelor indicilor de dezechilibru, ale diagramele de echilibru și ale datelor statistice, analizate pentru fiecare acvifer.

CONCLUZII

Datorită prezenței pe scară largă a apelor subterane cu sodiu (Na), bazinul hidrogeologic al Republicii Moldova prezintă un interes deosebit la nivel global și, în particular, pe continentul european. Formarea și existența unor minerale secundare în acviferele sodice de pe teritoriul țării constituie o noutate științifică. De aceea, cercetarea de față este importantă nu numai pentru hidrogeologia națională, ci contribuie și la completarea cunoștințelor pe plan internațional în domeniu.

În ciuda ratei ridicate de schimb (sau de regenerare) a apei în acviferele freatice și interstratale, precum și a timpului limitat de contact dintre apă și rocă, în cadrul sistemului se stabilește un echilibru geochemic cu o serie de minerale carbonatice. În timpul acestei interacțiuni, o parte semnificativă a elementelor care intră în soluție este refixată sub formă de formațiuni minerale secundare (cum ar fi calcitul și dolomitul). Acest fenomen permite, conform clasificării lui S. L. Shvartsev [3], încadrarea apelor din acviferele investigate în tipul geochemic de formator de carbonați.

Datorită conexiunii hidraulice a acviferelor cu apele de suprafață și cu precipitațiile atmosferice, stabilirea echilibrului cu calcitul indică etapa inițială a evoluției hidrogeochemice a apelor subterane, caracterizată printr-o mineralizare scăzută (mai puțin de 1 g/dm³). În aceste condiții geochemice, apele rămân de obicei nesaturate în ceea ce privește unele dintre mineralele carbonatice.

Interacțiunea continuă a apei subterane cu mineralele aluminosilicate, care sunt răspândite în regiune, joacă un rol esențial în formarea compoziției chimice a acviferelor.

Apele subterane interstratale (de exemplu, cele din acviferul Sarmațianului inferior) sunt, de obicei, saturate cu calcit și dolomit. Modelarea interacțiunii apelor subterane cu rocile acvifere a relevat un echilibru cu unele minerale, precum muscovitul, caolinitul, gibbsitul, Ca- și Na-montmorillonitul și ilitul. Echilibrul geochemic cu anortitul și analcimul nu este dezvoltat.

Existența și posibilitatea formării mineralelor secundare în apele subterane, îndeosebi în cele utilizate în scop potabil, indică necesitatea inițierii unor cercetări suplimentare. Acest fapt este deosebit de important pentru studierea proceselor de formare a calității apei potabile și, în special, pentru monitorizarea elementelor chimice standardizate incluse în lista normativelor sanitare „Apă potabilă”.

Articol recepționat: 26.12.2025

Articol aprobat: 22.05.2026

BIBLIOGRAFIE

1. Garrels, R.M.; Christ, C.L. Solutions, minerals and equilibria. W.H. Freeman, San Francisco, 1965. 450 p.
2. Shvartsev, S.L. Hidrogeokhimiya zony gipergenez (2-ye izd. ispravl. i dop.). Moscow: Nedra, 1998. 366 p.
3. Shvartsev, S.L. Fundamental'nyye mekhanizmy vzaimodeystviya v sisteme voda-gornaya poroda i yeye vnutrennyaya geologicheskaya evolyutsii, în: Litosfera, 2008, nr. 6, 3-24.
4. Shvartsev, S.L.; Domrocheva, Ye.V.; Rasskazov, N.M. Geokhimiya i formirovaniye sodovykh vod Kuzbassa, în: Izvestiya Tomskogo politekhnicheskogo u-ta, vol. 318, nr. 1, 2011, 128-134.
5. Ryzhenko, B.N. Khimicheskiy sostav prirodnkh vod i rassolov kak rezul'tat gidrogeokhimicheskikh protsessov v sisteme voda-poroda-gaz. Geologicheskaya evolyutsiya vzaimodeystviya vody s gornymi porodami. Tomsk: NTL, 2012, 36-48.
6. Bukaty, M.B. Razrabotka programmnogo obespecheniya dlya resheniya gidrogeologicheskikh zadach, în: Izvestiya Tomskogo politekhnicheskogo u-ta, vol. 305, nr. 6, 2002, 348-365.
7. Capuano, R. M., & Jones, C. R. Cation exchange in groundwater-chemical evolution and prediction of Paleo-groundwater flow: A natural-system study, în: Water Resources Research, 2020, 56, 1-20. e2019WR026318. <https://doi.org/10.1029/2019WR026318>
8. Zhu, C. and Nordstrom, D.K. Flying Blind: Geochemical Modeling and Thermodynamic Data Files. Groundwater, 60, 2022, 699-700. <https://doi.org/10.1111/gwat.13223>
9. Chen, Q., & Wang, F. Mathematical modeling and numerical simulation of water-rock interaction in shale under fracturing-fluid flowback conditions, în: Water Resources Research, 57, 2021, 1-20. e2020WR029537. <https://doi.org/10.1029/2020WR029537>
10. Tuo, Y.; Li, M.; Li, Y.; Zhang, M.; Li, G.; Qin, G.; Yan, B. Mineral Reaction Kinetics During Water-Rock Interactions of Julong Hot Springs, Northern China, în: Geofluids, 2025, vol. 2025, art. 5880669, 19 p. <https://doi.org/10.1155/gf/5880669>
11. Alekseyev, V.A.; Ryzhenko, B.N.; Shvartsev, S.L. i dr. Geologicheskaya evolyutsiya i samoorganizatsiya sistemy voda-poroda. T. 1: Sistema voda-poroda v zemnoy kore: vzaimodeystviye, kinetika, ravnovesiye, modelirovaniye. Novosibirsk: SO RAN, 2005. 244 p.
12. Pačes, T. Steady-state Kinetics and equilibrium between ground water and granitic rock, în: Geochimica et Cosmochimica Acta, 1973, vol. 37, nr. 12, 2641-2663. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(73\)90270-6](https://doi.org/10.1016/0016-7037(73)90270-6)
13. Zverev, V.P. Podzemnaya gidrosfera. Problemy fundamental'noy gidrogeologii. Moscow: Novyy mir, 2011. 260 p.
14. Kolubayeva, Yu.V. Ravnovesno-neravnovesnoye sostoyaniye prirodnkh vod severnoy chasti Kolyvan'-Tomskoy skladchatoy zony s vedushchimi mineralami vmeshchayushchikh gornykh porod, în: Vestnik Tomskogo Gosudarstvennogo u-ta, nr. 364, noyabr', 2012, 167-172.