

УДК 556.314:54(477+075.8)

О.М. Верста-Ядлош, М.В. Копилюк

### Головні йони у водах Закарпаття

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

Проведено опис вмісту карбонатаніонів, сульфатаніонів, хлориданіонів та гідрокарбонатно-натрієвих-, кальцієвих- чи карбонатнатрієвих асоціатів у водах Закарпатських джерел.

**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

### The Basic Ions in Water of Zaccarpathian

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

The review of concentration of carbonate anions, sulphate anions, chloride anions and hydrocarbonatenatrium, calcium or carbonatenatrium associates in water of Zaccarpathian has been researched.

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

*Стаття постуила до редакції 15.04.2010; прийнята до друку 28.05.2010.*

## Вступ

На території України знаходиться більшість відомих у світі різновидів мінеральних лікувальних вод. Згідно з уявленнями про закономірності формування і поширення основних типів природних мінеральних вод, а також з особливостями лікувального використання їх на території України виділяються такі провінції мінеральних вод:

1. Вуглекислих вод ділянок молодішої магматичної діяльності в регіоні внутрішніх Карпат.

2. Азотних, азотно-метанових і метанових вод артезіанських басейнів, крайових прогинів і складчастих зон. Ця найбільша провінція охоплює зону сірководневих вод, поширених уздовж західної окраїни платформи.

3. Радонових киснево-азотних вод у межах Українського кристалічного масиву.

У кожній провінції виділяються ділянки поширення основних типів мінеральних вод залежно від їхнього хемічного складу,

властивостей і лікувального значення. Критеріями віднесення мінеральних вод до певної провінції є:

а) загальний вміст розчинених речовин (загальна мінералізація вод);

б) йонний склад;

в) газовий склад і газонасиченість (розчинені і спонтанні гази);

г) вміст фармакологічно (терапевтично) активних мінеральних і органічних мікрокомпонентів;

д) вміст радону;

є) активна реакція (рН);

ж) температура.

Згідно із запропонованою В.В. Івановим та Г.Л. Невраєвим класифікацією мінеральних вод усі їх різновиди, які зустрічаються в Україні, діляться на дві групи:

1. Води без специфічних компонентів і властивостей, лікувальне значення яких визначається головним чином їх йонним складом і загальною мінералізацією.

2. Води специфічного складу, особливості лікувальної дії і використання яких визначаються

наявністю підвищених концентрацій біологічно активних компонентів. До цієї групи належать вуглекислі, сульфідні, радонові води, а також води з високим вмістом бромиду, йоду та органічних речовин. Мінеральні води цієї групи широко використовуються на курортах і в місцевих лікувальних закладах.

**Мета роботи** полягала в систематизації даних про мінеральні води Закарпаття карбонатного, сульфатного та хлоридного типів.

## I. Мінеральні води карбонатного типу

Води, що віднесені до карбонатного типу, різносторонні як за мінералізацією, так і за йонним складом. Для в'ясування ролі окремих солей у підвищенні мінералізації вивчено співвідношення між вмістом солей у сухому залишку та ступенем мінералізації. Виявилось, що основними солями, що утворюють мінералізацію вод, являються гідрокарбонати натрію, магнію та кальцію, хлориди натрію, а вплив на мінералізацію вод карбонатного типу сульфатів натрію і хлоридів калію несуттєва.

Таким чином, серед вод карбонатного типу можна виділити групи, для яких визначальними будуть наступні співвідношення:

$$\frac{\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 + \text{Mg}(\text{HCO}_3)_2}{\text{NaCO}_3 + \text{NaCl}} > 1, \quad (1)$$

$$\frac{\text{NaHCO}_3}{\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 + \text{Mg}(\text{HCO}_3)_2 + \text{NaCl}} > 1, \quad (2)$$

$$\frac{\text{NaCl}}{\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 + \text{Mg}(\text{HCO}_3)_2 + \text{NaHCO}_3} > 1. \quad (3)$$

У той же час виявлено, що содові води формуються у вулканічних породах, пісковиках і глинистих відкладах. Вони відрізняються між собою ступінню мінералізації, газовим складом і кількістю специфічних мікрокомпонентів. Аналогічно води з переважанням у складі хлоридів натрію різко відмінні між собою мінералізацією, газовим складом, мікрокомпонентами і умовами виходу.

Води карбонатного типу за хемічним складом, літологічними і геохімічними умовами утворення поділені на шість груп. Гідрокарбонатні кальцієві води формуються в добре промитих флішевих відкладах Складчастої частини Карпат. Це є води, у яких переважають гідрокарбонати натрію – у вивержених і осадових породах різного ступеня промитості, хлоридні натрієві води карбонатного і хлоридного типів – в осадових породах, але на різних глибинах і в результаті різноманітних гідрохімічних процесів.

**1. Гідрокарбонатні кальцієві води.** Другим катіоном поперемінно виступають магній і натрій. Мінералізація вод цього складу не перевищує 3,0 г/л, газовий склад представлений різними кількостями вуглекислоти і сірководню – від слідів до 2,4 г/л і від слідів до 3 мг/л відповідно. Для вод цього складу характерний високий вміст купруму, цинку, мангану, феруму, кремнієвої кислоти.

Холодні вуглекислі води гідрокарбонатного кальцієвого складу відносяться до найбільш поширених в Закарпатті, особливо часто вони зустрічаються в Складчастих Карпатах і утворюють високодебітні родовища дуже смачної води, яку використовує населення для пиття.

У **Кросненській зоні** розташовані великі родовища: Голятин, Заньки, Латирка, Міжгір'я, Пилипець, Річка, Верхній Студений; у **Дуклянській** – Драчино, Костева Пастиль, Нелешіно; у **Рахівській** – Білин, Богдан-Луки, Нижній Бистрий, Кобилецька Поляна, Кваси; у **Мармарошській і Пісінській** – Драгово, Косівська Поляна, Костилівка, Рахів, Тарасівка, Широкий Луг, Вугілька.

У всіх тектонічних зонах ці води формуються у вапняках або терігенних породах, які містять карбонатний розчин у вигляді вапнякового цементу.

Формування вод з малою мінералізацією в ділянці інтенсивного водообміну проходить за активної участі атмосферних опадів. За даними І.Ф. Вовк у Закарпатті щорічно випадає 500 – 2000 мм опадів. Це води змішаного йонного складу з рН 4,5-7,5, які містять вуглекислоту і кисень (табл. 1).

Дождова вода, потрапляючи в ґрунт, збагачується  $\text{CO}_2$ . При розчиненні в дощовій воді вугільна кислота дисоціює, швидко збільшуючи концентрацію  $\text{H}^+$ . Під дією утвореної кислоти розпадаються алюмосилікати порід, з яких вимивається натрій, калій, кремній. Осадові породи, особливо глинисті, мають компоненти морського походження – сульфати, хлориди, магній, кількість яких в породі залежить від ступеня його промитості. В результаті простого вимивання і хемічного розкладання осадової породи появляються води – продукт первинного взаємозв'язку атмосферних опадів і породи. У порівнянні від атмосферних опадів вони більш лужні, в їх складі знаходяться магній, сульфати, кремнієва кислота, вміст яких постійно зростає. Добра водопроникність порід Складчастих Карпат сприяє проникненню в надра тих «первинних» вод і подальшому виходу їх на поверхню в іншому якісному складі.

Разом з цим відбувається збагачення води первинними, які утворюються в результаті розкладання породи. Для вод цієї групи характерні підвищення вмісту купруму, цинку, алюмінію, титану, мангану, феруму, кобальту, нікелю, кремнієвої кислоти.

Таблиця 1

## Хемічний склад атмосферних опадів

Опади	Формула хемічного складу	CO <sub>2</sub> , мг/л	O <sub>3</sub> , мг/л
Дощ	M <sub>0,03</sub> $\frac{\text{HCO}_3\ 67\ \text{Cl}\ 33}{\text{Na}\ 46\ \text{Ca}\ 36\ \text{NH}_4\ 14\ \text{K}\ 4}$ pH 5,7	13,2	0,96
Дощ	M <sub>0,01</sub> $\frac{\text{HCO}_3\ 67\ \text{Cl}\ 33}{\text{Ca}\ 63\ \text{Na}\ 13\ \text{K}\ 12\ \text{NH}_4\ 12}$ pH 7,5	2,2	2,2
Дощ	M <sub>0,01</sub> $\frac{\text{HCO}_3\ 50\ \text{Cl}\ 50}{\text{Ca}\ 65\ \text{NH}_4\ 35}$ pH 4,5	н/об	н/об
Дощ	M <sub>0,01</sub> $\frac{\text{HCO}_3\ 50\ \text{Cl}\ 50}{\text{Ca}\ 65\ \text{NH}_4\ 35}$ pH 5,5	13,2	0,8
Дощ	M <sub>0,05</sub> $\frac{\text{HCO}_3\ 38\ \text{Cl}\ 38\ \text{SO}_4\ 24}{\text{Ca}\ 43\ \text{NH}_4\ 39\ \text{Na}\ 14\ \text{K}\ 4}$ pH 5,4	8,8	0,6
Сніг	M <sub>0,04</sub> $\frac{\text{HCO}_3\ 44\ \text{Cl}\ 44\ \text{SO}_4\ 12}{\text{Na}\ 32\ \text{Ca}\ 24\ \text{NH}_4\ 24\ \text{K}_9}$ pH 4,5	8,8	6,7
Сніг	M <sub>0,03</sub> $\frac{\text{Cl}\ 46\ \text{HCO}_3\ 46\ \text{SO}_4\ 8}{\text{Ca}\ 58\ \text{Mg}\ 15\ \text{Na}\ 10\ \text{NH}_4\ 10\ \text{K}\ 7}$ pH 5,5	13,2	5,1

**2. Гідрокарбонатні натрієві води** (групи 2, 3, 4). У складі більшості мінеральних вод карбонатного типу переважають гідрокарбонати натрію. Мінералізація вод коливається в межах 0,2 – 30,5 г/л. Максимальний відносний вміст гідрокарбонату натрію становить 92%. Вміст вуглекислоти досягає 3,6 г/л, азот, сірководень і метан становлять незначну частину.

**3. Гідрокарбонатні натрієві води вулканічних порід** (група 2). Є.К. Лазаренко, Е.А. Лазаренко та ін. виділяють три смуги розподілу вулканічних порід. Перша смуга прослідковується від річки Шопурки по річці Косовці, струмку Тростянець (північно-західна частина с. Кваси) до південно-західного схилу гори Петрос і правому берегу р. Чорний Черемош північніше Чивчинських гір. Ефузивні породи представлені спілітами, які чергуються з туфами в основі розділу, а в верхній частині – кератофірами, також чергуються з туфами. До вулканічних порід цієї смуги належать мінеральні води родовищ Богдан, Богдан-Луки, Говерла, Кобилецька Поляна, Косівська Поляна, Рахів, Пидил, Кваси.

Друга смуга віднесена до Драгово-Новосільської південної зони. Вулканічні породи залягають серед мергелів пухівської гряди і

представлені калієвими діабазами, які перемістилися з туфами і пухівськими мергелями.

Води цієї групи виявлені також серед інтрузивних порід району Варгедь, Вишково, Шаян, в південно-східній частині Вигорлат-Гітинської гряди (третя смуга).

Гідрокарбонатні натрієві води, належать до вулканічних порід, мають невисоку мінералізацію (до 6,7 г/л), в них перевищує вуглекислота з домішкою сірководню. Ці води багаті мікропервнями, мають підвищену кількість кремнієвої кислоти, Мангану, Феруму, Ніколу.

**4. Гідрокарбонатні натрієві води піщаних відкладів** (3 група) належать до відкладів лютської гряди Дуклянсько-Чорногірської тектонічної зони, представленим в основному піщаниками.

Порівняно висока для води такого складу мінералізація – до 30 г/л при вмісті гідрокарбонату натрію приблизно 90% – виводить ці води в число унікальних. У їх газовому складі встановлена більша кількість вуглекислоти з домішкою сірководню і Нітрогену. Із мікрокомпонентів переважають Літій, Калій, Купрум, Цинк, Барій, Бор, Алюміній, кремнієва кислота, Плюмбум, Молібден і Флуор (табл. 2).

Таблиця 2

## Хемічний склад ґрунтових маломінералізованих вод карбонатного типу

Родовище	Формула хемічного складу	Вміст H <sub>2</sub> SiO <sub>2</sub> , мг/л
с. Дереновка	M <sub>0,2</sub> $\frac{\text{HCO}_2\ 86\ \text{SO}_4\ 12\ \text{Cl}\ 12}{\text{Ca}\ 43\ \text{Mg}\ 20\ \text{Na}\ 32\ \text{K}\ 6}$ pH 7,5	50,0
м. Виноградів	M <sub>0,2</sub> $\frac{\text{HCO}_2\ 86\ \text{SO}_4\ 10\ \text{Cl}\ 4}{\text{Na}\ 50\ \text{Ca}\ 33\ \text{Mg}\ 17}$ pH 6,8	50,0
с. Цигановці	M <sub>0,03</sub> $\frac{\text{HCO}_3\ 94\ \text{Cl}\ 5\ \text{SO}_4\ 1}{\text{Ca}\ 43\ \text{Mg}\ 41\ \text{Na}\ 5\ \text{K}\ 6}$ pH 7,0	42,0

## 5. Гідрокарбонатні натрієві води глинисто-піщаникових відкладів (VI група).

Води, в складі яких перевищує гідрокарбонат натрію, винайдені також в відкладах Солотвинської і Чоп-Мукачівської впадини.

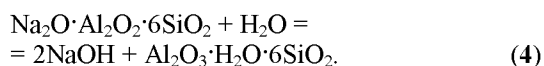
Води цього складу незначні і утворюють родовища: Білки, Боронява, Водиця, Верхне Водяне, Крива, Ганичі, Копашнево, Крайниково, Лумшори, Нанково.

Мінералізація вод досягає 2,6 г/л, переважає сірководень, вміст вуглекислоти незначний, води – слабкокислотні. Із мікрокомпонентів містять літій, мідь, цинк, алюміній.

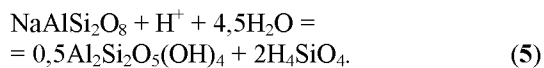
Таким чином, встановлені три групи вод гідрокарбонатного натрієвого складу, які формуються в різних геологічних, літологічних, гідродинамічних і кліматичних умовах.

При формуванні гідрокарбонатних натрієвих вод розглядаються процеси, пов'язані зі збагаченням їх йонами натрію і гідрокарбонатів. Експериментальні дослідження показали, що при взаємодії кварцового альбітофіра з водою за температури 723 К і тиску 58,9 МПа через 60-70 г знижується вміст  $\text{SiO}_2$  в розчині і збільшується вміст  $\text{Al}_2\text{O}_3$  і  $\text{Na}_2\text{O}$ .

Гідроліз натрієвого польового шпату можна представити наступним чином:



При взаємодії кислоти з вуглекислою виходить сода. І. Пачес на великому фактичному матеріалі показав процес обміну  $\text{Na}^+$  альбіту на  $\text{H}^+$  атмосферної води:



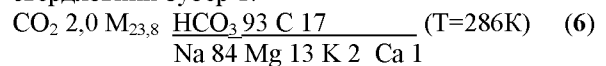
Е.В. Посохов на основі великої кількості польового матеріалу прийшов до висновку, що в тектонічних розломах гірські породи порушені, а це сприяє протіканню обмінних реакцій, в яких головна роль належить йонам водню, спостерігається хемічне вивітрювання. При хемічному вивітрюванні відбуваються реакції розпаду мінералів під впливом йонів водню, які проявляються у воді при розчиненні вуглекислоти.

Прослідкуємо етапи формування содових вод в умовах Закарпаття. Згідно з палеографічним дослідженням, в ранньому міоцені Складчаті Карпати кінцево становляться сушею. У більш ранній період тут накопичувались піщано-глинисті флішові відклади. Разом з ними збереглась незначна кількість морських вод. У континентальний період розвитку Складчатих Карпат відбувалася інфільтрація атмосферних відкладів, які розбавили, а в деяких місцях витіснили остаточні морські води, чому сприяли тріщини, гірськоутворюючі процеси.

Висока ступінь промитості порід, їх літологічний склад, переважна кількість

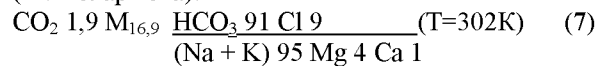
вуглекислоти при значних температурах і тисках приводять до хемічної зміни як осадових, так і вулканогенних порід, в руйнації чого в останніх генеруються води невисокої мінералізації, що складаються із гідрокарбоната натрію. У піщаниках, механічно і хемічно більш зруйнованих, ніж вулканічні породи, утворюються води того ж йонного складу, але більш високої мінералізації. Для вод обох груп характерні підвищення вмісту одних і тих же мікропервнів, але в піщаниках їх вміст вищий.

Аналогічними по складу і генезису, являються води, які формуються в других районах Карпат. Хемічний склад мінеральної води свердловини Зубер 1:



Згідно з дослідженнями Х. Свидзинського, утворення вод цього родовища зв'язано з товщиною магурських піщаників.

Води родовища Лоуни, які формуються в вивітралій і тектонічно порушеній зоні гранітів, аналогічні водам II групи. Їх хемічний склад (М. Коларжова):



Складно відбуваються формування гідрокарбонатних натрієвих вод в Закарпатському прогині. За будовою і інтенсивністю водообміну це більш-менш промита ділянка, ніж Складчаті Карпати. Хоча в соляному складі вод, як і в попередніх двох груп, переважає гідрокарбонат натрію, за вмістом інших компонентів вони відрізняються. Води цього району мають незначний вміст вуглекислоти, низький середній вміст сірководню, хоча зустрічається у водах часто.

У більш промитих ділянках спостерігаються процеси хемічного розкладання порід, які підсилені вуглекислою, в менших кількостях, що просочуються із зон його генерації. Вторинними являються складні мікробіологічні та біологічні процеси, які сприяють появі у водах сірководню і в невеликих кількостях вуглекислоти.

6. Гідрокарбонатно-хлоридні натрієві води (IV група) зон розломів знайдені в Складчатих Карпатах.

Максимальна мінералізація вод цієї групи складає до 48,6 г/л з еквівалентною кількістю хлоридів і гідрокарбонатів, частіше в яких переважають йони хлору й натрію, вміст сульфатів дуже низький (6,6 мг/л). У газовому складі перемагає більша кількість вуглекислоти з домішкою сірководню. Характерними для вод цієї групи є аномально висока кількість арсену, бору, амоніаку. Ці води багаті також літієм, ферумом, титаном, манганом, силіцієм тощо. Склад бромю і йоду, а також частота їх зустрічей значно вищі, ніж в других водах.

Середній вміст сульфатів і хлоридів у водах карбонатного типу, мг/л

Група вод	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Cl <sup>-</sup>
I	10,3	11,7
II	6,7	65,9
III	4,7	164,5
IV	6,6	2678,4
V	15,5	1396,5
VI	4,3	18,4

Вперше арсен був знайдений в родовищах Кваси, які розміщені в Рахівській тектонічній зоні. Води виведені джерелами і буровими свердловинами з максимальної глибини до 100 м. Виходи мінеральних вод належать до двох поперечних розломів, які проходять паралельно один одному по обох берегах р. Тиси. Водовмістимою є велика товща шару з більшістю піщаників – буркутова свита. Піщаники мають тріщини, які заповнені кальцитом, на поверхні якого знайдені жовто-червоні плями реалгару.

У Кросненській зоні води такого складу утворюють родовища Верхній Бистрий, Вучково, Майдан, Міжгір'я, Сойми. Їх виходи належать до розлому, який розділяє Грабовську і Лопушанську ділянку.

У північно-західній частині Дуклянсько-Чорногірської зони розміщені родовища Косторіно, Ростіцька Пастиль, Сіль, Черноглова. Виходи мінеральних вод контролюються Велико-Березнянським розломом, водоносні чорні аргіліти і піщаники з товщиною піщано-глинистого шару в середній частині.

У 1983 р. в Ужгороді з глибини 1100 м було добуто хлоровану натрієву воду з температурою на виході 326 К, мінералізацією 47,6 г/л із метаморфічних сланців, кварцоподібних піщаників, вапняків. Також води добули із свердловини 5-Т.

Із збільшенням глибини промітність порід зменшується, сильніше проявляється вплив морського комплексу.

Просте промивання таких порід атмосферними водами приводить до появи слабосірководневих, мало і середньомінералізованих вод хлоридного натрієвого складу з незначною кількістю сірководню і малим набором мікропернів. Термометаморфізм цих порід і його продукти різко збагачують циркулюючі тут води вуглекислою і гідрокарбонатами, хлоридами, амоніаком, бором, кремнієвою кислотою і всіма тими компонентами, якими багаті водовміщуючі породи, міграції і збільшенню яких цей процес допомагає.

**7. Хлоридні натрієві води (V група)** розміщені в Закарпатському внутрішньому прогині. У Солотвинській впадині вони виходять на поверхню на родовищах Водиця, Ганичі, Липча, Руське Поле, Тербля, Тячево-Лазі. До сарматських відкладів Чоп-Мукачівської впадини належать родовища Баркасово, Мала Бігань та ін. Мінералізація вод невелика в середньому 3,5 г/л, в одному випадку доходить 19,4 г/л, в газовому складі переважає сірководень, вміст вуглекислоти невеликий, рН 6,7-7,9 (табл. 3).

## II. Мінеральні води сульфатного типу

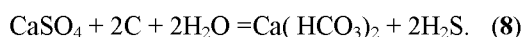
До сульфатного типу відносяться 19 проб мінеральних вод, розповсюджених тільки в Закарпатському прогині.

Найбільш цікаві у бальнеологічному відношенні води сульфатно-натрієвого підтипу відносяться до тріщинних андезито-базальтів Вигорлат-Гутинського берегу. Основне родовище розміщено в районі гори Синяк на розмитому боці давньої кальдери вулкану. Родовище розміщено в полі розвитку туфів і андезитобазальтових лав матековського комплексу. Ці утворення на значній площі району родовища піддане поствулканічним метасоматичним змінам за зонами тектонічних тріщин. У змінених породах у значній кількості відмічаються такі мінеральні новоутворення, як алуніт, карбонати кальцію, монтморилоніт, пірит, марказит, сидерит, флюорит та ін. Е.А. Лазаренко встановив, що процеси окиснення в змінених породах проходять до глибини 40-45 м. На глибині 150-250 м від поверхні знайдені змінні породи каолін-ангідритової мінералізації, які мають значну кількість гіпсу і ангідриту, тісно асоціюють з кальцитом.

У складі вод переважають сульфати кальцію, мінералізація 0,6-1,3 г/л, в газовому складі переважає сірководень (54-68 мг/л) при невеликій кількості вуглекислоти (0,2-0,3 г/л). У водах цього родовища знаходиться високий вміст титану (0,1-0,5 мг/л), фтору (1,6 мг/л) і невеликий – двохвалентного феруму (0,2-3,7 мг/л).

Літологічний склад водовмістимих порід і хемічний склад дозволяють нам представити подальший етап формування цих вод. Багаті киснем атмосферні опади, які фільтруються в глибині землі, окиснюють сульфідні, утворюючи сульфати феруму і сірчану кислоту. При взаємодії сірчаної кислоти з карбонатними породами утворюються сульфати кальцію і вуглекислота.

На глибині 200-300 м в анаеробних умовах проходить мікробіологічне відновлення сульфатів з участю органічного карбону за хемічною реакцією:



Джерелами С<sub>орг</sub> можуть бути газові вуглеводи, які піднімаються по зонах тріщин із осадових відкладів похованих під вулканічними утвореннями Вигорлат-Гутинської гряди. Район Синяка знаходиться на продовженні Пісенської зони, відомою газо- і нафтовиявленнями на Свалявській території.

Серед вод сульфатно-магнієвого підтипу можна виділити води родовища Олександрівка в Солотвинській западині. Їх виходи належать до Данилово-Олександрівського розлому. Води холодні з рН 6,1-7,4, мінералізацією 9,5-11,5 г/л. В одній із проб знайдена найбільш висока для Закарпаття вмістимість фтору (51,2 мг/л), літію (40 мг/л), а також калію, бромю, кремнієвої кислоти.

### III. Мінеральні води хлоридного типу

Мінеральні води цього типу представлені 13 пробамі, частину яких отримали із свердловини глибиною 800-2700 м в Закарпатському прогині. В Чоп-Мукачівській впадині це площі Боржава, Гараздівки, Доробратово, Залужи, Лалово, Негрово, Росток, в Солотвинській – Добрянське, Новоселиця та ін.

Води хлоридного типу відрізняються високою мінералізацією, яка досягає 156,5 г/л незначною вмістимістю вуглекислоти і сірководню, мають в складі гази метану і азоту. Для них характерна велика кількість Калію, Купруму, Стронцію, Алюмінію, кремнієвої кислоти, Молибдену, Флуору, Бромю, Іоду, Купруму, Кобальту і Ніколу.

Для виявлення належності цих вод до седиментальних або окиснювання, розраховують характерні співвідношення – бромхлорне, магнійхлорне і натрійхлорне – за методами М.Г. Валяшко. За даними аналізу на  $\text{Br}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  йони знаходять залежності цих співвідношень  $\xi$  від концентрацій хлор-йона  $\text{C}(\text{Cl}^-)$  [г/л]. За кривими  $\xi = f[\text{C}(\text{Cl}^-)]$  проводять аналізу і відносять мінеральні води до певного типу. Так, аналіза розсолів морського типу за бромхлорним співвідношенням  $\xi (\text{Br}^-/\text{Cl}^-) = f[\text{C}(\text{Cl}^-)]$  показує, що  $\xi = 3 \cdot 10^{-3} = \text{const}$  в межах концентрацій  $\text{Cl}^-$  – йона  $\text{C}(\text{Cl}^-) = 15 - 150$  г/л, а при  $\text{C}(\text{Cl}^-) = 150$  г/л співвідношення  $\xi (\text{Br}^-/\text{Cl}^-)$  різко зростає до  $15 \cdot 10^{-3}$  і далі до  $25 \cdot 10^{-3}$  під час зміни концентрації  $\text{C}(\text{Cl}^-)$  від 150 до 250 г/л. Зліва і зверху від тієї кривої розміщені дані щодо розсолів, що збагачені бромом, справа і знизу – дані щодо розсолів, що об'єднані бромом в порівнянні з морською водою. Із дослідів М.Г. Валяшко витікає, що при випаровуванні морської води і кристалізації із неї солей бромю не утворює своїх мінералів, а, підмішуючись ізоморфно, осідає із всіма хлоридами.

Цей коефіцієнт розподілу бромю між кристалами і розчином менший одиниці. Це

означає, що в тверду фазу завжди захоплюється менше бромю, ніж залишається в розчині. Значить, всі розсоли окиснення бідніші за бромом, ніж маточні розчини, і на графіку будуть розміщені нижче і правіше від кривої  $\xi = f(\text{C})$ . Дослідники підкреслюють, що при окисненні відкладів галітової зони величина бромхлорного відношення рідко буде перевищувати 0,2-0,3.

Залежності  $\xi (\text{Mg}^{2+}/\text{Cl}^-) = f[\text{C}(\text{Cl}^-)]$  магнійхлорного співвідношення також характеризують співрозсоли морського типу. Ця залежність показує, що  $\xi = 0,15 = \text{const}$  в межах концентрацій  $\text{Cl}^-$  – йона  $\text{C}(\text{Cl}^-) = 50 - 150$  г/л, а при  $\text{C}(\text{Cl}^-) = 150$  г/л співвідношення  $\xi (\text{Mg}^{2+}/\text{Cl}^-)$  різко зростає до 0,6 і далі до 1,0 під час зміни концентрації  $\text{C}(\text{Cl}^-)$  від 150 до 250 г/л. Зліва і вверху від тієї кривої знаходяться фігуративні точки магнійхлорного відношення для розсолів, найбільш багатих, ніж морська вода. Розчини окиснення будуть попадати в ділянку розсолів, більш бідних на Магній.

Залежності натрій хлорного співвідношення  $\xi (\text{Na}^+/\text{Cl}^-) = f[\text{C}(\text{Cl}^-)]$  теж характеризує розсоли морського типу. Ця залежність показує, що  $\xi (\text{Na}^+/\text{Cl}^-) = 0,85$  в межах концентрацій  $\text{C}(\text{Cl}^-) = 15 - 150$  г/л, а при  $\text{C}(\text{Cl}^-) = 150$  г/л співвідношення  $\xi (\text{Na}^+/\text{Cl}^-)$  різко спадає до 0,3 і далі до 0,02 під час зміни концентрації  $\text{C}(\text{Cl}^-)$  від 150 до 250 г/л.

На кривій залежності  $\xi = f(\text{C})$  розміщені точки, які характеризують розсоли морського типу, точки вище і правіше кривої позначають води, більш багаті натрієм, і це співвідношення для таких вод і розсолів буде більше, ніж для морської води. Лівише і нижче цієї кривої знаходяться точки для води з більш низьким значенням співвідношення  $\xi$ . Точки для води обезлужування будуть завжди вище і правіше цієї кривої, оскільки морські відложення представлені головним чином хлористим натрієм.

Розміщення фігуративних точок на даних графіках підтверджують, що всі води хлоридного типу являються водами обезлужування. Висока засоленість порід Солотвинської впадини не викликає сумнівів. Наше заключення підтверджує аналіза ізотопного складу водню і кислот розсолів.

### Висновки

Проведено опис вмісту карбонатаніонів, сульфатаніонів, хлориданіонів та гідрокарбонатнатрієвих-, кальцієвих- чи карбонатнатрієвих асоціатів у водах Закарпатських джерел.

### Література

1. **Алекин 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. – Київ: Наук. думка, 1963. – 165 с.

3. **Бабинец А.Е., Мариус В.И., Койнов И.М.** Минеральные и термальные воды Советских Карпат. – Київ: Наук. думка, 1978. – 157 с.
4. **Билак С.П., Кирей Е.Я., Чекотило В.М.** Микроэлементы в минеральных водах Закарпаття // 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 Закарпаття // Материалы итоговой науч.-практ. конф. Одесского НИИ курортологии. – Київ: Здоров'я, 1970.
6. **Билак С.П.** Геохимия минеральных вод Закарпаття // Материалы XI конгр. КУГА. – Київ: Наук. думка, 1970.
7. **Бикова Л.М., Сочка А.А., Тронь Г.Л.** Курорты Закарпаття. – Київ: Здоров'я, 1977.
8. **Валяшко М.Г.** Основы геохимии природных вод // Сб. науч. ст. – Москва, 1971.
9. **Вартамян Г.С.** Месторождение углекислых вод горно-складчатых регионов. – Москва: Недра, 1977.
10. **Войнар А.О.** Биологическая роль микроэлементов в организме животных и человека. – Москва: Высш. шк., 1960.
11. **Горев Л.М., Пелешенко В.І., Хільчевський В.К.** Гідрохімія України: Підручник.
12. **Государственные стандарты союза ССР.** Вода питьевая. Методы анализа. Изд. Официальное. – Москва, 1984.
13. **Иванов В.В., Невраев Г.А.** Классификация подземных минеральных вод. – Москва: Недра, 1964. – 168 с.
14. **Колодий В.В., Койнов И.М.** Происхождение подземных вод Карпатського региона в свете изотопных исследований // Резюме докл. XII конгр. Карпато-Балкан. геол. асоц. – Бухарест, 1981.
15. **Крайнов С.Р.** Геохимия редких элементов в подземных водах. – Москва: Недра, 1973.
16. **Крайнов С.Р., Королькова М.Х.** Распространение лития в подземных минеральных водах // Бюл. научн.-техн. информ. – Москва: 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. – Москва, 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 Закарпаття. – Львов: Изд-во Львов.ун-та, 1963. – 612 с.
20. **Мищенко В.М.** Минеральные источники Закарпаття. – Ужгород: Закарпатское областное изд-во, 1956. – 59 с.

*Верста-Ядлош О.М.* – кандидат хімічних наук, доцент катедри теоретичної та прикладної хемії.  
*Копилюк М.В.* – викладач хемії Рахівської філії.

**Рецензент**

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