

А.Г. Волконский, Ю.В. Кирпач

О ГЕНЕЗИСЕ УГЛЕКИСЛЫХ (СОДОВЫХ) МИНЕРАЛЬНЫХ ВОД ПОДТИПОВ БОРЖОМИ И ПОЛЯНА КВАСОВА УКРАИНСКИХ КАРПАТ

O.G. Volkonskiy, Yu.V. Kyrpach

CARBONATED (SODA) MINERAL WATER GENESIS (BORZHOMY AND POLYANA KVASOVA TYPE) OF UKRAINIAN KARPATY

Розглянуто гіпотези формування вуглекислих (содових) мінеральних вод: геологічну, біогенну, термометаморфічну, магматичну, катіонного обміну за реакцією Гедройца, адсорбційного й абсорбційного обміну та ін. Проаналізовано обґрунтованість і значущість цих гіпотез і зроблено висновок, що однозначного вирішення поставленого завдання вони не дають. Також автори наводять власні уявлення про генезис вуглекислих (содових) мінеральних вод поляно-квасівського і боржомського підтипів Українських Карпат.

Ключові слова: генезис вуглекислих мінеральних вод, розломи, ґрунти.

Рассмотрены гипотезы формирования углекислых (содовых) минеральных вод: геологическая, биогенная, термометаморфическая, магматическая, катионного обмена по реакции Гедройца, адсорбционного и абсорбционного обмена и др. Проанализированы обоснованность и значимость этих гипотез и сделан вывод, что однозначного решения поставленной задачи они не дают. Также авторы приводят свои представления о генезисе углекислых (содовых) минеральных вод поляно-квасовского и боржомского подтипов Украинских Карпат.

Ключевые слова: генезис углекислых минеральных вод, разломы, почвы.

Carbonated (soda) mineral water genesis hypothesis are analyzed: geological, biological, termomethamorphical, igneous, hypothesis of cation exchange by Hedroits's reaction, hypothesis of absorption and adsorption exchange etc. Argumentation and importance of this hypothesis are analyzed. This hypothesis has not decide completely the main asked question. Also authors give they own conceptions about carbonated (soda) mineral water genesis (Borzhomy and Polyana Kvasova type) of Ukrainian Karpaty.

Keywords: carbonated mineral water genesis, faults, soils.

ВВЕДЕНИЕ

Гидрокарбонатные натриевые воды типа Боржоми являются наиболее ценными и широко применяемыми лечебными минеральными водами. Самый яркий их представитель — лечебные питьевые воды Боржомского месторождения, пользующиеся всемирной известностью. Это углекислые ($0,7-1,4$ г/дм³ CO₂) среднеминерализованные ($6-10$ г/дм³) гидрокарбонатные ($85-90$ %-экв. HCO₃) натриевые ($78-94$ %-экв.) термальные (до 36°C) воды с высоким содержанием газа (до 1600 мг/дм³).

Общепринято, что все углекислые гидрокарбонатные натриевые воды относятся к боржомскому типу. Иногда они обогащены кальцием или магнием от 20 до 40–45 %-экв. Такие воды являются близборжомскими и могут быть отнесены к этому типу (табл. 1).

Гидрокарбонатные натриевые воды подтипа Поляна Квасова и Боржоми Украинских Карпат в свое время исследовали известные ученые А.Е. Бабинец [1], И.Я. Пантелеев [18, 19], А.М. Овчинников [16], С.Р. Крайнов [9, 13],

А.В. Щербаков, В.В. Колодий [12], А.П. Карасева [10, 11], Г.А. Голева, В.И. Марус [1, 14], С.П. Билак [2], О.Д. Гончаров [8], В.В. Бабаев, Н.Г. Петрова, Л.П. Мышкин, И.П. Онищенко, В.В. Гудзенко, В.Е. Ветштейн [3]; производственники — К.Г. Гаюн [7], И.М. Койнов [1, 9], Г.П. Мамчур, О.А. Ярыныч [9], Б.Т. Полонский, Р.С. Репяшник, С.Д. Грищенко, Д.Ф. Мызников, В.Н. Петрик и др.

В настоящее время минеральные углекислые воды Закарпатья изучают ученые ИГН НАН Украины под руководством акад. НАН Украины В.М. Шестопалова [27] — Н.С. Огняник [15], Н.П. Моисеева, А.Ю. Моисеев, Г.Н. Негода, И.П. Онищенко, В.В. Гудзенко; гидрогеологи Закарпатской ГРЭ — В.Н. Петрик, Л.В. Нищенко; сотрудники «Укргеокаптажминвод» Б.Т. Полонский и др.

Один из авторов данной публикации также длительное время исследует углекислые минеральные воды Украинских Карпат. Собран обширный фактический материал, появились новые наработки, гипотезы, которые частично изложены в этой публикации.

Химический состав боржомской минеральной воды по скв. 1 $\left(\frac{\text{МГ/ДМ}^3}{\% - \text{ЭКВ.}} \right)$ [26]

Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Sr ²⁺	Fe ²⁺	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	HPO ₄ ⁻	H ₂ SiO ₃	B ⁻	pH	М, г/дм ³	t, °C	CO ₂ , г/дм ³
1468	36	45	104	5,7	2,2	384	1	0,3	0,8	3855	0,07	29	—	6,8	5,9	32	0,86
87,7	1,32	4,06	6,6	0,16	0,16	14,59	0,01	—	0,01	85,39	—	—	—	—	—	—	—

Формула Курлова CO₂ 0,86 М 5,9 $\frac{\text{HCO}_3 \ 85 \ \text{Cl} \ 14}{\text{Na} \ 88 \ \text{Ca} \ 6 \ \text{Mg} \ 4}$ pH 6,8 t,°C 32.

Химический состав минеральной воды типа Поляна Квасова по скв. 10 $\left(\frac{\text{МГ/ДМ}^3}{\% - \text{ЭКВ.}} \right)$ [2]

Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Sr ²⁺	Fe ²⁺	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	HPO ₄ ⁻	H ₂ SiO ₃	B ⁻	pH	М, г/дм ³	t, °C	CO ₂ , г/дм ³
3138	54	18	96	н/о	1,1	630	1	0,12	3,7	7625	0,02	17,4	120	6,6	11,7	16	1,72
94,7	1	1	3,3	—	—	12,4	—	—	0,06	87,6	—	—	—	—	—	—	—

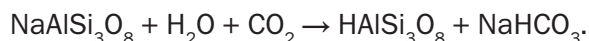
Формула Курлова CO₂ 1,72 М 11,7 $\frac{\text{HCO}_3 \ 88 \ \text{Cl} \ 12}{\text{Na} \ 95 \ \text{Ca} \ 3}$ pH 6,6 t,°C 16.

Рассмотрим некоторые гипотезы формирования содовых вод.

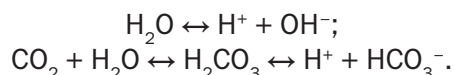
На первом месте находится *геологическая гипотеза* образования соды в подземных водах. Смысл ее заключается в следующем: при выветривании алюмосиликатов из массивно-кристаллических и осадочных пород освобождаются основания, связывающиеся с углекислотой, образуя гидрокарбонаты (Ф.Ф. Кларк, М.И. Кучин, И.П. Герасимов, Е.Н. Иванова, Ю.Р. Никольская, Н.М. Страхов, Е.В. Посохов, Н.И. Базилевич, К.Ф. Филатов, С.Л. Шварцев и др.). Выветривание полевых шпатов, полимиктовых песчаников, аркозовых песков и других подобных образований способствует появлению в водных растворах иона Na⁺. Процессы выветривания ускоряются присутствием в воде CO₂, органических веществ, влиянием растительности, повышением температуры воды, понижением pH. В раствор переходят не только ионы Na⁺, но и Ca²⁺, Mg²⁺, K⁺.

Присутствие в воде CO₂ повышает концентрацию водородных ионов и усиливает гидролитическое разложение. Происходит замещение в кристаллической решетке алюмосиликатов ионов щелочных и щелочно-земельных металлов водородными ионами воды вследствие ее частичной диссоциации. Образуются алюмокремниевые кислоты, освобождаются гидроокиси щелочных (щелочно-земельных) металлов.

Схема гидролиза альбита:



Ионы водорода образуются в результате реакций:



Главным источником ионов водорода служит диссоциация угольной кислоты. Ускоряет процесс выветривания растительность, извлекающая из почв и коренных пород огромные массы питательных веществ (Ca²⁺, Mg²⁺ и др.). Корневая система вырабатывает ионы (H⁺). Происходит сдвиг щелочно-кислотного равновесия фильтрующихся грунтовых вод в сторону снижения pH и повышения их агрессивности. Растения генерируют высокие концентрации ионов водорода и способны снижать pH инфильтрационных вод до 2–3,5. Возникает вопрос: на каком этапе эволюции состава вод происходит их трансформация в содовые? Видимо, только после насыщения подземных вод кальцитом. С этого момента начинается накопление соды в растворе и продолжается до тех пор, пока не подавляется солями испарительной концентрации. Сода образуется не на всех этапах выветривания алюмосиликатов, а только при благоприятных условиях, определя-

О ГЕНЕЗИСЕ УГЛЕКИСЛЫХ (СОДОВЫХ) МИНЕРАЛЬНЫХ ВОД ПОДТИПОВ БОРЖОМИ И ПОЛЯНА КВАСОВА...

Таблица 1. Водорастворенные газы углекислых минеральных вод тектонических разломов

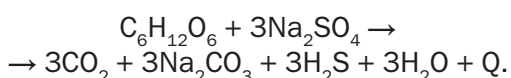
Место отбора проб	Водовмещающие породы	Водорастворенные газы, об. %						Гелий в % к натуральному фону
		CO ₂	O ₂	CH ₄	N ₂	Ar, Kr, Xe	He	
Северный Кавказ								
Кисловодск	Известняки	92,13	0,37	—	7,3	0,129	0,026	4962
Железноводск	»	95,5	—	—	4,44	0,078	0,014	2672
Пятигорск	»	98,7	—	—	1,27	0,042	0,0014	267
Забайкалье								
Олентуйский	Граниты	90,0	—	—	9,3	0,270	0,012	2290
Буньский	»	95,2	0,2	—	4,6	0,08	0,002	382
Франция								
Бюссен	Граниты	82,7	—	—	16,8	0,242	0,328	62595
Шатель Гуйон	»	97,4	0,54	—	2,0	0,023	0,00063	120
Ла Бурбуль	»	94,5	—	0,05	5,34	0,10	0,010	1908
Пуг-Сен-Леже	»	98,6	—	—	1,3	0,13	0,002	382
Ройа	»	99,6	0,102	—	0,393	0,024	0,002	382
Виши	»	84,5	0,05	—	15,07	0,302	0,123	23473
Бельгия								
Спа	Граниты	84,25	0,175	—	15,30	0,213	0,064	12214
Закавказье								
Боржоми	Осадочно-вулканогенные	93,2	0,4	2,0	4,3	—	0,0025	478
Катереи	То же	98,4	—	—	1,6	—	0,0065	1240
Закарпатье								
Поляна, уч. Медвежий, скв. 5-к, 18.03.2004	Песчаники, K ₂	72,5	0,66	8,85	17,99	—	0,001	191
Поляна, уч. Новая Поляна, скв. 13-р, 10.06.1979	»	91,5	0,10	4,49	3,7	0,226	0,020	3817
Плосковское месторождение, скв. 59, 11.06.1979	»	93,0	0,46	2,7	3,9	0,028	0,002	382
Поляна, сан. «Поляна», скв. 3-р, 12.06.1979	»	99,17	0,19	0,37	0,26	0,025	0,0013	248
уч. Новая Поляна, сан. «Солнечное Закарпатье», скв. 10-R, 10.06.1979	»	97,87	0,35	0,23	1,54	0,02	0,0016	305
уч. Новая Поляна, родник № 7, 29.10.1969	Песчаники, Pg	74,59	0,55	10,61	14,05	0,189	0,007	1336
уч. Луги, скв. 5, 23.09.1969	Песчаники, K ₂	79,61	0,044	10,72	9,55	0,072	0,004	763
г. Свалява, скв. 6, 21.09.1969	»	86,5	0,143	6,144	7,141	0,070	0,003	572
г. Свалява, скв. 1-к, интервал 1212–1232 м, 12.08.1980	»	0,25	0,01	66,8	32,88	0,055	0,009	1718
с. Голубиное, скв. 4-р, 04.12.1968	»	98,0	0,02	0,29	1,63	0,030	0,030	5725

емых соответствующим водообменом и геохимической средой. Формирование содовых вод путем выветривания алюмосиликатных пород характерно только для пресных и солоноватых вод инфильтрационного цикла, включая воды глубокого погружения. Оно не характерно для вод седиментационного цикла, которые находятся на более поздних (постсодовых) этапах развития [17].

Много сторонников имеет *биогенная гипотеза* формирования содовых вод. В данном случае сода образуется либо при минерализации растительных остатков (В.Р. Вильямс, Б.Л. Исаченко, В.М. Боровский, частично Н.И. Базилевич, Е.В. Посохов, К.Я. Кожевников), либо в процессе восстановительной деятельности микроорганизмов, способствующих восстановлению сульфатов с образованием H_2S , реже нитратов и окислению органических веществ (И.Н. Антипов-Каратаев, Б.Л. Исаченко, В.В. Эпштейн, А.Н. Бунеев, И. Цаболис, Ф. Мате, В.А. Ковда, Н.И. Базилевич, Е.В. Посохов, М.С. Гуревич и др.). Восстановление сульфатов широко развито в водах инфильтрационного типа при благоприятном сочетании геологических, геохимических и гидрогеологических условий, т. е. при наличии источника сульфатов (чаще всего гипсовых отложений), затрудненном водообмене, богатстве водовмещающих пород органическим веществом и отсутствии в водах свободного кислорода. В верхней гидродинамической зоне такие условия встречаются только на локальных участках. Поэтому региональное формирование содовых вод в зоне гипергенеза, а также в окраинных частях артезианских бассейнов вследствие процессов сульфатредукции практически исключается [20].

Образование содовых вод биохимическим путем происходит в результате процесса десульфатизации, протекающего под воздействием сульфатвосстанавливающих и тионовых бактерий. Наиболее благоприятные условия для деятельности этих бактерий создаются в анаэробной среде при наличии сульфатов и органического вещества [23].

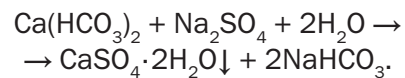
Схема восстановления сульфатов:



При десульфатизации вода обогащается H_2S и CO_2 , в ней понижается содержание SO_4 и появляется сода, при этом вода из типа II

(по классификации О.А. Алекина) переходит в тип I. В случае присутствия в водном растворе кроме Na_2SO_4 еще и сульфатов Ca и Mg появление соды возможно только после выпадения в осадок основной массы ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} . Процесс десульфатизации будет сопровождаться образованием карбонатов (кальцита, магнезита, доломита) и резким уменьшением минерализации воды.

Некоторые почвоведы и минералоги считают возможным образование соды в природе путем обменного разложения двууглекислого кальция и сернокислого натрия по схеме Гильгарда:

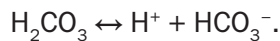


Самопроизвольный переход менее растворимого вещества в более растворимое противоречит законам термодинамики, поэтому приведенная реакция, скорее всего, будет протекать справа налево. Чтобы она была направлена вправо с образованием соды, необходим некий вторичный процесс, компенсирующий отрицательную работу такого перехода. Возможным компенсатором можно считать испарение, так как по Гильгарду образование соды происходит в аридных условиях.

Повсеместная приуроченность гидрокарбонатных натриевых вод к аркозовым породам, содержащим натриевые плагиоклазы и органическое вещество, позволяет предположить, что они являются продуктом углекислотного выщелачивания или преобразования органо-минерального комплекса. Генератором углекислоты служат процессы окисления органического вещества. Согласно К.Е. Питьевой [21], гидрокарбонатные натриевые воды артезианских бассейнов — типичные инфильтрационные воды выщелачивания натрийсодержащих пород. В подтверждение своей точки зрения она указывает не только на пропорциональное содержание натрия в водах и породах, но и на количественное соответствие между HCO_3^- -ионом, алюминием и кремнекислотой, которые находятся в подземных водах.

В случае высокого содержания углекислоты (термометаморфического или магматического генезиса) процесс содообразования усиливается, возрастает минерализация подземных вод. Это один из путей образования углекислых минеральных (содовых) вод типа «Боржоми». Еще сравнительно недавно [16] их относили к

древним инфильтрационным водам, сформировавшими свой химический состав в результате выщелачивания карбоната кальция и последующего катионного обмена кальция воды на натрий породы (реакция Гедройца). Однако высокая минерализация гидрокарбонатных натриевых вод (часто более 5 г/дм³) заставляет усомниться в предполагаемом механизме образования натрия, поскольку максимальное содержание гидрокарбоната натрия в углекислых водах редко превышает 3 г/дм³. Кроме того, на многих проявлениях углекислых вод гидрокарбонатнонатриевого состава натрий в поглощающем комплексе пород имеет весьма малую емкость обмена. Больше оснований предполагать появление высоких содержаний гидрокарбоната натрия иным путем [10]. Гидрокарбонат образуется в результате диссоциации угольной кислоты:

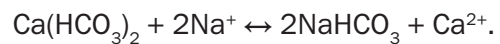


Поскольку породы разрушены и кристаллические решетки минералов имеют рыхлое строение, ион H⁺ легко вытесняет Na⁺ из пород и переводит его в воду. В дальнейшем накоплению соды способствуют тектонические разломы, прикрытые сверху чехлом слабопроницаемых пород. Наличие такого чехла обеспечивает вследствие замедленного водообмена более полное вытеснение натрия из пород. При невысокой минерализации исходных углекислых вод образуются «чистые» гидрокарбонатные

натриевые воды. Если же они содержали сульфаты и хлориды, то формируются соответственно хлоридно- или сульфатно-гидрокарбонатные натриевые воды.

Слабоминерализованные воды гидрокарбонатно-натриевого состава, указывая на отсутствие в породах ионно-солевого комплекса морского происхождения, характеризуют переход окислительной обстановки в восстановительную. Повышенную (более 3–10 г/дм³) минерализацию вряд ли можно объяснить одним лишь выщелачиванием.

Наиболее сложным представляется генезис углекислых (содовых) вод с содержанием гидрокарбоната натрия 6–10 г/дм³ и более (Боржоми, Поляна Квасова, Балей и др.) (табл. 2). Происхождение этих вод трактовали по-разному: присутствием в водоносной толще «содового комплекса», выщелачиванием водовмещающих пород без расшифровки механизма самого процесса и катионным обменом по реакции Гедройца. Образование соды по этой реакции пользуется большой популярностью у гидрогеологов (К. К. Гедройц, В. А. Ковда, И. П. Герасимов, М. Г. Валяшко, А. Ф. Горбов, В. В. Эпштейн, В. А. Сулин, Г. Н. Каменский, А. Н. Бунеев, В. М. Левченко, И. Я. Пантелеев, Е. В. Пиннекер, Н. И. Базилевич, В. С. Самарина и др.):

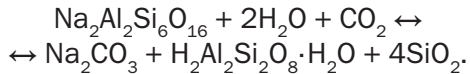


Для гидрокарбонатных натриевых вод с общей минерализацией не превышающей

Таблица 2. Изменение ионно-солевого состава углекислых минеральных вод с глубиной

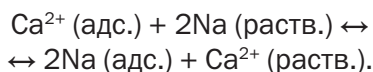
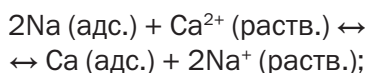
Абхазско-Краснополянский бассейн (М. И. Врублевский, 1969)			Поляно-Свалявская котловина (А. Г. Волконский, 2002)		
Глубина, м	Минерализация, г/дм ³	Ионно-солевой состав	Глубина, м	Минерализация, г/дм ³	Ионно-солевой состав
17	0,24	$\frac{\text{HCO}_3 \ 82 \ \text{SO}_4 \ 12}{\text{Ca} \ 82 \ \text{Mg} \ 9}$	5–10	0,4	$\text{CO}_2 \ 0,08 \ \frac{\text{HCO}_3 \ 80 \ \text{Cl} \ 10 \ \text{SO}_4 \ 9}{\text{Ca} \ 70 \ \text{Mg} \ 20 \ \text{Na} \ 10}$
94	0,47	$\frac{\text{HCO}_3 \ 70 \ \text{Cl} \ 20 \ \text{SO}_4 \ 10}{\text{Na} \ 45 \ \text{Ca} \ 32 \ \text{Mg} \ 22}$	10–20	0,6	$\text{CO}_2 \ 0,18 \ \frac{\text{HCO}_3 \ 80 \ \text{Cl} \ 14 \ \text{SO}_4 \ 6}{\text{Ca} \ 59 \ \text{Mg} \ 20 \ \text{Na} \ 20}$
117	8,6	$\frac{\text{HCO}_3 \ 92 \ \text{Cl} \ 8}{\text{Na} \ 97}$	20–30	0,4	$\text{CO}_2 \ 0,20 \ \frac{\text{HCO}_3 \ 75 \ \text{Cl} \ 12 \ \text{SO}_4 \ 13}{\text{Ca} \ 55 \ \text{Na} \ 25 \ \text{Mg} \ 14 \ \text{K} \ 3}$
124	6,1	$\frac{\text{HCO}_3 \ 93 \ \text{Cl} \ 7}{\text{Na} \ 95}$	50	1,8	$\text{CO}_2 \ 0,70 \ \frac{\text{HCO}_3 \ 90 \ \text{Cl} \ 7 \ \text{SO}_4 \ 2}{\text{Na} \ 70 \ \text{Ca} \ 15 \ \text{Mg} \ 10 \ \text{K} \ 5}$
279	12	$\frac{\text{HCO}_3 \ 68 \ \text{Cl} \ 26}{\text{Na} \ 99}$	50–150	3,4	$\text{CO}_2 \ 1,20 \ \frac{\text{HCO}_3 \ 97 \ \text{Cl} \ 3}{\text{Na} \ 87 \ \text{Ca} \ 8 \ \text{Mg} \ 2 \ \text{K} \ 2}$
440	16	$\frac{\text{Cl} \ 57 \ \text{HCO}_3 \ 43}{\text{Na} \ 99}$	150–250	6,0	$\text{CO}_2 \ 2,00 \ \frac{\text{HCO}_3 \ 96 \ \text{Cl} \ 4}{\text{Na} \ 90 \ \text{Ca} \ 4 \ \text{Mg} \ 3 \ \text{K} \ 1,6}$

3–4 г/дм³ источником поступления ионов щелочных металлов могут служить алюмосиликаты натрия (плаггиоклаз, альбит, нефелин), содержащиеся в полевошпатовых породах и выщелачивающиеся по известной схеме:



Такие источники встречаются главным образом в Забайкалье (Романовские, Шербахта и др.). Более сложным является вопрос об образовании вод повышенной минерализации (от 6–7 г/дм³ и выше). Исследованиями акад. К.К. Гедройца была создана теория обменно-адсорбционных процессов и показано их огромное значение в жизни почв. Согласно детально разработанным представлениям, тонкодисперсные коллоидальные части почв и пород (диаметр частиц менее 0,001 мм) обнаруживают способность к обменной адсорбции. Процесс обмена ионов диффузного слоя на ионы раствора составляет сущность явления обменной адсорбции. Обменную адсорбцию К.К. Гедройц назвал физико-химическим поглощением из-за промежуточного характера этого процесса (между чисто физическим и чисто химическим). Поглощение диффузным слоем одних ионов сопровождается освобождением и выделением в растворе эквивалентного количества других ионов. Установлено, что в природных условиях в глинистых породах содержатся в обменном состоянии обычно следующие катионы: Ca, Mg, Na, K, В.

При взаимодействии подземных вод с породами, содержащими поглощающий комплекс, происходят процессы катионного обмена между ионами, адсорбированными на коллоидных частицах пород, и ионами солевого раствора:



Под влиянием реакций обмена, протекающих по вышеуказанным схемам, происходит резкое изменение в составе вод (метаморфизация), в результате чего образуются воды другого состава. Условия осуществления обменно-адсорбционных процессов в природной обстановке могут быть весьма разнообразны. Решающая роль процессам катионного обмена

в формировании вод боржомского типа отводилась учеными на том основании, что известные в то время воды типа Боржоми генетически были связаны с флишевыми отложениями (Боржоми, Поляна). Предполагалось, что боржомского типа воды формируются в результате выщелачивания инфильтрационными водами, обогащенными эндогенной углекислотой, карбонатов кальция и магния. При последующей циркуляции воды ион кальция при соприкосновении с породой обменивался на поглощенный ион натрия пород (А.М. Овчинников, В.В. Иванов, И.Я. Пантелеев и др.).

Однако по мере накопления новых фактических материалов, полученных при разведке месторождений, эта общепринятая гипотеза стала подвергаться сомнению. На Боржомском месторождении (содовые) воды были вскрыты не только во флишевых отложениях, но и в известняках верхнего мела, а в Закарпатье — в известняках верхней юры, в которых поглощенный комплекс отсутствует. Оказалось также, что во флише поглощенного комплекса содержится не так уж много. Помимо того, гидрокарбонатные кальциевые воды, из которых при последующем процессе катионного обмена предположительно должны образовываться гидрокарбонатные натриевые воды, не достигают высокой минерализации, поскольку максимальная растворимость $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ даже при высоких давлениях углекислого газа равна 6,4 г/дм³. Тем не менее гидрокарбонатные кальциевые воды и с такой минерализацией в природе не встречаются. Обычно их минерализация не превышает 2,5–3 г/дм³. Это, по-видимому, является следствием того, что высокие парциальные давления возникают на больших глубинах, где неизбежны высокие температуры, понижающие растворимость CaCO_3 . Таким образом, и с этой точки зрения роль процессов катионного обмена при формировании вод типа Боржоми вызывает возражения.

В последнее время учеными сделана попытка предложить новые гипотезы, объясняющие происхождение содовых вод, а именно процессы абсорбционного обмена (Н.И. Толстихин, Е.В. Посохов, 1977) [11, 24].

Под абсорбционными процессами эти авторы понимают такие обменные процессы между водой и горной породой, которые захватывают кристаллическую решетку. В этом процессе, по их мнению, главную роль играют ионы водорода, образующие в воде H_3O^+ (гидроксонит)

— гидратированный ион, который благодаря малым размерам легко внедряется в кристаллическую решетку минералов.

Н. И. Толстихин и Е. В. Посохов отмечают, что, несмотря на незначительную степень диссоциации H_2CO_3 , уменьшение в растворе концентрации ионов H^+ будет сдвигать равновесие вправо, диссоциируя новые порции H_2CO_3 .

Наиболее благоприятные условия для протекания абсорбционного обмена создаются в зонах тектонических разломов, где горные породы наиболее разрушены, что облегчает проникновение ионов H^+ в кристаллические решетки минералов.

Положив в основу абсорбционный процесс, авторы [11, 24] намечают два возможных пути образования вод типа Боржоми:

1) в обстановке невысоких температур при обязательном участии большого количества CO_2 , источника ионов HCO_3^- , при длительном взаимодействии воды с полевошпатовыми породами;

2) при высоких температурах, значительном количестве CO_2 , при слабом водообмене.

Химический состав пород в этом случае не имеет решающего значения, так как при высоких температурах исключается возможность накопления гидрокарбонатов кальция и магния и преобладающими в растворе становятся гидрокарбонаты натрия.

Е. В. Посохов полагает, что образование крепких (содовых) минеральных вод (Боржоми, Поляна Квасова и др.) обязано именно второму пути.

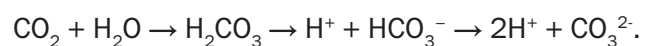
В. В. Иванов (1974) считает, что основным фактором формирования углекислых гидрокарбонатных натриевых вод являются процессы выщелачивания разнообразных полевошпатовых пород, протекающих на больших глубинах в условиях повышенных температур и давления. Схожих взглядов придерживается и О. Д. Гончаров (1978), изучавший углекислые (содовые) минеральные воды типа Боржоми и Поляна Квасова Украинских Карпат [8].

А. П. Карасева (1980) считает, что пока нет достаточных оснований полностью отвергать роль процессов катионного обмена при формировании некоторых гидрокарбонатных натриевых вод.

Рассмотрим механизм образования содовых вод в песчаных отложениях, состоящих из зерен полевых шпатов, слюды и других алюмосиликатов [22, 23]. Здесь наблюдаются обмен-

ные процессы между водой и породой, которые следует отличать от реакции адсорбционного обмена по схеме Гедройца. Указанные процессы более глубоко захватывают кристаллическое вещество (абсорбция), причем интенсивность их определяется не содержанием коллоидов, которые могут вообще отсутствовать в породах, а концентрацией H^+ в воде и другими факторами. Эти обменные процессы обуславливают не только метаморфизацию химического состава воды, но и глубокие преобразования в минеральном составе самой водовмещающей толщи. Сущность их заключается в том, что ионы водорода, обладая наименьшими по сравнению с другими катионами размерами, внедряются в кристаллическую решетку минералов и вытесняют из нее Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ . Подобные явления происходят в верхней зоне коры выветривания, но имеют место и в более глубоких горизонтах. Характеризуемый процесс часто называют выщелачиванием алюмосиликатов в отличие от процесса растворения, при котором кристалл разрушается полностью. В результате же выщелачивания алюмосиликатов происходит перестройка структуры кристаллической решетки и образование новых минералов.

В случае вытеснения ионами водорода из минералов ионов натрия в воде может появиться сода. Особенно активно по такому способу содообразование может осуществляться в углекислых водах. При растворении CO_2 образуются ионы H^+ , HCO_3^- и CO_3^{2-} согласно схеме:



Вытесняемые из минерала ионы натрия в ассоциации с HCO_3^- и CO_3^{2-} дают соду.

По-видимому, в недрах Земли при высоком парциальном давлении углекислоты содообразование протекает более интенсивно. Е. В. Посохов полагает, что образование крепких (содовых) минеральных вод (Боржоми, Поляна Квасова и др.) обязано именно этим процессам [23].

В упрощенном виде формирование большинства месторождений и проявлений углекислых минеральных вод можно представить следующим образом: поступающая снизу метаморфогенная углекислота насыщает различные по генезису, химическому составу и температуре подземные воды, усиливая при этом их агрессивность к карбонатным и силикатным породам. В результате формируется разно-

образная гамма углекислых вод, химический состав которых зависит от состава исходной воды, водовмещающих пород, степени насыщения воды углекислым газом. При этом как формирование крупных скоплений углекислых вод, так и появление очагов их разгрузки всегда контролируется тектоникой [26].

Исходя из вышеизложенных теоретических разработок различных авторов, следует отметить, что к ведущим факторам формирования содовых вод относятся:

- 1) обменные реакции ионов водорода в растворе на ионы натрия в кристаллических решетках минералов;
- 2) биохимическое восстановление сульфатов натрия (десульфатизация);
- 3) вытеснение из коллоидного комплекса обменных ионов натрия.

Другие механизмы формирования содовых вод действуют только на ограниченных участках и не имеют регионального значения.

Рассматривая теории (гипотезы) содообразования в углекислых минеральных водах, приходим к выводу, что ни одна из них не является универсальной. В целом проблема формирования содовых вод не может считаться окончательно решенной и требует дальнейших исследований (Посохов, 1975; Самарина, 1977; Карасева, 1980) [17, 25].

Согласно существующим *современным представлениям* большинства гидрогеологов и гидрохимиков, работающих в регионе Украинских Карпат, генерация углекислоты происходит в условиях повышенного давления и температуры в глубоких горизонтах земной коры при метаморфизации известняков. В случае поляно-свалаявских месторождений углекислых (содовых) минеральных вод это происходит в известняках юрских и триасовых отложений фундамента Флишевых Карпат. По Б.Т. Полонскому, именно из фундамента поступают во флишевый чехол струи углекислоты. Можно предположить, что тектонические трещинные зоны, в которых циркулируют углекислые минеральные воды, имеют «корни» в фундаменте Флишевых Карпат. Водная составляющая поступает в систему глубоких трещин извне, собственно из подземного стока, который, в свою очередь, образуется из атмосферных осадков.

Формирование химического состава углекислых гидрокарбонатных натриевых мине-

ральных вод поляно-квасовского и боржомского подтипов происходит следующим образом: углекислота генерируется в карбонатных породах фундамента флишевой миогеосинклинали в процессе метаморфизации этих пород в условиях высокого давления и температуры на глубинах 5–7 км. Поступление углекислоты в подземные воды существенно меняет геохимическую обстановку. Возникает новая природная ситуация. Направление процесса формирования состава минеральной воды под воздействием углекислоты зависит от ряда факторов: химического состава и структуры вмещающих пород, химического состава первичной воды, пластовых давлений и температур, гидродинамических условий системы. Воды гидрокарбонатного состава формируются в результате выщелачивания пород водами атмосферного инфильтрационного происхождения. При формировании вод боржомского типа возникает естественный вопрос об источнике поступления в воду ионов натрия. Исходя из многолетних исследований Б.Т. Полонского в Украинских Карпатах и его представлениях о формировании углекислых (содовых) минеральных вод поляно-квасовского и боржомского типов, ведущую роль в их образовании играют процессы абсорбции и адсорбции катионов натрия, а также бора и железа. При этом очевиден как процесс метаморфизации состава подземных вод в условиях высоких давлений и температур, так и процесс образования (содовых) вод в приповерхностных условиях, при длительном контакте углекислых вод и полевошпатовых пород.

Первый процесс имеет региональный характер — (содовые) воды распространены во флишевой миогеосинклинали Карпат повсеместно, образуя региональную провинцию углекислых вод. Выходы, проявления углекислых вод цепочками сопровождают поперечные тектонические разломы глубинного заложения во всех структурных единицах Флишевых Карпат.

Однако в исследуемом районе юго-западной части флишевой геосинклинали, где выделяются Пеннинская, Магурская, Турицкая, Бачавская, Дуклянская зоны, промышленные месторождения углекислых (содовых) минеральных вод известны только в Бачавской зоне, где они четко приурочены к мощной толще полевошпатовых песчаников бачавской свиты. Следовательно, ведущую роль в образовании промыш-

ленных месторождений углекислых (содовых) минеральных вод играет второй процесс — абсорбция натрия при его выщелачивании из полевых шпатов (алюмосиликатов) в условиях невысоких температур при постоянном действии углекислоты, поступающей по открытым трещинам из глубины и растворяющейся в водах трещинных систем, разбивающих бачавские песчаники. Такие процессы должны происходить на всем пути транспортирования углекислоты по трещинам, в том числе и на глубинах в первые сотни метров, где система трещин уже достаточно распространена и разветвлена, а воды, которые поступили в систему с поверхности, уже поменяли кислородное состояние на углекислое. При этом существует граница насыщения природных растворов содой, что характерно для Полянской группы месторождений — минеральные воды на глубинах 200–300 м в центральных частях куполов разгрузки имеют «первичную» минерализацию 10–12 г/дм³ (очень редко 13,8 г/дм³).

Итак, углекислые (содовые) минеральные воды в районе приурочены к зонам тектонической глубинной открытой трещиноватости, которые сопровождают Латорицкий поперечный разлом и разломы его «оперения», с одной стороны, а с другой — к песчаниковой толще бачавской свиты верхнего мела. Последний признак обусловлен как способностью песчаниковых толщ к образованию трещинных коллекторов, так и участием кварц-полевошпатовых песчаников в формировании (содовых) вод.

В аналогичных по способности к разрывам и образованию трещинных коллекторов песчаниках лютской свиты, чисто кварцевых или кварцево-слюдистых, не имеющих в своем составе полевых шпатов, месторождения углекислых (содовых) вод не наблюдаются (Б. Т. Полонский, 2007).

Несмотря на существующие представления известных авторитетов в области минеральных вод [4, 13, 18, 19] и, в частности, по Украинским Карпатам [1, 2, 9, 12, 14], после детального ознакомления с работами [3, 15, 27] мы пришли к убеждению, что единой унифицированной теории генезиса углекислых (содовых) минеральных вод Украинских Карпат до настоящего времени не существует.

Большинство исследователей [3, 9, 11, 12, 14, 15, 27] считают, что водная компонента углекислых минеральных (содовых) вод — это инфильтрационные метеорные воды, а угле-

кислота имеет глубинный (эндогенный) генезис. Существуют и иные мнения. А. А. Смирнов (1955, 1956, 1958, 1959) придерживается термодиффузионной гипотезы образования CO₂ из воздуха; А. В. Щербаков (1959) — гипотезы экзогенного генезиса CO₂; К. Г. Гаюн (1968, 1969) полагает, что для данного региона CO₂ образуется вследствие окисления метана в переходной окислительно-восстановительной зоне на глубине 600–800 м от дневной поверхности.

Наши взгляды на генезис углекислых (содовых) минеральных вод типа Боржоми и Поляна Квасова изложены в работе [5] и ряде других статей. К этому следует добавить, что многие ученые мало внимания уделяют самому процессу формирования минеральных вод, а рассматривают уже сформировавшийся «продукт». Между тем ряд природных факторов и процессов позволяют приоткрыть тайну формирования ценных в бальнеологическом отношении минеральных вод. У истоков формирования углекислых минеральных вод стоят горные вершины Восточных Карпат с абсолютными отметками +1200–1600 м — это область питания. Климат — гумидный с избыточным увлажнением, более 1000 мм осадков в год. Резко расчлененный рельеф со значительным перепадом высот. Существенная часть территории (более 40 %) покрыта лесами. Главная водная артерия — р. Латорица транспортирует не только водные массы, но и огромное количество гравийно-галечникового материала, песчано-глинистых минеральных частиц из коры выветривания, органического вещества.

Процесс образования газовой компоненты минеральных вод (CO₂) начинается с отбора (поглощения) CO₂ «зеленой зоной» (лесами, кустарниками, лугами) из воздуха. В горах, на высоте более чем 1000 м над уровнем моря, во влажном атмосферном воздухе уже содержится 0,03–0,046 мас. % CO₂. Результатом реакций фотолиза-фотосинтеза является образование огромной массы органического вещества и свободного кислорода. Обилие влаги и высокий уровень солнечной радиации способствуют интенсивному течению окислительно-восстановительных процессов. Следствием этих реакций является образование в лесных почвах юго-западных склонов Украинских Карпат избытка CO₂. Почвенный воздух лесной зоны Украинских Карпат в зависимости от видового состава леса (еловые, сосновые, буковые, дубовые, лиственные) содержит от 2–3 до

10 об. % CO_2 . Столь высокое содержание CO_2 в почвах инициирует процесс содообразования (реакция Гедройца). Вместе с почвенными водами в грунтовый водоносный горизонт поступает CO_2 , органическое вещество, сода. Высотная поясная зональность регулирует этот процесс. По мере снижения высотных абсолютных отметок в почвах должен нарастать процесс содообразования. На участках существования глубинных разломов (а их трассируют реки) часть грунтового стока переходит в подземный. Там, где открытость глубинного разлома способствует поступлению водных масс, происходит накопление подземного минерализованного стока, органического вещества, соды, HCO_3^- , увеличение содержания CO_2 в результате окислительных реакций. Глубже, куда доступ кислорода затруднен (переходная, окислительно-восстановительная зоны), растет температура до $+40$ – $+45$ °С, продуцируется метан (CH_4). Вся масса подземного стока направлена в сторону Закарпатской впадины.

Разгрузка потока подземных минеральных вод происходит в Турье-Полянской впадине и Поляно-Свалявской котловине на абсолютных отметках поверхности $+350$ – $+200$ м над уровнем моря. Здесь, в интервале 100 – 200 м от дневной поверхности, вскрыты напорные углекислые (содовые) минеральные воды поляно-квасовского и боржомского типов. Это их экологическая ниша. Глубже 600 – 700 м от дневной поверхности в водах уменьшается содержание CO_2 и повышается содержание метана [7]. Таким образом, становится очевидным факт, что CO_2 — это продукт зоны активного водообмена.

Поскольку углекислые (содовые) минеральные воды холодные — формируются и разгружаются в зоне активного водообмена, содержат растворенное органическое вещество, насыщены углекислым газом биогенного происхождения — отпадает необходимость привлекать сюда углекислоту эндогенного генезиса.

ВЫВОДЫ

На основании вышеизложенного можно утверждать следующее.

Количество растворенной углекислоты в (содовых) минеральных водах поляно-квасовского и боржомского подтипов регулируется количеством органического вещества, поступающего в подземные минеральные воды.

Содообразование осуществляется в процессе формирования подземных минеральных вод (основа — лесные почвы юго-западных склонов Украинских Карпат), в зоне активного водообмена трещиноватой разломной среды горного массива.

Наличие глубинного потока эндогенной углекислоты в данном районе, на наш взгляд, является сомнительным.

1. *Бабинец А. Е., Марус В. И., Койнов И. М.* Минеральные и термальные воды Советских Карпат. — Киев: Наук. думка, 1978. — 160 с.
2. *Билак С. П.* Минеральные воды Закарпатья. — Львов: Вища шк. Изд-во при Львов. ун-те, 1986. — 168 с.
3. *Ветштейн В. Е., Воинова Г. Н., Малюк Г. А.* Изотопный состав водорода и кислорода минеральных вод Украинских Карпат как показатель их происхождения и условий формирования // VI Всесоюз. симпоз. по стабильным изотопам в геохимии, 20–23 сент. 1976 г., Москва. — М., 1976. — С. 12–16.
4. *Вартанян В. Е.* Геолого-структурные условия формирования месторождений углекислых вод горноскладчатых регионов и особенности их гидрогеологического изучения: Автореф. дис. д-ра геол. наук. — М., 1974. — 41 с.
5. *Волконский А. Г.* Факторы, способствующие образованию углекислых минеральных содовых вод Украинских Складчатых Карпат. // Геол. журн. — 2002. — № 2. — С. 132–141.
6. *Врублевский М. И.* Углекислые воды Абхазско-Краснополянской провинции. — Л.: Изд-во ЛГУ, 1969. — 72 с.
7. *Гаюн К. Г.* О происхождении углекислого газа в подземных водах молодых тектонических областей // Геология и геохимия горючих ископаемых. — Киев: Наук. думка, 1969. — С. 81–84.
8. *Гончаров О. Д.* Структурно-геологические условия формирования месторождений углекислых гидрокарбонатных натриевых вод Закарпатья и особенности их разведки: Автореф. дис. канд. геол.-минерал. наук. — Киев, 1978. — 28 с.
9. *Гуцало Л. К., Крайнов С. Р., Койнов И. М., Ярыныч О. А.* Генезис и формирование карбонатной системы минеральных вод Советских Карпат (по изотопному составу углерода) // Геохимия. — 1982. — № 10. — С. 1481–1497.
10. *Карасева А. П.* Закарпатская область. Углекислые воды СССР. Области распространения. // Тр. ЦНИИ-КиФ. — 1979. — Т. 41, вып. 1. — С. 11–23.
11. *Карасева А. П.* Химический состав и основные типы углекислых вод. Углекислые воды СССР. Состав, формирование, ресурсы. // Там же. — 1980. — Т. 44, вып. 2. — С. 5–28.
12. *Колодій В. В.* Мінеральні води та умови їх формування в Карпатському регіоні // Геологія і геохімія горючих копалин. — 1996. — № 3–4. — С. 68–79.
13. *Крайнов С. Р., Швець В. М.* Гидрогеохимия. — М.: Недра, 1992. — 463 с.
14. *Марус В. И.* Углекислые воды флишевой области Украинских Карпат: Автореф. дис. канд. геол.-минерал. наук. — Киев, 1973. — 30 с.

15. *Огняник М. С.* Мінеральні води України: Підручник. — К.: ВПЦ «Київський університет», 2000. — 220 с.
 16. *Овчинников А. М.* Условия формирования месторождений углекислых вод // Вопросы формирования и распространения минеральных вод СССР. — М.: Медгиз, 1960. — С. 6–18.
 17. *Основы гидрогеологии. Гидрогеохимия.* — Новосибирск: Наука, 1982. — 238 с.
 18. *Пантелеев И. Я.* Геология и минеральные воды Свалявского района Закарпатской обл. УССР. — М.: Госгеолгиздат, 1951. — 71 с.
 19. *Пантелеев И. Я.* Об условиях формирования углекислых и гидрокарбонатно-натриевых вод // Тр. Лаб. гидрогеол. пробл. АН СССР. — Т. 48. — 1962. — С. 42–55.
 20. *Пиннекер Е. В.* Проблемы региональной гидрогеологии. Закономерности распространения и формирования подземных вод. — М.: Наука, 1977. — 196 с.
 21. *Питьева К. Е.* Основы региональной геохимии подземных вод. — М.: Изд-во МГУ, 1968. — 214 с.
 22. *Посохов Е. В.* Происхождение содовых вод в природе. — Л.: Гидрометеиздат, 1969. — 153 с.
 23. *Посохов Е. В.* Общая гидрогеохимия. — Л.: Недра, 1975. — 208 с.
 24. *Посохов Е. В., Толстихин Н. И.* Минеральные воды (лечебные, промышленные, энергетические). — Л.: Недра, 1977. — 240 с.
 25. *Самарина В. С.* Гидрогеохимия. — Л.: Изд-во ЛГУ, 1977. — 360 с.
 26. *Шварцев С. Л., Кирюхин В. А., Коротков А. И.* Гидрогеохимия. — М.: Недра, 1993. — 384 с.
 27. *Шестопалов В. М., Негода Г. Н., Моисеева Н. П. та ін.* Формування мінеральних вод України. — К.: Наук. думка, 2009. — 312 с.
- Институт геологических наук НАН Украины, Киев
E-mail: kyrpach_yulia@ukr.net
- Рецензент — док. геол.-мин. наук А. А. Сухоробрий