

УДК 543.3.628.16

О.М. Верста-Ядлош, М.В. Копилюк, В.В. Левінський

Мінеральні води Закарпаття та їх газовий склад

*Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76025, Україна*

Розглянуто закономірності формування мінеральних вод Закарпаття та загальну характеристику газового вмісту і ступеня мінералізації мінеральних вод. Виявлені основні природні фактори, що формують склад мінеральних вод Закарпаття.

Ключові слова: мінеральна вода, джерело, свердловина, мінералізація, глибина, дебіт, температура, газовий склад, йонний склад, мікроелементи, породи, аналіза, розчин.

O.M. Versta-Yadlosh, M.V. Kopylyuk, V.V. Levinsky

Mineral waters of Zakarpathian and their gas contains

*Vasyl Stefanyk' Precarpathian National University,
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76025, Ukraine*

The conformities of formation of mineral waters of Zakarpathian and general characteristic of gas content and degree of mineralization of mineral waters are considered. The basic natural factors that formation contains of mineral waters of Zakarpathian are disclosed.

Key words: mineral water, spring, borehole, mineralization, depth, debit, temperature, gas composition, ionic composition, microelements, sort, analysis, solution.

Стаття поступила до редакції 15.09.2009; прийнята до друку 27.10.2009.

Вступ

Aqua omnia sunt (лат.) – вода існує всюди. Різноманітні її властивості, багаточисленні форми, надзвичайно важлива біологічна роль. Завдяки своїм фізичним і хемічним властивостям – в основному розчинності – вона набуває дивного розмаїття, що виражається в багатстві хемічного складу розчинених у ній речовин.

На земній кулі не так багато місць, де завдяки природним і геологічним умовам на порівняно невеликій площі формується велике розмаїття підземних вод.

Атмосферні води, взаємодіючи з добре промитими верхніми водоносними горизонтами Складчастих Карпат, дають початок слабомінералізованим гідрокарбонатним магнієво-кальцієвим водам з невеликою кількістю сульфатів. Насичуючись при підніманні по розломах із глибини вуглекислотою,

інфільтраційні води стають агресивними, їх розчинна властивість різко зростає і набуває хемічного характеру. Формуються вуглекислі мінеральні води гідрокарбонатного магнієво-кальцієвого складу. Разом з тим, приходить вивільнення співосаджених елементів у більш ранні епохи супроводжуючих мікроелементів: Цинку, Купруму, Мангану, Феруму, Кобальту, Ніколу та ін.

У більш жорстких умовах при підвищенні тиску і температури під дією вуглекислоти проходить хемічне вивітрювання добре промитих вулканічних порід і пісковиків. Цей процес призводить до формування вуглекислих гідрокарбонатних натрієвих вод з мінералізацією 0,2-30,5 г/л. Характер формування, наявність вуглекислоти, сольовий склад вод сприяють появі у водах аномально високих кількостей Літію, Калію, Купруму, Цинку, Барію, Бору, Алюмінію, Кремнієвої кислоти, Арсену, Плюмбуму, Молібдену і Флуору.

У тому випадку, коли вуглекислотне розкладання відбувається в закритих, погано промитих осадових відкладах морського генезису, тріщинами виводяться на поверхню вуглекислі гідрокарбонатно-хлоридні натрієві води. Вони багаті мікроелементами, як за вмістом, так і за їх розмаїттям. Для вод цієї групи характерний аномально високий вміст Бору, Астату.

Дуже важко прослідкувати шляхи формування хемічного складу мінеральних вод, адже в процесі міграції води окремих груп змішуються. При змішуванні відбувається не тільки фізичне розбавлення, але і хемічна взаємодія, яка призводить до осадження одних і збільшення міграційної властивості інших компонентів.

Об'єктом досліджень є природні водні ресурси. Предметом досліджень є мінеральні води Закарпаття.

Основні природні фактори формування мінеральних вод

Закономірності формування хемічного складу мінеральних вод. У формуванні геологічної структури Закарпаття беруть участь породи палеозойського (225 – 400 млн. років тому), мезозойського (140 – 225 млн. років тому) і кайнозойського (до 140 млн. років тому) періодів. Різноманітність хемічного складу порід сприяє утворенню різних типів підземних мінеральних вод [1].

Багаті атмосферні опади в Карпатах, інфільтруючись, поповнюють запаси підземних вод і переміщуються по тріщинах і порах гірських порід у напрямку до міжгірських западин і прогинів. Однією з найбільш глибоких міжгірських западин є Центральнокарпатська (Верховинська) депресія, яка відділяє Полонинський хребет від Вододільного в напрямку з північного заходу до південного сходу. На дні та схилах цієї депресії розташовано багато джерел підземних вод, у тому числі й мінеральних. Зонами природного розвантаження родовищ підземних вод є також глибокі долини рік Тиси, Терєблі, Ріки, Латориці, Ужа та їх приток [9].

У Закарпатській області є мінеральні води майже всіх основних бальнеологічних груп.

У надрах альпійських гірських складчастих систем на відносно невеликих глибинах до цього часу зберігається залишок вулканічного тепла, під впливом якого змінюються породи і утворюється вуглекислий газ. Знаходячись у надрах під великим тиском, він насичує підземні води, які здатні розчиняти гірські породи; ці процеси призводять до утворення різновидів вуглекислих вод [5].

На Закарпатті є потужні родовища вуглекислих гідрокарбонатно-натрієвих вод типу

Боржомі і вуглекислих хлоридно-гідрокарбонатно-натрієвих або гідрокарбонатно-хлоридно-натрієвих типу Єсентуки. В області є також вуглекислі гідрокарбонатно-кальцієві або кальцієво-магнієві води типу забайкальських Нарзанів («каршанів») і вуглекислі хлоридно-натрієві води типу Наугейм [2].

Деякі закарпатські вуглекислі води містять у собі бальнеологічно значну кількість Феруму і (або) Астату.

Досить характерною рисою вуглекислих вод Закарпаття є мінімальний вміст сульфатів, при наявності в деяких із них підвищеної кількості Флуору, метаборної та кремнієвої кислот [3].

Родовища вуглекислих гідрокарбонатно-натрієвих вод типу Боржомі зосереджені переважно в Свалявському районі. Найбільш важливі серед них Полянське, Новополянське, Голубинське (Лужанське), Свалявське, Плосківське і Неліпинське родовища. Вони використовуються бальнеологічними санаторіями «Поляна», «Сонячне Закарпаття» і «Квітка Полонини», а також заводами і цехами розливу мінеральних вод Поляна Квасова, Лужанська, Плосківська [7].

Деякі мінеральні води, близькі за своїм хемічним складом до вод типу Єсентуки (це окремі води джерел і свердловин біля сіл Кваси, Драгове), містять значну кількість біологічно активного Арсену.

Мінералізація. Температура. Газовий склад. Мінералізація природних вод Закарпаття змінюється в широких межах (1 – 156 г/л), при цьому більше 60% джерел характеризується слабкою мінералізацією (до 2 г/л), потім йдуть води середньої мінералізації (до 15 г/л), води і розсоли високої мінералізації представлені одиничними пробами (рис. 1) [9].

Геотермічний градієнт зростає від 1,35⁰С/100м в Складчастих Карпатах до (3,57 – 8,0⁰С)/100м у Закарпатському прогині. Більш прогрітою є Чоп-Мукачевська улоговина, де геотермічний градієнт досягає (5,0 – 8,0⁰С)/100м. За спостереженнями температура води джерел коливається в межах 9 – 16⁰С. Свердловини виводять на поверхню води, температура яких складає 23 – 57⁰С [3].

Газовий склад. Всі мінеральні води містять ту чи іншу кількість розчинених газів. У нормальних умовах у воді добре розчинні Н₂С, СО₂, NH₃. Вуглекислі гази, азот, водень, кисень, а також благородні гази слабозрчинні. Розчинність газів залежить від тиску і температури: з підвищенням тиском вона зростає, а з підвищенням температури – спочатку знижується, а потім досягаючи певного максимуму знову зростає. Газова складова води бере активну участь у формуванні складу природних вод. Одні гази, насичуючи підземні води і змінюючи їх рН і Eh, сприяють міграції ряду компонентів із порід у воду, інші – випаданню їх в осад. Так, вуглекислота, сприяючи

розчиненню карбонатної речовини породи, визначає формування гідрокарбонатних кальцієвих вод, багатих цинком і міддю. А в сірководневих водах, як правило, не зустрічаються йони важких металів. Ця складна взаємодія визначає різноманітність підземних вод [4].

Закарпаття – велика провінція вуглекислих мінеральних вод. Виявлені води, в газовому складі яких вуглекислота складає 100%, а також вуглекислі води з домішкою в газовій фазі сірководню, азоту, метану. Окрім вуглекислих зустрічаються сірководневі, азотні, метанові води, але їх кількість, в порівнянні з вуглекислими незначна [9].

Виявлено, що для вод Складчастих Карпат кількість спонтанних і розчинених газів в загальний вміст газів суттєво змінюються.

Спонтанного газу виділяється від 96 до 1280 мг/л, розчиненого – від 66 до 1851 мг/л. У водах відсутній як спонтанний, так і розчинений кисень, водень і оксид вуглецю. В цілому для мінеральних вод Складчастих Карпат характерні вуглекислі води з високим газовим вмістом, у вигляді домішок зустрічаються сірководень, метан, азот [11].

Газовий склад мінеральних вод Закарпатського прогину інакший. Тут переважають слабо сірководневі води.

У середній частині Вигорлат-Гутинського вулканічного хребта знаходиться Синяк, у водах якого вміст сірководню досягає 68 мг/л. У Чоп-Мукачівській западині зустрічаються води, що мають азотно-метановий газовий (Іванівна, Гараздівка) і метановий (Боржава, Залужжя, Ростока) склад. На межах розломів –

Берегівського і Ужгородського підйомів – в мінеральних водах з'являється вуглекислота (до 1,8 г/л).

У мінеральних водах Солотвинської западини частіше за все спостерігається невеликий вміст сірководню (до 13 мг/л). Тільки у водах с. Водиця виявлено 52 мг/л H_2S . Вуглекислота в кількості до 0,9 г/л у водах цієї зони проявляється в периферійних ділянках на стику Солотвинської впадини і Складчастої частини Карпат. Як відомо, вуглекислота природних вод має головним чином біохемічне чи хемічне походження [14].

Проаналізуємо умови, що сприяють генерації великої кількості вуглекислоти в районі.

За даними геофізичних досліджень (В.В. Науменко і ін., 1983), на глибині 20 – 30 км під Закарпатським прогином і внутрішньою частиною Складчастих Карпат виявлена ділянка магматичного розплаву, яка, як вважають автори, обумовлює процеси тектомагматичної активізації регіону і високу прогрітність надр. У Чоп-Мукачівській впадині відмічається найвищий геотермічний градієнт ($5,0 - 8,0^{\circ}C/100m$), а південніше, в межах Венгерської низовини, він досягає $5,55^{\circ}C/100m$. Геотермічний градієнт знижується в напрямку до Складчастих Карпат. Одночасно змінюється і газовий склад вод: від азотних і азотно-метанових у Венгерській низовині і Закарпатському прогину до сильно вуглекислих в Складчастих Карпатах, до метанових і сірководневих в Прикарпатським прогину, в прогрітих, більш закритих структурах води багаті на гази повітряного і біогенного походження. Наявність карбонатної речовини різко змінює характер газової складової вод: проявляються більша кількість вуглекислоти [15].

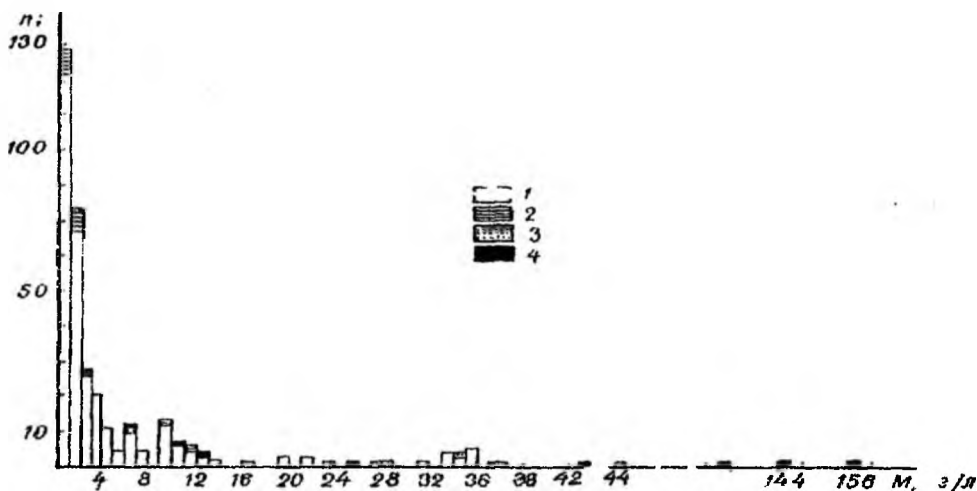
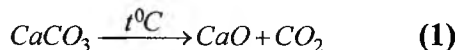
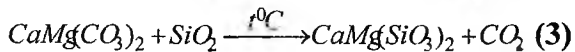
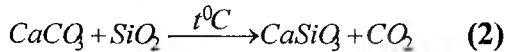


Рис. 1. Розподіл мінеральних вод за мінералізацією: 1 – води карбонатного типу; 2 – води сульфатно-натрієвого типу підтипу сульфатного типу; 3 – води сульфатно-магнієвого типу підтипу сульфатного типу; 4 – води хлоридного типу.

Відомо, що для генерації CO_2 необхідні карбонатні породи, в процесі розкладання яких виділяється вуглекислота:



За С. Матсуо, вуглекислота виділяється також при взаємодії карбонатних порід з магмою, що містить кремнезем:



Карбонатомісні породи переважають в Складчастих Карпатах. Тепер необхідно вяснити нижню температурну межу, починаючи з якої проходить вивільнення вуглекислоти із порід. Кальцит починає розкладатись з виділенням CO_2 з 885°C , а карбонати магнію – з 373°C . В той же час І.Г. Киссин і С.І. Пахомов довели, що при дії дистильованої води, хлоридно-натрієвих розчинів і розчину типу морської води на породи, що вміщують карбонатну речовину, генерація вуглекислоти розпочинається за температури $75 - 100^\circ\text{C}$ (а в деяких випадках навіть за 50°C). Як видно із експериментальних досліджень, виділення вуглекислоти та інших починається з хемічних процесів, активатором яких являються порівняно низькі температури при невисоких тисках. З посиленням цих факторів виділення вуглекислоти зростає до того часу, коли надлишок CO_2 в системі, за принципом Ле-Шательє, не перешкоджає подальшій генерації вуглекислоти [7].

Тільки постійний відтік продуктів реакції сприяє подальшій генерації вуглекислоти. В бідних карбонатною речовиною породах Закарпатського прогину, не звертаючи увагу на його найвищу в умовах області прогрітість, цей процес навряд чи протікає. За проникністю порід найбільш відкриті Складчасті Карпати, завдяки великій кількості поздовжніх і поперечних розломів, послаблених зон.

В Закарпатському прогині переважає розвиток водостійких глинистих порід. Все це разом з різницею у висотах приводить до того, що Складчасті Карпати являються областю накопичення атмосферних вод, які і стікають по їх поверхні і фільтруються вглиб. Лінія сполучення Складчастих Карпат і Закарпатського прогину – Припаннонський глибинний розлом являється

одним із головних каналів, що постачають інфільтраційні води вглиб регіону [6].

Термодинамічно нестійка система пар – вуглекислота – вода мігрує по розломам, прямуючи в ділянку з меншою температурою і тиском, пронизуючи всю складчасту ділянку Карпат і служить подальшим розчинником карбонатної речовини, разом з тим переводячи в міграційний стан і інші нестійкі компоненти. Так, у високо вуглекислих водах, виходи яких приводять до глибинних розломів, вміст амоніяку та бору різко зростає – до 150 і 600 мг/л відповідно [3].

Як видно, основна причина появи сильноуглекислих вод в Закарпатті полягає в наявності процесів регіонального метаморфізму при обов'язковій наявності карбонатної речовини в породах. Аналогічні умови спостерігаються і в інших провінціях сильно вуглекислих вод: Кавказ, Забайкалля, Південна Монголія і ін.

Мінеральні води Чоп-Мукачевської і Солотвинської впадин формуються в умовах більш ускладненого водообміну в глинистих і піщано-глинистих відкладах, вміст вуглекислоти в них невисокий, частота виявлення і кількість сірководню, а також сульфатів набагато вища, як у водах Складчастих Карпат. Про це свідчить наявність невеликого вмісту вуглекислоти у водах Закарпатського прогину як результат біогенних процесів. Одиничні високі кількості вуглекислоти, виявлені у водах прогину – це проникаюча по розломах метаморфічний CO_2 .

Високий вміст сірководню (Синяк) спричинений окисно-відновними процесами, які протікають в піритизованих породах адезіто-базальтових лав Вигорлат-Гутинської гряди. Найчастіше наявний сірководень в мінеральних водах Закарпатського прогину носить біогенний характер [8].

Висновки

1. Вивчено основні природні фактори формування мінеральних вод Закарпаття.
2. Формування всіх хемічних типів мінеральних вод Закарпаття відбувається в результаті взаємодії інфільтраційних атмосферних вод з породами різного ступеню відкритості за активної участі значних кількостей вуглекислоти.
3. Охарактеризовано гідромінеральні ресурси гірських районів Закарпаття.

Література

1. Алектин О.А., Моричева Н.П. К изучению сорбции микроэлементов карбонатной системы природных вод // Докл. Ан СРСР. - 1960.
2. Бабинец А.Е., Гордиенко Е.Е., Денисова В.Р. Лечебные минеральные воды и курорты Украины. - К.: Наук. думка, 1963. - 165 с.
3. Бабинец А.Е., Мариус В.И., Койнов И.М. Минеральные и термальные воды Советских Карпат. - К.: Наук. думка, 1978. - 157 с.

4. **Билак С.П., Кирей Е.Я., Чекотило В.М.** Микроэлементы в минеральных водах Закарпатья // Микроэлементы в медицине: Материалы Первой Всесоюзной науч. конф. - Ивано-Франковск, 1969.
5. **Билак С.П., Кирей Е.Я., Чекотило В.М.** Физико-химическая характеристика минеральных вод Закарпатья // Материалы итоговой науч.-практ. конф. Одесского НИИ курортологии. - К.: Здоров'я, 1970.
6. **Билак С.П.** Геохимия минеральных вод Закарпатья // Материалы XI конгр. КУГА. - К.: Наук. думка, 1970.
7. **Бикова Л.М., Сочка А.А., Тронь Г.Л.** Курорты Закарпаття. - К.: Здоров'я, 1977.
8. **Валяшко М.Г.** Основы геохимии природных вод // Сб. науч. ст. - М., 1971.
9. **Вартанян Г.С.** Месторождение углекислых вод горно-складчатых регионов. - М.: Недра, 1977.
10. **Войнар А.О.** Биологическая роль микроэлементов в организме животных и человека. - М.: Высш. шк., 1960.
11. **Горсьв Л.М., Пелешенко В.І., Хільчевський В.К.** Гідрохімія України: Підручник.
12. **Государственные стандарты союза ССР.** Вода питьевая. Методы анализа. Изд. Официальное. - М., 1984.
13. **Иванов В.В., Невраев Г.А.** Классификация подземных минеральных вод. М.: Недра, 1964.- 168 с.
14. **Колодий В.В., Койнов И.М.** Происхождение подземных вод Карпатського регіона в світє изотопних исследований // Резюме докл. XII конгр. Карпато-Балкан. геол. асоц. - Бухарест, 1981.
15. **Крайнов С.Р.** Геохимия редких элементов в подземных водах. - М.: Недра, 1973.
16. **Крайнов С.Р., Королькова М.Х.** Распространение лития в подземных минеральных водах // Бюл. научн.-техн. информ. М.: ОНТИ ВИЭМС, 1960.
17. **Красничева В.В.** О накоплении бора в минеральных водах в результате выделения его из осадочных пород // Пробл. гидрогеологии: Сб. научн. ст. - М., 1960.
18. **Лазаренко Е.О.** Метасоматичні утворення у вулканічних породах Закарпаття. - Львів: Вид. Львів. ун-ту, 1960. - 140 с.
19. **Лазаренко Е.К., Лазаренко Э.А.** Минералогия Закарпатья. - Львов: Изд-во Львов. ун-та, 1963. - 612 с.
20. **Мищенко В.М.** Минеральные источники Закарпатья. - Ужгород: Закарпатское областное изд-во, 1956. - 59 с.

Верста-Ядлош О.М. – кандидат хімічних наук, доцент кафедри теоретичної та прикладної хемії Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.

Копилюк М.В. – викладач хемії Рахівської філії Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.

Левінський В.В. – аспірант кафедри теоретичної та прикладної хемії Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.

Рецензент

Лучкевич Є.Р. – кандидат хімічних наук, доцент кафедри теоретичної та прикладної хемії Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.