

<https://doi.org/10.15407/mineraljournal.44.04.061>
УДК 550.4 (477.87)

Н.О. Крюченко, д-р геол. наук, проф., зав. відділу
Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.П. Семененка НАН України
03142, м. Київ, Україна, пр-т Акад. Палладіна, 34
E-mail: nataliya.kryuchenko@gmail.com; <https://orcid.org/0000-0001-8774-9089>

Е.Я. Жовинський, д-р геол.-мін. наук, чл.-кор. НАН України, проф., голов. наук. співроб.
Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.П. Семененка НАН України
03142, м. Київ, Україна, пр-т Акад. Палладіна, 34
E-mail: zhovinsky@ukr.net; <https://orcid.org/0000-0003-1601-5998>

П.С. Папарига, канд. геол. наук, старш. наук. співроб., зав. лаб.
Карпатський біосферний заповідник
Міністерство захисту довкілля та природних ресурсів України
90600, м. Рахів, Україна, вул. Красне Плесо, 77
E-mail: paparyga.ps@ukr.net; <https://orcid.org/0000-0002-4021-0809>

О.А. Жук, канд. геол. наук, старш. наук. співроб.
Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.П. Семененка НАН України
03142, м. Київ, Україна, пр-т Акад. Палладіна, 34
E-mail: igmof.zhuk@gmail.com; <https://orcid.org/0000-0002-5264-0750>

М.В. Кухар, канд. геол. наук, наук. співроб.
Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.П. Семененка НАН України
03142, м. Київ, Україна, пр-т Акад. Палладіна, 34
E-mail: mvk3@ukr.net; <https://orcid.org/0000-0003-3572-5194>

ХІМІЧНИЙ СКЛАД ВОДИ З ДЖЕРЕЛ КАРПАТСЬКОГО БІОСФЕРНОГО ЗАПОВІДНИКА

Представлено результати досліджень джерел вуглекислих підземних вод у межах Карпатського біосферного заповідника (КБЗ). За результатами статистичної обробки аналізу хімічного складу вод встановлено межі вмісту компонентів сольового складу — SO_4^{2-} , Cl^- , Ca^{2+} , Mg^{2+} , HCO_3^- , Na^+ + K^+ , мінералізація, значення рН, температура, а також CO_2 . Зроблено порівняння з відомими мінеральними вуглекислими водами Кавказу — Арзни, Нарзан, Боржомі. Наведено можливі джерела надходження вуглекислоти у підземні води. Установлено, що джерело Квелівського лісництва Чорногірського масиву КБЗ є подібним до мінеральних вуглекислих вод типу Нарзан; джерела урочищ Говерла, Підділ та Красне Плесо подібні до вуглекислого мінерального джерела типу Боржомі. Визначено мікрокомпонентний склад (As, Pb, Zn, Cd, Si, V, Cr, F) джерел вуглекислих вод КБЗ, розраховано медіанний вміст і коефіцієнти концентрації, на основі чого виокремлено джерело, розташоване в урочищі Говерла (с. Луги, Чорногірський масив КБЗ), яке має вищий за фоновий вміст кадмію — у 20 разів, свинцю — у дев'ять разів, й арсену і хрому — у п'ять разів. Розглянуто можливість збагачення води джерела мікрокомпонентами завдяки їх надходженню у підземні води від поліметалевого рудопрояву.

Ключові слова: вуглекислі води, джерела, макроелементний склад, мікроелементний склад, Карпатський біосферний заповідник.

Цитування: Крюченко Н.О., Жовинський Е.Я., Папарига П.С., Жук О.А., Кухар М.В. Хімічний склад води з джерел Карпатського біосферного заповідника. *Мінерал. журн.* 2022. 44, № 4. С. 61—72. <https://doi.org/10.15407/mineraljournal.44.04.061>

Вступ. Усі підземні води містять розчинені гази. Особливо багато розчинених газів, переважно вуглеводневих, знаходиться у пластових водах нафтогазоносних басейнів. Загальним для всіх поверхневих вод є вміст менше 10 ppm вільного діоксиду вуглецю, а в деяких ґрунтових водах ця концентрація може бути перевищена. Вуглекислий газ добре розчиняється у воді. У звичайному діапазоні температур (0—30 °С) його розчинність приблизно в 200 разів вища ніж кисню.

До вуглекислих відносять підземні води, що містять більше 500 мг/дм³ розчиненої СО₂ [15]. На курортах Європи є лікувальні вуглекислі мінеральні води: Долинське, Топлице (Словенія), Сліач, Лучки, (Словаччина), Ковасна (Румунія), Душники, Длугополе-Здруй (Польща), Санданські (Болгарія), Хмільник, Закарпаття (Україна), Карлові Вари, Маріанські Лазні, Теплице, Яхимів (Чехія), Арзні (Вірменія) та ін.

Найбільшу складність у вивченні становлять вуглекислі води у гірсько-складчастих регіонах, тому що немає механізму їх виявлення та визначення природи.

В області Складчастих Карпат вуглекислі води утворюють обширну провінцію: родовища виявлені у Закарпатському прогині (Ужгородське, Шаянське, Берегівське). На території Закарпаття найвідомішими є мінеральні джерела с. Кваси Рахівського району: гідрокарбонатно-хлоридно-натрієві, в газовому складі яких домінують вуглекислоти з домішками сірководню [2]. Всі вуглекислі води характеризуються високим вмістом СО₂ (понад 1 г/дм³) за незначного вмісту інших газів. Ці води використовують з лікувальною метою — вони сприяють утворенню активних біологічних речовин, розширенню капілярів шкіри, збільшенню їх кількості, прискоренню капілярного кровотоку [9].

Водночас на території Закарпаття у межах Карпатського біосферного заповідника (КБЗ) є багато не виявлених джерел мінеральних вод, які необхідно досліджувати для визначення їхнього ресурсного потенціалу в лікувальному сенсі. Найважливішим для цього є вивчення макро- та мікроелементного складу як основи для ухвалення рішень щодо використання.

Головною метою здійсненого дослідження було встановлення макро- та мікроелемент-

ного (As, Pb, Zn, Cd, Cu, V, Cr, F) складу джерел вуглекислих вод у межах КБЗ (Чорногірський та Кузій-Трибушанський заповідні масиви) і визначення їхнього лікувального ресурсного потенціалу.

Об'єкт дослідження — вуглекислі води з джерел у межах КБЗ — Чорногірський заповідний масив (джерела Квелівського лісництва та урочища Говерла), Кузій-Трибушанський заповідний масив (джерела урочищ Підділ і Красне Плесо).

Предмет дослідження — вміст СО₂, сольовий склад — SO₄²⁻, Cl⁻, Ca²⁺, Mg²⁺, HCO₃⁻, Na⁺ + K⁺, мінералізація, рН та мікроелементний склад (As, Pb, Zn, Cd, Cu, V, Cr, F) вуглекислих вод джерел КБЗ.

Історія досліджень. Із попередніх досліджень відомо [12], що прояви вуглекислих вод (з домішкою сірководню) супроводжують зони ртутно- та сурмяно-арсенового зруденіння. Дебіти джерел у свердловинах становлять 1,1—8 дм³/с. Зазначено, що переважають води типу Нарзан та Боржомі (у джерелах), Арзні (у свердловинах).

Джерела прісної води звичайно пов'язані з пластовими водами, а джерела мінеральної — з глибинними тектонічними зонами розривних структур, які спричиняють і контролюють динаміку [7] мінеральної води у глибинних розривних структурах. Джерела з потужним дебітом добре вивчені, а деякі з них переведені у розряд родовищ, зокрема родовище Гірська Тиса.

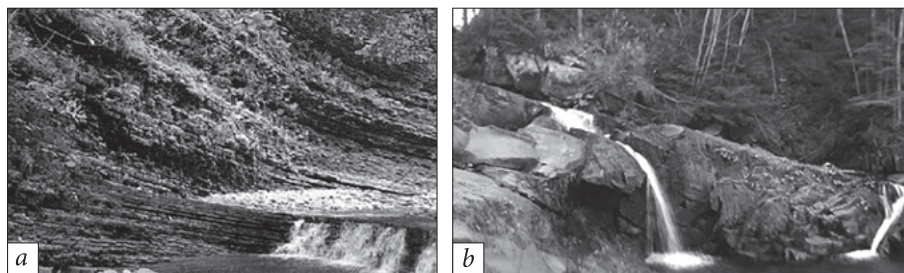
Нами виконано комплексні геохімічні дослідження на території КБЗ [5], відібрано проби з 35 місць розташування природних вод і проаналізовано їхній мікроелементний склад, але вуглекислоту в них не визначено.

Моніторингові дослідження поверхневих вод території виконують Лабораторія екологічного моніторингу КБЗ [14] та лабораторія відділу пошукової та екологічної геохімії Інституту геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.П. Семененка (ІГМР) НАН України [6]. Увага переважно приділяється поверхневим водам і атмосферним опадам. Нині робіт стосовно вмісту вуглекислоти, макро- та мікроелементів у джерельних водах КБЗ украї мало.

Матеріали та методи дослідження. У ході досліджень ми використали власні матеріали і напрацювання щодо хімічного складу вуг-

Рис. 1. Відслонення флішу Чорногірського (а) та кристалічних порід Мармароського масивів (b)

Fig. 1. Outcrop of flysch of the Chornohirsky (a) and crystalline rocks of the Marmarosky massifs (b)



лекислих мінеральних вод; проаналізували картографічні матеріали [3, 4, 7, 11—13], застосували комплексний системний підхід для аналізу природи надходження вуглекислих вод, порівняння макро- та мікрокомпонентного стану виявлених авторами та відомих (Арзні, Нарзан, Боржомі) джерел.

На території Карпатського біосферного заповідника (КБЗ) у вересні 2021 р. було відібрано проби підземних вод з 30 водопунктів, у чотирьох з яких виявлено вуглекислі води. Ці джерела в межах КБЗ належать до Чорногірського заповідного масиву: Квелівське лісництво, урочище Говерла (с. Луги), і до Кузій-Трибушанського масиву: урочище Красне Плесо та урочище Підділ (м. Рахів).

Природні води відібрано безпосередньо із джерел (по п'ять проб із кожного джерела) в спеціально підготовлену скляну тару. Перед відбором води тару тричі промивали цією ж водою. Проби води проаналізовано в хімічній лабораторії КБЗ: на вміст головних іонів сольового складу, значення мінералізації, рН, CO_2 за стандартними методиками. Вміст мікроелементів визначено атомно-абсорбційним та потенціометричним (фтор) методами у лабораторії відділу пошукової та екологічної геохімії ІГМР НАН України.

Для визначення статистичних і кількісних характеристик ми розрахували медіанне значення вмісту мікроелементів (що є фоновим) у джерельних водах і коефіцієнт концентрації (K_c), який дорівнює відношенню вмісту мікроелемента у воді (C_i) до їх фонового (медіанного) вмісту (C_f) [12]. Статистичні розрахунки виконано за допомогою програми Statistica 10.

Природні умови території досліджень.

Відповідно до поділу території заповідних масивів КБЗ, досліджено джерела Чорногірського (Чорногірська зона) та Кузій-Трибушанського (Мармароська зона) масивів.

Чорногірський заповідний масив розташований на висоті 700—2061 м н. р. м., його геологічну будову складає фліш — ритмічне чергування літологічних різновидів шарів, гранулометричний склад яких характеризується зменшенням зернистості знизу догори (від піску до алевриту та пеліту). Типовими для території є світло- та темно-бурі гірсько-лісові ґрунти [16].

Мармароський заповідний масив лежить на висоті 750—1940 м н. р. м. [15]. Масив складений твердими кристалічними породами — гнейсами, слюдяними і кварцовими сланцями, мармуроподібними вапняками юрського періоду, що обумовлює специфічні риси рельєфу, ґрунтового покриву, флори. Рослинність представлена мішаними лісами (листяно-хвойні та листяні), букові праліси поширені на південних схилах і на багатих кальцієм ґрунтах.

Загальний вигляд відслонення флішу Чорногірського та кристалічних порід Мармароського масивів представлено на рис. 1.

Характерною рисою схилових фацій осадових відкладів є тісний просторовий зв'язок із корінними породами, що пояснюється гіпергенним перерозподілом речовини. Глинисті мінерали крейдових і палеогенових відкладів Чорногірського масиву представлені групою гідролітів з незначними домішками тонкодисперсного кварцу, хлориту і монтморилоніту [9]. У процесі вивітрювання алевролітова складова флішевих відкладів (зерна кварцу, плагіоклазу, калієвих польових шпатів, лусочки мусковіту, хлориту і біотиту) піддається гідролізу з подальшим аутигенним мінералоутворенням. Глинисті мінерали тут успадковують склад корінних порід за відносного збільшення частки аморфних речовин, головним чином, тонкодисперсного кварцу і гідратів оксидів феруму і алюмінію.

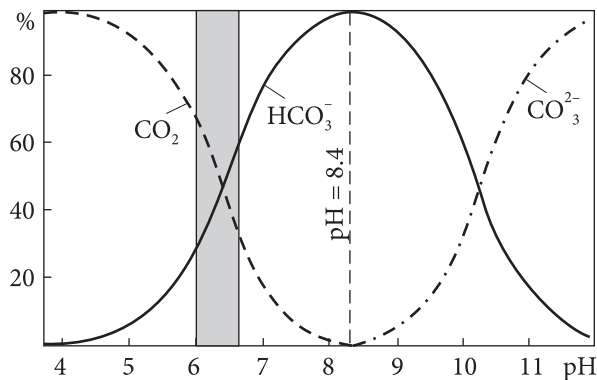


Рис. 2. Графіки співвідношення сполук вуглекислого газу за різних значень рН [17]. Сірим кольором позначено межі існування рН вуглекислих вод КБЗ

Fig. 2. Graphs of the ratio of carbon dioxide compounds at different pH values [17]. Market in grey limits of existence of pH of carbonated waters of CBR

Аналогічний характер вторинного мінералоутворення спостерігається і в елювіально-делювіальних відкладах на кристалічних породах Мармароської зони. У верхній частині кори вивітрювання, на андезитах, широко поширені мінерали каолінової групи, в асоціації з гідроксидами феруму, мангану, силіцію, і тільки з глибиною (потужні кори вивітрювання) істотну роль починають відігравати мінерали монтморилонітової групи.

Загальні теорії походження вуглекислих вод. Існує декілька теорій походження вуглекислих вод [10].

Розглядаючи теорію біогенного походження, необхідно враховувати, що з реакції розкладання органічної речовини разом із вуглекислим газом накопичується дуже багато вуглеводневих газів, які мають фіксуватись, чого насправді немає.

Теорію вулканізму [9] як процесу, що формує і постачає у верхні горизонти розрізу CO_2 , можна розглядати лише стосовно регіонів активного вулканізму. Існує думка, що формування вуглекислого газу і збагачення ним підземних вод можуть відбуватись в умовах термогідролізу комплексів обводнених осадових товщ.

Мантійні процеси є основними для різноманітних реакцій у земній корі і можуть давати вуглекислоту, яка бере участь у найважливіших геохімічних сполуках. Проте на сьогоднішній день немає фактів, що це підтверджують.

Також існує теорія механізму утворення вуглекислоти за рахунок розкладання гірської породи з вивільненням летких компонентів під впливом високої температури [4]. Проте залишається відкритим питання про причину розігріву порід, а також роль магматизму й метаморфізму в дегазації речовини гірських порід, про їхню участь у формуванні підземних вуглекислих вод.

Ще одна теорія, згідно з якою основним джерелом накопичення вуглекислоти в підземних водах є процеси температурного переродження, що виникають під час вкорінення магми в гірські породи неглибокого залягання в районах сучасного вулканізму [11]. Вважається, що процеси регіонального термометаморфізму гірських порід, що відбуваються на великих глибинах, не позначаються на підземних водах. З цього випливає, що накопичення в підземних водах значної кількості вуглекислоти пов'язано з наявністю закритих геологічних структур.

Важливим фактором у процесі насичення вод вуглекислотою є рН підземних вод [17, 18, 20—23]. Залежно від значення рН води вуглекислота трапляється у ній у вільному (у вигляді вуглекислого газу CO_2) або у зв'язаному стані (у вигляді бікарбонат-іонів та карбонат-іонів). За рН < 4 бікарбонат-іони у воді відсутні і вся вуглекислота знаходиться у вигляді вуглекислого газу. За рН 8,4 у воді містяться переважно іони HCO_3^- , а за рН > 10,5 — тільки іони CO_3^{2-} (рис. 2).

Зважаючи на те, що рН досліджуваних вод становить 6—6,5, можна вважати, що у воді 50 % вуглекислого газу та 50 % бікарбонат-іонів. Зменшення вмісту CO_2 в природних водах може відбуватись завдяки виведенню вуглекислоти в атмосферу, розчиненню карбонатних порід із утворенням бікарбонатів або в результаті фотосинтезу.

Потужні товщі вапняків, мергелів та інших карбонатних порід трапляються майже повсюдно на території КБЗ [15]. Процес безпосереднього розчинення карбонату кальцію практично неважливий у процесі переходу малорозчинних карбонатів у розчин. Солі вугільної кислоти у природних водах можуть переходити в розчин і існувати в ньому в помітній кількості тільки за наявності розчиненого діоксиду вуглецю [21].

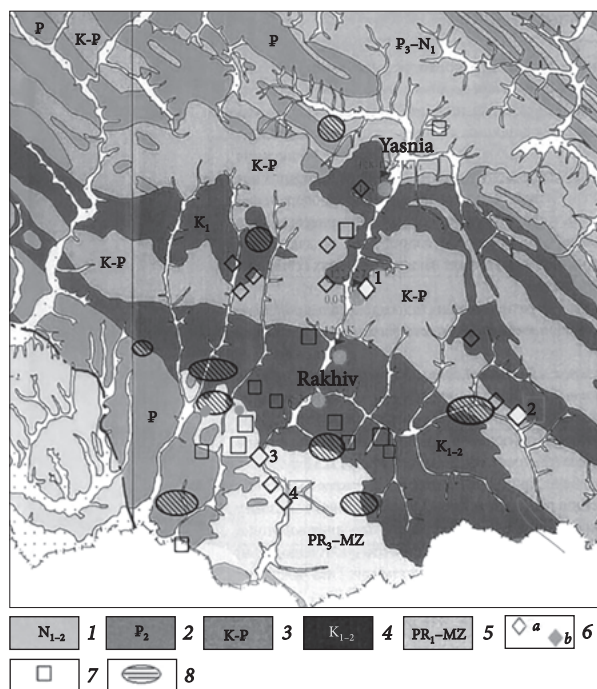


Рис. 3. Фрагмент схеми поширення гідрогеологічних підрозділів і мінеральних та термальних вод [12], із зазначенням виявлених джерел вуглекислих вод. *Водоносний комплекс*: 1 — у відкладах міоцену-пліоцену Закарпатського артезіанського басейну (пісковики, конгломерати, алевроліти, лінзи бурого вугілля, туфів андезитів); 2 — у відкладах строкатого флішу палеогену (пісковики, аргіліти, алевроліти, вапняки, мергелі, лінзи гравелітів та конгломератів); 3 — у відкладах крейди-палеогену (пісковики, аргіліти, алевроліти, вапняки, мергелі, лінзи гравелітів та конгломератів); 4 — у відкладах нижньої та верхньої крейди (аргіліти, мергелі, вапняки, пісковики); 5 — у тріщинуватих верхньопротерозойських, палео- та мезозойських відкладах Мармароського масиву (метаморфічні сланці, гнейси, карбонатні породи); 6 — *вуглекислі джерела підземних вод* (a — раніше виявлені; b — встановлені: 1 — Квелівське лісництво; 2 — ур. Говерла (Чорногірський заповідний масив); 3 — ур. Красне Плесо, 4 — ур. Підділ (Кузій-Трибушанський заповідний масив)); 7 — джерела сірководневих вод; 8 — первинні ореоли арсену

Fig. 3. A fragment of the distribution scheme of hydrogeological subdivisions and mineral and thermal waters [12] with an indication of the discovered sources of carbonated waters. *Aquifer complex*: 1 — in the Miocene-Pliocene deposits of the Transcarpathian Artesian Basin (sandstones, conglomerates, siltstones, brown coal lenses, andesite tuffs); 2 — in deposits of variegated flysch of the Paleogene (sandstones, mudstones, siltstones, limestones, marls, lenses of gravelites and conglomerates); 3 — in Cretaceous-Paleogene sediments (sandstones, mudstones, siltstones, limestones, marls, lenses of gravelites and conglomerates); 4 — in Lower and Upper Cretaceous deposits (argillites, marls, limestones, sandstones); 5 — in fissured Upper Proterozoic, Paleo- and Mesozoic sediments of the Marmarosky massif (metamorphic schists, gneisses, carbonate rocks); 6 — carbon dioxide sources of underground water (a — previously discovered; b — established: 1 — Kveliv forestry; 2 — Hoverla tract (Chornohirsky reserve massif); 3 — Krasne Pleso tract, 4 — Piddil tract (Kuzii-Trybushansky reserve massif)); 7 — sources of hydrogen sulfide waters; 8 — primary halos of arsenic

Аніони, що утворюються через це, входять у загальну систему карбонатної рівноваги, що існує в природних водах, і істотно впливають на рН розчинів.

Результати та обговорення. Основним джерелом водопостачання для більшості дрібних населених пунктів КБЗ є джерела підземних вод водоносних горизонтів неглибокого залягання у алювіальних, делювіальних, пролювіальних відкладах і в зоні тріщинуватості порід. Мінеральні води можуть бути використані для пиття і для лікувальних цілей. На схемі поширення таких мінеральних і термальних вод території досліджень наведено відомості про наявні тут сірководневі та вуглекислі води, а також виявлено первинні ореоли арсену (рис. 3). Прояви арсену відомі в брекчії та пісковиках і представлені гніздовими виділеннями антимоніту або розсіяною вкрапленістю реальгару та аурипіг-

менту [4]. Мінералізація розсіяно-вкраплена, гніздова і практичного значення не має.

Виявлені джерела Чорногірського заповідного масиву належать до водоносного комплексу крейди-палеогену, що об'єднує потужні товщі флішових Карпат [4, 9], Численні джерела мають дебіт 0,1—3,5 дм³/с, у свердловинах — 0,04—1,0 дм³/с. Води прісні, гідрокарбонатно-кальцієві з мінералізацією 0,1—0,3 г/дм³. З піщаними товщами комплексу пов'язані виходи мінеральних вод у басейнах рік Чорний Черемош, Біла та Чорна Тиса, Середня та Мала Шопурка тощо. Вміст вуглекислоти у водах 0,6—1,7 г/дм³, мінералізація 0,4—3,4 г/дм³, іноді зафіксовані сірководень (1—2 мг/дм³) та ферум (до 8 мг/дм³). Як прісні, так і мінеральні води використовують у господарстві.

Джерело в межах Квелівського лісництва (КВЛ) розташовано на лівому березі р. Тиса.

Це гідрокарбонатно-хлоридна кальцієво-натрієва природна вода. Має природну газацію (містить природний вуглекислий газ — 1800—2300 мг/дм³). Загальна мінералізація — 1—2 г/дм³, температура води 9—10 °С, рН становить 6—6,5.

Джерело урочища Говерла розташовано на північно-східній околиці с. Луги (правий берег р. Говерла). Це гідрокарбонатно-хлоридна натрієво-кальцієва природна вода. Має природну газацію (1400—1500 мг/дм³). Загальна мінералізація — 4—5 г/л, температура води 9—10 °С, рН становить 6—6,5.

Виявлені джерела Кузій-Трибушанського заповідного масиву КБЗ належать до водоносного комплексу тріщинуватих верхньопротерозойських, палеозойських та мезозойських відкладів (*PR₃-MZ*) [12], що залягає в тріщинуватих метаморфічних сланцях, гнейсах та переважно карбонатних породах (доломітах і мармуризованих вапняках), які є водоносними тільки в зоні вивітряння. Поза цією зоною водоносність спостерігається в тектонічних розломах, насувних структурах, а основна маса порід є водотривом. Водоносність комплексу вивчено в джерелах, дебіт яких складає 0,001—1,2 дм³/с. Відомі вуглекислі мінеральні води з дебітом води до 0,5 дм³/с і вмістом вуглекислоти до 0,5—1 г/дм³ (район потічка Красне Плесо).

Джерело урочища Красне Плесо Кузій-Трибушанського заповідного масиву КБЗ знаходиться на території адміністративних будівель КБЗ (м. Рахів). Це гідрокарбонатно-хлоридна натрієво-кальцієва природна вода. Має природну газацію (1700—1800 мг/дм³). Загальна мінералізація — 4—5 г/дм³, температура води 8—9 °С, рН становить 6—6,5.

Джерело урочища Підділ Кузій-Трибушанського заповідного масиву КБЗ знаходиться між м. Рахів та с. Вільховатий. Це гідрокарбонатно-хлоридна натрієво-кальцієва природна вода. Має природну газацію (1400—1500 мг/дм³). Загальна мінералізація — 4—5 г/л, температура води 10 °С, рН становить 6—6,5.

Установлено, що за макрокомпонентним складом води виявлених джерел — гідрокарбонатно-хлоридні натрієво-кальцієві (КВЛ — гідрокарбонатно-хлоридні кальцієво-натрієві). Мінералізація становить 1,25—5 г/дм³;

рН 6—6,5; температура — 8,2—10 °С; CO₂ — 1425—1940 мг/дм³.

Щодо походження виявлених вуглекислих вод КБЗ, ми вважаємо, що вода проникла через тріщини в гірських породах у надра Землі; наявність закритих геологічних структур дає змогу воді метаморфізуватись і насититись вуглекислою, наявність вапняків та їх розчинення призвели до збагачення природних вод іонами кальцію та гідрокарбонатів. Варто зазначити, що всі виявлені джерела вуглекислих вод знаходяться в зоні впливу тектонічних порушень і саме там відбувається їх розвантаження на денну поверхню.

У пояснювальній записці до державної карти України Карпатської серії [12] було надано інформацію про можливу подібність цих вод до вод із відомих кавказьких джерел вуглекислої мінеральної води — Нарзан, Боржомі, Арзні. Це стало підставою для визнання доцільним дослідження джерел води у межах КБЗ та порівняння їхніх гідрохімічних особливостей і вмісту вуглекислого газу з кавказькими водами названих типів [19].

Нарзан — сульфатно-гідрокарбонатна натрієво-магнієво-кальцієва природна питна мінеральна вода. Розливають її у м. Кисловодськ (Північний Кавказ), має природну газацію (1700—2300 мг/дм³), мінералізація — 2—3 г/дм³, температура води 12—15 °С, рН становить 6—6,5. За даними [19], ця вода утворюється від танення ельбруських льодовиків і проникає через тріщини в гірських породах у надра Землі. У формуванні іонно-сольового складу проявлені процеси фізико-хімічної взаємодії вода — газ — порода, такі як розчинення та винесення речовини з твердої фази порід, іонний обмін, змішування та розведення вод. Далі вода накопичується у підземних озерах і виходить на поверхню.

Арзні — гідрокарбонатна хлоридно-натрієва питна мінеральна вода, має природну газацію (1000—2500 мг/дм³). Джерела знаходяться в районі курорту Арзні у Вірменії. Мінералізація — 6—10 г/дм³, температура води 12—21 °С, рН становить 5,5—7,5. Води пов'язані з глибокими прісними водами, що несуть скупчення солі, гіпсу та інших речовин. Останні вилугує вода, яка під час руху насичується вуглекислою, що надходить із

глибоких вулканічних вогнищ по тріщинах і потім надходить на денну поверхню.

Боржомі — природна гідрокарбонатно-натрієва мінеральна вода, має природну газацию (1000—1800 мг/дм³). Воду добувають у Грузії, в долині Боржомі, на території національного парку "Боржомі-Харагаулі". Мінералізація — 5—7,5 г/дм³, температура води 38—40 °С, рН становить 5,5—7,5. Це вода магматичного походження, яка зароджується на глибині близько 8—10 км, і природним способом виштовхується назовні вуглекислим газом. На своєму шляху до гирла джерела вода з'єднується з прісними, глибинними мінералізованими та низькомінералізованими водами, насичуючись мінералами з порід Кавказьких гір [19].

Для порівняння меж вмісту CO₂ у відомих і виявлених джерелах вуглекислих вод побудовано діаграми (рис. 4). За показником CO₂ джерела урочищ Говерла, Підділ та Красне Плесо найподібніші до мінеральних вод Боржомі, тоді як джерело КВЛ — до мінеральних вод типу Нарзан. Мінеральні води типу Арзні мають дуже широкі межі вмісту CO₂ — від 1000 до 2500 мг/дм³, тому подібність важко визначити.

Також було порівняно макрокомпонентний склад виявлених вуглекислих вод із відомими мінеральними водами та проаналізовано їх відповідність вимогам до питних вод (рис. 5). Річ у тім, що населення воду з джерел використовує для питних та побутових потреб. Саме для визначення їхніх властивостей як питних і зроблено це порівняння. Зважаючи на те, що місце розташування джерел — заповідна територія КБЗ, техногенну складову ми не враховуємо.

Аналіз вмісту макрокомпонентів у виявлених джерелах КБЗ та порівняння їх з гранично допустимими концентраціями (ГДК) [17] у питних водах доводить таке: іони гідрокарбонатів, кальцію, магнію, сульфатів, натрію та калію (окрім джерела КВЛ) мають вміст вищий за норму; хлориди — близький до норми; сульфати — нижчий за норму. Наведемо характеристику джерел макрокомпонентів та їхнього впливу на здоров'я населення у разі постійного вживання їх як питних.

Норма вмісту гідрокарбонатів у питних водах 30—400 мг/дм³, у водах із виявлених

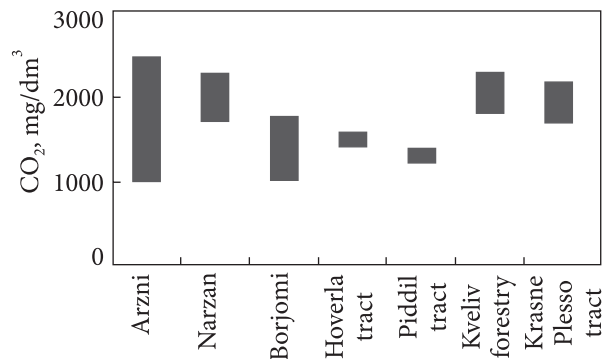


Рис. 4. Графік вмісту CO₂ у вуглекислих водах відомих і виявлених джерел на території КБЗ

Fig. 4. Graph of CO₂ content in carbonated waters of known and identified sources on the territory of the CBR

джерел — 800—4500 мг/дм³, що значно вище від норми. Надлишковий вміст гідрокарбонатів пояснюється наявністю вапняку. Гідрокарбонат кальцію під час нагрівання або кип'ятіння води розкладається на практично нерозчинний карбонат і вуглекислий газ.

Норма вмісту кальцію у питних водах 25—75 мг/дм³, у водах із виявлених джерел — 100—600 мг/дм³. Підвищений вміст кальцію пояснюється наявністю карбонатних порід, через які проходить вода. У воді кальцій перебуває у вигляді солей сильних і слабких кислот: карбонатів і гідрокарбонатів (CaCO₃), сульфатів (CaSO₄). Підвищений вміст кальцію у воді та регулярне її вживання призводить до ревматичних захворювань — надмірне скупчення солей у суглобах людини викликає захворювання на артрит і поліартрит та спричиняє порушення кислотно-лужного балансу у фізіологічних рідинах.

Норма вмісту магнію у питних водах 1050 мг/дм³, у водах із виявлених джерел — 50—200 мг/дм³. У води магній потрапляє в результаті розмивання природних покладів вапняків, гіпсу та доломітів. У разі використання таких вод як питних порушується процес всмоктування жирів у кишечнику, що обумовлено утворенням кальцій-магнієвих нерозчинних сполук.

Іони кальцію та магнію не завдають великої шкоди живим організмам, проте їх значний вміст небажаний, оскільки така вода стає непридатною для споживчого використання. Жорстка вода під час вмивання сушить шкі-

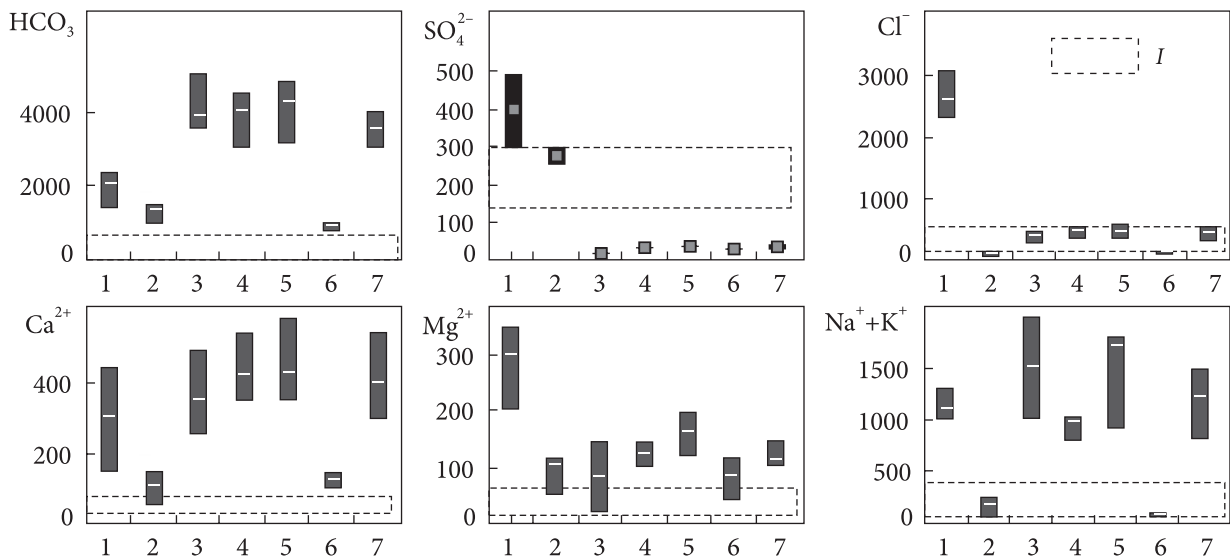


Рис. 5. Графіки макрокомпонентного складу (мг/дм³) відомих джерел (Кавказькі вуглекислі води: 1 — Арзни, 2 — Нарзан, 3 — Боржомі) і виявлених на території КБЗ вуглекислих вод (4 — ур. Говерла, 5 — ур. Підділ, 6 — Квелівське лісництво, 7 — ур. Красне Плесо). I — межі гранично допустимих концентрацій у питних водах

Fig. 5. Graphs of the macrocomponent composition (mg/dm³) of known sources (Caucasian carbonated waters: 1 — Arzni, 2 — Narzan, 3 — Borjomi) and carbonated waters identified on the territory of CBR (4 — Hoverla tract, 5 — Pididil tract, 6 — Kveliv forestry, 7 — Krasne Pleso tract). I — limits of maximum permissible concentrations in drinking water

ру, у ній погано утворюється мильна піна, з'являється осад на стінках котлів і труб.

Вміст хлоридів у джерелах в нормі (до 350 мг/дм³), а сульфатів — менше від норми (20—50 мг/дм³, ГДК становить 500 мг/дм³), що не є небезпечним для здоров'я населення, бо легко поповнюється за рахунок продуктів харчування та добавок. Тобто вода у виявлених джерелах КБЗ — це жорстка мінеральна вода, непридатна для вживання як питна.

Для кращого розуміння приналежності виявлених вуглекислих вод до відомих типів було визначено найближчі значення їхнього макрокомпонентного складу, що дало змогу їх класифікувати.

За макрокомпонентним складом подібностей вод виявлених на території КБЗ джерел до мінеральних вод Арзни не спостерігається. Натомість виявлено подібність макрокомпонентного складу вод типу Нарзан до вод джерела КВЛ Чорногірського масиву, до вуглекислого мінерального джерела типу Боржомі — джерел урочищ Говерла, Підділ та Красне Плесо.

Щодо медичних характеристик — вода типу Нарзан (джерело КВЛ) допомагає при захворюваннях органів дихання та травного

тракту, нормалізує процеси обміну в організмі; воду типу Боржомі (урочища Говерла, Підділ та Красне Плесо) рекомендують для профілактики та лікування захворювань, пов'язаних із травною системою, обміном речовин. Необхідно враховувати, що у вод є і протипоказання. Тобто мінеральну воду урочищ Говерла, Підділ та Красне Плесо (типу Боржомі) та джерела КВЛ (типу Нарзан) можна вживати як столову мінеральну воду лише за призначенням лікаря.

Мікроелементи у вуглекислих водах КБЗ.

Це питання актуальне для визначення можливості використання вод та їх надходження. Обираючи мікроелементи для аналізування, особливу увагу ми приділили тим, для яких визначено гранично допустимі концентрації (ГДК) — As, Pb, Zn, Cd, Cu, V, Cr, F. Виявлено, що вміст мікроелементів не перевищує ГДК у всіх джерелах (таблиця). Графіки, побудовані за аналітичними даними, показують відповідність вмісту елементів у різних джерелах (рис. 6).

З наведених графіків видно підвищений вміст As, Pb, Cr у другому джерелі (ур. Говерла) і V, F, Cu, Zn — у третьому джерелі (ур. Красне Плесо). Розрахунок коефіцієн-

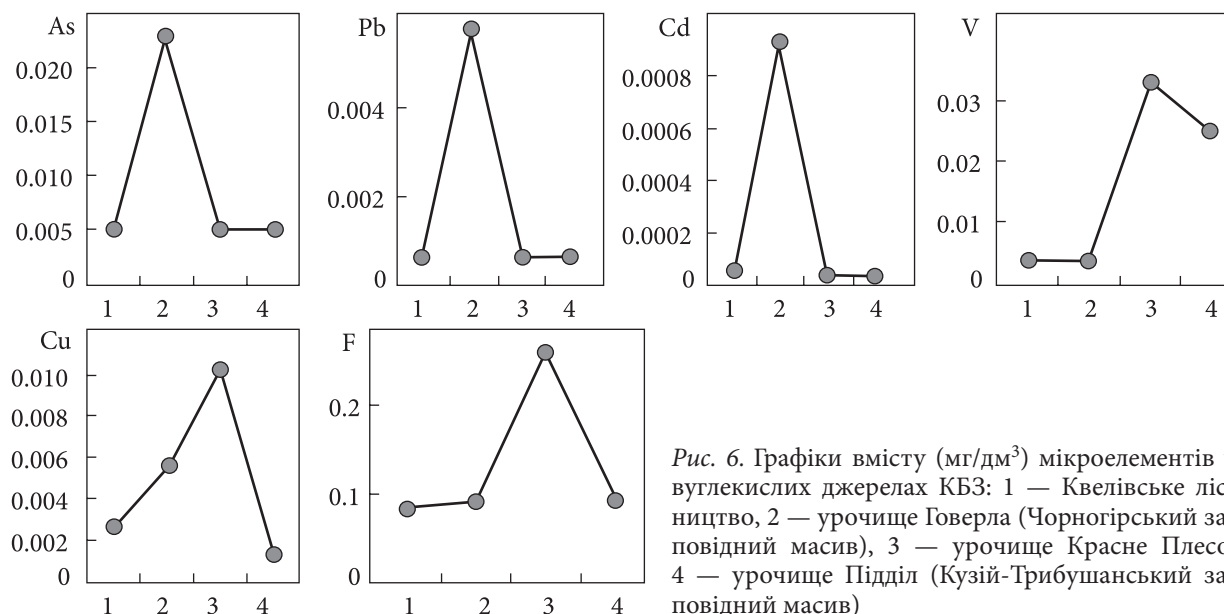


Fig. 6. Graphs of the content (mg/dm³) of microelements in carbon dioxide sources of CBR: 1 — Kveliv forestry, 2 — in Hoverla tract (Chornohirsky reserve massif), 3 — Krasne Pleso tract, 4 — Piddil tract (Kuzii-Trybushansky reserve massif)

Фонові значення (C_{ϕ}) та коефіцієнти концентрацій (K_C) мікроелементів у водах вуглекислих джерел КБЗ

Background values (C_{ϕ}) and concentration coefficients (K_C) of trace elements in the waters of carbon dioxide sources of the CBR

Елемент	ГДК, мг/дм ³ [2]	C_{ϕ} , мг/дм ³	K_C			
			КВЛ (1)	Ур. Говерла (2)	Ур. Красне Плесо (3)	Ур. Підділ (4)
As	0,05	0,005	1,00	4,68	1,00	1,00
Pb	0,05	0,0006	1,00	9,67	1,00	1,00
Zn	5	0,01	1,20	0,07	1,62	0,80
Cd	0,0001	0,0005	1,33	20,89	0,67	0,67
Cu	1	0,004	0,63	1,37	2,54	0,34
V	0,1	0,014	0,27	0,27	2,30	1,73
Cr	0,5	0,001	0,83	4,67	0,83	1,17
F	1,5	0,1	0,90	1,00	2,90	1,00

Примітка. Цифри у дужках відповідають номеру джерела на рис. 3.

Note. The numbers in brackets match the number of the source in Fig. 3.

та K_C відносно медіанного вмісту дав змогу виявити ступінь підвищення вмісту елементів у воді певних джерел. Так, за даними розрахунків, джерело 2 (Чорногірський масив КБЗ, урочище Говерла) характеризується перевищеннями відносно фонового вмісту — As, Cr (K_C 4,6), Pb (K_C 9,67), Cd (K_C 20,9); джерело 3 (Кузій-Трибушанський масив КБЗ, урочище Красне Плесо) має невелике перевищення фонового вмісту Zn (K_C 1,6), Cu, V, F (K_C 2,3—2,9).

Джерело, розташоване в урочищі Говерла (с. Луги), має вміст кадмію — у 20 разів, свинцю — у дев'ять разів, а арсену і хрому — у п'ять разів вищий за фоновий вміст. Кадмій є одним із рідкісних розсіяних елементів. Він мігрує в гарячих підземних водах із елементами, схильними до утворення природних сульфідів, телуридів, сульфідів та сульфосолей, і концентрується у гідротермальних відкладах [1, 2], також концентрується у глині і може за рахунок вилуговування із руд кольо-

рових металів надходити у підземні води. На території виходу джерела переважають глинисті сланці, які можуть бути концентратом кадмію. Водночас на невеликій відстані від джерела зафіксовано первинні ореоли арсену, що дає підстави припустити надходження елемента з арсенвмісних мінералів. У напрямі вниз за течією від точкових джерел відбувається істотна міграція As. Джерело знаходиться біля р. Говерла, донні відклади якої функціонують як тимчасовий накопичувач дисперсійної міграції As. Можна також припустити, що підвищений вміст мікроелементів є результатом розвантаження вод від можливого поліметалевого рудопрояву.

Тобто розподіл мікроелементів у вуглекислих водах контролюється літолого-геохімічними особливостями водовмісних порід і розвантаженням вод від можливого джерела, зокрема поліметалевого рудопрояву.

Висновки. Виявлено джерела вуглекислих вод на території Чорногірського та Кузій-Трибушанського заповідних масивів (Карпатський біосферний заповідник). Установлено іонний склад вод джерел (SO_4^{2-} , Cl^- , Ca^{2+} , Mg^{2+} , HCO_3^- , $\text{Na}^+ + \text{K}^+$), мінералізацію, значення рН. Виконано порівняння макро-

компонентного складу виявлених джерел і відомих джерел вуглекислих вод Кавказу (Арзні, Нарзан, Боржомі). Визначено, що за макрокомпонентним складом джерело Квелівського лісництва Чорногірського масиву є подібним до мінеральних вуглекислих вод типу Нарзан, джерела урочищ Говерла (Чорногірський заповідний масив), Підділ, Квелівське лісництво та Красне Плесо (Кузій-Трибушанський заповідний масив) подібні до вуглекислого мінерального джерела типу Боржомі. Надано рекомендації щодо споживання цих вод як мінерально-столових.

Проаналізовано вміст мікроелементів (As, Pb, Zn, Cd, Cu, V, Cr, F), розраховано їхні медіанні значення, визначено кореляційні зв'язки та коефіцієнти концентрації.

Установлено, що у джерелі урочищі Говерла (Чорногірський масив КБЗ) вміст кадмію вищий за фоновий вміст у 20 разів, свинцю — у дев'ять разів, арсену і хрому — у п'ять разів, що може бути результатом збагачення вод мікроелементами за рахунок надходження від поліметалевого рудопрояву.

Отримані результати потребують спеціальних досліджень для визначення лікувальних особливостей вуглекислих вод.

ЛІТЕРАТУРА

1. Алексеенко В.А. Экологическая геохимия. Москва: Логос, 2000. 627 с.
2. Гагарина О.В. Оценка и нормирование качества природных вод: критерии, методы, существующие проблемы. Ижевск: Удмуртский ун-т, 2012. 199 с.
3. Геологическая карта Украинских Карпат и прилегающих прогибов. М-б 1:200 000. Ред. В.А. Шакин. Киев: Мингео УССР, 1976. 6 л.
4. Гопченко Є.Д., Шакирзанова Ж.Р. Гідрохімія України. Одеса: Екологія, 2005. 89 с.
5. Жовинський Е.Я., Крюченко Н.О., Папарига П.С. Геохімія об'єктів довкілля Карпатського біосферного заповідника. Київ: Інтерсервіс, 2012. 100 с.
6. Жовинський Е.Я., Крюченко Н.О., Папарига П.С. Оцінка мікрокомпонентного забруднення снігового покриву гірських вершин Українських Карпат. *Вісн. Харків. нац. ун-ту ім. В.Н. Каразіна, сер. Геол. Географ. Екол.* 2021. № 54. С. 278—288. <https://doi.org/10.26565/2410-7360-2021-54-21>
7. Заставний Ф.Д. Географія України. Київ: Світ, 1994. 472 с.
8. Иванов В.В. Экологическая геохимия элементов. Кн. 5. Редкие d-элементы. Москва: Экология, 1997. 576 с.
9. Крайнов С.Р., Рыженко Б.Н., Швец В.М. Геохимия подземных вод. Теоретические, прикладные и экологические аспекты. Москва: ЦентрЛитНефтеГаз. 2012. 672 с.
10. Крайнов С.Р., Швец В.М. Основы геохимии подземных вод. Москва: Недра, 1980. 285 с.
11. Ляшкевич З.М., Медведев А.П., Крупский Ю.З. Тектоно-магматическая эволюция Карпат. Киев: Наук. думка, 1995. 132 с.
12. Мицьків Б.В., Пукач Б.Д., Воробканич В.М. Державна геологічна карта України м-бу 1:200 000, аркуші М-34-XXXVI (Хуст), L-34-VI (Бая-Маре), М-35-XXXI (Надвірна), L-35-I (Вишеу-Де-Сус), Карпатська серія. Пояснювальна записка. Київ: УкрДГРІ, 2009. 188 с.
13. Національний атлас України. За ред. Л.Г. Руденко. Київ: ГНПП Картографія, 2008. 440 с.
14. Піпаш Л.І., Папарига П.С. Моніторинг гідрохімічного складу атмосферних опадів у Карпатському біосферному заповіднику. *Природа Карпат*. 2016. № 1. С. 95—100.
15. Природа Закарпатської області. За ред. К.І. Геренчука. Львів: Вища шк., 1981. 156 с.

16. Природні ліси Українських Карпат. Ред. А. Смалійчук, У. Гребенер. Львів: Карти і атласи, 2018. 104 с.
17. Рябчиков Б.Е. Современные методы подготовки воды для промышленного и бытового использования (питьевая вода, пищевая промышленность, энергетика). Москва: ДеЛи принт, 2004. 326 с.
18. Цветкова Л.Б. Неорганична хімія. Львів: Магнолія, 2006. 412 с.
19. Шейко Н.И., Маньшина Н.В. Кавказские минеральные воды. Москва: Вече, 2011. 320 с.
20. Hage W., Liedl K., Liedl E., Hallbrucker A., Mayer E. Carbonic Acid in the Gas Phase and Its Astrophysical Relevance. *Science*. 1998. **279** (5355). P. 1332—1335. <https://doi.org/10.1126/science.279.5355.1332>
21. Jolly W.L. *Modern Inorganic Chemistry*. New York: McGraw-Hill, 1991. 655 p.
22. Soli A.L., Byrne R.H. CO₂ system hydration and dehydration kinetics and the equilibrium CO₂/H₂CO₃ ratio in aqueous NaCl solution. *Marine Chemistry*. 2004. **78** (2—3). P. 65—73. [https://doi.org/10.1016/S0304-4203\(02\)00010-5](https://doi.org/10.1016/S0304-4203(02)00010-5)
23. Stolte N., Pan D. Large presence of carbonic acid in CO₂-rich aqueous fluids under Earth's mantle conditions. *J. Phys. Chem. Lett.* 2019. **10** (17). P. 5135—5141. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.9b01919>

Надійшла 21.08.2022

REFERENCES

1. Alekseenko, V.A. (2000), *Environmental geochemistry*, Logos, Moscow, RU, 627 p. [in Russian].
2. Gagarina, O.V. (2012), *Assessment and regulation of the quality of natural waters: criteria, methods, existing problems*, Udmurt University, Izhevsk, RU, 199 p. [in Russian].
3. Shakin, V.A. (ed.) (1976), *Geological map of the Ukrainian Carpathians and adjacent troughs, Scale 1:200 000*, Mingeo of the Ukrainian SSR, Kyiv, UA, 6 p. [in Russian].
4. Gopchenko, E.D. and Shakirzanova, Zh.R. (2005), *Hydrochemistry of Ukraine*, Ecology publ., Odesa, UA, 89 p. [in Ukrainian].
5. Zhovinsky, E.Ya., Kryuchenko, N.O. and Paparyga, P.S. (2012), *Geochemistry of environmental objects of the Carpathian Biosphere Reserve*, Interservice publ., Kyiv, UA, 100 p. [in Ukrainian].
6. Zhovinsky, E.Ya., Kryuchenko, N.O. and Paparyga, P.S. (2021), *Visnyk Kharkiv Nat. Univ. V.N. Karazina, Ser. Geol., Geography, Ecol.*, Vol. 54, Kharkiv, UA, pp. 278-288 [in Ukrainian]. <https://doi.org/10.26565/2410-7360-2021-54-21>
7. Zastavnyi, F.D. (1994), *Geography of Ukraine*, Svit publ., Kyiv, UA, 472 p. [in Ukrainian].
8. Ivanov, V.V. (1994), *Ecological geochemistry of elements*, Book 5, Rare d-elements, Nedra, Moscow, RU, 303 p. [in Russian].
9. Krainov, S.R., Ryzhenko, B.N. and Shvets, V.M. (2012), *Geochemistry of underground waters. Theoretical, applied and ecological aspects*, CenterLitNefteGas, Moscow, RU, 672 p. [in Russian].
10. Krainov, S.R. and Shvets, V.M. (1980), *Fundamentals of geochemistry of groundwater*, Nedra, Moscow, RU, 285 p. [in Russian].
11. Lyashkevich, Z.M., Medvedev, A.P. and Krupsky, Yu.Z. (1995), *Tectonic-magmatic evolution of the Carpathians*, Nauk. dumka, Kyiv, UA, 132 p. [in Russian].
12. Mytskiv, B.V., Pukach, B.D. and Vorobkanych, V.M. (2009), *State geological map of Ukraine at a scale of 1:200 000, Sheets M-34-XXXVI (Khust), L-34-VI (Baia-Mare), M-35-XXXI (Nadvirna), L-35-I (Visheu-De-Sus), Carpathian series. Explanatory note*, UkrDGRI publ., Kyiv, UA, 188 p. [in Ukrainian].
13. Rudenko, L.G. (ed.) (2008), *Natsionalnyi atlas Ukrainy*, GNPP Kartografiya, Kyiv, UA, 440 p. [in Ukrainian].
14. Pipash, L.I. and Paparyga, P.S. (2016), *Nature of the Carpathians*, No. 1, Rakhiv, UA, pp. 95-100 [in Ukrainian].
15. Gerenchuk, K.I. (ed.) (1981), *Nature of the Transcarpathian region*, Vyshcha shkola, Lviv, UA, 156 p. [in Ukrainian].
16. Smaliychuk, A. and Grebener, U. (eds) (2018), *Natural forests of the Ukrainian Carpathians*, Maps and Atlases publ., Lviv, UA, 104 p. [in Ukrainian].
17. Ryabchikov, B.E. (2004), *Modern methods of water preparation for industrial and domestic use (drinking water, food industry, energy)*, DeLi print, Moscow, RU, 326 p. [in Russian].
18. Tsvetkova, L.B. (2006), *Inorganic chemistry*, Magnolia publ., Lviv, UA, 412 p. [in Ukrainian].
19. Sheiko, N.I. and Manshina, N.V. (2001), *Caucasian mineral waters*, Veche publ., Moscow, RU, 320 p. [in Russian].
20. Hage, W., Liedl, K., Liedl, E., Hallbrucker, A. and Mayer, E. (1998), *Science*, Vol. 279 (5355), New York, USA, pp. 1332-1335. <https://doi.org/10.1126/science.279.5355.1332>
21. Jolly, W.L. (1991), *Modern Inorganic Chemistry*, McGraw-Hill, New York, 655 p.
22. Soli, A.L. and Byrne, R.H. (2004), *Marine Chemistry*, Vol. 78 (2-3), Amsterdam, Netherlands, pp. 65-73. [https://doi.org/10.1016/S0304-4203\(02\)00010-5](https://doi.org/10.1016/S0304-4203(02)00010-5)
23. Stolte, N. and Pan, D. (2019), *J. Phys. Chem. Lett.*, Vol. 10 (17), Washington, USA, pp. 5135-5141. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.9b01919>

Received 21.08.2022

N.O. Kryuchenko, DrSc (Geology), Prof., Head of Department
M.P. Semenenko Institute of Geochemistry, Mineralogy and Ore Formation of the NAS of Ukraine
34, Acad. Palladin Ave., Kyiv, Ukraine, 03142

E-mail: nataliya.kryuchenko@gmail.com; <https://orcid.org/0000-0001-8774-9089>

E.Ya. Zhovinsky, DrSc (Geology & Mineralogy), Prof., Corresp. member of NAS of Ukraine,
Chief Research Fellow. M.P. Semenenko Institute of Geochemistry, Mineralogy
and Ore Formation of the NAS of Ukraine

E-mail: zhovinsky@ukr.net; <https://orcid.org/0000-0003-1601-5998>

P.S. Paparyga, PhD (Geology), Senior Research Fellow, Head of the Laboratory
Carpathian Biosphere Reserve of the Ministry of Ecology and Natural Resources of Ukraine
77, Red Pleso Str., Rakhiv, Ukraine, 90600

E-mail: paparyga.ps@ukr.net; <https://orcid.org/0000-0002-4021-0809>

O.A. Zhuk, PhD (Geology), Senior Research Fellow

M.P. Semenenko Institute of Geochemistry, Mineralogy and Ore Formation of the NAS of Ukraine
34, Acad. Palladin Ave., Kyiv, Ukraine, 03142

E-mail: igmof.zhuk@gmail.com; <https://orcid.org/0000-0002-5264-0750>

M.V. Kuhar, PhD (Geology), Senior Research

M.P. Semenenko Institute of Geochemistry, Mineralogy and Ore Formation of the NAS of Ukraine
34, Acad. Palladin Ave., Kyiv, Ukraine, 03142

E-mail: mvk3@ukr.net; <https://orcid.org/0000-0003-3572-5194>

CHEMICAL COMPOSITION OF WATER FROM THE SOURCES OF THE CARPATHIAN BIOSPHERE RESERVE

The results of research into the sources of carbon dioxide underground water within the Carpathian Biosphere Reserve (CBR) are presented. According to the results of statistical processing of the results of the analysis of the chemical composition of water, the limits of the content of the components of the salt composition — SO_4^{2-} , Cl^- , Ca^{2+} , Mg^{2+} , HCO_3^- , Na^+ + K^+ , mineralization, pH value, temperature, as well as CO_2 and a comparison with known mineral carbon dioxide were established the waters of the Caucasus — Arzni, Narzan, Borjomi. Possible sources of carbon dioxide inflow into groundwater are given. It has been established that the source of the Kveliv forestry of the Chornohirsky massif of the CBR is similar to the carbonated mineral waters of the Narzan type, the sources of the tracts of Hoverla, Piddil and Krasne Pleso are similar to the carbonated mineral spring of the Borjomi type. The microcomponent composition (As, Pb, Zn, Cd, Cu, V, Cr, F) of the sources of carbonated waters of the CBR was determined, the median content and concentration coefficients were calculated, on the basis of which the source located in the Hoverla tract (the village of Lugi, Chornohirsky massif) was singled out (CBR) has a content of cadmium, 20 times, lead — 9 times, and arsenic and chromium — 5 times higher than background. The possibility of enrichment of spring waters with microcomponents due to their inflow into underground waters from polymetallic ore deposits is considered.

Keywords: carbonated waters, springs, macroelement composition, microelement composition, Carpathian Biosphere Reserve.