

Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна

Міністерство освіти і науки України

Інститут геології і геохімії горючих копалин

Національна академія наук України

Кваліфікаційна наукова праця

на правах рукопису

ІЩЕНКО ЛІЛІЯ ВОЛОДИМИРІВНА

УДК 500.4:556.3(477.6)

ДИСЕРТАЦІЯ

«Геохімічні особливості ореольних вод бітумо-гідротермальних мінеральних асоціацій у породах Західно-Донецького грабену»

Спеціальність 04.00.02 – геохімія (Природничі науки)

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів та текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело.

_____ Л.В. Іщенко

Науковий керівник – Суярко Василь Григорович, доктор геолого-мінералогічних наук, професор

Львів – 2019

АНОТАЦІЯ

Іщенко Л.В. Геохімічні особливості ореольних вод бітумо-гідротермальних мінеральних асоціацій у породах Західно-Донецького грабену. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата геологічних наук за спеціальністю 04.00.02 – геохімія. – Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна Міністерства освіти і науки України; Інститут геології і геохімії горючих копалин НАН України. – Львів, 2019.

Дисертація присвячена вивченню факторів і процесів формування геохімічних особливостей ореольних вод бітумо-гідротермальних мінеральних асоціацій у рудних полях (Микитівського, Дружківсько-Костянтинівського та Слов'янського) Західно-Донецького грабену, що дає можливість обґрунтувати нові підходи до прогнозування і пошуку захованої гідротермальної мінералізації та покладів вуглеводнів. Це, у свою чергу, сприяє створенню цілісної концепції геохімії ореольних вод бітумо-гідротермальних мінеральних асоціацій та поясненню причин утворення парагенезисів гідротермальних рудних мінералів та твердих бітумів у породах різних регіонів.

На прикладі Західно-Донецького грабену визначено тектонічні, геохімічні та гідродинамічні фактори і процеси, що впливають на формування ореольних вод бітумо-гідротермальних мінеральних асоціацій у рудних полях. Одним із визначальних факторів їх формування є тектонічна активізація розломів, яка у ларамійську фазу альпійського тектогенезу призвела до виникнення мантіjno-корових осередків тепломасоперенесення, які функціонують і на сучасному постгідротермальному етапі розвитку гідротермальних систем у межах антиклінальних структур Західно-Донецького грабену.

Досліджено фактори та процеси формування гідрогеохімічної інверсії, що утворюється на ділянках гідродинамічно відкритих розломів. Це явище характеризується зменшенням величини мінералізації та зміною хімічного складу підземних вод регіонального фону, що пов'язано із висхідним

розвантаженням по зонах розломів вод і розсолів глибоких горизонтів палеозою та ендегенних флюїдів.

Встановлено хімічний склад ореольних вод Микитівського, Дружківсько-Костянтинівського та Слов'янського рудних полів. За геохімічними показниками (мініралізація, рН середовища та концентрації рудних елементів) вони відрізняються від вод регіонального фону, що зумовлено сприятливими фізико-хімічними умовами їх міграції та надходженням у розчин іонів сульфідних мінералів та ендегенних флюїдів.

За результатами аналізів ізотопного складу вуглецю твердих чорних бітумів встановлено співвідношення $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ (за значеннями $\delta^{13}\text{C}$), що свідчать про присутність у них як органічних, так і ендегенних вуглеводневих сполук. У ларамійську фазу альпійського тектогенезу у висхідному гідротермальному потоці, окрім рудних елементів, переносилися і глибинні вуглеводневі сполуки типу C_nH_{2n} , які могли утворюватися як внаслідок ендегенного синтезу, так і в процесі контактового метаморфізму у системі «гідротерми-гірські породи». Взаємодіючи із теригенно-вугленосною товщею середнього-верхнього карбону, гідротерми інтенсивно захоплювали органічні вуглеводні вугілля. Цей процес призвів до істотного зменшення в них питомого вмісту важкого («ендегенного») ізотопу вуглецю (^{13}C) та збільшення його легкого («органогенного») ізотопу (^{12}C).

Побудовано модель формування бітумо-гідротермальних мінеральних асоціацій рудних полів Західно-Донецького грабену, згідно якої бітуми мають подвійну – біогенно-абіогенну природу, що відповідає як фактичним даним, так і філософській концепції їхнього формування.

Визначено геохімічні особливості та умови формування ореольних вод бітумо-гідротермальних мінеральних асоціацій у гідротермальних рудних полях регіону. Встановлено закономірності розподілу концентрацій основних компонентів ореольних вод: ртуті, арсену, стибію, цинку та свинцю та досліджено можливі форми їх міграції у підземних водах.

Обґрунтовано, що природні гідрогеохімічні аномалії можуть бути як первинними, що пов'язані з висхідним розвантаженням вод глибоких горизонтів палеозою та ендегенних флюїдів, так і вторинними, що формуються внаслідок розчинення гідротермальних рудних мінералів у системі «сульфідні мінерали-підземні води».

Досліджено процеси катіонного обміну у геохімічній системі «сульфідні мінерали – підземні води». Головним фактором переходу іонів рудних мінералів у водний розчин є кисла ($\text{pH} \leq 6,0$) або лужна ($\text{pH} \geq 8,0$) реакція водного середовища та присутність хлоридного натрієвого чи сульфатного (хлоридного) натрієвого типу підземних вод. Проте, величини вмісту хімічних елементів в ореольних водах вказують на те, що вони не можуть забезпечувати достатніх концентрацій рудних елементів, які фактично встановлені в ореольних розчинах. Це вказує на існування ще одного джерела їх формування – ендегенних флюїдів, що розвантажуються разом із водами глибоких горизонтів палеозою по зонах розломів. Свідченням цього є геотермічні аномалії навколо рудних полів, в яких сформувалися осередки тепломасоперенесення у земній корі. У них в аномально-високих концентраціях присутні не лише основні рудні елементи, а й ті, що мають виключно ендегенне (мантіїно-метаморфогенне) походження – Hg, Li, Rb, Cs, I, He, H₂, Ar, пара Hg тощо).

Обґрунтовано синергетичну флюїдодинамічну модель формування ореольних вод бітумо-гідротермальних мінеральних асоціацій регіону, що обумовлена взаємодією інфільтрогенних вод (насичені продуктами розчинення сульфідних мінералів) та напірних вод глибоких горизонтів палеозою (з ендегенними флюїдами).

В результаті дослідження геохімічних особливостей ореольних вод бітумо-гідротермальних мінеральних асоціацій визначено гідрогеохімічні асоціації елементів-індикаторів ртутно-арсенового – Hg, As, В, F; ртутно-стибієвого – Hg, As, Sb; поліметалевого – Zn, Hg, Pb, В зруденіння, а також покладів вуглеводнів – CH₄, Hg, Br, CO₂, He, бітуми.

Наукова новизна одержаних результатів полягає у тому, що *вперше*:

- на основі ізотопних досліджень вуглецю встановлено, що тверді бітуми у породах гідротермальних рудних полів Західно-Донецького грабену утворюються за рахунок двох генетично різних джерел: вуглецю і водню ендегенних флюїдів та органічної речовини вугленосних товщ карбону.
- побудовано просторову генетичну модель утворення бітумо-гідротермальних мінеральних асоціацій рудних полів регіону.
- доведено, що ореольні води бітумо-гідротермальних мінеральних асоціацій формуються за рахунок двох протилежних процесів:
 - розчинення підземними водами у зоні вільного водообміну сульфідних мінералів;
 - висхідного розвантаження по зонах розломів напірних вод глибшого формування, що вміщують ендегенні мінералоутворюючі рудні хімічні елементи та вуглеводневі сполуки.
- побудовано синергетичну флюїдодинамічну модель формування ореольних вод бітумо-гідротермальних мінеральних асоціацій.

Удосконалено методу геохімічних критеріїв пошуку захованого гідротермального зруденіння та скупчень нафти і газу.

Одержало подальший розвиток використання особливостей формування бітумо-гідротермальних мінеральних асоціацій та хімічного складу їх ореольних вод для пояснення геологічних процесів і явищ.

Практичне значення дисертаційного дослідження полягає у тому, що на основі геохімічних особливостей ореольних вод гідротермальних рудних полів визначено пошукові гідрогеохімічні асоціації елементів-індикаторів ртутного і ртутно-поліметалевого зруденіння, покладів вуглеводнів та положення геологічно закритих розломів.

Результати дисертаційного дослідження впроваджено у практику геолого-розвідувальних робіт у ТОВ «Нафтогазенергопром» (довідка від 5 листопада 2018 р.) з умовною економічною ефективністю 246 тис.грн.

Окремі положення дисертації впроваджені автором у навчальний процес кафедри мінералогії, петрографії та корисних копалин Харківського національного університету імені В.Н. Каразіна при викладанні дисциплін «Мінералогія», «Основи геохімії» і «Геохімічні методи пошуку корисних копалин» та включені до «Мінералого-петрографічного словника. Книга перша. Мінералогічний словник» (В.С. Білецький, В.Г. Суярко, Л.В. Іщенко. – 2018 р. – 443 с.).

Ключові слова: бітумо-гідротермальні асоціації, геохімічні особливості, гідрогеохімічна інверсія, генетична модель, гідротермальні рудні поля, глибинні розломи, ізотопні дослідження, критерії пошуку, ореольні води, синергетична модель, флюїдний потік.

ABSTRACT

One of the characteristic factors in their formation is tectonic activation of faults. The Laramian phase of alpine tectogenesis caused the appearance of mantle-crust centers of heat and mass transportation, which also function at the modern hydrothermal stage of the development of hydrothermal systems within the anticlinal structures of the West-Donetsk graben.

The factors and processes formation of hydrogeochemical inversion, which is formed on area of hydrodynamically open faults are investigated. This phenomenon is defined as lowering of mineralization and a change in the chemical composition of groundwater of the regional background. It is connected with ascending unloading in the fault zones of the salty waters of the deep Paleozoic horizons and endogenous fluids.

The chemical composition of the ore waters of Nikitovsky, Druzhkivsky-Konstantinovsky and Slavic ore fields was established. For geochemical characteristics (mineralization, pH area and concentrations of ore elements) they differ from the water regional background, which contributed to the emergence of contradictory physical and chemical conditions of their migration, sulfide minerals and deep fluids.

The results of analyzes of the isotopic composition of carbon of bitumen, the ratio $^{12}\text{C} / ^{13}\text{C}$ ($\delta^{13}\text{C}$) is established. It is indicating the presence of both organic and deep hydrocarbon compounds in them. In the Laramian phase of alpine tectogenesis in the ascending hydrothermal stream, in addition to ore elements, deep hydrocarbon compounds of the type C_nH_{2n} , which could have been formed as a result of endogenous synthesis, and in the process of contact metamorphism in the system of "hydrotherm-rocks" were also transferred. Interacting with the terrigenous-carbonaceous sediment of medium-upper carbon, hydrotherms intensively captured organic hydrocarbons. This process has led to a significant decrease in their specific content of the heavy ("deep") isotope of carbon (^{13}C) and an increase in its light ("organogenic") isotope (^{12}C).

The model for the formation of bitumen-hydrothermal mineral associations of ore fields of the West-Donetsk graben was constructed. According to her, bitumen has a

double - biogenic-abiogenic nature, which confirmed both to the actual data and the philosophical concept of their formation.

Geochemical features and conditions for the formation of halo waters of bitumen-hydrothermal mineral associations in the hydrothermal ore fields of the region are determined. patterns of distribution of concentrations of the main components of the ore waters: mercury, arsenic, stibium, zinc and lead is established. Forms of element migration in underground waters have been researched.

It is substantiated that natural hydrogeochemical anomalies can be as primary as related to the ascending discharges of deep-water waters of the Paleozoic and endogenous fluids, as well as secondary ones, which are formed as a result of the dissolution of hydrothermal ore minerals in the system of "sulfide minerals-underground waters".

Processes of cation exchange in the geochemical system "sulfide minerals - underground water" have been investigated. The main factor of the transition of ions of ore minerals into aqueous solution is the acidic ($\text{pH} \leq 6,0$) or alkaline ($\text{pH} \geq 8,0$) reaction of the aqueous environment and the sodium chloride or sulfate (chloride) sodium types of groundwater. But, the values of the content of chemical elements in the ore waters indicate that they cannot provide sufficient concentrations of more elements that are actually installed in ore waters. This indicates the existence of another source of their formation - deep fluids, which are go up along with the waters of deep Paleozoic horizons along fault zones. Evidence of this is the geothermal anomalies around the ore fields, in which zones of heat and mass transfer in the earth's crust are formed. There are High concentrations of the main ore elements and elements of exclusively deep (mantle-metamorphogenic) origin - – Hg, Li, Rb, Cs, I, He, H₂, Ar, vapor of Hg).

The synergetic fluid dynamical model of formation of ore waters of bitumen-hydrothermal mineral associations of the region is proved. This process happen when the interaction of infiltrative waters (with products of dissolution of sulfide minerals) and waters of deep Paleozoic horizons (with deep fluids).

As a result of the study of the geochemical characteristics of the ore waters of the bitumen-hydrothermal mineral associations, the hydrogeochemical associations of the

indicator elements of mercury-arsenic - Hg, As, B, F; mercury-antimony - Hg, As, Sb; polymetal - Zn, Hg, Pb, B mineralization, as well as deposits of hydrocarbons - CH₄, Hg, Br, CO₂, He, bitumen.

Research novelty of the obtained results:

for the first time:

- On the basis of isotopic carbon studies, it has been proved that bitumen in the rocks of the hydrothermal ore fields of the West Donetsk graben are formed at the expense of two different origin of sources: carbon and hydrogen deep fluids and kerogen of coal fields;

- a spatial genetic model for the formation of bitumen-hydrothermal mineral associations of ore fields in the region has been constructed.

- It is proved that ore water of bitumen-hydrothermal mineral associations is formed as a result of two opposite processes:

- dissolution by underground waters in the environment of hypergenesis of sulfide minerals;

- ascending unloading in the fault zones of pressure water of a deep formation which containing deep mineral-forming ore chemical elements and hydrocarbons.

- a synergetic fluid dynamical model for the formation of ore waters of bitumen-hydrothermal mineral associations was constructed.

The methodology of geochemical indicators of hidden hydrothermal mineralization and oil and gas accumulations *has been improved*.

The further development of the use of the characteristic of formation of bitumen-hydrothermal mineral associations and the chemical composition of their ore waters to explain the geological processes.

Practical significance:

On the basis of geochemical characteristic of the ore waters of hydrothermal ore fields, search hydrogeochemical associations of indicator elements of mercury and mercury-polymetallic mineralization, deposits of hydrocarbons and the position of geologically shut away faults have been determined.

The results of the dissertation research were introduced into the practice of geological exploration in PLC "Naftogasenergoprom" (certificate from November 5, 2018 year) with a conditional economic efficiency of 246 000 UAH.

Some condition of the thesis are introduced by the author in the educational process of the Department of Mineralogy, Petrography and Useful Minerals of the V. N. Karazin Kharkiv National University at the teaching of "Mineralogy", "Geochemistry" and "Geochemical methods for the search for minerals" and included in the "Mineralogical and Petrographic Dictionary. The book is first. Mineralogical Dictionary" (V.S. Beletsky, V.G. Suyarko, L.V. Ishchenko - 2018 - 443 pp.).

Key words: bitumen hydrothermal associations, geochemical characteristic, hydrogeochemical inversion, genetic model, hydrothermal ore fields, deep faults, isotopic studies, search indicators, deep waters, synergetic model, fluid flow.

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Наукові праці у наукових фахових виданнях України:

1. Суярко В. Г. Геохімічні критерії пошуків вуглеводнів на сході Дніпровсько-Донецької западини / В. Г. Суярко, **Л. В. Іщенко** // Вісник Харківського національного університету імені В. Н. Каразіна: зб. наук. праць. – Сер.: Геологія – Географія – Екологія. – 2015. Вип. 43. – С. 88–93. 0,65 д.а. (Особистий внесок автора – 0,25 д.а. – досліджено літогеохімічні та біогеохімічні показники при пошуках вуглеводнів на сході Дніпровсько-Донецької западини). Наукометрична база – *Index Copernicus*.

2. Heat and mass transportation as factor of formation abnormally high stratum pressure (on the example of the east part of Dniper-Donets cavity) / V. Suyarko, **L. Ishchenko**, A. Yashchenko, Y. Yakimenko // ScienceRise. – 2016. – Т.6, №1. – р. 35–41. 0,54 д.а. (Особистий внесок автора 0,20 д.а – визначено причини формування аномально-високих пластових тисків). Наукометрична база – *Index Copernicus*.

3. **Іщенко Л. В.** Закономірності розміщення бітумо-гідротермальних асоціацій у геологічних структурах Західно-Донецького грабену / Л. В. Іщенко // Вісник Харківського національного університету імені В. Н. Каразіна: зб. наук. праць. — Сер.: Геологія – Географія – Екологія. – 2016. – Вип. 45. – С. 38–42. 0,6 д.а. Наукометрична база – *Index Copernicus*.

4. Суярко В. Г. Геохімічні особливості ореольних вод основних типів гідротермального зруденіння Донецької складчастої споруди / В. Г. Суярко, **Л. В. Іщенко**, О. О. Сердюкова // Пошукова та екологічна геохімія. – 2017. – Вип.1. – С. 44–51. 0,62 д.а. (Особистий внесок автора – 0,32 д.а. – зроблено кореляційний аналіз між основними компонентами ореольних вод Микитівського, Дружківсько-Костянтинівського та Слов'янського рудеих полів).

5. Suyarko V. G. Fluid regime and ore water of bitumo-hydrothermal mineral associations in the conditions of Western Donetsk graben / V. G. Suyarko, **L. V. Ishchenko**, O. V. Gavrilyuk // Visnyk of V. N. Karazin Kharkiv National University, series “Geology. Geography. Ecology”. – 2018. – Vol. 48. – р. 113–123.

1,1 д.а. (Особистий внесок автора 0,52 д.а. – проаналізовано ізотопний склад кисню та карбону у підземних водах та гірських породах Західно-Донецького грабену). Наукометрична база – *Web of Science*.

6. **Іщенко Л. В.** Ореольні води ртутних рудних полів донбасу як результат еволюції гідротермальних систем / Л. В. Іщенко // *Science Rise*. – 2018. – Вип. 9. – С. 6–10. 0,65 д.а. Наукометрична база – *Index Copernicus*.

Наукові праці апробаційного характеру

(тези доповідей на наукових конференціях) за темою дисертації:

7. Суярко В. Г. Гідрогеохімічні критерії нафтогазоносності у східній частині Дніпровсько-Донецької западини / В. Г. Суярко, **Л. В. Іщенко** // Актуальні проблеми гідрогеології: II наукова конференція, 4-6 листопада 2015 р.: тези доп. – Харків, 2015. – С. 60–61. 0,20 д.а. (Особистий внесок автора 0,1 д.а. - проаналізовано геохімічні показники нафтогазоносності).

8. **Іщенко Л. В.** Бітумо-гідротермальні асоціації Дружківсько-Костянтинівської антикліналі (Донбас) / Л. В. Іщенко // Сучасні проблеми геологічних наук: VI Всеукраїнська молодіжна наукова конференція-школа, 14-16 квітня 2016 р.: тези доп. – Київ, 2016. – С. 43–46. 0,18 д.а.

9. **Іщенко Л. В.** Критерії геохімічних пошуків нафти і газу в східній частині Дніпровсько-Донецької западини / Л. В. Іщенко // «Сучасна геологічна наука і практика в дослідженнях студентів і молодих фахівців: XII Всеукраїнська науково-практична конференція, 14-16 квітня 2016 р.: тези доп. – Київ, 2016. – С. 26–29. 0,22 д.а.

10. **Іщенко Л. В.** Азот у підземних водах східної частини Дніпровсько-Донецького палеорифту - як індикатор скупчень вуглеводнів / Л. В. Іщенко // Гідрогеологія: наука, освіта, практика: III наукова конференція, 2-4 листопада 2016 р.: тези доп. – Харків, 2016. – С. 55–57. 0,12 д.а.

11. **Іщенко Л. В.** Про природу гідрогеохімічних аномалій у зонах розломів / Л. В. Іщенко // Актуальні питання наук про Землю: погляд молоді: наукова конференція студентів та аспірантів, 6-7 квітня 2017 р.: тези доп. – Харків, 2017. – С. 27–29. 0,1 д.а.

12. **Іщенко Л. В.** До питання про утворення бітумів у процесі формування гідротермалітів на Слов'янській брахіантикліналі (Донецька складчаста структура) / Л. В. Іщенко // Сучасні проблеми наук про Землю: VII Всеукраїнська молодіжна наукова конференція-школа 19-21 квітня 2017р.: тези доп. – Київ , 2017. – С. 67–69. *0,18 д.а.*

13. **Іщенко Л. В.** Про зв'язок бітумів Дніпровсько-Донецького палеорифту з «флюїдодинамічними трубами» / Л. В. Іщенко // Міжвузівська науково-практична конференція студентів та аспірантів, 16-17 травня 2017 р.: тези доп. – Харків, 2017. – С. 11–12. *0,11 д.а.*

14. **Іщенко Л. В.** Умови формування бітумо-гідротермальних асоціацій в антиклінальних структурах Західно-Донецького грабену / Л. В. Іщенко // Геологія і геохімія горючих копалин: Міжнародна наукова конференція присвячена 100-річчю від дня народження академіка Григорія Назаровича Доленка, 24-26 травня 2017 р.: тези доп. – Львів, 2017. – С. 69–71. *0,08 д.а.*

15. **Іщенко Л. В.** Формування ореольних вод Дружківсько-Костянтинівського рудного поля / Л. В. Іщенко // Гідроегологія: наука, освіта, практика: IV наукова конференція з міжнародною участю, 1-3 листопада 2017 р.: тези доп. – Харків, 2017. – С. 154–156. *0,13 д.а.*

16. **Іщенко Л. В.** Ореольні води рудних родовищ Донбасу як джерела забруднення підземної гідросфери / Л. В. Іщенко // Екологія, неоекологія, охорона навколишнього середовища та збалансоване природокористування: V Міжнародна наукова конференція молодих вчених, 29 – 30 листопада 2017 р.: тези доп. – Харків, 2017. – С. 52–53. *0,11 д.а.*

17. Suyako V.G. Bitumen-hydrothermal mineral association in the rocks of the eastern part Dnipro-Donetsk rift/ V.G. Suyako, **L.V. Ishchenko** // Nowoczesna nauka: teoria i praktyka: II Międz. Konf. Nauk.- Prakt., 12 kwietnia 2018 roku: abstr. – Katowice, 2018. – P. 273-275. *0,16 д.а. (Особистий внесок автора 0,09 д.а. – визначено закономірності розміщення бітумо-гідротермальних мінеральних асоціацій).*

18. **Іщенко Л.В.** Фтор – як компонент ореольних вод Слов'янського рудного поля / Л.В. Іщенко // Актуальні проблеми наук про Землю: погляд

молоді: наукова конференція студентів і аспірантів, 12-13 квітня 2018 р.: тези доп. – Харків, 2018. – С.23-25. *0,09 д.а.*

19. **Іщенко Л.В.** Про флюїдні включення у мінералах південно-східної частини Дніпровсько-Донецької западини/ Л.В. Іщенко // Геологія нафти і газу: Всеукраїнська науково-практична конференція студентів та аспірантів, 19-20 квітня, 2018 р.: тези доп. – Харків, 2018. – С.13-15. *0,06 д.а.*

20. **Ishchenko L.** Hydro- and gasogeochemical zonality in Druzkovsko-Konstantinovskaya anticline (Donbas)/ L.Ishchenko // Геологія та геохімія горючих копалин: X наукова конференція молодих вчених та спеціалістів присвячена 100-річчю НАН України, 19-21 вересня 2018 р.: тези доп. – Львів, 2018. – С.120-121. *0,07 д.а.д.а.*

Наукові праці, які додатково відображають наукові результати дисертації:

21. Суярко В. Г. Ізотопний склад карбону бітумів гідротермальних полів Донбасу / В. Г. Суярко, Л. В. Іщенко // Доповіді Національної академії наук України. – 2018. Вип.11. – С. 63-67. *0,25д.а. (Особистий внесок автора 0,12 д.а. – побудовано генетичну модель формування бітумо-гідротермальних мінеральних асоціацій).*

22. Мінералого-петрографічний словник. Книга перша. Мінералогічний словник/[Укл.: Білецький В.С., Суярко В.Г., **Іщенко Л.В.**]. – Харків: НТУ «ХП», Київ: ФОП Халіков Р.Х., 2018. – 444 с. *28 д.а. (Особистий внесок автора – 1,0 д.а. – опис мінералів та мінеральних форм, що були відкриті за останні 20 років).*

ЗМІСТ

ВСТУП.....	17
РОЗДІЛ 1. СУЧАСНИЙ СТАН ВИВЧЕННЯ ПРОБЛЕМИ ТА МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕНЬ.....	24
1.1.Сучасний стан вивченості проблеми.....	24
1.2. Методика досліджень.....	36
РОЗДІЛ 2. ГЕОЛОГІЧНІ ОСОБЛИВОСТІ ЗАХІДНО-ДОНЕЦЬКОГО ГРАБЕНУ.....	40
2.1. Положення Західно-Донецького грабену у структурі Дніпровсько-Донецького палеорифту.....	40
2.2. Геологічна будова.....	43
2.3. Стратиграфія та літологія.....	48
2.4. Гідрогеологічні особливості.....	55
2.5. Висновки до другого розділу.....	66
РОЗДІЛ 3. ОСОБЛИВОСТІ ФОРМУВАННЯ ХІМІЧНОГО СКЛАДУ ПІДЗЕМНИХ ВОД РЕГІОНУ.....	68
3.1. Геохімічні типи підземних вод.....	68
3.2. Умови формування хімічного складу підземних вод.....	75
3.3. Геохімічна зональність підземних вод.....	83
3.4. Висновки до третього розділу.....	86
РОЗДІЛ 4. ГІДРОГЕОХІМІЧНІ АНОМАЛІЇ, ОРЕОЛИ РОЗСПИВАННЯ ТА ОРЕОЛЬНІ ВОДИ РУДНИХ ПОЛІВ ЗАХІДНО-ДОНЕЦЬКОГО ГРАБЕНУ.....	88
4.1. Концентрації ртуті, арсену, стибію, цинку та свинцю у підземних водах грабену.....	89
4.2. Характеристика ореольних вод рудних полів регіону.....	92
4.2.1 Микитівське рудне поле.....	94
4.2.2. Дружківсько-Костянтинівське рудне поле.....	97
4.2.3. Слов'янське рудне поле.....	99
4.3.Форми водної міграції основних рудних елементів.....	102
4.4. Висновки до четвертого розділу.....	107

РОЗДІЛ 5. ГЕОХІМІЧНІ ОСОБЛИВОСТІ ФОРМУВАННЯ ОРЕОЛЬНИХ ВОД БІТУМО-ГІДРОТЕРМАЛЬНИХ МІНЕРАЛЬНИХ АСОЦІАЦІЙ РЕГІОНУ.....	109
5.1. Ізотопи вуглецю у бітумах рудних полів та генетична модель формування бітумо-гідротермальних мінеральних асоціацій.....	109
5.2. Геохімічні особливості формування ореольних вод бітумо-гідротермальних мінеральних асоціацій.....	113
5.2.1. Геохімічні перетворення у системі «сульфідні мінерали-підземні води».....	114
5.2.2. Участь глибинних флюїдів у формуванні ореольних вод – як результат флюїдодинамічної еволюції гідротермальних систем.....	125
5.3. Флюїдодинамічна модель формування ореольних вод бітумо- гідротермальних мінеральних асоціацій.....	132
5.4. Використання бітумо-гідротермальних мінеральних асоціацій та їх ореольних вод для геологічного прогнозування.....	137
5.5. Висновки до п'ятого розділу.....	139
ВИСНОВКИ.....	141
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	145
ДОДАТКИ.....	168

ВСТУП

Ореольні води – контрастні гідрогеохімічні аномалії, що утворюються навколо рудних тіл в умовах різкого порушення фізико-хімічних рівноваг у системі «мінерал-вода». Дослідження ореольних вод є важливим елементом вивчення джерел генерації мінералоутворюючих флюїдів, фізико-хімічних параметрів міграції і концентрації рудних компонентів гідротермальних родовищ та особливостей формування бітумо-гідротермальних мінеральних асоціацій у гірських породах.

Під терміном «бітумо-гідротермальна мінеральна асоціація» автор розуміє парагенезиси гідротермальних мінералів та природних бітумів у гірських породах. При цьому «природний бітум» – це природні вуглеводневі сполуки твердої, в'язкої та в'язко-рідинної консистенції, які складаються з високомолекулярних структурованих вуглеводнів та гетероатомних (кисневих, сірчаних, азотних і металовмісних) сполук.

Бітумо-гідротермальні асоціації утворюються у породах рудних полів, приурочених до антиклінальних структур, на яких часто спостерігається вуглеводнева дегазація.

У той же час у гідротермальних мінералах, зокрема у кварці, до складу газової фази газозово-рідинних включень часто входить метан та його гомологи, що може свідчити про участь вуглеводнів у гідротермальному мінералоутворенні.

У процесі дисертаційного дослідження, яке включало польові і лабораторні роботи, узагальнення та аналіз фондів та опублікованих матеріалів, побудову просторових генетичних (синергетичних) моделей, автору вдалося визначити як умови формування, так і основні геохімічні особливості ореольних вод бітумо-гідротермальних мінеральних асоціацій регіону. Результати дослідження можна буде використовувати при різних геологорозвідувальних роботах у регіонах з проявом аналогічних бітумо-гідротермальних мінеральних асоціацій у гірських породах та їх ореольних вод.

Актуальність теми. Ореольні води у парагенезисах природних бітумів та гідротермальних мінералів – досить поширене явище у гідротермальних рудних

полях, що свідчить про участь у єдиному гідротермальному процесі мінералоутворювальних флюїдів і вуглеводнів. Вони є основою для розроблення гідрогеохімічних критеріїв пошуку як захованого зруденіння, так і покладів вуглеводнів.

Дисертаційне дослідження присвячене обґрунтуванню генетичних джерел бітумів, їх міграції у рудоутворювальних гідротермах та встановленню геохімічних особливостей формування їх ореольних вод. Перспективи відкриття нових рудних та вуглеводневих родовищ в Україні можуть пов'язуватися із впровадженням нових методів їх прогнозування та пошуку. Це потребує також наукового пояснення такого геологічного явища, як бітумо-гідротермальні мінеральні асоціації у породах антиклінальних структур, що контролюються зонами глибинних розломів.

Починаючи з 60-х років минулого століття бітумо-гідротермальним мінеральним асоціаціям та хімічному складу їх ореольних вод приділялася увага у роботах багатьох вчених: Д. Уайт (1957), Е. Бейлі (1959), Сауков А. (1963), М. Коксой (1967), Бродський О. (1969), Е. Реддер (1970), Голева Н. (1971), А. Джеймс (1980), Н. Безкровний (1980), В. Масленніков (1987), В. Суярко (1988) та ін. Проте, практично не вивченою залишилася проблема формування ореольних вод бітумо-гідротермальних асоціацій у сучасних гідротермальних системах.

На прикладі гідротермальних рудних полів Західно-Донецького грабену (Микитівське, Дружківсько-Костянтинівське та Слов'янське) за даними виконання комплексу геохімічних, мінералого-петрографічних, ізотопних та гідрогеологічних досліджень автору вдалося створити не лише геохімічну флюїдодинамічну модель формування ореольних вод, а й визначити генетичні джерела вуглеводнів бітумів. Встановлено, що вони мають як ендегенне, так і (переважно) органічне походження. На основі розрахунків концентрацій рудних елементів в ореольних водах доведено, що формування цих вод відбувається як в процесі розчинення гравітаційними водами рудних мінералів, так і висхідного розвантаження вод глибоких горизонтів та ендегенних (мантіїно-корових) флюїдів. Такий підхід до створення цілісної концепції геохімії ореольних вод

бітумо-гідротермальних мінеральних асоціацій сприяє також і вирішенню проблеми спільного просторового знаходження гідротермальної рудної мінералізації та твердих бітумів як у Західно-Донецькому грабені, так і у інших геологічних регіонах.

Результати досліджень дозволили на сучасному науковому рівні визначити фактори і процеси формування геохімічних особливостей ореольних вод бітумо-гідротермальних мінеральних асоціацій. Це, у свою чергу, дасть можливість обґрунтувати нові підходи до прогнозування і пошуку захованої гідротермальної мінералізації та покладів вуглеводнів.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Фактичний матеріал, на якому побудовано дисертаційне дослідження, було зібрано автором у процесі виконання науково-дослідних тематичних робіт, пов'язаних із визначенням хімічного складу підземних вод регіону та встановленням закономірностей формування гідрогеохімічних аномалій: «Особливості міграції галогенів та закономірності формування гідрогеохімічних аномалій з метою прогнозування родовищ корисних копалин та запобігання неінфекційних захворювань населення» (державний реєстраційний № 0115U001588), «Використання хімічного та ізотопного складу вуглеводнів для прогнозування покладів нафти і газу у складчастих регіонах України» (державний реєстраційний № 0118U100312), а також з оцінкою впливу на навколишнє природне середовище пошукових свердловин на нафту і газ «Оцінка впливу на геологічне середовище при спорудженні та експлуатації пошукової свердловини №2 Щиглівської площі Західно-Гутської ліцензійної ділянки» (ТОВ «Нафтогазенергопром» 2017-2018 рр.).

Мета дослідження – встановити геохімічні особливості ореольних вод бітумо-гідротермальних мінеральних асоціацій та джерел їх формування у рудних полях Західно-Донецького грабену.

Для цього потрібно вирішити такі окремі **завдання**:

- встановити геохімічні особливості ореольних вод бітумо-гідротермальних мінеральних асоціацій;
- з'ясувати та обґрунтувати закономірності просторового розподілу у регіоні ореольних вод бітумо-гідротермальних мінеральних асоціацій;
- визначити ізотопний склад вуглецю бітумів і побудувати генетичну модель формування бітумо-гідротермальних мінеральних асоціацій;
- побудувати синергетичну флюїдодинамічну модель формування ореольних вод бітумо-гідротермальних мінеральних асоціацій;
- обґрунтувати можливість використання геохімічних особливостей ореольних вод бітумо-гідротермальних мінеральних асоціацій при пошуках гідротермального зруденіння та покладів вуглеводнів.

Об'єкт дослідження – ореольні води бітумо-гідротермальних мінеральних асоціацій Західно-Донецького грабену.

Предмет дослідження – геохімічні особливості ореольних вод та умови їх формування у ртутних та ртутно-поліметалевих рудних полях регіону.

Методи дослідження: 1) польові геологічні: відбір проб твердих бітумів і гідротермальних рудних мінералів для аналітичних визначень та їх опис; 2) польові гідрогеохімічні: відбір проб ореольних вод із природних джерел, свердловин та колодязів для лабораторного аналізу хіміко-аналітичними спектральними методами та опис водопунктів; 3) геохімічні: встановлення ізотопного складу вуглецю бітумів мас-спектрометричним методом.

Наукова новизна одержаних результатів

Уперше:

1. На основі ізотопних досліджень вуглецю встановлено, що тверді бітуми у породах гідротермальних рудних полів Західно-Донецького грабену утворюються за рахунок двох генетично різних джерел: ендегенного (мантіїно-метаморфогенного) та органогенного (речовина вугленосних товщ карбону).

2. Побудовано просторову генетичну модель формування бітумо-гідротермальних мінеральних асоціацій рудних полів регіону.

3. Доведено, що ореольні води бітумо-гідротермальних мінеральних асоціацій формуються за рахунок двох протилежних процесів:

- розчинення інфільтраційними водами у зоні вільного водообміну сульфідних мінералів;

- висхідного розвантаження по зонах розломів напірних вод глибиного формування, що вміщують ендегенні мінералоутворюючі рудні хімічні елементи та вуглеводневі сполуки.

4. Побудовано синергетичну флюїдодинамічну модель формування ореольних вод бітумо-гідротермальних мінеральних асоціацій;

Удосконалено методику геохімічних критеріїв пошуку захованого гідротермального зруденіння та скупчень нафти і газу.

Одержало подальший розвиток використання особливостей формування хімічного складу ореольних вод для пояснення геологічних процесів і явищ.

Практичне значення дисертаційного дослідження полягає у тому, що на основі геохімічних особливостей ореольних вод гідротермальних рудних полів визначено пошукові гідрогеохімічні асоціації елементів-індикаторів ртутного і ртутно-поліметалевого зруденіння, покладів вуглеводнів та положення геологічно закритих розломів.

Результати дисертаційного дослідження впроваджено у практику геолого-розвідувальних робіт у ТОВ «Нафтогазенергопром» (довідка від 5 листопада 2018 р.) з умовною економічною ефективністю 246 тис.грн. Окремі положення дисертації використовуються автором у навчальному процесі та включені до «Мінералого-петрографічного словника. Книга перша. Мінералогічний словник» (В.С. Білецький, В.Г. Суярко, Л.В. Іщенко. – 2018 р. – 443 с.).

Особистий внесок автора. Дисертаційна робота виконувалася автором у процесі дослідження геохімічних особливостей ореольних вод бітумо-гідротермальних мінеральних асоціацій у породах Західно-Донецького грабену.

Автором особисто розроблено та обґрунтовано методичні підходи до виконання дисертаційного дослідження, виконано збір та аналіз фактичного матеріалу, узагальнено результати аналізів і побудовано гідрогеохімічні, літогеохімічні, гідрогеологічні, геологічні карти та розрізи, а також дві

просторові графічні моделі формування бітумо-гідротермальних мінеральних асоціацій та їх ореольних вод.

На підставі результатів ізотопно-геохімічних досліджень вуглецю бітумів визначено їх генезис. Розроблено та удосконалено критерії пошуку гідротермального зруденіння та скупчень вуглеводнів.

Апробація результатів досліджень. Результати дисертаційного дослідження, доповідалися автором на VI Всеукраїнській молодіжній науковій конференції-школі «Сучасні проблеми геологічних наук» (Київ, 2016); XII Всеукраїнській науково-практичній конференції «Сучасна геологічна наука і практика у дослідженнях студентів і молодих фахівців» (Кривий Ріг, 2016); Науковій конференції студентів та аспірантів «Актуальні питання наук про Землю: погляд молоді» (Харків, 2017); VII Всеукраїнській молодіжній науковій конференції-школі «Сучасні проблеми наук про Землю» (Київ, 2017); Міжвузівській науково-практичній конференції студентів та аспірантів (Харків, 2017); IV Науковій конференції з міжнародною участю «Гідрогеологія: наука, освіта, практика» (Харків, 2017); Міжнародній науковій конференції «Геологія і геохімія горючих копалин» присвяченої 100-річчю від дня народження академіка Григорія Назаровича Доленка (Львів, 2017); V Міжнародній науковій конференції молодих вчених «Екологія, неоекологія, охорона навколишнього середовища та збалансоване природокористування» (Харків, 2017); II Międz. Nauk.- Prakt. Konf. Nowoczesna nauka: teoria i praktyka (Katowice, 2018); Науковій конференції студентів та аспірантів «Актуальні проблеми наук про Землю: погляд молоді» (м. Харків, 2018); Всеукраїнській науково-практичній конференції студентів та аспірантів «Геологія нафти і газу» (Харків, 2018); X науковій конференції молодих вчених та спеціалістів «Геологія та геохімія горючих копалин» присвяченої 100-річчю НАН України (Львів, 2018).

Публікації. За темою дисертації опубліковано 7 наукових праць, з них 4 статті у фахових виданнях затверджених «Переліком МОН України», 1 – у збірнику, що входить до науково-метричної бази Web of Science та 4 – у збірнику, що входить до науково-метричної бази – Index Copernicus. За результатами участі у наукових конференціях опубліковано тези 14 доповідей.

Структура та об'єм дисертації. Дисертація загальним обсягом 158 сторінок складається із Вступу, 5 Розділів та Висновків. Вона містить 19 рисунків та 20 таблиць. Список використаних джерел складається із 249 позицій.

Особливу вдячність автор висловлює науковому керівнику, доктору геолого-мінералогічних наук, професору Василю Григоровичу Суярку за постійну допомогу та підтримку у процесі роботи над дисертацією.

Автор також висловлює подяку колективам кафедр «Гідрогеології» (завідуючий – доктор геологічних наук, доцент І.В. Удалов) та «Мінералогії, петрографії та корисних копалин» (завідувач – доктор технічних наук, професор І.М. Фик).

РОЗДІЛ 1

СУЧАСНИЙ СТАН ВИВЧЕННЯ ПРОБЛЕМИ ТА МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕНЬ

1.1. Сучасний стан вивчення проблеми

Ореольні води гідротермальних рудних полів, що формуються на ділянках розвитку бітумо-гідротермальних мінеральних асоціацій є предметом досліджень як українських, так і закордонних геологів. Оскільки у дисертації розглядаються геохімічні та генетичні особливості не лише ореольних вод, а й самих бітумо-гідротермальних асоціацій навколо яких вони формуються, автор наводить імена вчених, які розглядали цю проблему у своїх роботах.

Серед відомих українських дослідників слід назвати Є. Лазаренка, Г. Доленка, Р. Порфір'єва, В. Павлішина, В. Гавриша, М. Павлюка, О. Лукіна, В. Шумлянського, В. Скаржинського, В. Загнітка, І. Наумка, І. Зінчука, Б. Панова, В. Суярка, Л. Добрянського, Б. Зациху. Велику увагу як формуванню самих бітумо-гідротермальних мінеральних асоціацій, так і ореольних вод, що формуються навколо них, приділяли увагу такі американські вчені як А. Джеймс, М. Кокс, Д. Уайт, Е. Бейлі, Е. Реддер. У колишньому СРСР і, зокрема, у Російській Федерації цією проблемою займалися Н. Озерова, Ю. Піковський, М. Кудрявцев, В. Масленников, Б. Бескровний, Г. Голева, С. Крайнов та ін. [27,33,42,49,53,60,66,103,104,107,111,133,138,149,159,179,187,211,220,235,233].

У період з 1950-х по 1970-і роки у різних країнах були проведені дослідження геохімії підземних вод з метою виявлення родовищ корисних копалин. Основні роботи здійснювалися у таких напрямках: визначення умов їх формування (А. Бабинець (1961), М. Валяшко (1961), Є. Гавриленко (1975), В. Дерпгольц (1971), І. Зайцев (1986), Є. Пінекер (1979), В. Колодій (1989), В. Суярко (2006)); визначення форм міграції хімічних елементів (І. Вебб, А. Мільман (1954), Е. Беякова (1958, 1961), В. Кірюхін (1974), А. Перельман (1956), І. Соколова (1961), В. Щербина (1956)); формування водних ореолів розсіювання (І. Гінзбург (1957), Н. Голева (1968), С. Крайнов (1980), П. С. Шварцев (1978), В. Суярко (1981, 1985).

У 1959 р. Едгаром Бейлі (США) вперше досліджено «пінні жили» ртутного родовища в Каліфорнії. Ці жили складаються із кварцу із твердими або рідкими включеннями вуглеводнів. Він стверджував, що ці включення є сингенетичними до гідротермального мінералоутворення [225].

У 1963 році О.О. Сауков (Росія) досліджуючи водні ореоли розсіювання хімічних елементів зазначив, що ореольні води, які утворилися безпосередньо за рахунок рудних тіл можуть поширюватися на сотні метрів. Це, насаперед залежить від міграційної здатності хімічних елементів та гідродинамічних умов руху підземних вод [154,155].

У 1966 р. В. Скаржинським, С. Кузнєцовою та І. Руденком (Україна) були описані гідротермальні бітуми Дружківсько-Костянтинівської антикліналі. На основі проаналізованого фактичного матеріалу, а саме – гідротермальних мінералів та кольорових твердих бітумів ртутного родовища однойменної антикліналі було зроблено висновки щодо послідовності мінералоутворення, відповідно до яких бітумоутворення відбувалося на останній стадії гідротермального процесу [99].

У 1968 р. І. Білоус (Україна), описуючи зональність гідротермальної мінералізації Микитівського рудного поля (МРП) зауважив, що бітуми знаходяться на його зовнішніх краях, на певній відстані від рудних тіл. Вони утворюють своєрідну «облямівку» навколо зон зруденіння [17].

У 1968 році І. Чадеком, М. Малковським, З.Шульцеком (Польща) було опубліковано результати досліджень в яких було розглянуто геохімічне значення підземних вод для акумуляції рудних компонентів. Підземні води у цьому випадку розглядають як середовище для міграції рудних елементів. Геохімічними бар'єрами тут виступають системи із аномальними фізико-хімічними властивостями – наприклад, вуглеводневміщуюча речовина, вугілля та бітуми, карбонатні породи, зони, що насичені двооксидом вуглецю [215].

Одним з перших дослідників, хто застосував термін «ореольні води» був О. Бродський (Росія) у 1969 році на Міжнародному геологічному конгресі. До ореольних вод він відносив води, що оточують рудні тіла, мають аномальний

хімічний склад та формуються на контакті підземних вод з рудними тілами або з їх первинними чи вторинними літогеохімічними ореолами розсіювання [20].

У 1969 р. В. Ласьков, В. Аксьонов, Н. Гладишевська, П. Дейнега, І. Ентеліс (Україна) опублікували результати своїх досліджень щодо гідротермальної мінералізації Дружківсько-Костянтинівської антикліналі, де вказали на присутність чорних бітумів серед гідротермальних мінералів [136].

1971 р. С. Кузнєцова (Україна) були дослідженні ртутні та поліметалічні родовища Північно-Західного Донбасу, встановлено стадійність мінералоутворення та зроблено припущення про їх вік, який відповідає ларамійській фазі альпійського тектогенезу та можливий парагенезис гідротермалітів та чорних бітумів [100].

1973 р. В. Скаржинський (Україна) охарактеризував основні періоди та етапи розвитку Донецької металогенічної провінції. На основі узагальнених даних зроблено висновки щодо ендегенної рудоносності Донецького басейну, виділено рудні формації та визначені основні закономірності їх розміщення. Відповідно до чого було виділено ртутно-поліметалічну рудну формацію, яка має поширення у межах Микитівсько, Дружківсько-Костянтинівського та Слов'янського рудних полів. Рудоутворення характеризується стадійністю, приуроченістю до зон глибинних розломів по яких відбувається тепломасоперенесення та розвантаження рудоутворюючих та вуглеводневих флюїдів. Бітуми є характерними для кіноварного, галеніт-сфалерит-кіноварного та галеніт-кіноварного типів гідротермального зруденіння, де бітуми представлені у двох агрегатних станах – твердому та рідинному [159].

Б. Зациха, О.Пертиченко, Б. Долішній та В. Ласьков (Україна) у 1973 р. досліджуючи генетичні особливості формування ртутної мінералізації Слов'янського родовища з'ясували, що в результаті інверсії мінералоутворюючих розчинів на останній пострудній стадії мінералоутворення утворилися гідротермальні комплекси, що складені бітумами, баритом, гіпсом, целестином та сіркою [35].

У 1975 р. Є. Лазаренко, Б. Панов та В. Павлішин (Україна) у двотомнику «Мінералогія Донецького басейну» дослідили гідротермальні мінеральні

комплекси Донбасу. Ними було розглянуто геологічні та тектонічні особливості мінералоутворення і рудні мінеральні асоціації Микитівського, Дружківсько-Костянтинівського, Слов'янського рудних полів. Зокрема, встановлено парагенетичний зв'язок між рудними мінералами та бітумами. Зроблено висновки щодо віку бітумів, який, на їхню думку, відповідає молодому (альпійському) тектогенезу [103,104].

У 1975 р. Н. Семененко (Україна), досліджуючи проблеми галокінезу східної частини ДДЗ, виділив гідротермальні цикли, які сприяли розвитку зруденіння над соляними куполами. Прояви тектонічної діяльності на великих глибинах сприяли генерації ендегенних флюїдів, розвантаження яких відбувалося вздовж розломних зон та ділянок галокінезу. Поліметалічна мінералізація представлена галенітом, сфалеритом, халькопіритом, а ртутна – кіновар'ю. Над штоками рудна мінералізація часто асоціює з бітумами, утворення яких передують формуванню зруденіння. Бітумна мінералізація на думку автора є свідченням руйнування під час галокінезу покладів вуглеводнів [97].

У монографії «Металогенія ртуті північного сегменту Тихоокеанського рудного поясу» (Росія) 1978 р. автори (Н. Шило, П. Бабкін, В. Копитін) навели закономірності розміщення ртутоносних зон та родовищ північної частини Тихоокеанського рудного поясу Північного-Сходу Російської Федерації, Канади, США. Бітуми вони розглядають як епігенетичні гідротермальні утворення, які тісно пов'язані з рудогенезом та сингенетичні – утворення яких відбувалося в умовах гідротермального метаморфізму (процеси перетворення вугільної речовини). В обох випадках бітуми утворюються в асоціації з кіновар'ю, кварцем та кальцитом. За агрегатним станом вони є твердими, в'язкими та рідиноподібними, а за фізичними властивостями (колір, блиск, твердість, питома вага, злам) відрізняються один від одного. Наведені фізико-хімічні властивості рудо- та бітумо-утворення вказують на існування різних джерел останніх – як ендегенних, так і органогенних [219].

У період з 1965-1971 рр. Г. Голевою (Росія) було опубліковано три монографії присвячені геохімії ореольних вод. Розроблено їхню зональність, що залежить від хімічної активності присутніх у них елементів-індикаторів

зруденіння. Відтак, у навколорудній зоні формуються ореоли найменш активних у гіпергенних умовах елементів – кобальту, бісмуту, берилію, ауруму, вольфраму. Проміжну зону займають: купрум, молібден, нікель, а у периферійній зоні розміщуються ореоли хімічно активних елементів-індикаторів – стибію, цинку, арсену, бору, фтору, йоду, стронцію, ртуті, літію, рубідію, цезію. Місце кожного з них визначається ступенем його міграційної активності у даному середовищі, значеннях рН та Eh, а також концентрацією основного ліганду. Вивчення складу ореольних вод дало можливість встановити кореляційні зв'язки між основними елементами-індикаторами та закономірності поширення їх у системі «вода-рудне тіло». Чим міцнішими є кореляційні зв'язки між основними елементами-індикаторами в ореольних водах, тим ближчим є положення рудного тіла до точки відбору проби [42,43,43].

У 1982 р. О. Івантишина, В. Пеньков, В. Успенський та В. Шумлянський (Україна) описали термобарогеохімічні умови утворення гідротермальних бітумів Слов'янського рудного поля. Вони встановили, що існує стадійність у формуванні вуглеводневих сполук, які утворюються у такій послідовності: графіт – антраксоліти – керити – асфальти – нафти. Причому у кожен конкретну стадію мінералоутворення вуглеводнева речовина перетворювалася від рідинного через в'язкий до твердого стану. У першу рудну стадію (180-150⁰) це перетворення завершилося відкладенням кериту і антраксоліту, а у наступні – асфальтитів і асфальтів (150-120⁰С) та рідинної нафтоподібної речовини (120-60⁰) [40].

У 1982 р. А. Горючим (Україна) описано бітуми у дикітизованих пісковиках середнього карбону на ртутному родовищі «Напівкупол Новий» і зроблено припущення про їх гідротермальний генезис. Також у статті згадується про знахідки бітумів на Дружківсько-Костянтинівському ртутному рудному полі та Веровській та Лісній ділянках Микитівського рудного поля [46].

У 1983 р. В. Шумлянським (Україна) було описано ендегенні рудні формації кімерійської металогенічної епохи. Досліджено особливості формування гідротермальних поліметалічних та флюоритових родовищ, які вміщують бітуми. Охарактеризовано склад рудоутворюючих розчинів, джерела генерації

яких вказують на їхнє полігенне походження – мантійні мінералоутворюючі флюїди «захоплювали» речовину осадових порід [220].

У 1985 р. В. Суярком було визначено хімічний склад ореольних вод Донбасу та наведено методику пошуку гідротермальних рудних родовищ гідрогеохімічним методом [123].

У цьому ж році В.Суярком була побудована теоретична просторово-генетична гідрогеохімічна модель ртутних рудних полів. Ним встановлено збіг сучасних гідрогеохімічних і геотермічних аномалій з ділянками гідротермальної мінералізації у породах. Це вказує на існування стабільних гідродинамічно активних зон, в межах яких у фази герцинського та альпійського тектогенезу відбувалося надходження гідротермальних рудоносних розчинів, а в періоди неотектонічної активізації спостерігається дегазація і розвантаження глибинних вод з розчиненими в них ендегенними флюїдами [174].

У 1986 р. В. Фроловською, Ю. Піковським, А. Оглобліною та М. Раменською (Росія) було досліджено роль гідротермальних розчинів в еволюції вуглеводневої речовини та формуванні скупчень нафти і газу. Бітуми вони розглядали як складову частину гідротермального процесу, формування яких відбувається послідовно на різних стадіях єдиного процесу мінералоутворення. На їхню думку, бітуми утворюються в асоціації із гідротермальними мінералами. Вони заповнюють тріщини у породах та знаходяться у вигляді твердих включень у мінералах. Джерела їх генерації автори пов'язують із глибокими високотемпературними зонами земної кори або мантії, де є необхідні умови для ендегенного синтезу вуглеводнів [211].

У 1986 р. М. Бескровним (Росія) були опубліковані результати дослідження нафтометалогенії. Показано просторову залежність рудо- та бітумоутворення, яка відтворюється у породах в асоціаціях гідротермальних мінералів з бітумами, що формують металогенічні провінції. На думку автора це є свідченням спільних каналів міграції мінералоутворюючих та вуглеводневих флюїдів, а можливо і спільних їх джерел генерації [18].

У 1988 р. Р. Крупом (США) досліджувалися фізико-хімічні особливості металогенезу ртуті. У його статті було висвітлено форми міграції ртуті у

гідротермальних розчинах та умови утворення кіноварі. Зроблено висновки, про те, що великі родовища ртуті утворюються у породах, збагачених вуглецем. Зокрема чорно-сланцеві товщі та вугільні пласти на ранньому етапі діагенезу створюють надійні геохімічні бар'єри. Це відбувається через присутність у них сірки [236].

У 1989 р. Б.Зацixa (Україна) у монографії опублікував дослідження взаємозв'язку, складу, властивостей фізико-хімічних умов утворення мінералів ртутного та флюоритового зруденіння. Бітуми в асоціації з гідротермалітами він розглядав на Слов'янському поліметалічному та Дружківсько-Костянтинівському ртутному рудних полях. Було досліджено газоподібні, рідинні та тверді бітуми та їх просторові взаємовідносини з основними рудними та нерудними мінералами – кальцитом, галенітом, сидеритом, сфалеритом, галенітом, марказитом. Зроблено генетичні висновки про утворення бітумо-гідротермальних асоціацій у породах. [65].

У 1989 р. М. Клітченком та В. Суярком (Україна) вперше побудовано і описано графічну просторову модель формування гідротермального ртутно-стибієвого зруденіння Микитівського рудного поля. Зазначено шляхи міграції мінералоутворюючих розчинів по системах розривних порушень і вказано умови утворення гідротермальних мінералів [87].

У 1990 році Б. Панов (Україна) досліджуючи ртутні рудні поля Донбасу виділив стадії мінералоутворення Дружківсько-Костянтинівського та Микитівського рудного полів. Досліджуючи мінеральний склад кожної їх стадій, він зауважив, що тверді чорні бітуми, які зустрічаються в парагенезисі із кіновар'ю є характерними для середньотемпературної кальцитової стадії мінералоутворення ($t^0 = 150-105^{\circ}\text{C}$) [141].

У 1990 р. Н. Озеровою (Росія) та ін. були досліджені джерела сірки ртутних та арсенових родовищ Верхньо-Колимської провінції. На основі ізотопних досліджень зроблено висновки про те, що різні за походженням джерела сірки (як біогенні, так і абіогенні) створюють геохімічні умови для утворення сірководневого бар'єру, на якому відбувається формування мінералогічних асоціацій сульфідів ртуті і арсену з бітумами [134].

У 1991 р. Є.Тихоненковою (Україна) опубліковано роботу, в якій було розглянуто мінералого-петрографічні моделі рудних полів Донецької металогенічної зони. Для побудови цих моделей враховувалися такі параметри: склад та будова навколорудних змін порід, тимоморфні властивості гідротермальних мінералів, мінеральних асоціацій, індикаторні властивості фізико-хімічних властивостей кристалізації рудних мінералів та їх парагенезисів. В результаті вивчення метасоматичних колонок Микитівського, Дружківсько-Костянтинівського та Слов'янського рудних полів встановлено, що бітуми є характерними для усіх мінеральних рудних парагенезисів регіону [202].

У 1993 році Д. Лю, Дж. Фу та Р. Цзя (Китай) дослідили кембрійські та девонські формації Південного Китаю. Характерною особливістю їх мінерального складу є наявність у кіноварно-стибієвих, золоторудних та свинцевих родовищах бітумів. Вивчивши їх текстурно-структурні особливості та умови утворення, дослідники зробили висновки щодо їх органічного генезису [237].

1993 року О. Лукін та В.Шумлянський (Україна) досліджуючи синергетичні процеси нафтогазонакопичення та умови формування руднобітумних родовищ, зауважили на формуванні поліметалічних та ртутних бітумовміщуючих родовищах Дружківсько-Костянтинівського та Слов'янського рудних полів. Вони зазначили, що у формуванні таких рудно-бітумних покладів приймали участь як седиментогенні, катагенні та метагенні розчини, так і ендегенні перегріті водно-газові флюїди, що надходили із глибоких зон земної кори, а можливо і мантії [111].

У 1995 р. Дж.Парнел, П.Керрі та Б.Монсон (Канада) опублікували результати досліджень включень у кварцях, які було знайдено серед покладів бітумів. Вивчення фізико-хімічних характеристик та включень у гідротермальних мінералах цього регіону дає змогу зробити висновки щодо формування рудних покладів, а саме – формування бітумо-гіротермальних асоціацій відбувалося у температурному інтервалі 130-90⁰С за участю двох незмішуваних флюїдів, що підтверджується однофазовими включеннями у кварцах – вуглеводневими або водними [239].

У 1996 р. В. Суярком (Україна) у докторській дисертації «Геохімія підземних вод східної частини Дніпровсько-Донецького авлакогену» досліджено гідрогеохімічні особливості підземних вод регіону та особливості їх формування. Розглянуто роль підземних вод в утворенні та руйнуванні родовищ корисних копалин. У 2006 році вийшла друком однойменна монографія [187].

У 1998 р. Соколовим Б.О. та Старостіним В.І. (Росія) у роботі з дослідження процесів нафто- та рудоутворення наведено флюїодинамічну концепцію формування гідротермально-вуглеводневих родовищ корисних копалин. Згідно з нею рудо- та вуглеводневі флюїди циркулюють в єдиній флюїдній системі, яка відіграє універсальну (підвідну, розподільчу та бар'єрну) роль при утворенні бітумо-гідротермальних мінеральних асоціацій [164].

У 1999 р. М. Курило (Україна) досліджуючи постдіагенетичні зміни вугленосної стадії Донбасу встановив закономірності зміни мінерального складу ртутних родовищ і рудопроявів, які відбуваються у послідовності від кіновар-кальцит-бітумного і дикіт-кіноварного мінеральних типів до кварц-донбасит-ректоритового типу [101].

У 2003 р. В. Шумлянським, К. Деревською, Т. Дудар, О. Івантишиною, А. Суботіним, М. Безуглою, О. Олександровським (Україна) розглянуто роль літогенезу і палеогідрогеологічних умов у формуванні родовищ корисних копалин на території України. Авторами було розглянуто рудно-метасоматичну колону, що охоплює породи від дронівської світи $P_2 - T_1$ до середини світи S^4_1 . Визначено, що за умовами мінералоутворення верхня частина розрізу складена реальгаром, кіновар'ю, дикітом, кальцитом та нафтоподібним бітумом [109].

У 2006 р. О. Ємець та В. Загнітко (Україна) досліджуючи міденосні верстви Бахмутської улоговини зазначили повсюдне поширення серед рудних тіл органічної речовини вітриніту. При геохімічних дослідженнях було встановлено, що його формування відбувалося в умовах аномально-високої напруженості геотермічного поля, активізацією для якого були багатофазні тектонічні дислокації, що спричинили проникнення перегрітих (підземних та частково ендегенних) вод з глибоких горизонтів земної поверхні у верхні її шари [60].

У 2007 р. Д. Возняк (Україна) у своїй монографії «Мікрровключення та реконструкція умов ендегенного мінералоутворення» досліджував мікрровключення у кварці рудних родовищ Донбасу та Закарпаття. Включення переважно метанові з важким ізотопом карбону ($\delta^{13}\text{C}$), що свідчить про його глибинне походження [27].

У 2011 році І. Наумком, В. Загнітком, Ю. Белецькою було досліджено ізотопний склад вуглецю та кисню кальциту прожилків у межах Українських Карпат. Отримані результати свідчать про переважний вміст важкого ізотопу карбону ($\delta^{13}\text{C}$), присутність якого пов'язана із тектонічною активізацією та перенесенням вуглеводнів у складі гетерогенної вуглеводнево-водної системи внаслідок вертикальної міграції [127].

У 2013 р. вийшла друком монографія К. Безрук, Г. Лисиченко та В. Суярко (Україна) у якій встановлено присутність у зонах кіноварної мінералізації в породах східної частини Донецької складчастої споруди вуглеводнів у вигляді твердих та рідинних нафтоподібних бітумів. Зроблено висновок про спільні канали міграції гідротермальних розчинів та вуглеводневих флюїдів та присутність останніх (зокрема, метану) у складі мінералоутворюючих розчинів ще на стадії первинного генерування [8].

У 2014 р. В. Гулієм, Г. Петруняк та І. Побережською наведено результати вивчення просторового поширення твердих бітумів у межах Українських Карпат та розглянуто їх положення у «газових колонах», які виникають у ході еволюції глибинних вуглеводневих потоків та взаємодії з породами земної кори, крізь які мігрують ці потоки. Одним із визначальних факторів при побудові моделей «газових колон» є встановлення парагенетичних зв'язків між рудними елементами та вуглеводнями, які власне і формують у верхній частині «колони» вторинні ореоли розсіювання при утворенні покладів нафти і газу [49].

У 2015 р. В.Суярко та Л.Іщенко розглянули геохімічні критерії пошуків вуглеводнів на сході Дніпровсько-Донецької западини та виявили закономірності формування геохімічних аномалій над скупченнями вуглеводнів. Було встановлено просторово-часові взаємовідносини між процесами гідротермального мінералоутворення та нафтогазонагромадження в

антиклінальних структурах, що власне і є однією з важливих ознак при прогнозування покладів нафти і газу [196].

У 2016 році Л. Іщенко розглянула закономірності розміщення бітумів та гідротермалітів у геологічних структурах Західно-Донецького грабенута сформулювала поняття «бітумо-гідротермальна мінеральна асоціація». Було встановлено, що характерною рисою регіону є присутність в антиклінальних структурах специфічних бітумо-гідротермальних асоціацій, які представлені ртутною та ртутно-поліметалічною мінералізацією з бітумами. Основною причиною такого співіснування у геологічному середовищі є, насамперед, спільні шляхи міграції мінералоутворюючих флюїдів різної геохімічної спеціалізації [67].

У 2017 році Л.Іщенко дослідила склад ореольних вод Дружківсько-Костянтинівського поля, що мають хлоридний натрієвий склад з мінералізацією до 16 г/дм³. У підвищених концентрація тут присутні ртуть, фтор, бор, миш'як. Аналіз кореляційних зв'язків між основними компонентами оерольних вод дозволив автору підтвердити встановлену раніше [124] гідрогеохімічну асоціацію елементів-індикаторів ртутного зруденіння – Hg, As, B, F [73,76].

У 2017 році Л. Іщенко розглянула шляхи міграції вуглеводневого флюїду по системі глибинних розломів з якими пов'язані процеси сучасної тектонічної активізації та тепломасоперенесення. Формування бітумної мінералізації серед гідротермальних мінералів відбувалось за рахунок теплових потоків, що розвантажувалися в межах «флюїдодинамічних труб», які представляють собою вертикальні флюїдодинамічно відкриті системи тріщин по яких переміщуються теплові потоки та мінералоутворюючі розчини. За різної зміни фізико-хімічних умов у зонах розущільнення, приурочених до антиклінальних структур, відбуваються процеси гідротермального мінералоутворення за участі бітумів, що й призводить до утворення бітумо-гідротермальних мінеральних асоціацій [75].

У 2017 році Л.Іщенко дослідила умови формування бітумо-гідротермальних мінеральних асоціацій в антиклінальних структурах Західно-Донецького грабену. Утворення їх відбувається внаслідок флюїдного тепломасоперенесення по флюїдодинамічно відкритих розломах до зон розущільнення, у яких

утворюються геохімічні бар'єри мінералоутворення за рахунок різкого падіння тиску та температур [73].

У 2017 р. В. Суярко, Л.Іщенко та О. Сердюкова охарактеризували гідрогеохімічні особливості ореольних вод основних рудних полів Донецької складчастої споруди (ДСС). Вивчені кореляційні зв'язки між різними хімічними елементами, величиною мінералізації та рН, дозволили встановити гідрогеохімічні асоціації елементів-індикаторів для ртутних родовищ та рудопроявів – Hg, As, В, ,Sb; для поліметалічних родовищ – Zn, Pb,Ва, а для флюоритових – F [197].

У 2018 році В. Суярком, Л. Іщенко та О. Гаврилюк було досліджено флюїдний режим бітумо-гідротермальних мінеральних асоціацій в умовах Західно-Донецького грабену. Ними було встановлено, що формування ореольних вод пов'язане як з екзогенними процесами вилуговування та розчинення мінеральної речовини, так і з висхідним розвантаженням ендегенних флюїдів та вод глибоких горизонтів палеозою з розчиненими в них мікроелементами та газами мантийно-метаморфогенного походження [244].

У 2018 році Л. Іщенко розглянула фактори та процеси формування ореольних вод гідротермальних рудних полів Донбасу як результат еволюції гідротемальних систем на постгідротермальному етапі їхнього розвитку [79].

Встановлено, що ці води утворюються на ділянках активного тепломасоперенесення по зонах розломів та визначено, що у формуванні ореольних вод гідротермальних родовищ приймають участь три типи розчинів: інфільтраційні води зони вільного водообміну, напірні води глибоких горизонтів та ендегенні флюїди.

У 2018 р. В. Суярко та Л. Іщенко опублікували результати своїх досліджень із вивчення ізотопного складу карбону бітумів бітумо-гідротермальних мінеральних асоціацій у породах Західно-Донецького грабену. Вміст важкого ізотопу $\delta^{13}\text{C}$ у бітумах Микитівського, Дружківсько-Костянтинівського та Слов'янського рудних полів вказує на те, що переважальним джерелом їхнього формування були вугленосні породи середнього і верхнього карбону. Проте

певна частина проб містить також і важкий ізотоп карбону $\delta^{13}\text{C}$, що вказує на подвійне біогенно-абіогенне походження бітумів [198].

1.2. Методика досліджень

Ореольні води бітумо-гідротермальних мінеральних асоціацій є важливим діагностичним фактором прогнозування і пошуку захованого гідротермального зруденіння та покладів вуглеводнів гідрогеохімічним методом.

Це підтверджується як геохімічними особливостями ореольних вод, так і спільним знаходженням гідротермалітів і вуглеводнів у різних формах – твердих (бітуми, асфальтени), рідинній (нафти) та газовій (метан і його гомологи) у гірських породах.

Методика, прийнята у дисертаційному дослідженні враховувала геологічну будову, металогенію, гідрогеологічні та геохімічні особливості, а також інші важливі характеристики Західно-Донецького грабену. При вивченні як ореольних вод рудних полів, так і геохімії підземних вод регіону автором використовувалися методичні розробки з пошуку захованого зруденіння гідрогеохімічним методом, включно зі східною частиною Дніпровсько-Донецького палеорифту, що були опубліковані раніше [122,123,123].

Основним фактичним матеріалом дослідження слугували результати аналізів 582 проб підземних вод, що були зроблені у попередні роки в процесі проведення гідрогеологічних та спеціальних гідрогеохімічних зйомок, пошуків та розвідки підземних вод, що проводилися у масштабах від 1:200 000 до 1:10 000. Особлива увага приділялася матеріалам крупномаштабних гідрогеологічних дослідно-методичних робіт, що були спрямовані на виявлення ореольних вод рудних полів регіону. Всі ці роботи у великих об'ємах проводилися у колишньому ВГО «Донбасгеологія» («Донбас-ДГРП») у період 1970-х – 2000-х років.

Автором самостійно на визначених раніше ділянках ореольних вод Дружківсько-Костянтинівського та Слов'янського рудних полів було відібрано на аналіз 22 гідрогеохімічні проби. Проби відбиралися на підтвердження існування сучасних процесів формування водних ореолів навколо зон гідротермального зруденіння.

Для визначення мінерального складу гідротермальних парагенезисів з бітумами було відібрано 25 зразків з рудних зон, серед яких 10 зразків твердих чорних бітумів для проведення аналізу їх ізотопного складу.

У процесі дисертаційного дослідження відбір проб вод здійснювався у періоди:

- липень-серпень 2017 року – 10 проб води та зразків порід (Слов'янський та Костянтинівський район Донецької обл.);
- кінець квітня 2018 – 12 проб води та 5 зразків порід (Слов'янський та Костянтинівський район Донецької обл.).

Аналізувалися ці проби у хімічній лабораторії хімічного факультету Харківського національного університету імені В.Н. Каразіна на атомно-абсорбційному спектрометрі СФ-13н (аналітик Єрофеев А.М.).

Перважна кількість мікроелементів у підземних водах визначалася у сухих залишках водних проб за допомогою атомно-емісійного або атомно-сорбційного методу з чутливістю для різних елементів $n \times 10^{-4}$ – $n \times 10^{-5}$ вагових процентів. Визначення мікроелементів проводилося у хімічній лабораторії ВГО «Донбасгеологія» (м. Бахмут) за допомогою спектральної установки УСА-6 (конструкція Теплякова В.Г.) та дифракційного спектрографа СТЕ-1 [124].

Визначення ртуті в ореольних водах проводилося двома методами: екстракційно фотоколориметричним, що ґрунтується на реакції з дитизоном – дитизоновий та атомно-абсорбційним. Проте результати аналізу цими методами одних і тих же проб вказують на деякі розбіжності отриманих значень концентрацій ртуті в ореольних водах. Це пояснюється визначенням різних форм ртуті. Дитизоновим методом – ртуть, що знаходиться у різних комплексних сполуках з органікою, галогенами сульфат- і гідроксил-іонами та ін., а атомно-абсорбційним методом – вільна атомарна ртуть, що мігрує у формі Hg^{2+} або Hg^+ . Фактично, різними методами у воді фіксуються різні форми ртуті [174].

Дитизоновий екстракційно-фотоколориметричний метод ґрунтується на реакції з дитизоном. Сутність цього методу полягає в екстрагуванні ртуті дитизоном з подальшим переводом екстракту у розчин йодистого калію, випадіння в осад ртуті у вигляді галоїдного комплексу і порівнянні кольору цього

осаду із стандартною шкалою. Визначення ртуті у воді в хімлабораторії ВГО «Донбасгеологія» було у межах $n \cdot 10^{-5}$ – $n \cdot 10^{-6}$ мг/дм³ [56,123,150,157].

Атомно-абсорбційний метод ґрунтується на поглинанні атомами ртуті фотонів світла на резонансній лінії ртуті 2537 Å, що випромінюється ртутною лампою. Для підвищення чутливості використовується попереднє концентрування ртуті на золотому сорбенті внаслідок обробки її сполук розчином двохлористого олова. На вході, щоб відсікти ртутний фон повітря, ставиться фільтр з гранульованим окислом срібла [123].

Визначення ізотопного складу вуглецю «С» проводились за допомогою стандартних методик у газовій фазі CO₂, яку отримували шляхом розчинення карбонатних мінералів в ортофосфорній кислоті, або в результаті прожарювання у суміші карбонатів разом з PbCl₂ при температурі 500⁰С. Перша методика дозволяє розділяти вихід газу із різних карбонатів за рахунок зміни температури їх реакції з H₃PO₄ (25⁰С для кальциту і 50⁰С для доломіту). Перевага другого способу – у можливості виділяти CO₂ із суміші силікатних та карбонатних мінералів, уникаючи трудомісткої операції виділення монофракцій. Зазвичай ці методики комбінуються, добиваючись достовірності результатів. Карбон у фомі CO₂ із вуглевмісної речовини (вугілля, графіт, бітуми та ін.) для аналізу отримувався за допомогою спікання її з хромовоокислим манганом за температури 600⁰С. Такий спосіб дозволяє отримувати карбон тільки із його вільних форм і відділяти його від різних органічних домішок (уламків деревини, рослин, паперу та ін.).

Вимірювання ізотопних співвідношень ¹²C/¹³C проводилось в Інституті геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М. П. Семененка НАН України (м. Київ) на мас-спектрометрі МІ 1201 МВ (аналітики Мороз В.С., Проскурко Л.І.) із газової фази CO₂ із використанням стандартів ГІН-1, який узгоджений із іншими ізотопними лабораторіями України і приведений у відповідність до міжнародних стандартів PDB (белемніт із формації PD, Чикаго) для карбону та в Науково-технологічному комплексі “Інститут монокристалів” Національної академії наук України на мас-спектрометрі МІ-1201-АГ производства НПО «Електрон» (аналітик Єрофеев А.М.). Результати ізотопних вимірювань

подаються в таблицях у одиницях промілле, тобто десятих долях відсотка відхилення в більший (+) або менший (-) бік відносно вказаних міжнародних стандартів і традиційно позначаються грецькою буквою δ ($\delta^{13}\text{C}$, ‰).

Із застосуванням комп'ютерних програм та математичної статистики (Excel та Statistica) проведено обробку аналітичних даних щодо вмісту мікроелементів у підземних, у тому числі, ореольних водах регіону. За допомогою сучасних графічних комп'ютерних програм (Adobe Illustrator, CorelDraw, MapInfo) були побудовані карти поширення ореольних вод у підземних водах регіону, створено модель формування бітумо-гідротермальних мінеральних асоціацій рудних полів Донбасу та модель формування ореольних вод ртутних родовищ Донбасу.

Отже, поданий у дисертації аналітичний матеріал, що став підґрунтям для вивчення ореольних вод бітумо-гідротермальних асоціацій, отримано на основі єдиного методичного підходу.

Результати досліджень даного розділу наведено в публікаціях автора: [68, 74, 75, 76,77, 80, 194, 195, 196, 245].

РОЗДІЛ 2

ГЕОЛОГІЧНІ ОСОБЛИВОСТІ ЗАХІДНО-ДОНЕЦЬКОГО ГРАБЕНУ

Територія дослідження входить до Дніпровсько-Донецького палеорифту і знаходиться на півночі та північному заході від Донецької складчастої споруди (ДСС).

Геологічну будову регіону досліджувало багато відомих геологів, серед яких А. Карпінський, Д. Соколов, В. Бондарчук, В. Попов, В. Скаржинський, В. Сологуб, М. Червінська, В. Гавриш, І. Білоус, В. Білоконь, І. Майданович. Аналіз результатів робіт цих та багатьох інших геологів дозволив автору сформулювати уявлення про геологічні особливості регіону.

2.1. Положення Західно-Донецького грабену у структурі Дніпровсько-Донецького палеорифту

Західно-Донецький грабен є окремою геоструктурою Дніпровсько-Донецького палеорифту у якому його структурне положення є досить дискусійним. Вперше структуру було виділено як зону зчленування Дніпровсько-Донецької западини (ДДЗ) та Донецької складчастої споруди (ДСС) [32] (рис. 2.1). За геологічними особливостями грабен має риси обох цих геоструктур, що обумовлює виникнення різних, іноді протилежних підходів до його оцінки як самостійної тектонічної структури – від північно-західних околиць Донецької складчастої споруди (ДСС) [37,159] до перехідної зони між ними [191,216]. З урахуванням цих концентрацій, в основу дисертації було покладено точку зору В. Гавриша (1986 р.) згідно з якою Західно-Донецький грабен є саме зоною зчленування двох окремих сегментів палеорифту [32].

Підхід до визначення положення структури в межах якої проводиться дослідження має принципове значення, оскільки дає уявлення й про геохімічні процеси, які відбуваються у її надрах на протязу геологічної історії.

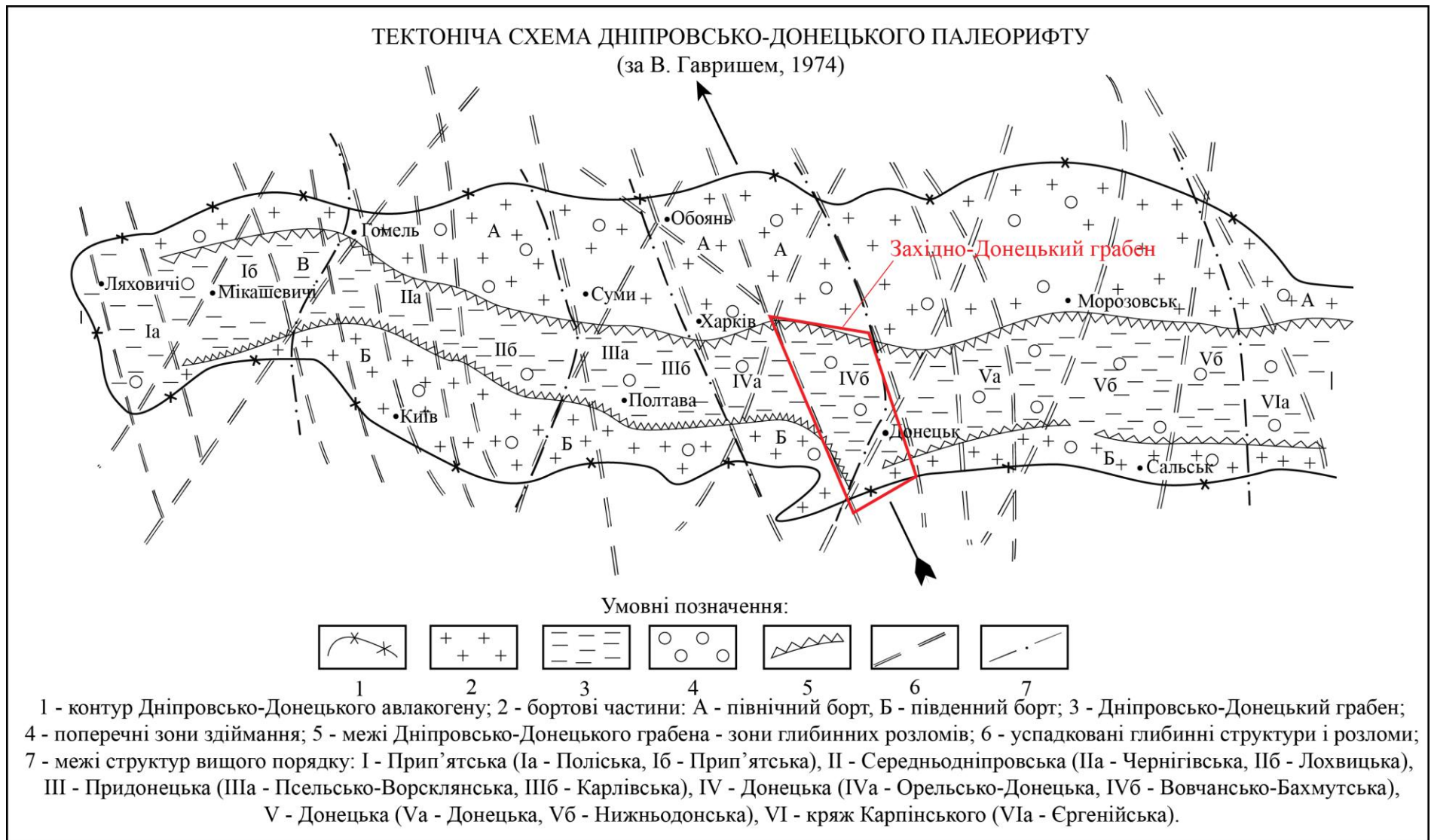


Рис. 2.1. Тектонічна схема Дніпровсько-Донецького палеорифту (за В. Гавришем, 1974) [30]

У цьому контексті виникає закономірне запитання про тектонічну межу, що розділяє ДСС та ДДЗ. Цілком справедливим є проведення її по глибинному Криворізько-Павлівському докембрійському субмеридіональному розлому [32], що виглядає досить чіткою межею між окремими фрагментами Дніпровсько-Донецького палеорифту з різними умовами геологічного розвитку. На схід від цього розлому переважають субгеосинклінальні, а на захід – субплатформні умови розвитку. Цілком ймовірно, що цей розлом, який просторово збігається з Мангусько-Губкінською зоною глибинних розломів і є її відображенням у товщі палеозойських порід палеорифту. Східною межею Західно-Донецького грабену є зона субмеридіонального Донецько-Кадієвського розлому [32].

На думку автора, саме такі уявлення про регіон найбільше відповідають дійсності.

На відміну від ДСС, осадова товща Західно-Донецького грабену менше розбита розривними тектонічними порушеннями. Тут широко розвинуті солянокупольні структури. У повному обсязі представлені девонські і пермські галогенні формації та мезо-кайнозойські комплекси порід, товщина яких зменшується у напрямку зі сходу на захід. У цьому ж напрямку зменшується ступінь метаморфізму вугілля і часто зустрічаються поклади бурого вугілля (Ново-Дмитрівське та ін.). У геологічному плані це наближає грабен до ДДЗ [191]. Разом з тим, на схід від Криворізько-Павлівського розлому відбувається збільшення у 2-3 рази глибини залягання докембрійського кристалічного фундаменту, зміна скидових розривних форм в осадових породах на насувні, а головне – спостерігається розвиток 6-8 кілометрової товщі вугленосних порід кам'яновугільного віку. На відміну від ДДЗ, породи грабену відрізняються значно меншою нафтогазоносністю, а серед вуглеводнів переважають газові флюїди (природний газ) [11,32,36].

Усі ці взаємні ознаки вказують на те, що на різних етапах геологічного розвитку Західно-Донецький грабен характеризувався як геосинклінальним, так і платформним етапами розвитку, що дає усі підстави вважати його саме перехідною структурою між ДСС та ДДЗ [191].

Осадова товща грабену розбита розломами двох основних напрямків – північно-західного («донецького») та субмеридіонального, якими вона поділена на окремі блоки. Субмеридіональні (дорифтові) розломи розтинають не лише тіло палеорифту, а й докембрійські кристалічні щити [191]. Натомість, розломи північно-західної орієнтації, пов'язані, вірогідно, з пізньодевонською тектонічною активізацією рифтогену [191]. З цього часу домінуюча роль останніх проявляється у структурному плані Дніпровсько-Донецького грабену. Саме з цими, молодшими за віком, розломними структурами пов'язані сучасні поліхронні осередки тепломасоперенесення, головними компонентами якого є мінералоутворюючі та вуглеводневі флюїди [191]. Особливо активно такі осередки діють на етапах тектонічної активізації у вузлах перетину древніх та молодих розломів, де створюються умови для турбулентного руху флюїдів і виникнення «флюїдодинамічних труб» [75], що створюють умови для формування тут поліхронних джерел гідротермальних мінералоутворюючих розчинів, з яким пов'язані гідротермаліти, які асоціюють з бітумами, утворюючи бітумо-гідротермальні мінеральні асоціації [67,169,187,191]. Саме тут спостегаються і сучасні тектонічні рухи, висока напруженість теплового поля, розвантаження вод глибокого формування та ендегенних флюїдів.

2.2. Геологічна будова Західно-Донецького грабену

Західно-Донецький грабен складається з двох окремих плікативних мегаструктур – Бахмутської та Кальміус-Торецької улоговин. Обидві вони розбиті тектонічними порушеннями різних типів і напрямків та ускладнені лінійними складками, брахіантикліналями та купольними структурами, серед яких важливе місце займають солянокупольні (рис. 2.2.)

Формування обох мезозойських мегаструктур улоговин, пов'язане зі здійсненням східного виступу ДСС і зануренням його західної частини, що відбулося у пфальську тектонічну фазу (P₂-T₁) герцинського тектогенезу, яка обумовила руйнування старих палеозойських структур регіону. У цей період відбувається занурення крайових блоків ДСС, на що вказує більш широке

розповсюдження на бортах ДЗЗ мезозойських комплексів порід. Внаслідок цього мезозойські породи літологічно та стратиграфічно неузгоджено залягають на породах верхнього, середнього та навіть нижнього карбону. Таким чином, мезозойські складчасті структури накладаються на палеозойський структурний план [32].

Порівняння геологічних розрізів Бахмутської та Кальміус-Торецької улоговин, вказує на те, що у палеозої це були північно-західні околиці ДСС, а у мезозої – південно-західне замикання ДЗЗ [32,191].

Для регіону досліджень характерною є триарусна будова осадової товщі, що складається з порід палеозойського, мезозойського та кайнозойського комплексів. Яруси відрізняються за розвитком розривних та складчастих дислокацій, що зменшуються знизу вгору, ступенем катагенезу порід, наявністю великих перерв в осадонакопиченні в основі кожного з комплексів та зміщенням структурних планів молодших за віком відкладів [191].

Такі особливості геологічної будови, на нашу думку, обумовлені тим, що основними фазами тектонічної активізації у регіоні були герцинська (пфальська) та альпійська (ларамійська). Інші фази кімерійсько-альпійського тектогенезу також різною мірою впливали на геолого-структурні особливості Західно-Донецького грабену. Проте їхній вплив був відносно невеликим.

Бахмутська улоговина – складна геологічна структура, що знаходиться на північ від ДСС, накладена на герцинський структурний план і витягнута у північно-західному напрямку. Це мезозойська внутрішня западина з різноманітним тектонічними елементами, які відділяють на півночі і північному заході субгеосинклінальну та платформенну частини ДДЗ [159].

Геологічна схема Західно-Донецького грабену

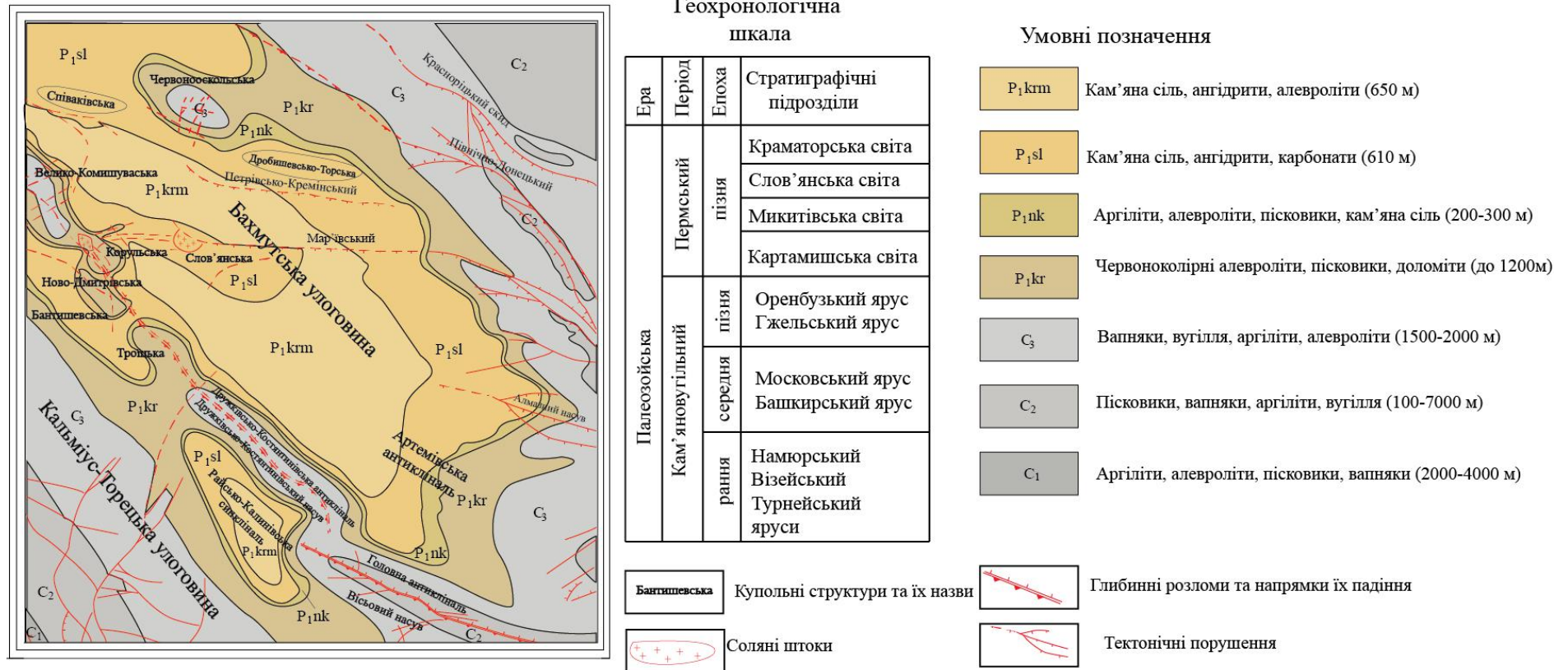


Рис. 2.2. Схематична карта домезозойських відкладів Західно-Донецького грабену (за матеріалами ВГО «Донбасгеологія», «Донецьк-ДРГП», з доповненнями автора).

Улоговина обмежується верхньопалеозойськими (пермськими та кам'яновугільними) відкладами, відкриваючись на північному заході у бік Дніпровсько-Донецької западини [30].

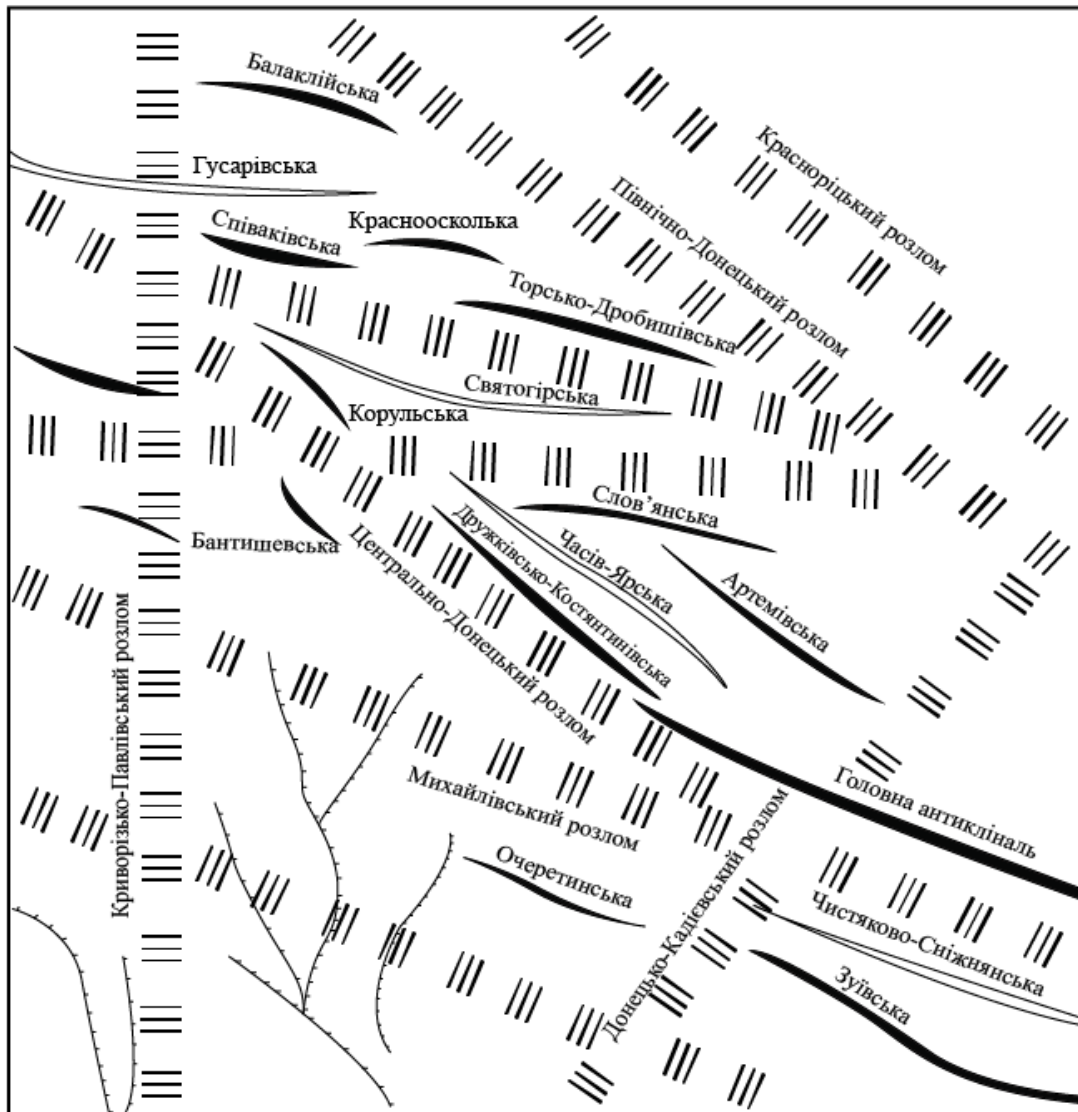
У Бахмутській улоговині сформувалися дві лінії купольних структур з палеозойськими ядрами. Перша (південна) контролюється Дружківсько-Костянтинівським розломом і включає Корульський, Камишувахський, Петровський та Волвенківський куполи, а друга (північна), що контролюється Петрівсько-Кремінським розломом – Кремінський, Терновський, Карпівський, Червонооскольський, Співаківський і Волвенківський куполи [159]. Більшість структур всередині Бахмутської улоговини простягаються у "донецькому" – західному-північно-західному напрямку. Верхньопалеозойський і мезозойський структурні поверхи улоговини успадковують палеозойські тектонічні плани. Кайнозойський структурний поверх різко відрізняється від мезозойського і майже усюди залягає горизонтально.

Серед крупних тектонічних елементів Бахмутської улоговини є чотири великі синклінали північно-західного напрямку: Краматорсько-Часів'ярська, Криволуцька, Камишувахсько-Лиманська та Північна. Вони розбиті двома антиклінальними зонами: Дронівсько-Співаківською (до складу якої входять Дронівська, Торська, Дробишівська, Св'ятогірська, Сухокам'янська, Кам'янська та Співаківська структури) і Артемівсько-Слов'янською (Артемівська антикліналь та Слов'янська брахіантикліналь) (рис. 2.1., 2.3.).

Для більшості як крупних, так і дрібних антиклінальних структур характерними рисами є: нахил вісьових площин на південь, занурення шарнірів у північно-західному напрямку та більша крутизна південних крил складок.

Кальміус-Торецька улоговина, що обмежує складчастий Донбас на північному заході та заході, витягнута у північно-західному напрямку. Границя її з Бахмутською улоговиною проходить вздовж вісей Головної і Дружківсько-Костянтинівської антикліналей і купольних структур (Корульської, Камишувахської, Петровської – аж до Волвенківської) [32].

Західна та південно-західна границя улоговини проводиться по Криворізько-Павлівському скиду до контакту порід карбону з докембрієм. Східна межа улоговини проводиться по Донецько-Кадіївському розлому (рис. 2.2.).



Умовні позначення




	Антикліналі		Зони регіональних глибинних розломів
	Синкліналі		

Рис. 2.3. Тектонічна схема геологічних структур Західно-Донецького грабену (за В. Суярком, 2006 р.).

У будові улоговини приймають участь кам'яновугільні, пермські, тріасові, юрські та кайнозойські породи, а у Райсько-Калинівській синкліналі – ще й сеноманські та туронські відклади [159]. Південно-західні крила Райсько-

Калинівської і Торецько-Семенівської синкліналей є нічим іншим як моноклінальним бортом Донецького прогину [159].

У Західно-Донецькому грабені у північному напрямку лінійні структури змінюються купольними серед яких є і діапірові з девонською сіллю у склепіннях (Слов'янська, Новодмитрівська, Берекська та ін.) (рис. 2.2).

В осадовому комплексі південно-східної частини Дніпровсько-Донецького палеорифту виділяються три структурних яруси: палеозойський, мезозойський та кайнозойський, які відрізняються за структурними планами та ступенем дислокованості порід. Це обумовило характер як основних тектонічних фаз: пфальської та ларамійської, так і дрізніших фаз кімерійсько-альпійського тектогенезу [37,159].

2.3. Стратиграфія та літологія

У будові осадової товщі грабену приймають участь породи кам'яновугільного, пермського, тріасового, юрського, крейдяного, палеогенового, неогенового та четвертинного віку, що складають три структурних поверхи: палеозойський, мезозойський та кайнозойський. Найдревніші вулканогенно-осадові відклади девону виходять до поверхні лише у ядрах солянокупольних структур. Докембрійський фундамент знаходиться на глибині до 15 км і представлений кристалічними сланцями, гнейсами, кварцитами, мігматитами, гранітоїдами, пегматитами, що прорізані інтрузіями протерозойських порід – гранітами, гранодіоритами та граносієнітами[39,159]. Докембрійські породи перекриваються товщею осадових порід.

Палеозойська ератема (PZ). Палеозойський структурний поверх включає вулканогенно-осадові відклади девону та осадові утворення карбону і нижньої пермі [167].

Породи девонської системи (D). Виходи девонських порід на території досліджень зустрічаються у брекчіях соляних куполів (Слов'янський, Бантишевський, Адамівський, Петровський, Корульський та інші) і представлені

уламками вапняків, діабазів, пісковиків, аргілітів з верхньодевонською фауною, які потрапили у верхні шари літосфери за рахунок тектонічної активізації субширотних глибинних розломів. Глибокими (до 6000 м) свердловинами розкрито девонську сіль пласти якої мають товщину до 300-600 м [159,167].

Породи кам'яновугільної системи (С). Кам'яновугільні відклади трансгресивно залягають на породах девону. Вони характеризуються циклічною будовою і перешаруванням морських та континентальних відкладів (аргілітів, алевролітів, пісковиків, вапняків, вугілля) [159]. Породи середнього та верхнього карбону виходять на денну поверхню в межах Головної та Дружківсько-Костянтинівської антикліналей, а також у ядрах деяких купольних структур – Краснооскольської, Петровської, Корульської, Мечебилівської [159].

Нижньокам'яновугільні породи товщиною 2000-4000 м на нижніх горизонтах представлені вапняками і доломітами [39,167]. Вище залягає товща теригенно-карбонатних порід – аргілітів, алевролітів, пісковиків.

Породи середнього карбону (товщиною від 1000 до 7000 м) башкирського та московського ярусів складені піщано-глинистими відкладами з прошарками вапняків та вугілля [37,159]. Вони інтенсивно розбиті диз'юнктивною та плікативною тектонікою і характеризуються проявами гідротермалітів у породах антикліналей, що контролюються зонами глибинних розломів. З ними, зокрема, пов'язане гідротермальне сурм'яно-ртутне зруденіння Головної антикліналі (Микитівське рудне поле) у теригенних та карбонатних породах світ $C_2^2(G)$, $C_2^3(H)$, $C_2^4(I)$ [167].

Відклади верхнього карбону (900-1000 м) включають аргіліти, алевроліти, пісковики, вапняки і вугілля, більша частина яких сформувалася у прибережно-морських умовах [39,159,167]. З тріщинуватими, гідротермально зміненими пісковиками світи C_3is пов'язане ртутне зруденіння Дружківсько-Костянтинівської антикліналі [167].

Породи авіловської світи ($C_3 av$), що залягають вище, представлені пісковиками, аргілітами та алевролітів загальною товщиною до 75 м. Верхньокам'яновугільні відклади закінчуються товщею порід араукаристової

світи (C_{3ar}), нижня частина якої складається з вапняків, на яких залягає товща аргілітів та алевролітів. Загальна товщина відкладів світи – до 980 м [167].

Породи пермської системи (P). Відклади поширені в межах Бахмутської і Кальміус-Торецької улоговин. Вони представлені нижнім відділом (P_1), що розчленовується на чотири світи: картамишську, микитівську, слов'янську та краматорську [39,159].

Картамишська світа (P_{1kr}) (товща мідистих пісковиків) складена червоноколірними і сірими глинами та пісковиками. Уздовж Дружківсько-Костянтинівської антикліналі породи світи виходять на поверхню або перекриваються четвертинними відкладами. Товщина відкладів збільшується з північного заходу на південний схід – від 580 м поблизу м. Слов'янська до 1200 м у районі с. Покровське Бахмутського району [39].

Микитівську світу (P_{1nk}) товщиною від 70 до 200 м найкраще вивчено на південно-східному крилі Бахмутської улоговини, де її породи узгоджено залягають на відкладах картамишської світи. Вони представлені аргілітами, алевролітами, пісковиками, вапняками, доломітами та ангідритами [39,167].

На півночі Бахмутської улоговини (с. Кам'янка, Торське, Дробишево) теригенні відклади світи заміщуються галогенними породами – кам'яною сіллю з прошарками ангідритів [167].

Слов'янська світа ($P_1 sl$) представлена пластами кам'яної солі, ангідритів (гіпсів), а також карбонатів (вапняків і доломітів) [167]. У розрізі світи виділяються п'ять пластів: карфагенський, підбрянцівський, брянцівський, надбрянцівський та краснооскільський. Кам'яна сіль складає від 47 до 66 % розрізу і розробляється на Артемівському родовищі (м. Соледар) шахтним способом. Товщина порід світи на півдні Бахмутської улоговини сягає 400-610 м [167].

Віклади краматорської світи ($P_1 krm$) представлені пластами кам'яної солі, що складають 80-87 % розрізу світи, максимальна потужність яких – 50 м, а також калійними солями, ангідритами та теригенними породами. Мінімальна глибина

залягання їх покрівлі – 160 м (с. Корулька), а максимальна – 1062 м (м. Краматорськ) [167].

Мезозойська ератема (MZ). Породи мезозою трансресивно залягають на розмитій поверхні палеозойського структурного поверху. Мезозойські відклади відсутні лише у місцях виходу палеозойських порід у склепіннях Головної, Дружківсько-Костянтинівської антикліналей, а також Слов'янської, Краснооскольської, Петровської, Корульської та деяких інших купольних структур [158,159].

Породи тріасової системи (T). Нижньотріасові відклади дронівської світи ($T_1 dr$) товщиною до 400-600 м на площі Бахмутської та Кальміус-Торецької улоговин заповнюють синклінальні прогини у палеозойському структурному поверсі [159]. Частково вони збереглися на крилах брахіантикліналей (Корульської, Петровської, Новомечebilівської) і складають склепінні частини молодих мезозойських купольних структур (Кам'янської, Співаківської, Святогірської). Представлені вони, переважно, континентальними червоноколірними глинистими відкладами, що з кутовим неузгодженням залягають на різних горизонтах нижньої пермі, карбону і брекчіях солянокупольних структур [39].

Серебрянська світа ($T_{1-2} sr$) загальною товщиною до 370 м зі стратиграфічною перервою залягає на різновікових відкладах пермі і карбону, і, у більшості випадків, перекриває породи дронівської світи. Складена вона барвистими глинами з прошарками різнозернистих пісковиків [39].

Відклади верхнього тріасу (T_3) – залягають на розмитій (до 50 м) поверхні серебрянської світи. Це барвисті і сірі безкарбонатні пісковики, алевроліти і глини. На сході Бахмутської улоговини (Криволуцька антикліналь) товщина відкладів верхнього тріасу досягає 300 м [39,159].

Породи юрської системи (J). На території досліджень юра представлена всіма трьома відділами: нижнім (лайасом), середнім (доггером) і верхнім (мальмом). Нижній і середній відділи – це сірі морські піщано-глинисті відклади,

континентальні барвисті глини та пісковики загальною товщиною 600-800 м [39,159,167].

Нижній відділ юри (J_1) - тоарський ярус (J_{1t}) представлений глинами і алевролітами, товщиною до 100 м, які перешаровуються з пісковиками та прошарками бурих залізняків. Вони заповнюють синклінали і відсутні лише на деяких палеозойських куполах [159], де вони були розмиті внаслідок трансгресії.

Середній відділ юри (J_2) представлений ааленським (J_{2a}), байоським (J_{2b}) та батським (J_{2bt}) ярусами. Це алевритисті глини з прошарками сидеритів і вапняків, тонкослоїсті кварцово-глауконітові та залізисті пісковики, темно-сірі алеврити та піщані глини загальною товщиною до 270 м [39,159].

Відклади верхньої юри (J_3) представлені в Бахмутській та Кальміус-Торецькій улоговинах вапняковою та барвистою піщано-глинистою товщами. Нижня – вапнякова товща середнього келовея–оксфорда неузгоджено і трансгресивно залягає на розмитій поверхні порід від верхнього бата до нижнього байоса. Це – залізисті і гравелістні піски та пухкі пісковики. Верхня товща – карбонатні пісковики і піщані вапняки з прошарками кременів. Товщина вапняків – до 100 м [39,159].

Породи крейдової системи (K). Крейдова система представлена у регіоні верхнім відділом, що складений крейдою, мергелем та пісковиками загальною товщиною до 600 м [167]. Нижній відділ – континентальні відклади нижньої крейди розвинуті на антикліналях (товщина до 20 м). Морські відклади складають глибокі частини синкліналей [159,167]. Нижньокрейдові породи (K_1) встановлено у Камишувахській, Краматорсько-Часів'ярській та Криволукській синкліналях. Вони представлені пісками, пісковиками і глинами товщиною до 100 м [167].

Верхня крейда (K_2) представлена усіма своїми ярусами – від сеноманського (K_{2c}) до маастрихтського (K_{2m}) включно (мергельно-крейдяна товща). Ці породи збереглися у синклінальних прогинах. Вони трансгресивно залягають на розмитій поверхні древніших відкладів – від карбону до юри. Розріз верхньої

крейди досить повно представлений на півночі Бахмутської улоговини. Загальна товщина верхньокрейдяних порід – до 500 м [39,167].

Кайнозойська ератема (KZ). Кайнозойські відклади розвинуті по всій території досліджень. Вони неузгоджено залягають на розмитій поверхні древніших порід і представлені палеогеновими, неогеновими та четвертинними відкладами.

Відклади палеогенової системи (P). Палеогенові відклади (континентальні та морські) зі стратиграфічною неузгодженістю залягають на мезозойських і палеозойських породах з невеликими перервами у осадконакопиченні і складені переважно глауконіт–кварцовими пісками. В западинах над соляними девонськими штоками товщина їх збільшується до 900 м [159,167]. Тут часто присутні і поклади бурого вугілля.

Відклади неогенової системи (N). Ці відклади, що представлені глинами та пісками з невеликою перервою і розмивом залягають як на породах пізнього олігоцену, так і на більш древніх породах. В депресіях над соляними штоками відомі поклади бурого вугілля (Новодмитрівське родовище) та вогнетривких глин (Часів-Ярське, Новоселківське, Ново-Райське родовища). Товщина неогену – 25-70 м, а в депресіях – до 210 м [37].

Відклади четвертинної системи (Q). Четвертинні (антропогенні) відклади представлені лесоподібними бурими суглинками, червоно-бурими глинами, алювіальними відкладами річок і балок, а також сучасними ґрунтами [39]. Лесоподібні суглинки покривають майже всю територію водороздільних просторів та схилів, де вони підстилаються строкатими та бурими глинами [167]. Алювіальні четвертинні відклади, які представлені кварцовими пилюватими пісками, піщано-глинистими перешаруваннями супесів та суглинків також є дуже поширеними. Загальна товщина порід досягає 30-40 м [39,167].

Дослідженню особливостей стратиграфії та літології Західно-Донецького грабену присвячені роботи М. Ключнікова, Б. Стерліна, В. Макридіна, О. Суярко, М. Левенштейна, В. Конашова, М. Бланка, та інших геологів, що дало

зможу вивчити геологічний розріз та його літологічні і стратиграфічні особливості (табл. 2.1.).

Таблиця 2.1.

Літолого-стратиграфічна характеристика порід
Південно-східної частини Дніпровсько-Донецького авлакогену

Ера тема	Система	Відділ	Ярус (Світа)	Індекс	Опис порід	Потуж- ність, м		
Кайнозойська	Четвертинна			Q	Лесовидні суглинки, глинисті піски, червоно- бурі глини та пісковики	60		
	Неогенова	Пліоцен		N ₁₋₂	Пістряві глини	15		
		Міоцен	Полтавська	N _{1pl}	Дрібнозернисті кварцеві піски, піщано- глинисті відклади.	60		
	Палеогенова	Олігоцен	Берекська	P _{3br}	Піски з прошарками пісковиків, глин	3-25		
			Харківська	P _{3hr}	Глауконітові піски та пісковики, опоки	4-30		
		Еоцен	Київська	P _{3kv}	Алевроліти, пісковики	6-40		
			Бучакська	P _{2bc}	Дрібнозернисті пісковики	3-25		
			Канівська	P _{2kn}	Різнозернисті піски, пісковики, алевроліти	7-30		
	Мезозойська	Крейдова	Верхній	Маастрихський	K _{2m}	Крейда та мергелі	500	
				Кампанський	K _{2cp}			
Сантонський				K _{2st}				
Коньякський				K _{2cn}				
Туронський				K _{2t}				
Сеноманський				K _{2c}				
Нижній			K ₁	Глини та глинисті піски	20			
Юрська		Верхній	Кимериджський	I _{3km+v}	Перешарування глин, пісків та пісковиків	345		
			Волжський					
			Келовейський	I _{3cl+ox}			Вапняки та вапнякові пісковики	50
			Оксфордський					
		Середній	Батський	I _{2bt}	Темно-сірі глини та пісковики	80-100		
			Байоський	I _{2bj}	Глини з прошарками пісковиків	70		
			Ааленський	I _{2a}	Глини з прошарками пісковиків	30		
Нижній		Тоарський	J _{1t}	Глини	100			
Тріасова	Верхній		T ₃	Пістряві глини, різнозернисті пісковики	520			
	Нижній	Серебрянська	T _{1-2sr}	Пістряві глини, різнозернисті пісковики, чорні та кольорові тверді і рідинні нафтоподібні бітуми	350			
		Дронівська	T _{1dr}					

Продовження таблиці 2.1								
Палеозойська	Пермська	Нижній	Краматорська	P _{1km}	Ангідрити, алевроліти, доломіти, кам'яна сіль, гіпси	1065		
			Слов'янська	P _{1sl}				
			Микитівська	P _{1nk}				
			Картамишська	P _{1kr}	Алевроліти, аргіліти, пісковики з прошарками вапняків	640		
	Кам'яновугільна	Верхній	Арауаритова	C ₃ ¹	Алевроліти, аргіліти, пісковики з прошарками вапняків та кам'яного вугілля, чорні та кольорові тверді і рідинні нафтоподібні бітуми	1500-2450		
			Авіловська+ Ісаївська	C ₃ ³				
		Серед-ній	Московський	C ₂ ¹				
			Башкирський	C ₂ ⁷				
		Нижній	Намюрський	C ₁ ¹			Пісковики, аргіліти, вапняки, доломіти	850-3800
			Візейський	C ₁ ⁵				
	Турнейський							
	Девонська	Верхній	Франський	D ₃	Конгломерати пісковики, сланці	350-500		
			Фаменський					
		Серед-ній	Живетський	D ₂	Туфи, конгломерати, пісковики, вапняки	1000-2000		

2.4. Гідрогеологічні особливості

Гідрогеологія Західно-Донецького грабену вивчалася відомими гідрогеологами: К. Маковим, Д. Щеголовим, А. Бабинцем, В. Поповим, Ю. Застежком, М. Дробноходом, І. Вовком, В. Терещенком, О. Суярко, В. Суярком, І. Решетовим та багатьма іншими. В результаті було розроблено схеми гідрогеологічних районування, виділено та описано водоносні горизонти і комплекси різної стратиграфічної приналежності, досліджено режими та умови формування питних підземних вод та оцінено їх ресурси, вивчено основні процеси і фактори формування підземних вод та закономірності міграції в них хімічних елементів і сполук, вдосконалено методику гідрогеохімічного пошуку родовищ корисних копалин різних типів [51,120,152,187, 199,200].

За гідрогеологічним районуванням регіон входить до складу Дніпровсько-Донецького басейну напірних вод першого порядку, у якому водоносними комплексами є піски та тріщинуваті пісковики, алевроліти, крейда, мергелі, вапняки. Регіональними водоупорами є глини, аргіліти, солі.

Підземні води вміщуються у різних тектонічно обмежених гідрогеологічних

структурах зі своїми умовами динаміки та формування підземних вод.

Найпоширенішими у Донецькій складчастій споруді є масиви пластово-тріщинних вод, а для ДДЗ і Західно-Донецького грабену характерні окремі артезіанські басейни пластових вод. Усі такі структури мають власні області живлення, транзиту та розвантаження [16,21,180].

Гідрогеологічно розкриті проточні структури характеризуються гарною промитістю, що притаманна "відкритому карбону" Донбасу. Частково розкриті (напівпроточні) структури знаходяться на крилах великих прогинів і западин. Закриті (слабопроточні) структури утворилися у глибоких частинах западин і прогинів, а також занурених палеозойських блоків.

Підземні води у гідрогеологічних структурах регіону знаходяться у колекторах різних видів: карстових, жильних, тріщинних, пластових і порових [39,123,184,187].

Жильні колектори є характерними для зон обводнених розломів (Центрально-Донецького, Північно-Донецького, Мушкетівсько-Персіанівського та інших). Рух підземних вод відбувається як знизу вгору – під впливом гідростатичного напору, геодинамічних напруг і тиску глибинних флюїдів, так і згори вниз – під дією гравітаційних сил [187].

Тріщинні колектори мають як тектоногенне, так і екзогенне походження. Вони розвинуті переважно у палеозойських і крейдяних водоносних товщах басейну [184,187]. Тектонічні тріщини занурюються на сотні і тисячі метрів. Зі збільшенням глибини такі тріщини суттєво «згасають». Найбільшої глибини вони досягають у зонах глибинних розломів [169,187].

Екзогенні тріщини, які пов'язані з процесами геологічного вивітрювання, розвинуті у верхніх шарах літосфери і проникають на глибину до перших десятків метрів [39,187]. Вони утворюють щільну сітку порожнин, в яких накопичуються досить значні ресурси інфільтрогенних вод з вільною поверхнею [8,39,123].

Карстові колектори є характерними для районів розвитку вапнякових та галогенних відкладів. Причиною їхнього формування часто бувають тектонічні

дислокації, що супроводжуються як дезінтеграцією гірських порід і мінералів, так і процесами карстоутворення, що обумовлені порушенням фізико-хімічної рівноваги в системі "порода – вода" [187,194]. В результаті процесів вилуговування легкорозчинних карбонатів та солей у породах утворюються порожнини і каверни. Системи карстових колекторів у Дніпровсько-Донецькому водонапірному басейні формують локальні басейни тріщинно-карстових вод [177,184].

Порові колектори є характерними для кайнозойських і мезозойських відкладів, що відіграють важливу роль у зоні аерації, оскільки в них формуються значні ресурси інфільтраційних вод [39,173,175,187].

Пластові колектори мають як найширше розповсюдження у регіональному плані, так і найважливіше значення у формуванні ресурсів підземних вод [39,187]. Найпоширенішими вони є у кам'яновугільних, тріасових, верхньоюрських і крейдових відкладах [177].

У природному геологічному середовищі всі зазначені типи гідрогеологічних колекторів у чистому вигляді зустрічаються рідко. Зазвичай утворюються "змішані" типи колекторів: тріщинно-пластові, пластово-порові, тріщинно-карстові та інші, формування яких пов'язане із взаємозалежністю процесів, що відбуваються у земній корі [39,123,187].

Підземні води регіону характеризуються вертикальною гідродинамічною зональністю, що зумовлена розвитком природних геогідродинамічних систем: інфільтрогенних, елізійних та термодегідратаційних [91], які утворюють три геогідродинамічні поверхи [90,91] (рис. 2.4.).

Інфільтраційні води інфільтрогенної системи або зони активного водообміну (до 300 м) [184] формуються у водоносних комплексах антропогенових, неогенових і палеогенових відкладів, а також водоносних горизонтів деяких мезозойських та палеозойських відкладів. Вони знаходяться у них в порових, тріщинних та карстових колекторах. Їхній рух відбувається під дією гідростатичного тиску, який виникає за різниці відміток між областями живлення

та розвантаження підземних вод. Гідрогеологічні структури у цій зоні гарно промиті [21,39,91,123,187].

Підземні води юри, верхнього і середнього карбону циркулюють у тріщинних та тріщинно-пластових колекторах водоносних горизонтів і комплексів елізійної системи. Швидкості фільтрації їх не перевищують $n \cdot 10^{-3}$ м/рік [22,28]. Вони співвідносяться зі швидкостями коливальних рухів земної кори та зміною тектонічних планів водоносних комплексів [123,199].

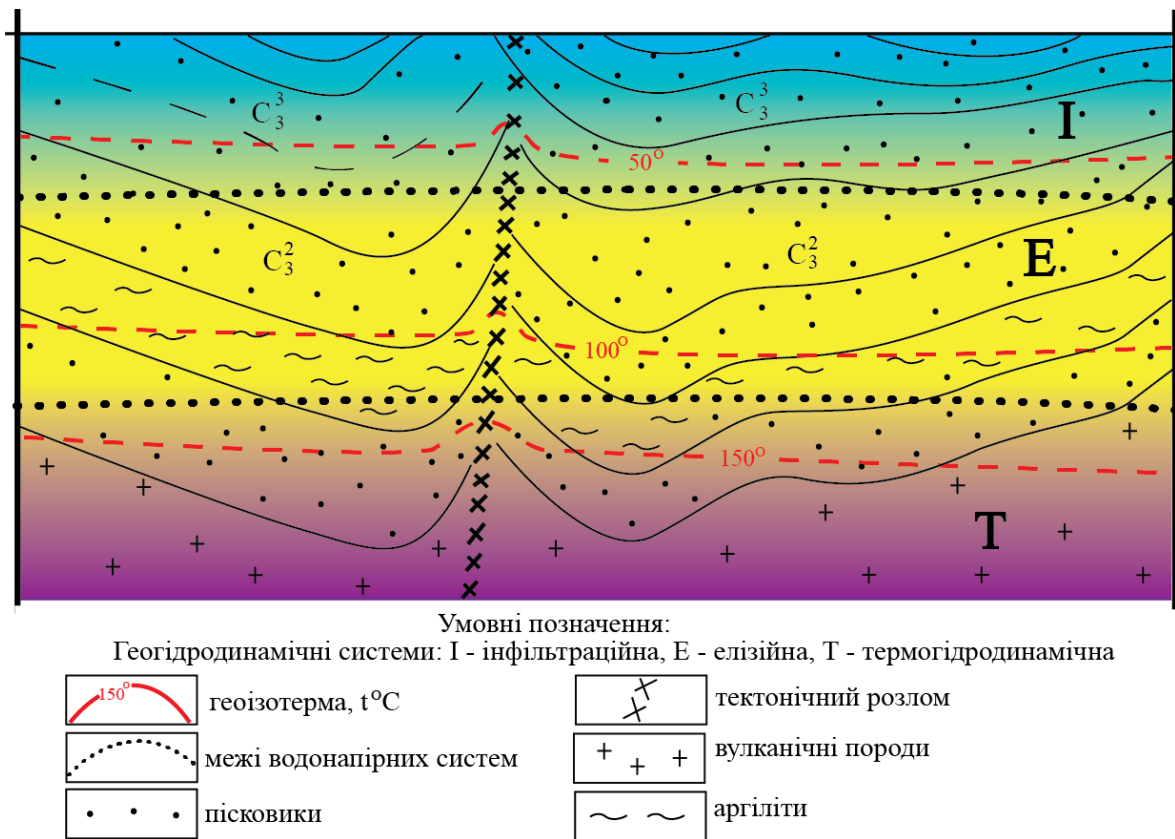


Рис. 2.4. Схематичний поперечний геогідродинамічний розріз через Дружківсько-Костянтинівську антикліналь

Елізійна система включає комплекси з пластовими температурами 50-110 °С. Величини пористості в ній зменшуються з глибиною, а їхній мінімум фіксується біля ізотерми 110 °С, що пов'язано з процесами елізійної дегідратації порід [63,199]. Охоплює інтервал температур 90-110 °С. Межею між елізійною та термодегідратаційною системами є вторинний (катагенетичний) флюїдотрив, що представлений товщею ущільнених, піщано-карбонатних порід. Термодегідратаційна система знаходиться нижче ізотерми 120 °С [63].

У термодегідратаційній системі з температурами понад 200⁰С сформувалися і набули розвитку окремі флюїдні резервуари з порово-тріщинними, каверно-тріщинними і тріщинними колекторами. В них часто формуються аномально-високі пластові тиски (АВПТ), гідродинамічні, гідрогеохімічні та газогеохімічні аномалії [63,187].

Термодегідратаційні водоносні системи розвинені у глибоких горизонтах палеозою [63,187,199]. Внаслідок катагенетичних та метаморфічних перетворень з мінералів та порід виділяються вода та гази [63,199]. Швидкість руху флюїдів визначається, в основному, тектонічними напругами у земній корі. За умов ускладненого розвантаження вод у зоні розломів можуть формуватися локальні прояви надгідростатичного пластового тиску [187].

На гідродинамічно активних ділянках розломів між підземними водами різних систем встановлюється гідравлічний взаємозв'язок [171,177], який проявляється у висхідному розвантаженні аномальних вод глибокого формування, які у верхній частині гідрогеологічного розрізу можуть змішуватися з інфільтраційними водами. Глибинні води часто характеризуються присутністю важких ізотопів кисню, водню, вуглецю, а також гелію, пари ртуті, тощо [177].

У верхній, тріщинуватій частині гідрогеологічного розрізу розповсюджені переважно прісні гідрокарбонатні кальцієві (магнієві) та гідрокарбонатно-сульфатні води [177,187].

Нижче залягають солонкуваті води, а на глибинах понад 1500-2000 м у Дніпровсько-Донецькому водонапірному басейні – високомінералізовані хлоридні натрієві розсоли. Вони часто вміщують у висіжкх конентраціях різні ендогенні мікроелементи. Максимальна мінералізація розсолів (до 320 г/дм³) є характерною для глибоких (понад 2000-3000 м) горизонтів палеозою [171,173,175,181,187].

У регіоні в породах кайнозойського, мезозойського, палеозойського віку утворилося багато водоносних горизонтів, що об'єднуються у такі комплекси: четвертинний, неоген-палеогеновий, верхньої крейди, теригенної крейди та юри,

тріасовий, закарстованої товщі нижньопермської галогенної формації, теригенних відкладів нижньої пермі і карбону [63,187] (табл. 2.2).

У регіоні виділяються такі водоносні комплекси: четвертинний; неоген-палеогеновий; мергельно-крейдянної товщі верхньої крейди; верхньокрейдний, нижньокрейдний та юрський; тріасовий; зони вилуговування галогенних відкладів нижньої пермі; піщано-глинистих відкладів нижньої пермі та карбону, а також девонський [187].

Води *четвертинних відкладів* пов'язані в основному з делювіальними, алювіальними, еоловими та пролювіальними осадами, що мають широке розповсюдження (табл.2.1). Серед горизонтів комплексу найбільшого значення набули алювіальний (що розвинутий у долинах річок та балок) та еолово-делювіальний. Останній найбільш чітко вирізняється в межах денудаційно-аккумулятивних рівнин [21]. Глибина залягання дзеркала підземних вод четвертинного комплексу – від 1-2 до 8-10 м, а абсолютні позначки – від +50 м до +250 м [21,177]. Формування підземних вод, які використовуються для місцевого водопостачання – за рахунок іфільтраційних опадів. Хімічний склад цих вод переважно гідрокарбонатно-кальцієвий з різним катіонним складом і мінералізацією від 0,19 до 5,2 г/дм³. Води четвертинних відкладів приймають основне антропогенне забруднення [39,177].

Води *неоген-палеогенових відкладів* формуються у пісках та супісках палеогенових та неогенових відкладів.

Ці водоносні горизонти є найпоширенішими у Бахмутській та Кальміус-Торецькій улоговинах. У неогенових осадах виділяються водоносні горизонти верхньопліоценових (алювіальних) відкладів, а у відкладах палеогенового віку основними у регіоні є горизонти межигірсько-обухівського комплексу [187]. За умовами формування вони об'єднуються у єдиний неоген-палеогеновий водоносний комплекс (табл 2.2).

У живленні комплексу приймають участь атмосферні опади, води, що інфільтруються з четвертинних відкладів і ті, що розвантажуються з горизонтів мезозою та палеозою.

Таблиця 2.2

Основні водоносні комплекси Західно-Донецького грабену
(за В.Суярком, 1985)

Водоносні комплекси (індекс)	Літологічний склад		Питомий дебіт, л/с	Коефіцієнт фільтрації, м ³ /добу	Типи скупчень підземних вод	Характер напору
	водовмісних порід	водотривких товщ				
Q	Ґрунти, піски, лесоподібні суглинки, гравій	Глинисті ґрунти, мул, суглинки, глини	0,05-6,0	0,001-40,0	Порові	Безнапірні, слабо-напірні
N-P	Піски, пісковики, кавернозні вапняки, гравій	Глини, мергелі	0,01-16,0	0,001-28,3	Порові, порово-тріщинні	Безнапірні, слабо-напірні
K ₂	Тріщинуваті крейда та мергель	Щільні мергельно-крейдяні породи	0,01-40,0	від 0,005-1,0 до 10,0-120,0	тріщинно-жильні, тріщинно-карстові	Безнапірні, слабо-напірні, напірні
K ₂ - J	Піски, спонголіти, тріщинуваті вапняки і галечники	Щільні мергельно-крейдяні породи, глини	0,15-18,0	0,5-30,0	Тріщинно-пластові, порово-пластові, тріщинні	Напірні
T	Піски, пісковики, конгломерати, галечники	Глини	0,06-4,0	від 1,0-2,0 до 20,0	Порово-пластові, порово-тріщинні,	Напірні
qP ₁	Закарстовані гіпси, доломіти, брекчія вилуговування солей	Щільні солі і ангідрити	від 4,0-12,0 до 25,0-75,0	від 0,1-1,0 до 150,0	Тріщинно-карстові, тріщинні, карстові	Безнапірні, слабо-напірні
P _{1kr} -C ₁ ²	Тріщинуваті пісковики, вапняки і алевроліти	Аргіліти, щільні вапняки і алевроліти	0,001-6,0	від 2,0 до 100,0	Пластово-тріщинні, тріщинні, пластово-порові, пластово-карстові	Напірні

Рівні підземних вод змінюються від +200 м на вододілах до +60 м у долинах річок і балок [177]. Загальний напрямок потоку вод – з півночі на південь і південний схід [39]. Розвинуті води комплексу як в межах вододілів, так і в долинах річок і глибоких балок. Хімічний склад вод – від гідрокарбонатних кальцієвих до сульфатних кальцієво-натрієвих з мінералізацією від 0,68 г/дм³ до 1,38 г/дм³ [39]. Води комплексу залягають у зоні активного водообміну і широко використовуються для місцевого водопостачання [21,39].

Області розповсюдження водоносних горизонтів і комплексів крейдових, юрських, тріасових, пермських та кам'яновугільних відкладів позначено на гідрогеологічній карті (рис. 2.5.).

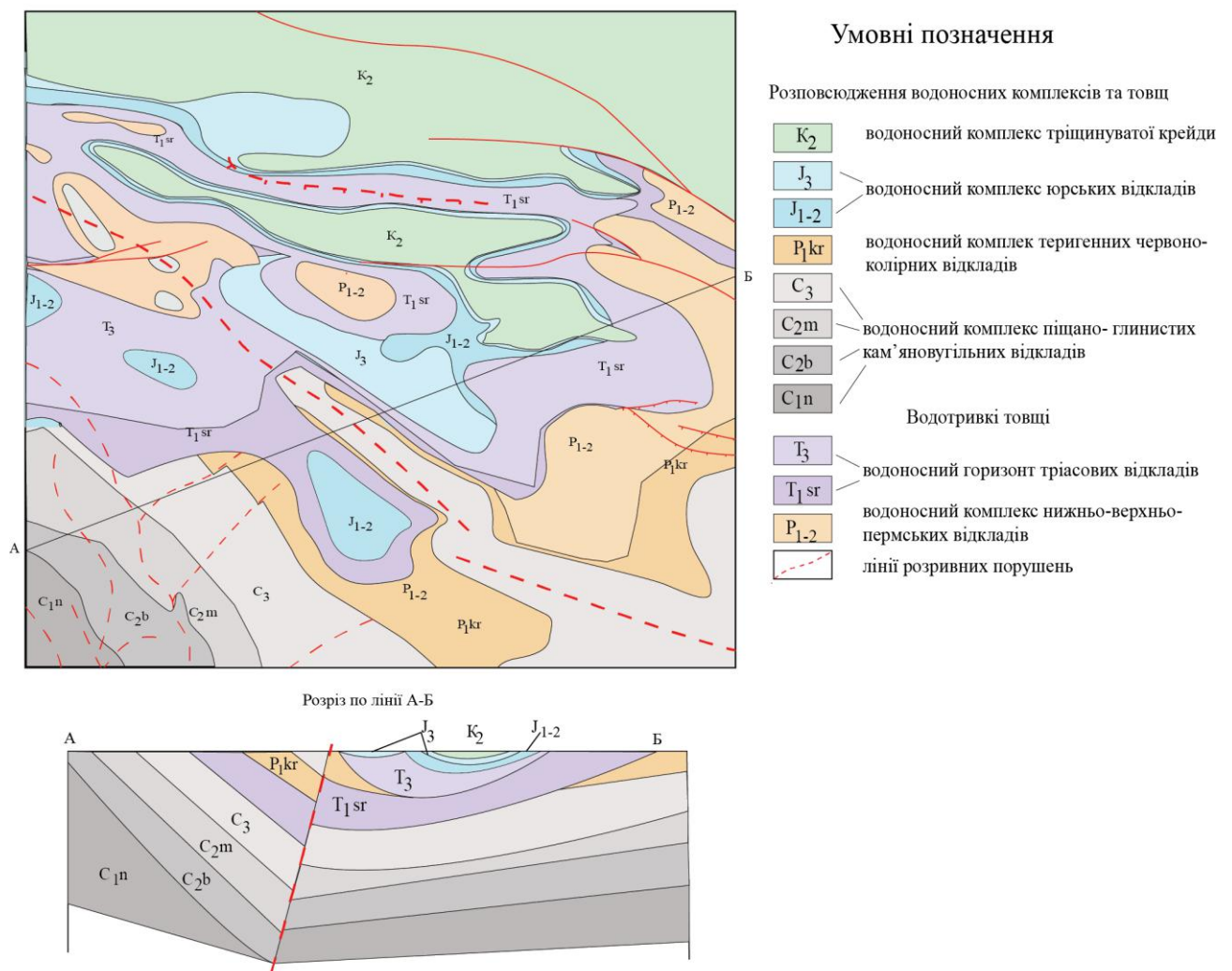


Рис. 2.5. Схематична гідрогеологічна карта докайнозойських відкладів південно-східної частини Дніпровсько-Донецького авлакогену (склала Л. Іщенко, за матеріалами ВГО «Донбасгеологія» («Донецьк-ДРГП») 2017 р.)

Водоносний комплекс *мергельно-крейдової* товщі верхньої крейди сформувався у вивітрілих, тріщинуватих породах сеноман-маастрихтського віку, що залягають під кайнозойськими відкладами на глибинах 80-100 м. Товщина порід цієї зони змінюється в середньому від 5-20 м до 100 м. Розвинутий комплекс на схилах балок і річкових долин, зокрема у долині р.Сіверський Донець [39].

На вододілах горизонти верхньої крейди безнапірні, а з наближенням до річкових долин (древніх і сучасних) вони набувають напорів до 10-20 м і мають значні ресурси. Ці води відіграють важливу роль у централізованому водопостачанні Донеччини (2-й Донецький, Краснолиманський, Краматорський, Слов'янський, та ін. водозабори) [21].

Дебіти свердловин складають 5,0-20,0 л/сек при пониженнях до 5-6 м, а іноді (Камишувахський артезіанський басейн) витрати їх досягають 30,0-66,0 л/с при зниженнях на 0,5-10,5 м. Дебіти більшості джерел не перевищують 5,0-10,0 л/с. Проте деякі з них мають і більші витрати. Так, дебіт джерела, що знаходиться у Криволуцькому басейні в с. Закітне дорівнює 40,0-60,0 л/с [187]. Хімічний склад їх гідрокарбонатний кальцієвий. Мінералізація від 0,5-1,0 г/дм³ до 1,5 г/дм³ на окремих ділянках. Середньодобові дебіти свердловин на водозаборах становлять 1,4-2,0 тис.м³/доб [63,199].

Нижче тріщинуватої зони крейдових порід залягають ущільнені відклади верхньої крейди товщиною до 140 м, які є регіональним водотривом. Вони виокремлюють перший і другий гідрогеологічні поверхи [39,167].

В межах нижнього гідрогеологічного поверху верхньої крейди розвинуті седиментаційні води, динаміка яких обумовлюється фізичним відтисканням їх з порід у процесі літогенезу (ущільнення порід). Напрямок руху вод – латерально-висхідний, тип колекторів – первинно-поровий [8,21,187].

До водоносного комплексу піщаних *верхньокрейдяних, нижньокрейдяних та юрських відкладів* входять: водоносний горизонт нерозчленованих сеноман-альбських пісків та пісковиків, нерозчленованих кімеридж-волзьких пісків і слабозцементованих пісковиків, водоносний горизонт вапнякової товщі келовей-

оксфорда, водоносний комплекс верхньобайоських та нижньобайоських пісків та пісковиків [187].

Усі водоносні горизонти є напірними, а величини напорів в межах розвіданих глибин (до 700-900 м) сягають 600 м, збільшуючись з глибиною водовмісних порід [39,187]. Максимальні п'езометричні рівні зафіксовано у Бахмутській (+ 170 м) та Кальміус-Торецькій (+ 130 м) улоговинах [39,187].

Живлення водоносного комплексу здійснюється як за рахунок атмосферних опадів і перетоку вод з молодших відкладів, так і в наслідок розвантаження вод тріасових і палеозойських відкладів по тектонічних порушеннях. Свідченням цього є, зокрема, води хлоридного натрієвого складу з мінералізацією 20,0-35,0 г/дм³ на глибині 50-100 м (Слов'янський купол), а також лужних (рН 7,8-9,0) гідрокарбонатних натрієвих вод з дуже низькою мінералізацією (0,5 – 1,0 г/дм³) (Артемівська антикліналь) [39,187].

Тріасовий водоносний комплекс розвинутий у різнозернистих пісковиках, що залягають серед потужних товщ водотривких глин. За хімічним складом води хлоридні натрієві, гідрокарбонатно-сульфатні і сульфатно-гідрокарбонатні кальцієво-натрієві з мінералізацією 2,0-17,0 г/дм³. По свердловинах, що розкрили води комплексу, спостерігається самовиливання палеозойських розсолів з дебітом до 0,2 м³/доб і мінералізацією до 200,0-300,0 г/дм³ і вище [84,177,188].

Води тріасового водоносного комплексу завдяки високому вмісту йоду, бром, бору часто мають бальнеологічні властивості [39].

Води палеозойських порід представлені нижньопермськими та кам'яновугільними водоносними горизонтами і комплексами. Вони можуть як виходити на денну поверхню або залягати поблизу неї (центральна, південна, східна частина регіону), так і знаходитися у глибоких горизонтах палеозою [187].

В межах території досліджень виділяють чотири окремі водоносні комплекси: зони вилуговування нижньопермських відкладів, піщано-глинистих нижньопермсько-кам'яновугільних відкладів, а також девонські – надсольовий та підсольовий (табл. 2.2).

Водоносні горизонти кам'яновугільних відкладів мають високу водонасиченість та використовуються для централізованого водопостачання [39,177].

Водоносний комплекс зони вилуговування галогенних відкладів нижньої пермі (слов'янська (P_{1sl}), микитівська(P_{1nk}), краматорська (P_{1km}) світи) утворився у приповерхневій тріщинно-карстовій зоні соленосних відкладів для якої характерними є карстові воронки та порожнини. Вони зумовлюють утворення багаточисельних тріщин, що сприяє вільній інфільтрації атмосферних опадів та зародженню підземних потоків з великими швидкостями (сантиметри і навіть метри за секунду) [21,187].

Зона вилуговування соленосних порід має товщину 100-200 м. За інфільтраційного живлення води галогенного комплексу безнапірні, а з зануренням під мезокайнозойські товщі вони набувають напорів до 100-180 м [21]. Дебіти окремих свердловин в районі розсолопромислів досягають 25,0-75,0 л/с. Нижче зони вилуговування породи нижньопермської товщі є регіональним водотривом [63,123].

Водоносні комплекси піщано-глинистих відкладів нижньої пермі та карбону за гідрогеологічними особливостями є досить близькими і через це об'єднуються в єдиний комплекс (табл. 2.2). Велика кількість водоносних горизонтів (близько 30 у відкладах картамишської світи пермі та понад 330 – в теригенних відкладах верхнього карбону) літологічно складена тріщинуватими пісковиками та вапняками. Глинисті відклади картамишської світи вміщують пласти пісковиків з незначними припливами води (до 10,0 м³/добу) [6].

Живлення водоносного комплексу поблизу земної поверхні – інфільтраційне, а зі збільшенням глибини у ньому все суттєвішу роль відіграють води глибоких горизонтів палеозою, що розвантажуються по розривних порушеннях. Усі літологічні різновиди порід, що знаходяться у зоні вивітрювання – тріщинуваті. Вони утворюють спільну зону обводнення з вільною поверхнею. Зі збільшенням глибини залягання малообводнені алеврити ущільнюються і стають водотривкими, а водоносні горизонти набувають

гідравлічних напорів, які збільшуються із зануренням комплексу [187]. Витрати джерел, які живляться водами пісковиків досягають 3,0-5,0 л/с [171,177]. Пласти вапняків, що є значно тоншими за пісковики є більш водомісткими, що обумовлене їх закарстованістю. Слід зазначити, що розкриття вапняків карбону шахтами було причиною притоків з дебітами більшими за 500,0 м³/год, а інколи і до 2500,0 м³/год. При цьому середні дебіти складають 3,0-6,0 л/с, а коефіцієнти фільтрації вапняків мають значення до 200,0 м³/добу [6,39].

Мезозойські та палеозойські водоносні горизонти та комплекси поділяються регіональними водотривами серед яких виділяються: щільні мергельно-крейдянні породи верхньої крейди, товщі юрських і тріасових глин, незакарстовані соляні відклади галогенної товщі нижньої пермі (рис.2.5).

2.5. Висновки до другого розділу

1. Західно-Донецький грабен входить до складу Дніпровсько-Донецького палеорифту і є зоною зчленування двох його окремих сегментів – Дніпровсько-Донецької западини – на заході та Донецької складчастої споруди – на сході. Гранці структури визначаються зонами субмеридіональних та субширотних глибинних розломів, що поділяють регіон на окремі літосферні блоки.

2. У зонах розломів утворилися потужні довгоживучі осередки тепломасоперенесення, з якими пов'язані не лише гідротермальні рудні поля (Микитівське, Дружківсько-Костянтинівське, Слов'янське та інші), а й ділянки розвантаження теплового потоку, ендегенних флюїдів, газів та вод глибокого формування, що призвело до формування аномалій геотермічного поля, гідродинамічних, газодинамічних та геохімічних аномалій, які мають комплексний характер. Вони просторово співпадають з антиклінальними структурами, на яких встановлено сучасні тектонічні рухи, що пов'язані з постгідротермальною активізацією гідротермальних систем на альпійському етапі їхнього розвитку.

3. Західно-Донецький грабен заповнений осадовими породами палеозойського, мезозойського та кайнозойського віку, що утворюють три структурні поверхи. Товща порід палеозою (до 15-17 км) представлена відкладами девонської (туфи, пісковики, солі), кам'яновугільної (пісковики, алевроліти, аргіліти, вапняки, вугілля) та пермської (пісковики, алевроліти, солі) систем. Мезозойські породи середнього тріасу, юри та крейди (пісковики, вапняки, алевроліти, глини, доломіти, крейда) мають товщину до 1500 м. Кайнозойські відклади палеогенового (піски, алевроліти, пісковики, глини, мергелі), неогенового (піски, глини) і четвертинного (суглинки, піски, глини) віку мають загальну товщину 150 м.

4. За гідрогеологічним районуванням Західно-Донецький грабен входить до складу Дніпровсько-Донецького артезіанського басейну. У його осадів товщі виділяється вісім водоносних комплексів: четвертинний, неоген-палеогеновий, мергельно-крейдової товщі верхньої крейди, нижньокрейдяний та юрський, тріасовий, зони вилуговування галогенних відкладів нижньої премі, піщано-глинистих відкладів нижньої пермі та карбону, а також девонський (надсольовий та підсольвий).

5. Територія досліджень за існуючим районуванням входить до складу Бахмутсько-Торецького та Центрального гідрогеологічних районів. Гідрогеологічні особливості грабену визначаються тектонічною порушеністю та літологічним складом водоносних порід. При цьому живлення водоносних горизонтів у приповерхневих умовах забезпечується за рахунок атмосферних опадів і перетоку вод із верхніх горизонтів, а зі збільшенням глибини роль напірних вод глибоких горизонтів, висхідне розвтаження яких відбувається на гідродинамічно відкритих ділянках тектонічних структур, суттєво збільшується.

Результати досліджень даного розділу наведено в публікаціях автора: [67, 71, 233, 244].

РОЗДІЛ 3

ОСОБЛИВОСТІ ФОРМУВАННЯ ХІМІЧНОГО СКЛАДУ ПІДЗЕМНИХ ВОД РЕГІОНУ

Формування хімічного складу підземних вод – одна з важливих проблем гідрогеології. Основи цієї роботи закладено у роботах відомих вчених – В. Вернадського, Ф. Саваренського, Г. Каменського, В. Дерпгольца, Н. Ігнатовича, О. Овчиннікова, О. Бабинця, І. Вовка, Д. Уайта, К. Гавриленка, Є. Баскова, І. Зайцева, Є. Піннекера, Е. Посохова, В. Шестопалова, В. Суярка, В. Колодія та інших [6,21,23,25,28,62,81,91,120,173,177,186,199]. Головним положенням цієї, часто суперечливої, проблеми, на думку автора, є розуміння того, що хімічний склад підземних вод – результат взаємодії різних за генезисом компонентів геологічних природних систем на протязі планетарного а регіонального геологічного розвитку.

Геохімічні особливості підземних вод Дніпровсько-Донецького водонапірного басейну включно із Західно-Донецьким грабенем та Донецькою складчастою спорудою розглядався у працях відомих українських гідрогеологів – О. Бабинця, В. Шестопалова, М. Дробнохода, І. Вовка, В. Суярка, В. Колодія, Д. Застежка, Л. Швая, у роботах яких було визначено основні фактори і процеси формування їх хімічного складу.

3.1. Геохімічні типи підземних вод

Геологічний розвиток регіону обумовив існування різноманітних геохімічних типів підземних вод (за О.А. Альокіним). Серед них виділяють [2]:

1. Гідрокарбонатний (кальцієвий, магнієвий) з мінералізацією (М) 1,0-3,0 г/дм³ і рН 6,8-7,2.
2. Гідрокарбонатно-сульфатний (сульфатно-гідрокарбонатний) кальцієвий, магнієвий з М 1,0-3,5 г/дм³ і рН 6,7-7,4.
3. Гідрокарбонатно-сульфатний хлоридний з М 0,1-2,0 г/дм³ і рН 7,8-9,0.

4. Сульфатний змішаного катіонного складу з М 3,0-7,0 г/дм³ і рН 5,4-7,6.

5. Сульфатно-хлоридний (хлоридно-сульфатний) натрієвий, кальцієвий з М 3,0-8,0 г/дм³ і рН 6,5-7,8.

6. Гідрокарбонатний (хлоридний) натрієвий або хлоридний натрієвий з М від 5-10 до 320 г/дм³ і рН 7,6-9,5.

У геогідродинамічному розрізі регіону може бути виділено три групи геогідродинамічних систем: інфільтраційна, елізійна та термогідродинамічна [90].

В інфільтраційних геогідродинамічних системах переважають прісні води гідрокарбонатного, кальцієвого (магнієвого) гідрокарбонатно-сульфатного, сульфатного-гідрокарбонатного та сульфатного типів змішаного катіонного складу [91,167,169,169,177,187]. Хлоридні натрієві води з високою мінералізацією та лужністю є характерними для елізійних та термогідродинамічних систем, що характеризуються ускладненим та досить ускладненим водообміном [90,91,171,177]. По зонах розломів спостерігається висхідне розвантаження вод глибокого формування, що фіксується за гідродинамічними, гідрогеохімічними та гідрогеотермічними аномаліями [6,86,90,91,167,169,169,177].

Частина гідрогеологічного розрізу до 100- 300 м, що відповідає зоні вільного водообміну (інтенсивної циркуляції підземних вод) збігається із геохімічною зоною гіпергенезу [6,90,91,169], для якої автор побудував карту розповсюдження геохімічних типів підземних вод (рис. 3.1.)

У цій зоні є як інфільтраційні води, так і води глибоких горизонтів елізійних і навіть термогідродинамічних систем, що розвантажуються по розломах. Вони приймають участь у механічній та хімічній руйнації порід і мінералів, розчиненні, вилуговуванні, гідролізі мінералів та інших процесах, що супроводжуються перенесенням мінеральної речовини та сполук підземними водами.

У верхній частині гідрогеологічного розрізу гідрогеологічні структури є максимально розкритими та добре промитими [61].

На глибинах понад 600-900 м у зоні ускладненого водообміну, підземні води є переважно сульфатно-хлоридними або хлоридними натрієвими та сульфато-гідрокарбонатними [91]. Їх склад формується в основному за рахунок розчинення і вилуговування гірських порід та мінералів, а також процесів катіонного обміну.

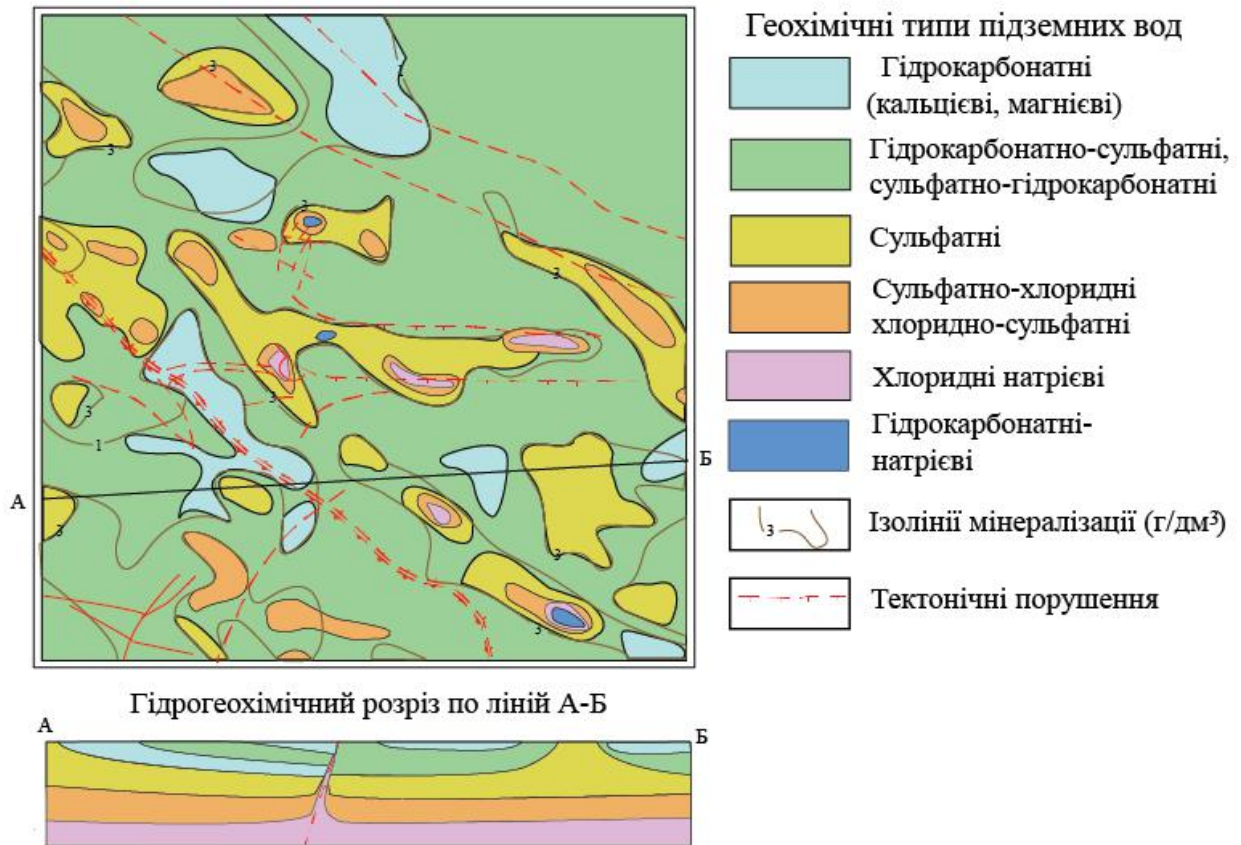


Рис. 3.1. Схема розповсюдження геохімічних типів підземних вод регіону (склала Л.Іщенко, 2018 р.)

Певну роль у цьому відіграють і біогенні процеси сульфат-редукції [6,61,62,86,167,169,171,177].

Води елізійних систем формуються у регіоні на глибинах понад 400-600 м. Вони мають підвищену мінералізацію (12-310 г/дм³), а іноді і підвищену лужність (рН 7,8-8,3) та суттєво збагачені хлором і натрієм, через що тут переважають хлоридні натрієві води і розсоли з високим вмістом окремих мікрокомпонентів (йод, бром, калій, бор, ртуть, літій та ін.) [183,190].

У водах елізійної системи присутні як вільні, так і розчинені гази – двооксид вуглецю, метан, сірководень, водень, гелій, що розвантажуються по зонах глибинних розломів, якими контролюються антиклінальні мезозойські структури [171,187].

Таблиця 3.1

Геохімічні особливості водоносних комплексів
Західно-Донецького грабену(за В. Суярком, 2006)

Водоносні комплекси	Геохімічні типи підземних вод	М, г/дм ³	рН	Характерні мікроелементи та газу
Q	HCO ₃ -Ca (Mg) HCO ₃ -SO ₄ -Ca (Mg, Na)	0,3-1,7 1,3-2,6	7,0-7,2 6,8-7,3	Br, B, Zn, NO ₂ , NO ₃
N-P	HCO ₃ -SO ₄ -(Ca, Mg, Na) SO ₄ -HCO ₃ -(Ca, Mg, Na)	0,5-2,8 1,5-6,2	6,8-7,3 6,9-7,4	Br, B, F, (As, Cu); N ₂ , H ₂ S, O ₂
K ₂	HCO ₃ -Ca(Mg) HCO ₃ -SO ₄ -Ca(Mg, Na)	0,5-2,0	6,8-7,2	Br, As, Cu, Zn, Hg, Pb, Ni, CO ₂
K ₂ - J	HCO ₃ -SO ₄ -Ca(Mg, Na) SO ₄ -HCO ₃ -(Cl)- Na	1,0-3,0 1,5-6,0	6,8-7,3 7,0-7,4	F, Br, B, Zn, Cu; NO ₂ , NO ₃
T	HCO ₃ -SO ₄ -Ca (Mg, Na, Ca)	1,0-2,0	6,8-7,3	Br, As, Hg, B, F, Co, Ni, CO ₂ , CH ₄
	SO ₄ -HCO ₃ -(Cl)- Na (Mg, Ca) Cl-HCO ₃ -Na, Cl-Na	2,3-6,4 до 12,0- 16,0	6,7-7,4 7,8-8,3	
P ₁	На ділянках, де солі вилуговані: SO ₄ -Ca (Na, Mg)	1,6-7,8 до 40,0	7,2-8,0	Br, B, F, J, Pb, Zn, Hg, As, (Li, Pb, Cs), H ₂ He, CH ₄
	SO ₄ -Cl- Na- Ca (Mg) У зоні сучасного вилуговування галіту: Cl-Na		7,9-9,0	
P ₁ -C ₂ ²	HCO ₃ -Ca(Mg)	0,5-1,0	6,8-7,2	B, F, Pb, Zn, Hg, As, Cu, Ba, Sr, Br, (Sb, J, Li, Rb, Cs, Cr, Ge, Y, Yb, La, Ti, Mn, H ₂ S, CO ₂ , CH ₄ , H ₂ , He
	HCO ₃ -SO ₄ -Ca(Mg, Na)	1,0-2,5	6,9-7,5	
	SO ₄ -(Ca, Na, Mg)	2,5-6,0	5,4-6,7	
	SO ₄ -Cl- Na- (Ca, Mg)	3,0-8,0	7,4-8,0	
	HCO ₃ -(Cl) – Na	0,5-1,5	7,4-8,5	
	Cl – Na	10,0-320,0	7,8-9,2	

У глибинній термогідродинамічній зоні регіону нерідко спостерігається явище гідрогеохімічної інверсії, яке супроводжується різким зниженням величини мінералізації підземних вод з глибиною та порушенням прямої гідрогеохімічної зональності, що часто пов'язане з формуванням прісних гідрокарбонатних натрієвих вод у зонах розущільнення гірських порід [186,187]. Інверсія за рахунок розвантаження хлоридно-натрієвих вод є постійним явищем у зонах розломів в інфільтраційних та елізійних геогідродинамічних системах.

Хімічний склад підземних вод інфільтраційних та й іноді елізійних систем великою мірою визначається мінеральним складом водовмісних порід. Тому закономірності формування геохімічних типів підземних вод можуть бути пов'язані з літолого-петрографічними особливостями водоносних порід та наявністю в них тих або інших водорозчинних сполук (табл. 3.1).

За спостереженнями автора, на території досліджень мінералізація підземних вод закономірно збільшується з глибиною, а їхній хімічний склад змінюється від гідрокарбонатного кальцієвого (магнієвого) до хлоридного натрієвого. Це підтверджують висновки інших дослідників [6,28,91,177].

Поступове збільшення мінералізації (від 0,5 до 320,0 г/дм³) підземних вод (рис. 3.2.) та закономірна зміна їхнього хімічного складу з глибиною відтворює нормальну гідрогеохімічну зональність (рис. 3.3.)

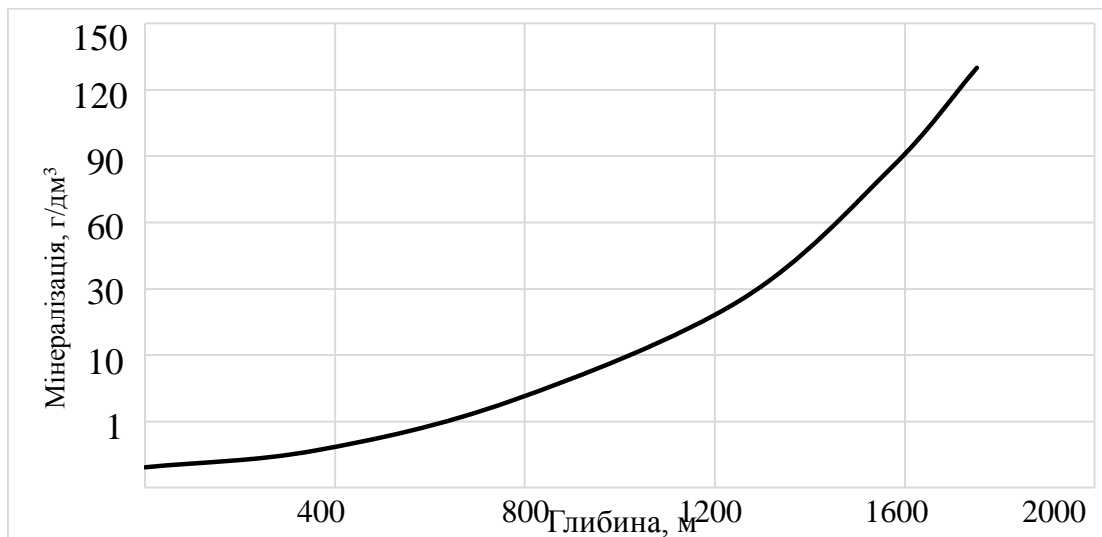


Рис. 3.2. Крива зміни мінералізації підземних вод регіону з глибиною [62,91,171,187 з доповненнями автора]

Ця зональність порушується в зонах розломів, що проявляється у гідрогеохімічній інверсії [39,89,177].

Води, широко розповсюджених кайнозойських відкладів характеризуються гідрокарбонатним кальцієвим (магнієвим) і гідрокарбонатно-сульфатним (різного катіонного складу) складом. Мінералізація їх від 0,5 г/дм³ до 5,0 г/дм³ і рН 6,8-7,4 [39].

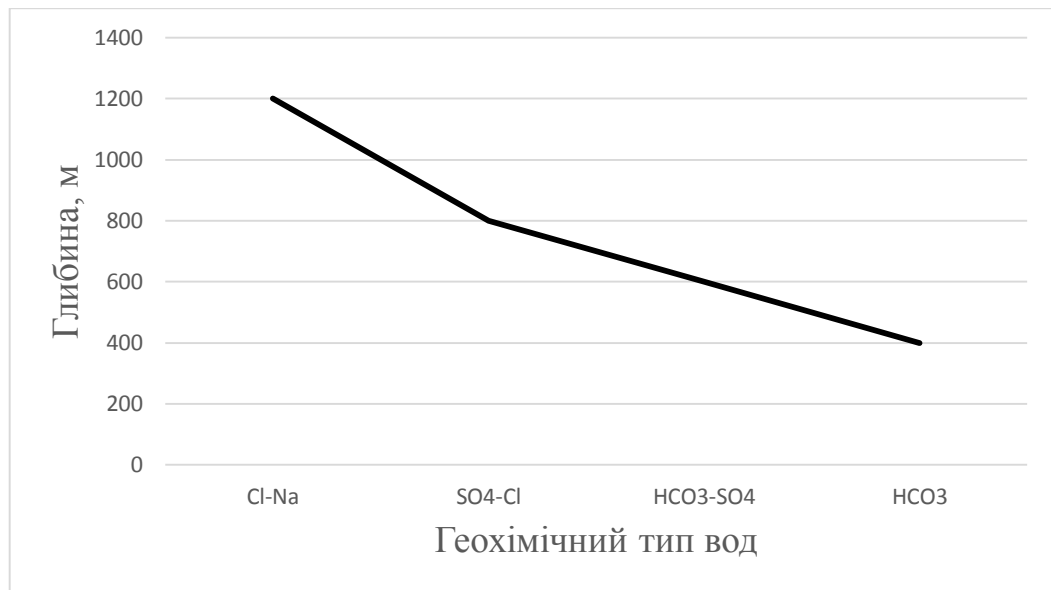


Рис. 3.3. Крива зміни геохімічного типу підземних вод з глибиною [39,91,187 з доповненнями автора]

У зонах гідродинамічно активних розривних тектонічних порушень, підземні води кайнозойських комплексів за рахунок розвантаження вод палеозою, нерідко характеризуються аномальним (сульфатно-хлоридним) складом, а мікроелементи та гази в них можуть мати різне (ендогенне, літогенне, біохімічне та атмосферне) походження. Найрозповсюдженішими є гідрокарбонатно-сульфатні та сульфатно-гідрокарбонатні води різного катіонного складу [187].

Води крейди, юри та тріасу у зоні вільного водообміну є як правило, гідрокарбонатно-сульфатними та сульфатно-гідрокарбонатними. Мінералізація їх від 0,5-1,5 г/дм³ до 3,0-6,0 г/дм³, а рН дорівнює 6,7-7,6. Сульфатні води з мінералізацією 3,0-5,0 г/см³ присутні у вигляді локальних лінз [90,91]. В підземних водах мезозою збільшується концентрація іонів хлору та натрію. Вони характеризуються сульфатно-хлоридним натрієвим, сульфатно-гідрокарбонатним кальцієвим (натрієвим), хлоридно-гідрокарбонатним натрієвим та хлоридним натрієвим складом. До того ж, щільні породи мергельно-крейдиної товщі верхньої крейди та глинисті породи тріасу виконують роль регіональних водотривів [39,187].

Хімічний склад підземних вод палеозою є різноманітним. У водоносному комплексі зони вилуговання нижньопермських соленосних відкладів

Бахмутської улоговини на ділянках, де шари солі вже вилуговані, формуються сульфатні кальцієві і сульфатно-хлоридні натрієво-кальцієві води з мінералізацією до 7,8 г/дм³ та рН 7,8 [91,177]. У зоні сучасного активного вилуговування галіту підземні води є хлоридними натрієвими склад з мінералізацією до 180,0 г/дм³ та рН до 8,5. Нижче зони вилуговування, галогенні відклади виконують роль водотривів [184,183,187].

Формування хімічного складу підземних вод палеозою (пермі та карбону) залежить від умов залягання водовмісних порід [183]. З глибиною відбувається їх ущільнення, що є однією з причин поступової зміни геохімічних типів вод – від слабомінералізованих (мінералізація до 1,0 г/дм³), нейтральних (рН 6,8-7,2), гідрокарбонатних кальцієвих (магнієвих, натрієвих) вод до високомінералізованих (мінералізація до 250,0-320,0 г/дм³) лужних (рН 7,8-9,2) хлоридних натрієвих розсолів, які притаманні глибинним геогідродинамічним системам [177,183,184].

Води середнього та верхнього девону на території досліджень мають локальне поширення. Вони характеризуються, здебільшого, хлоридно-сульфатним натрієвим складом і мінералізацією до 150,0 г/дм³ та рН 8,0-9,0 [155, 164].

Джерелами мікроелементів і газів у водах палеозойських комплексів можуть бути як водовмісні осадові породи, так і осередки розвантаження глибинних флюїдів, з яких вони у водяно-газових потоках переносяться по зонах розломів, де відбуваються сучасні процеси тепломасоперенесення. Останнє сприяє формуванню гідрогеохімічних аномалій з нетиповим для регіонального геохімічного фону набором елементів.

На гідродинамічно вільних ділянках розломів між різними водоносними горизонтами та комплексами встановлюється гідравлічний взаємозв'язок, що проявляється у висхідному розвантаженні високонапірних, високомінералізованих, лужних вод глибокого формування, які суттєво впливають і на фізико-хімічні параметри підземних вод верхньої частини гідрогеологічного розрізу [86,167,169,187].

Гідрогеохімічні дослідження, що проводилися на протязі багатьох років, дозволили встановити, що у зоні вільного водообміну регіону (до глибин 100-300 м) переважають слабколужні сульфатно-гідрокарбонатні (кальцієві, натрієві, магнієві) солонуваті води [21,177,187].

Інколи в аномалії формують води, хімічний склад яких є зовсім не характерним для регіону. Такі явища можуть бути пов'язані як з природними геологічними процесами, так і з антропогенним забрудненням гідросфери.

3.2. Умови формування хімічного складу підземних вод

Формування хімічного складу підземних вод визначається факторами та процесами, що поділяються на дві групи: ендегенні та екзогенні. Екзогенні фактори, що спричиняють гідрогеохімічні процеси у свою чергу поділяються на природні та штучні (антропогенні) [187].

Найважливішими природними факторами формування хімічного складу підземних вод є: 1) фізико-географічні (клімат, рельєф, кількість атмосферних опадів, орографічна мережа та ін.); 2) геологічні (склад гірських порід, тектоніка, магматизм, геотермічний та газовий режим надр та ін.); 3) гідрогеологічні (динаміка підземних вод та положення областей живлення та розвтаження, швидкість фільтрації та ін.); 4) фізико-хімічні (хімічні властивості гірських порід і флюїдів, розчинність гірських порід та форми міграції елементів, рН та Eh водного середовища, процеси радіолізу та катіонного обміну та ін.); 5) біологічні (вплив мікроорганізмів та живої речовини); 6) антропогенні (штучне забруднення підземних вод) [28,50,142,146].

На формування хімічного складу підземних вод основний вплив здійснюють геологічні процеси, які регулюють зміни термодинамічних та хімічних рівноваг у природних геологічних системах.

Склад водовмісних порід – головний фактор формування вод «регіонального фону» верхньої геогідродинамічної зони. Він впливає на процеси катіонного обміну в системі «вода-порода» за рахунок якого підземні води збагачуються

основними макрокомпонентами, мікроелементами та газами у гідрогеологічних структурах, розбитих глибинними розломами. Вплив водовмісних порід на формування хімічного складу підземних вод може зменшуватися зі збільшенням тут ролі процесів висхідного розвантаження вод глибоких горизонтів, пов'язаних з процесами глибинного тепломасоперенесення [179,181,187].

Гідрогеотермічні аномалії, які просторово збігаються з літогеотермічними, проурочені до ділянок висхідного розвантаження вод глибоких горизонтів у зонах розломів. Води у них мають аномальний хімічний та газовий склад, який відрізняється від складу підземних вод регіонального фону. Часто такі води характеризуються і підвищеною температурою [10,12,28].

Газовий режим підземних вод також формується внаслідок ендегенних та екзогенних процесів. Серед останніх важливу роль відіграють процеси біогенезу. Газу мають велике значення для утворення основних аніонів підземних вод – гідрокарбонат-іону, сульфат-іону, хлор-іону. Вони суттєво впливають на процеси у різних геохімічних системах [187]. Так, велика кількість двоокису карбону у воді сильно підвищує розчинність мінеральної складової порід [194]:



У формуванні хімічного складу підземних вод велику роль відіграють регіональні водотриви, які поділяють водовмісні породи на водоносні горизонти і комплекси, перешкоджають проникненню поверхневих вод та вод глибоких горизонтів у водоносні горизонти з питними водами. Такими водотривами у регіоні є щільні мергельно-крейдянні породи верхньої крейди, глинисті відклади тріасу та галогенні товщі нижньої пермі. Також існує багато місцевих (локальних) водотривів (кайнозойські глини і суглинки, юрські глини, аргіліти та алевроліти палеозойських комплексів та ін.) [39,177].

Тектонічні рухи, що призводять до деформацій гірських порід часто є основним фактором як самих підземних вод, так і їх хімічного складу. Вони не лише обумовлюють формування тріщинуватості у гірських породах, а й впливають на показники динаміки підземних вод, які залежать від швидкості їх

фільтрації. У зонах відкритої тектонічної тріщинуватості ці швидкості є найбільшими [142,181].

Основними фізико-хімічними процесами, що впливають на формування хімічного складу підземних вод є: 1) перенесення речовини у процесі молекулярної дифузії або фільтраційного масоперенесення (дифузія, самодифузія, конвекція); 2) переведення елементів у розчин в процесі хімічних реакцій взаємодії у системі «порода-мінерал-вода» (гідроліз, вилуговування та розчинення); 3) виведення елементів з розчину (кристалізація солей, дія геохімічних бар'єрів, сорбція); 4) відтворення та поглинання розчиненої речовини (іонний обмін, обмінна адсорбція, окислювально-відновні реакції, радіаційний розпад та ін.); 5) додавання або видалення молекул розчинника (гідратація та дегідратація мінералів, підземне випарення). Роль того чи іншого процесу у формуванні хімічного складу підземних вод суттєво залежить від глибини залягання водоносних горизонтів і комплексів, ступеню розкритості гідрогеологічних структур, а також від інтенсивності процесів масоперенесення в підземній гідросфері [92, 120, 164].

Молекулярно-дифузійне перенесення – процес поширення хімічних елементів і сполук у будь-якому середовищі, за рахунок руху молекул. В підземній гідросфері це призводить до вирівнювання концентрацій елементів у воді внаслідок переміщення їх молекулярними потоками. Це явище може відбуватися лише в умовно замкнених термодинамічних системах, через що воно є характерним для глибоких горизонтів палеозою з ускладненим водообміном [120].

Внаслідок процесів тепломасоперенесення у підземних водах зон розломів спостерігаються підвищені вмісти ендегенних елементів та сполук – He, Ar, Li, Rb, Sr, Hg та ін. (Центрально-Донецький, Північно-Донецький, Корульсько-Дронівський, Петровсько-Кремінський). Таке явище спостерігається і в зонах розривних порушень нижчих порядків.

Поглинання розчиненого у воді елемента відбувається у процесі кристалізації солей та сорбції. Ці процеси відбуваються на геохімічних бар'єрах

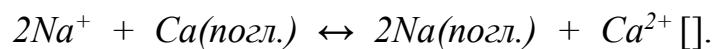
(ділянках різкої зміни інтенсивності міграції хімічних елементів), а також внаслідок сорбції, яка відіграє важливу роль у зміні хімічного складу підземних вод [142].

У Західно-Донецькому грабені у процесі геологічної історії сформувалися різні геохімічні типи підземних вод. Серед них:

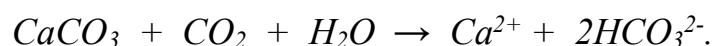
Гідрокарбонатні води змішаного катіонного складу з мінералізацією 1,0-3,0 г/дм³ формуються в зоні активного водообміну (зоні гіпергенезу) при розчиненні та вилуговуванні кальцій- та магнійвміщуючих мінералів – гіпсу, кальциту, доломіту за схемою [146]:



Іонний обмін – основний процес при формуванні гідрокарбонатних кальцієвих вод, що відбувається у системі "вода-порода-органічна речовина". При цьому збільшення кількості реагуючого елемента зсуває реакцію в бік, протилежний тому, де знаходиться цей елемент [146]:



Оскільки природні адсорбенти мають переважно негативний заряд, між водами і породами спостерігаються реакції катіонного обміну. Енергія реакції залежить від валентності катіонів, їхньої атомної маси та радіусу. Обов'язковою умовою цих процесів є різниця між концентрацією речовини, що розчиняється, на поверхні твердої фази і його концентрацією у розчині. У результаті вуглекислотного вилуговування різних порід формуються води, головним аніоном яких є гідрокарбонат-іон. Серед катіонів у гідрокарбонатних водах переважає кальцієвий [146]:

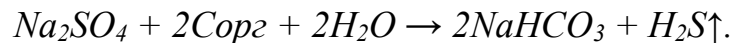


У верхніх водоносних горизонтах гідроліз є причиною збагачення вод іонами кальція [146]:

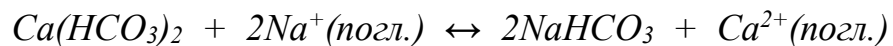


Гідрокарбонатні кальцієві (кальцієво-магнієво-натрієві) води мають близькі до нейтрального значення рН і поширюються в інфільтраційних системах кайнозойського, мезозойського та палеозойського віку [8146].

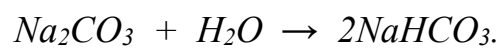
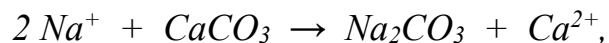
Гідрокарбонатні натрієві води часто мають інший генезис. Це лужні (рН 7,8-9,0) прісні та ультрапрісні (М-0,1-2,0 г/дм³) води. Формування таких вод може бути пов'язане з катіонним обміном, захороненням древніх інфільтраційних вод, а також розвантаженням по зонах розломів глибинних флюїдів та з абіогенною (неорганічною) десульфатизацією і дехлоритизацією вод у присутності вільної вуглекислоти та метану[89,142]:



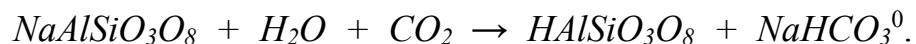
Гідрокарбонатні натрієві (содові) води можуть утворюватися у процесі взаємодії гідрокарбонатних кальцієвих вод з натрійвміщуючими породами:



Ці реакції мають місце на контакті гідрокарбонатних кальцієвих вод із глинами та алевритами [150,152,152]. При цьому у розчин переходять важкорозчинні карбонати кальцію (магнію):



Гідроліз карбонатних порід є характерним для розсолів. Шляхом гідролітичної взаємодії між ними формуються гідрокарбонатні натрієві води з невисокою (до 10 г/дм³) мінералізацією [152]:



Серед аніонів переважає HCO⁻ (до 100 мг/дм³), інколи присутній аніон Cl⁻ (до 10-30 мг/дм³), а серед катіонів домінує Na⁺ (до 100 мг/дм³) [173].

Вірогідним фактором формування гідрокарбонатних натрієвих вод на глибинах до 1 км і більше є ефект «скипання» висхідного потоку гарячих (до 100-150⁰С) хлоридних натрієвих вод [186]. Це відбувається за рахунок висхідного турбулентного руху «колони» термальних хлоридних натрієвих високомінералізованих розчинів у разі попадання у зону розуцільнення гірських порід. Різке падіння тиску викликає миттєве скипання розчину, і як наслідок, падіння температури, що супроводжується дегазацією хлору, десульфатизацією розчину та випадіння з розчину в осад солей кальцію та магнію. Це, у свою чергу, призводить до значного зменшення мінералізації водного розчину. В результаті

утворюються опріснені гідрокарбонатні (хлоридні) натрієві води з мінералізацією 0,1-2,0 г/дм³, структурні лінзи яких присутні на різних глибинах гідрогеологічного розрізу [186].

Зі збільшенням глибини за нормальної гідрогеохімічної зональності гідрокарбонатно-хлоридні натрієві води з мінералізацією до 3,0-5,0 г/дм³ змінюються спочатку хлоридно-сульфатними натрієвими, а потім і хлоридними натрієвими водами та розсолами (солянками). Зворотня зональність (гідрогеохімічна інверсія) проявляється у різкій зміні мінералізації та хімічного складу підземних вод. Причиною інверсії, на думку автора, є існування флюїдодинамічно активних ділянок розломів в масивах тріщинуватих порід. Явище інверсії зазвичай спостерігається на антиклінальних (купольних) структурах регіону, що здійснюються у сучасну пору – Головна (Горлівська), Дружківсько-Костянтинівська, Слов'янська (рис. 3.4.).

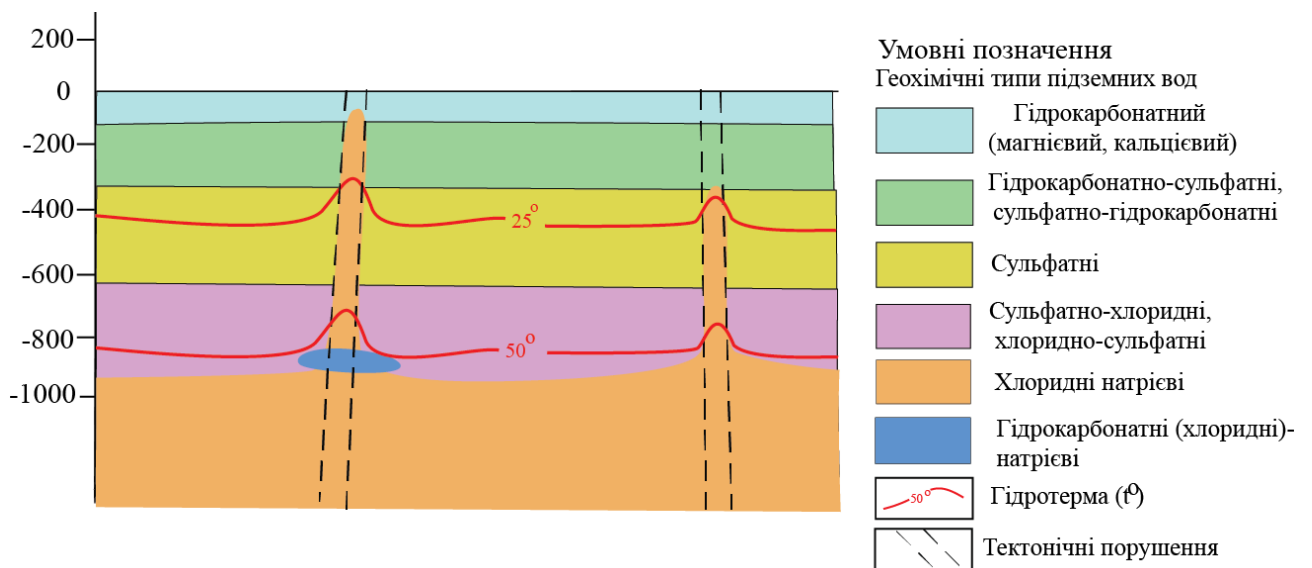


Рис.3.4. Схематичний повздовжній гідрогеохімічний розріз через Горлівську (Головну) антикліналь у межах Микитівського рудного поля (склала Л.Іщенко, 2018)

Слід зазначити, що аномалії гідрокарбонатних натрієвих вод часто приурочені до зон молоді альпійської (ларамійської) тектонічної активізації у «прогрітих» (на постгідротермальному етапі розвитку) структурах південно-східної частини Дніпровсько-Донецького палеорифту [185].

Сульфатно-гідрокарбонатні, сульфатні, та сульфатно-хлоридні води різного катіонного складу зустрічаються як у зоні вільного водообміну, так і у

занурених мезозойських та палеозойських водоносних комплексах. Сульфатні води характеризуються невисокою мінералізацією (3-5 г/дм³) та низьким значенням рН-5,4-7,6. Спостерігається закономірне збільшення вмісту сульфат-іону зі зростанням мінералізації вод. У зоні гіпергенезу кислі (рН≤6,7) сульфатні води часто формуються у зонах окислення як сульфідної мінералізації, так і покладів вуглеводнів [144].

Сульфат-іон у підземних водах накопичується за рахунок різних геохімічних перетворень. У зоні гіпергенезу це може бути сульфат-редукція, що має такий геохімічний вираз [25]:

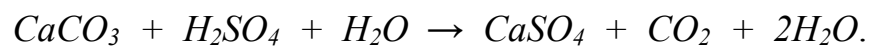


Особливо інтенсивно цей процес відбувається на контакті інфільтраційних та пластових нафтових вод, враховуючи збагаченість останніх сірководнем.

У накопиченні сульфат-іона у підземних водах велику роль відіграють процеси розчинення та вилуговування сірчанних сполук за такою схемою:



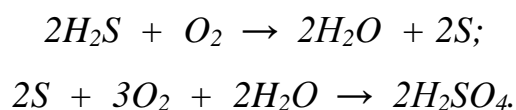
Сірчано-кисле вилуговування кальциту призводить до появи сульфату кальцію (ангідриту) [25]:



При цьому води набувають сульфатного (натрієвого) складу. Сульфатні натрієві води утворюються також при взаємодії вод сульфатно-кальцієвого складу з глинистими породами:



Важливим джерелом сульфат-іона є метаморфогенні гази, що виділяються по зонах розломів. Зокрема, на Дружківсько-Костянтинівській, Горлівській антикліналі, Слов'янському куполі встановлено дегазацію H₂S [84], який окислюючись при змішуванні з інфільтраційними водами, насичує їх сульфат-іоном:



У верхніх водоносних горизонтах за рахунок повітряного O_2 , відбувається окиснення піриту та інших сульфідів. Інтенсивність процесу зростає за рахунок наявності азотистих сполук (нітратів) та тіонових бактерій. Внаслідок цього утворюється азот, сульфат-іон та Fe^{2+} . Явище спостерігається на Слов'янській, Дружківсько-Костянтинівській та інших антиклінальних структурах регіону з гідротермальною мінералізацією в породах [187].

Окислення сульфідних мінералів призводить до появи у розчині елементарної сірки, яка, у свою чергу, є постійним джерелом сульфат-іона у природних водах. У глибоких горизонтах палеозою формування сульфатних вод може відбуватися під впливом радіолізу [25].

Щодо генезису хлоридних вод і розсолів існують різні точки зору, які об'єднуються у дві групи – метаморфогенну та седиментогенну. Остання передбачає міграцію розсолів з областей руйнації галогенних товщ.

Основою ж метаморфогенної моделі є молекулярно-дифузійне винесення хлоридно-натрієвих флюїдів з комплексів палеозою і докембрійського фундаменту у процесі метаморфізму порід [25].

Підґрунтям седиментогенної теорії формування *хлоридних натрієвих* вод є твердження про походження розсолів як захованої залишкової рапи древніх морських басейнів седиментації [6,61,62,146].

Гіпотеза метаморфізації підземних вод значно відрізняється від попередньої. Джерелом розсолів згідно з нею є не залишкова ропа захованих морських басейнів, а самі осадові породи [142]. Ця гіпотеза є проміжною між седиментогенною та метаморфогенною і практично не дозволяє чітко визначитися з джерелами розсолів.

Ендогенна теорія ґрунтується на ювенільному, магматогенному, метаморфогенному або гідротермальному джерелах генерації розсолів [28,50,87,145,163]. Розрахунки доводять, що постачання Na та Cl гідротермальними системами є настільки великими, що цілком забезпечує формування хлоридних натрієвих розсолів у підземній гідросфері планети. Це наводить різних дослідників на думку про ендогенний генезис хлору, як прояв

активності підкорового субстрату не лише у складі флюїдів зон сучасної тектонічної активізації, але й у глибинних високомінералізованих розсолах тектонічно відносно стабільних областей [50,204].

Розсоли можуть мати різну природу в залежності від особливостей геологічної будови регіону [187]. Глибинне формування розсолів обумовлюється не лише процесами метаморфізму, а й іншими ендегенними процесами у земній корі та мантії. У сучасну геологічну історію розвитку регіону формування розсолів на нашу думку [244], відбувається за такою схемою: у глибинних сферах земної кори переважають розсоли метаморфічного генезису, а ближче до земної поверхні – розчинення палеозойських галогенних товщ.

3.3. Геохімічна зональність підземних вод

Геохімічна зональність підземних вод формується під впливом тектонічних, гідрогеологічних, геохімічних та інших геологічних процесів у гідрогеологічних структурах. Закономірні зміни хімічного складу підземних вод у регіоні спостерігаються як у горизонтальному, так і у вертикальному розрізі. У напрямку від земної поверхні разом із зменшенням інтенсивності водообміну підвищується мінералізація, змінюється іонно-сольовий та газовий склад підземних вод. Існує кореляційна залежність між гідрогеологічною та газовою зональностями [188].

Формуванню геохімічної зональності підземних вод регіону присвячені роботи В. Суярка, О.Заріцького, В. Терещенка, І.Зіненка, В.Тердовідова та інших гідрогеологів. Причинами формування вертикальної гідрогеохімічної зональності є: 1) планетарні гравітаційні сили (гравітаційне розшарування вод за питомою вагою); 2) геостатичні та геодинамічні тиски внаслідок яких ущільнюються гідрогеологічні колектори; 3) геотермічний режим, що є найважливішим чинником процесів тепломасоперенесення.

Схематично виділяють три гідрогеодинамічні зони – верхню, перехідну, нижню, що відбивають існуючу гідрогеодинамічну зональність у геологічних структурах регіону [142,187,188]. На території досліджень у тектонічно відносно

спокійних верхніх водоносних горизонтах і комплексах формуються маломінералізовані гідрокарбонатні та гідрокарбонатно-сульфатні води різного катіонного складу. Вздовж розривних тектонічних порушень, по яких розвантажуються глибинні хлоридно-натрієві води та розсоли, формуються контрастні гідрогеохімічні аномалії. В їх межах встановлено ореоли хлоридних натрієвих, хлоридно-сульфатних та гідрокарбонатно-хлоридних вод, характерних для глибоких горизонтів палеозою [6,98,173].

Схеми формування гідрогеохімічної зональності у синклінальних та антиклінальних структурах регіону є різними [188].

У верхніх частинах синклінальних структур з інфільтраційним живленням формуються нейтральні (рН-6,9-7,2) гідрокарбонатні кальцієві (магнієві, натрієві) води з низькою мінералізацією 0,2-1,5 г/дм³, а також сульфатні гідрокарбонатні (кальцієві, магнієві) води з мінералізацією 2,0-3,0 г/дм³. Прісні гідрокарбонатні кальцієві води розповсюджені в інтервалі до 100 м, а горизонти сульфатно-гідрокарбонатних вод можуть зустрічатися до глибин 800-1000 м. Зі збільшенням глибини сульфатно-гідрокарбонатні води змінюються на сульфатно-хлоридні, а потім на високомінералізовані (до 30,0 г/дм³ і більше) хлоридні натрієві води, що мають повсюдне поширення на глибинах 1500-2000 м і більше. Формування їх обумовлене з підтоком по розломах палеозойських розсолів, гравітаційним розшаруванням вод, суттєвими змінами швидкостей фільтрації та збільшенням напруженості геотермічного поля [188].

Якщо у синкліналях схему вертикальної гідрогеохімічної зональності можна описати як: $\text{HCO}_3(\text{Ca}, \text{Mg}, \text{Na}) \rightarrow \text{SO}_4(\text{Ca}, \text{Mg}, \text{Na}) \rightarrow \text{Cl}(\text{Ca}, \text{Mg}, \text{Na})$, то в антикліналях вона має інший вигляд $\text{SO}_4(\text{Ca}, \text{Na}) \rightarrow \text{SO}_4\text{-HCO}(\text{Ca}, \text{Na}) \rightarrow \text{Cl}(\text{Ca}, \text{Na})$, або $\text{SO}_4(\text{Ca}, \text{Na}) \rightarrow \text{SO}_4\text{-Cl}(\text{Ca}, \text{Na}) \rightarrow \text{Cl}(\text{Ca}, \text{Na})$.

На антикліналях гідрокарбонатні кальцієві (магнієві) води можуть бути відсутніми. Проте на глибині до перших десятків і сотень метрів тут часто спостерігаються сульфатні води різного катіонного складу, які формуються за рахунок окислення сульфідних мінералів і руйнування родовищ вуглеводнів. Нижче формуються хлоридні натрієві води і розсоли (солянки).

У зонах диз'юнктивів, що порушують антикліналі часто спостерігається явище гідрогеохімічної інверсії – різкого порушення вертикальної зональності, за якого спостерігається висхідне розвантаження високомінералізованих хлоридних натрієвих та прісних гідрокарбонатних натрієвих вод [182].

Для палеозойського виступу Донецької складчастої споруди, що межує із Західно-Донецьким грабеном характерною є блокова будова. Кожен палеозойський блок – це окрема гідрогеологічна структура. Гідрогеохімічна зональність тут має зовсім інший вигляд, ніж у мезозойських геологічних структурах Західно-Донецького грабену. У кожній з таких структур формування вертикальної гідрогеохімічної зональності (згори-донизу) відбувається за класичною схемою: $\text{HCO}_3(\text{Ca,Na}) \rightarrow \text{SO}_4(\text{Ca,Na}) \rightarrow \text{Cl}(\text{Ca,Na})$ [142,146,173]. Ця схема ґрунтується на тому, що: 1) здіймання окремих блоків спричиняє розкриття тріщинних колекторів, яке призводить до інфільтрації в них вод верхніх горизонтів і комплексів; 2) анування ж блоків, навпаки, обумовлює появу поблизу земної поверхні вод з високою мінералізацією або розсолів[173].

Таким чином, гідрогеохімічна зональність підземних вод окремих гідрогеологічних структур Західно-Донецького грабену має свої особливості, які пов'язані з їх геологічною будовою. Різке порушення нормальної зональності (гідрогеохімічна інверсія) відбувається в антиклінальних структурах з проявами новітньої та сучасної тектонічної активізації. Інверсія може бути як прямою, з розвантаженням високомінералізованих хлоридних натрієвих розчинів, так і зворотньою – з надходженням до поверхні гідрокарбонатних натрієвих вод з малою мінералізацією.

3.4. Висновки до третього розділу

1. Формування хімічного складу підземних вод відбувається на протязі геологічного розвитку гідрогеологічних структур і залежить від різних факторів, що умовно поділяються на ендегенні та екзогенні, а останні, у свою чергу, на природні та антропогенні. У процесі історії геологічного розвитку Західно-Донецького грабену, сформувався шість основних геохімічних типів підземних вод, що є характерними для всієї східної частини Дніпровсько-Донецького водонапірного басейну.

2. У гідрогеологічному розрізі регіону виділяється три групи геогідродинамічних систем: інфільтраційна, елезійна та термогідродинамічна, що відрізняються як умовами формування підземних вод, так і геохімічними особливостями. Внаслідок дії на процеси формування хімічного складу підземних вод різних за генезисом факторів з глибиною спостерігається закономірне збільшення мінералізації підземних вод (від 0,1-0,5 г/дм³ до 150,0-310,0 г/дм³), а також зміна у вертикальному розрізі їх геохімічних типів – від гідрокарбонатного кальцієвого до хлоридного натрієвого.

3. У зонах гідродинамічно відкритих розломів, на ділянках тектонічно активізованих антиклінальних структур, що мають тенденцію до зростання, часто спостерігається явище гідрогеохімічної інверсії. Воно проявляється у тому, що серед підземних вод регіонального фону на ділянках сучасної тектонічної активізації з'являються лужні води глибоких горизонтів палеозою з високою або дуже низькою мінералізацією, що відрізняються відповідно, аномальним хлоридним натрієвим або гідрокарбонатним натрієвим складом.

4. На формування геохімічних особливостей підземних вод впливають різні фактори: природні та антропогенні. Проте головний вплив на формування хімічного складу підземних вод, за винятком зони активного водообміну, здійснюють геологічні процеси, які регулюють зміни термодинамічних та хімічних рівноваг у природних геологічних системах.

5. Гідрогеохімічна зональність – як послідовність залягання у розрізі окремих геохімічних типів підземних вод, формується внаслідок: 1) загальнопланетарної дії сил гравітації; 2) геостатичних та геодинамічних сил у земній корі, внаслідок чого відбувається ущільнення гідрогеологічних колекторів; 3) геотермічного режиму, що є найголовнішим чинником процесів тепломасоперенесення. Формування гідрогеохімічної зональності залежить від геологічної будови гідрогеологічних структур і відбувається за різними схемами у синклінальних, антиклінальних та блокових тектонічних структурах.

Результати досліджень даного розділу наведено в публікаціях автора: [68, 69, 71, 77, 195, 196, 233, 244].

РОЗДІЛ 4

ГІДРОГЕОХІМІЧНІ АНОМАЛІЇ, ОРЕОЛИ РОЗСИЮВАННЯ ТА ОРЕОЛЬНІ ВОДИ РУДНИХ ПОЛІВ ЗАХІДНО-ДОНЕЦЬКОГО ГРАБЕНУ

Геохімічні дослідження підземних вод Західно-Донецького грабену проводилися з початку 60-х років минулого століття. Вони пов'язані із активним впровадженням у практику геологорозвідувальних робіт гідрогеохімічного методу пошуку родовищ корисних копалин. Це дозволило визначити основні фізико-хімічні показники як геохімічних аномалій, так і ореольних вод родовищ різних типів: значення рН, Eh, мінералізацію, а також їх геохімічний тип та мікроелементний і газовий склад.

Оскільки гідротермальна мінералізація у породах приурочена до зон глибинних розломів, важливе значення при її вивченні мають геохімічні особливості підземних вод, що формуються у зонах розривних тектонічних структур [182]. Усі ці дослідження дозволили автору більш детально визначити пошукові гідрогеохімічні асоціації елементів-індикаторів ртутного та ртутно-поліметалічного зруденіння Західно-Донецького грабену, що ефективно можуть використовуватися при пошуку родовищ корисних копалин гідрогеохімічним методом у різних регіонах з подібною геологічною будовою та металогенічною спеціалізацією.

Ділянки з підвищеними, у порівнянні з фоновими, концентраціями окремих хімічних елементів, мають назву *гідрогеохімічних аномалій*. Це також стосується і різних параметрів підземних вод – вмісту газів, величин мінералізації, кислотно-лужного показника, тощо. Проте аномалії можуть бути «безрудними», що часто є проявом сучасних процесів тепломасоперенесення (включно з розвантаженням вод глибокого формування). Тому вони простежуються вздовж розривних порушень, трасуючи їхні напрямки [175].

Іншим проявом геохімічної аномальності підземних вод у межах гідротермальних рудних полів є *ореоли розсіювання*. Формування їх пов'язане із розчиненням мінеральної речовини рудних мінералів підземними водами

(вторинні ореоли) або висхідним розвантаженням напірних вод глибоких горизонтів з ендегенними флюїдами (первинні ореоли) [175,187].

І нарешті, ореольні води гідротермальних рудних полів, дослідженню яких присвячено дисертацію, можна уявити як сукупність первинних та вторинних гідрогеохімічних ореолів розсіювання, що утворюються в осередках сучасних проявів тепломасоперенесення [187].

Такі висновки пояснюють підходи автора до розв'язання основних задач дисертаційного дослідження.

4.1. Концентрації ртуті, арсену, стибію, цинку та свинцю у підземних водах грабену.

Серед основних рудних мінералів рудних полів Західно-Донецького грабену: сульфід ртуті, арсену, стибію, цинку, свинцю. Розподіл цих елементів у підземних водах зони гіпергенезу регіону (до глибин 300 м) характеризується первинними закономірностями, що великою мірою визначаються його геологічною будовою.

Регіональні (фонові) вмісти цих елементів цілком узгоджуються з їхніми «планетарними кларками», що свідчить про подібні умови їх міграції та концентрації у підземних водах інших гідрогеологічних структур світу (табл.4.1).

Таблиця 4.1.

Концентрації ртуті, арсену, стибію, цинку, свинцю у підземних водах зони гіпергенезу планетарного та регіонального фону

Хімічні елементи	Води Західно-Донецького грабену (за В.Суярком, 1985 з доповненнями автора)		Води «планетарного фону» (за С. Шварцевим, 1978)	
	Концентрації, мг/дм ³		Концентрації, мг/дм ³	
	Кількість аналізів	Середні фонові концентрації	Кількість аналізів	Середні фонові концентрації
Hg	1976	0,001	13731	0,0009
As	1267	0,001-0,002	17658	0,002
Sb	141	0,001	10057	0,001
Zn	1148	0,02-0,03	24105	0,034
Pb	169	≤0,001	17658	0,002

Спостереження автора дозволили встановити, що на закономірності розподілу усіх рудних елементів регіону найбільше впливають такі фактори як структурний, гідрогеологічний (гідродинамічний), а також присутність у породах гідротермальної рудної мінералізації.

Розглянемо це на прикладі цинку - найпоширенішого серед рудних елементів регіону, який утворює у підземних водах широкі ореоли розсіювання (рис. 4.1).

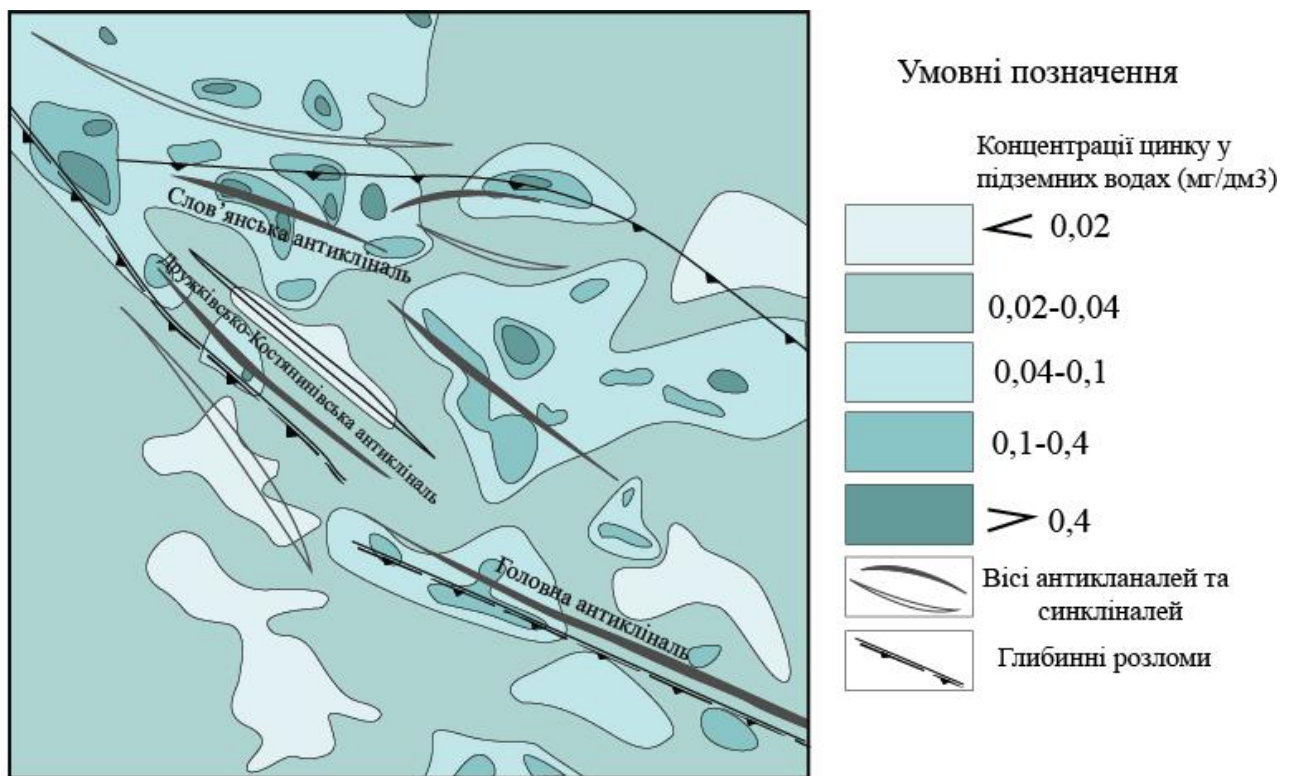


Рис.4.1. Концентрації цинку (Zn) у підземних водах Західно-Донецького грабену (склала Л. Іщенко, 2018)

Найменшим фоновим вмістом цинку (як і інших рудних елементів) характеризуються нейтральні, прісні гідрокарбонатні або гідрокарбонатно-сульфатні та змішаного катіонного складу води верхніх гідрогеологічних горизонтів та комплексів. У сульфатних слаболужних водах з мінералізацією до 10-20 г/дм³ їх концентрації збільшуються, досягаючи максимальних у сульфатних натрієвих ореольних водах зон рудної мінералізації. І нарешті, загальне збільшення вмістів рудних елементів відбувається у ліжних (рН \geq 8) високомінералізованих (M \geq 10,0-30,0 г/дм³) водних розчинах хлоридного натрієвого складу. Такі закономірності, на думку автора, можна пояснити лише

експериментально встановлено рухливістю іонів різних елементів у кислих, лужних та вискомінералізованих водних розчинах (рис. 4.2-4.7).

Як свідчать результати дисертаційного дослідження, найконтрасніші гідрогеохімічні аномалії рудних елементів утворюються у зонах глибинних розломів. Це особливо стосується антиклінальних структур різних порядків, на яких у періоди тектонічної активізації сформувалися осередки розвантаження гідротермальних розчинів і, зокрема, бітумо-гідротермальні мінеральні асоціації у породах [70,73]. Про це переконливо свідчать ізоконцентрати цинку у підземних водах зони активного водообміну (рис.4.1.).

Формування більшості гідрогеохімічних аномалій пов'язане з активізацією осередків розвантаження гідротермальних мінералоутворюючих розчинів на постгідротермальному етапі розвитку гідротермальних систем [187]. Наслідком цього є потужні теплові флюїдні потоки, які переносяться напірними водами глибоких горизонтів, що і призводить до формування гідрогеохімічних аномалій різного складу та контрастності.

Аномалії, що формуються у зонах розломів і, особливо, на зростаючих під сучасну пору, антикліналях [179,181] через геохімічну різноманітність флюїдної складової підземних вод є багатокомпонентними [191].

Гідрогеохімічні аномалії утворюються і у синкліналях. Але детальне їх вивчення майже завжди вказує на те, що причиною їх формування є глибинні, геологічно закриті розломи, які встановлено геофізичними методами досліджень [191,193]. Такі аномалії зафіксовані як у Кальміус-Торецькій, так і у Бахмутській улоговинах [191].

У підземних водах регіону фонові концентрації окремих елементів значно відрізняються від мінімально аномальних, а ті, у свою чергу, від вмісту їх в ореольних водах рудних полів (табл.4.2.)

Табл. 4.2.

Концентрації рудних елементів у підземних водах
Західно-Донецького грабену

Хімічні елементи	Концентрації, мг/дм ³			Джерела інформації
	Фонові (середні)	Мінімально аномальні (середні)	В ореольних водах рудних полів	
Hg	0,002	0,004	0,03-0,05	[174]
As	0,001	0,004	0,02-0,05	[43]
Sb	0,001	0,003	0,01	[43]
Zn	0,025	0,06	0,1-1,2	[174]
Pb	≤0,001	0,007	0,01-0,25	[174]

Як видно з таблиці, якщо мінімально-аномальні концентрації рудних елементів, характерних для регіону досліджень є більшими за фонові значення на декілька одиниць, то вмісти їх в ореольних водах перевищують їх щонайменше на порядок. Причиною цього, на думку автора, є подвійні процеси насичення підземних вод ртуттю, арсеном, стибієм, цинком, свинцем за рахунок висхідного розвантаження глибинних флюїдів та розчинення сульфідних мінералів у зоні вільного водообміну (зоні гіпергенезу) [79].

4.2. Характеристика ореольних вод рудних полів регіону

Ореольні води основних гідротермальних родовищ та рудопроявів регіону описано у роботах різних авторів: О. Суярко (1968), Г. Голевої (1968,1971), Е. Жовінського (1985), В. Суярка та О. Отрешка (1985), В. Суярка (1981,1985,2006), Н. Озерової (1990), В. Суярка та О. Шевченко (2000), В. Суярка та О.Сердюкової (2012), В.Суярка та Л.Іщенко (2015,2017,2018) та ін. Це дало змогу визначити основні фізико-хімічні процеси взаємодії компонентів у системі «рудне тіло – вода» та дозволило використовувати ці результати у геологічній практиці.

Автором було досліджено ореольні води основних рудних полів Західно-Донецького грабену: Микитівського, Дружківсько-Костянтинівського та

Слов'янського. На основі фондів матеріалів «Донецьк-ДГРП», власних матеріалів проф. В.Суярка та особистих досліджень автора (хімічні аналізи відбувалися у хімічній лабораторії Харківського національного університету імені В.Н. Каразіна, аналітик Єрофеев А.М.) було проаналізовано їх хімічний склад, вміст макро- та мікроелементів, газів, значення водневого показника рН, тощо.

За результатами аналізів встановлено, що ореольні води рудних гідротермальних родовищ Західно-Донецького грабену відрізняються від підземних вод регіонального фону аномально-високими концентраціями рудних елементів, кислою або лужною реакцією та, як правило, аномальним значенням мінералізації (табл. 4.3).

Таблиця 4.3

Загальні геохімічні параметри ореольних вод бітумо-гідротермальних мінеральних асоціацій ртутних рудних полів регіону

Рудне поле	Характеристики ореольних вод						Джерела даних
	Геохімічний тип	Мінералізація, г/дм ³	Величини на рН	Температура (°С) в інтервалі 300 м	Хімічний склад		
					мікроелементи	гази	
Микитівське	SO ₄ -Cl-Na, SO ₄ -Na Cl-Na	10,0-15,0	7,8-9,2	до 17-20°С	Hg, Sb, As, B, F, Li, Rb, Cs	CO ₂ , CH ₄ , N ₂ , H ₂ , He, Hg	[6,7,8, 9,10]
Дружківсько-Костянтинівське	SO ₄ -Cl-Na, Cl-Na	10,0-20,0	7,9-8,5	до 19°С	Hg, Sb, As, B	CO ₂ , CH ₄ , N ₂ , H ₂ , He, Hg	[6,7,8,9, 11]
Слов'янське	SO ₄ -Cl-Na, Cl-Na	2,0-5,0	6,6-7,6	до 20°С	Hg, Zn, Pb, F, B, Ba, Sr, Ag	CO ₂ , CH ₄	[6,8]

Аналіз особливостей ореольних вод бітумо-гідротермальних мінеральних асоціацій Микитівського, Дружківсько-Костянтинівського та Слов'янського рудних полів вказує як на їхню геохімічну схожість, так і на існуючі відмінності. Як видно, геохімічний тип ореольних вод рудних полів є, практично, однаковим. Це сульфатні, сульфатно-хлоридні або хлоридні натрієві води, середня величина

мінералізації яких коливається від $2,0 \text{ г/дм}^3$ на Слов'янському рудному полі, до $20,0 \text{ г/дм}^3$ на Микитівському. У поодиноких випадках мінералізація ореольних вод сягає до $30,0 \text{ г/дм}^3$ (Слов'янське рудне поле). Така мінералізація ореольних вод обумовлена проявами гідрогеохімічної інверсії, що спостерігається в антиклінальних структурах з бітумо-гідротермальною мінералізацією у породах. Вона є наслідком гідродинамічної інверсії, що обумовлена гідрогеологічною розкритістю розривних порушень у склепінних частинах антиклінальних структур. Це, у свою чергу, обумовлює прояви тут газогеохімічної інверсії, яка постійно супроводжує гідрогеохімічну [188].

4.2.1 Микитівське рудне поле

Микитівське рудне поле (МРП) об'єднує декілька родовищ – Чорнобугорське, Софіївське, Напівкупол Новий, Залізнянське, Котушкінське, Кіровське та Новокурганське. Ртутна бітумо-гідротермальна мінералізація локалізується у західній частині Горлівської антиклінали у пісковиках середнього карбону. Структурно родовища приурочені до дрібних куполів, що утворилися у склепінній частині Головної (частиною якої є Горлівська) антиклінали, яка простягається вздовж Центрально-Донецького розлому [12,159]. Зона крупних розривних порушень Вісьового насуву, і зокрема, насув «Січна», відіграє роль розподільчого каналу та розглядається як один з найважливіших рудоконтролюючих елементів у межах Микитівського рудного поля [159]. Головні рудні мінерали МРП представлені кіновар'ю (HgS), антимонітом (Sb_2S_3), арсенопіритом (FeAsS), піритом (FeS_2). Серед другорядних – марказит (FeS_2), сфалерит (ZnS), галеніт (PbS), рутил (TiO_2), а також чорні тверді бітуми та інші мінерали [67,220].

За динамікою, геохімічним типом та мікроелементним складом ореольні води рудного поля різко відрізняються від вод регіонального фону. Гідрогеохімічна інверсія, що спостерігається в межах вторинних молодих куполів, проявляється у тому, що на глибинах 50-100 м на фоні маломінералізованих ($M \text{ } 3\text{-}5 \text{ г/дм}^3$), нейтральних або слабко-лужних ($\text{pH } 6,8\text{-}7,4$)

гідрокарбонатно-сульфатних або сульфатних вод з'являються лужні (рН 7,8-9,2) хлоридні натрієві води з мінералізацією до 15 г/дм³.

В аномально-підвищених концентраціях в ореольних водах Микитівського рудного поля зафіксовано (у г/дм³): ртуть (0,02), цинк (до 0,14), арсен (0,2), бром (до 2,2), фтор (до 1,3), літій (до 13,8), рубідій (до 0,01), стронцій (до 2,2) (табл. 4.4.):

Таблиця 4.4.

Концентрації мікроелементів в ореольних водах
Микитівського рудного поля (у мг/дм³)

№	Точки проб	Zn	Br	F	Li	Rb	Cs	Sr	Hg	As
1	МРП-1	0,025	2,2	0,9	0,8	0,0078	0,016	-	0,002	-
2	МРП-2	0,05	0,5	1,3	0,06	0,01	0,016	0,62	0,01	0,05
3	МРП-3	0,03	1,6	0,4	0,03	0,01	0,016	-	-	-
4	МРП-4	0,03	0,2	0,5	0,3	0,02	0,016	2,2	0,02	-
5	МРП-5	0,03	-	0,05	-	0,0078	0,016	0,62	0,02	0,004
6	МРП-6	0,03	0,6	0,5	1,2	0,0078	0,016	1,6	0,002	0,03
7	МРП-7	0,1	0,8	0,1	-	-	-	-	-	-
8	МРП-8	0,01	1	0,2	-	-	-	-	0,02	-
9	МРП-9	0,01	2,3	0,2	-	-	-	-	0,002	0,004
10	МРП-10	0,02	0,8	-	0,4	-	-	-	0,002	0,04
11	МРП-11	0,1	0,3	0,9	0,07	-	-	0,63	0,001	0,004
12	МРП-12 (відвали шахт)	0,005	1,5	-	13,8	0,06	0,016	6	0,02	0,004
13	МРП-13 (самовилив)	-	3,5	0,6	-	-	-	-	-	-
14	МРП-14	0,03	1,8	1,0	-	-	0,016	0,45	0,005	0,02
15	МРП-15	0,14	1,2	0,3	-	-	-	-	0,002	0,002

Підвищені концентрації основних рудних компонентів ореольних вод відрізняються в залежності від геохімічного типу підземних вод, мінералізації та рівня кислотно-лужного балансу середовища. Ці властивості обумовлені хімічною активністю як самого елемента, так і тих сполук в яких відбувається міграція хімічного елемента у підземних водах (табл. 4.5).

Таблиця 4.5.

Середні концентрації рудних елементів у різних геохімічних типах ореольних вод Микитівського рудного поля

Геохімічний тип вод	рН	Мінералізація, г/л	Концентрації основних рудоутворюючих елементів (мг/дм ³)					
			Hg		As		Zn	
			аномальні	фоно-ві	аномальні	фоно-ві	аномальні	фоно-ві
SO ₄ -Na	6,8-7,4	3,5	0,01	0,002	0,004	0,004	0,025	0,01
SO ₄ -Cl-Na	7,1-7,6	10	0,005	0,002	0,05	0,004	0,05	0,01
Cl-Na	7,8	15-30	0,02	0,002	0,2	0,004	0,14	0,01

Методами математичної статистики було проведено аналіз кореляційних зв'язків між хімічними елементами, мінералізацією та величиною рН в ореольних водах МРП (табл.4.6):

Таблиця 4.6

Кореляційні зв'язки між основними компонентами ореольних вод Микитівського рудного поля

Геохімічні характеристики ореольних вод	B	F	Cu	Zn	As	Hg	M (мінералізація)	рН вод
Br	-0,09	-0,21	-0,19	0,72	0,13	0,46	0,83	0,12
B		0,41	0,38	-0,91	0,1	0,76	0,51	0,41
F			0,39	-0,16	0,12	0,55	0,06	0,56
Cu				0,39	-0,6	-0,21	-0,21	-0,37
Zn					0,38	0,42	0,48	0,23
As						0,62	0,58	-0,03
Hg							0,71	0,82

Аналіз визначених кореляційних зв'язків між головними рудоутворюючими елементами та основними характеристиками ореольних вод дозволив автору зробити висновки щодо водної міграції ртуті (Hg), цинку (Zn) та арсену (As).

В ореольних водах ртуть має найтісніші позитивні кореляційні зв'язки з бором (0,76), фтором (0,55), бромом (0,46) та арсеном (0,62), величинами рН (0,82) і мінералізацією (0,71). Враховуючи ці дані, в межах Микитівського рудного поля можна виділити пошукову ртутну асоціацію елементів-індикаторів

гідротермального зруденіння – Hg, В, As, F, що підтверджується іншими дослідженнями [187].

4.2.2. Дружківсько-Костянтинівське рудне поле

Дружківсько-Костянтинівське ртутне рудне поле пов'язане із зруденінням, що встановлене у відкладах середнього карбону (пісковики світи $C_2^7 - C_3^1$) в південно-східній частині Дружківсько-Костянтинівської антикліналі. Зруденіння приурочене до зони тектонічної тріщинуватості вздовж Костянтинівського насуву в межах трьох рудних ділянок: Костянтинівської, Куртівської та Сурівської [65,220]. Основні мінерали рудної зони, яка залягає на глибинах від перших десятків до 600-800 м, представлені кіновар'ю (HgS), халькопіритом ($CuFeS_2$), антимонітом (Sb_2S_3), марказитом (FeS_2), реальгаром (AsS), а також сфалеритом (ZnS) та галенітом (PbS) у якості акцесоріїв. Серед нерудних мінералів у породах Дружківсько-Костянтинівського рудного поля переважають анкерит ($Ca(Mg,Fe)[CO_3]_2$), кальцит ($CaCO_3$), сидерит ($FeCO_3$), дикіт ($Al_2Si_2O_5(OH)_4$) [99,100].

Ореольні води Дружківсько-Костянтинівського рудного поля відрізняються власною геохімічною специфікою. Формуються вони в умовах сучасної тектонічної активізації антикліналі – її здійснення відбувається чи не з найбільшим для Східно-Європейської платформи швидкостями (до 5-10 мм/рік) [187].

Ці води мають хлоридний натрієвий склад і мінералізацію, що перевищує 10-20 г/дм³. Проте іноді має місце й формування контрастних геохімічних ореолів у низькомінералізованих ($M \leq 5$ г/дм³) гідрокарбонатних натрієвих та гідрокарбонатно-хлоридних натрієвих водах, які мають лужну реакцію (рН 7,8-8,5). В ореольних водах рудного поля встановлено високі концентрації різних хімічних елементів (табл.4.7):

Таблиця 4.7.

Концентрації мікроелементів в ореольних водах
Дружківсько-Костянтинівського рудного поля (у мг/дм³)

№	Місце відбору	Zn	Br	B	F	Hg	As	Sb
1	Д1	0,020	1,0	-	0,6	0,003	0,004	0,005
2	Д2	0,25	2,8	0,7	0,25	0,05	0,001	0,003
3	Д3	0,08	1,2	0,7	1,2	0,1	0,01	0,01
4	Д4	0,015	1,6	2,6	2,5	0,004	0,001	-
5	Д5	0,015	1,2	-	0,8	-	0,001	0,003
6	Д6	0,015	3,5	4,2	2,0	0,05	0,003	-
7	Д7	0,1	4,5	0,7	1,4	0,1	0,002	0,01
8	Д8	0,020	1,2	-	0,4	-	0,002	0,004
9	Д9	0,1	-	-	1,2	0,003	0,001	0,01
10	Д10	0,15	0,8	0,2	-	-	0,001	-

Із наведених даних видно, що у підвищених концентраціях в ореольних водах у межах Дружківсько-Костянтинівської антиклінали є (у мг/дм³): стибій (0,01), ртуть (0,05-0,1), бром (3,5-4,5) та миш'як (0,01). Розподіл цих мікроелементів в ореольних водах різних геохімічних типів має певні особливості (табл. 4.8.):

Таблиця 4.8.

Середні концентрації основних хімічних елементів у різних геохімічних типах ореольних вод Дружківсько-Костянтинівського рудного поля

Геохімічний тип вод	рН	М-ція г/дм ³	Концентрації основних рудоутворюючих елементів (мг/дм ³)							
			Hg		As		Zn		Sb	
			аномальні	фоно-ві	аномальні	фоно-ві	аномальні	фоно-ві	аномальні	фоно-ві
НСО ₃ -Na	6,5-7,2	5,0	0,004	0,003	0,002	0,003	0,25	0,015	0,005	0,003
Cl-Na	7,2-8,2	10,0-20,0	0,1	0,003	0,1	0,003	0,1	0,015	0,01	0,003

Якщо в ореольних водах Микитівського рудного поля ртуть має найтісніші позитивні кореляційні зв'язки з бором (0,76), фтором (0,55), бромом (0,56) та арсеном (0,62), величинами рН (0,82) і мінералізацією (0,71), то в ореольних водах Дружківсько-Костянтинівської антиклінали вона геохімічно пов'язана з бором (0,72), стибієм (0,64) та арсеном (0,73) (табл.4.9.).

Таблиця 4.9.

Кореляційні зв'язки між основними компонентами ореольних вод Дружківсько-Костянтинівського рудного поля

Геохімічні характеристики ореольних вод	Br	B	F	Zn	As	Hg	Sb
CO ₂	0,62	0,43	-0,36	-0,12	0,35	0,68	0,23
CH ₄	0,72	0,45	-0,45	-0,17	0,23	0,52	0,12
M(мінералізація)	0,28	0,15	0,1	-0,012	0,69	0,31	0,56
pH	0,31	0,70	0,43	0,17	-0,20	0,76	-0,20
Br		-0,05	-0,35	0,51	0,34	0,18	0,45
B			0,71	0,20	0,17	0,72	0,16
F				0,18	0,22	0,43	0,7
Zn					0,06	0,31	0,21
As						0,56	0,73
Hg							0,64

Відповідно до визначених кореляційних зв'язків, а також попередніх досліджень в ореольних водах Дружківсько-Костянтинівського рудного поля можна виділи дві групи елементів індикаторів: ртутно-стибієвого зруденіння – Hg, As, Sb та скупчень вуглеводнів – CH₄, Hg, Br, CO₂ [187].

4.2.3. Слов'янське рудне поле

Слов'янське рудне поле знаходиться на північному заході Слов'янської брахіантикліналі і контролюється глибинним Корувсько-Дронівським розломом [35,159]. Ртутне і свинцево-цинкове зруденіння локалізується у теригенних верхньокам'яновугільних (C₃³) і нижньопермських відкладах (P₁kr) представлених інтенсивно подрібненими пісковиками та вапняковими брекчіями (P₂-T₁), що порушені соляним штоком [159]. Головними мінералами є кіновар (FeS₂), галеніт (PbS), сфалерит (ZnS), халькопірит (CuFeS₂), пірротин (FeS), марказит (FeS₂), мельніковіт (Fe₅S₇), флюорит (CaF₂), метацинабарит (HgS). Серед нерудних – кальцит (CaCO₃), сидерит (FeCO₃), монтморилоніт ((Na,Ca)_{0,3}(Al,Mg)₂[Si₄O₁₀](OH)₂×nH₂O), ангідрит (CaSO₄), а також сірка і бітуми [220].

Ореольні води на ділянках рудної мінералізації є сульфатно-гідрокарбонатними, сульфатно-хлоридними або хлоридними натрієвими з мінералізацією від 2,0 – 5,0 г/дм³ до 40,0 г/дм³ і показником кислотно-лужного потенціалу (рН) від 6,0 до 8,2 (таб.4.10).

У палеозойських горизонтах (Т₁-Р₁) ореольні води мають високі напори і вміщують аномально-підвищені концентрації таких мікроелементів як: ртуть (до 0,01-0,03 мг/дм³), фтор (до 2,4 мг/дм³), бор (до 9,0-11,0 мг/дм³), цинк (до 0,1-0,8 мг/дм³), арсен (до 0,005 мг/дм³).

Таблиця 4.10

Концентрації мікроелементів в ореольних водах
Слов'янського рудного поля

Номер проби	рН	СО ₂ (мг/л)	Zn	Br	B	F	As	Hg
Сл.1	7,25	40,6	0,05	0,5	-	2,4	-	-
Сл.2	6,9	58,2	0,02	-	-	0,8	0,001	-
Сл.3	6,9	15,8	0,07	1,7	0,09	1	0,01	-
Сл.4	6,5	48,2	0,4	0,06	0,47	1,4	0,04	0,3
Сл.5	7,1	21,1	0,001	1,7	-	1,2	0,001	0,0015
Сл.6	7,1	46,3	0,06	1,1	0,76	1	0,0012	0,0005
Сл.7	7,2	47,6	0,04	2,8	-	0,8	0,0015	0,02
Сл.8	6,9	15,8	0,03	3,9	0,09	0,6	0,0015	0,08
Сл.9	7,1	104	0,1	2,6	-	1,7	0,0005	0,2
Сл.10	6,0	143,3	0,9	11,8	-	-	0,0015	0,01
Сл.11	7,2	27,8	0,01	0,3	-	0,3	0,0015	0,007
Сл.12	6,5	56,6	0,04	0,8	-	0,9	-	-
Сл.13	6,9	32,7	0,01	0,3	-	0,6	-	-
Сл.14	6,9	32,7	-	0,3	0,06	1,9	-	-
Сл.15	7	39,2	-	0,3	0,2	0,7	-	-
Сл.16	7,3	81,6	1,2	2,4	0,17	0,9	0,003	0,003

Серед інших компонентів ореольних вод, що зустрічаються в поодиноких пробах – радон (до 8 мг/дм³), хром (0,002 мг/дм³), свинець (0,25 мг/дм³), барій (0,3-0,5 мг/дм³), стронцій (1,4-9,0 мг/дм³), срібло (0,002-0,22 мг/дм³). Розподіл цих концентрацій у геохімічних типах підземних вод Слов'янського рудного поля наведений у табл. 4.11:

Таблиця 4.11.

Середні концентрації основних хімічних елементів у різних геохімічних типах ореольних вод Слов'янського рудного поля

Геохімічний тип вод	рН	М-ція г/дм ³	Концентрації основних рудоутворюючих елементів (мг/дм ³)							
			Hg		As		Zn		Pb	
			аномальні	фонові	аномальні	фонові	аномальні	фонові	аномальні	фонові
SO ₄ -HCO ₃	6,0-6,6	2-5	0,01	0,001-0,002	0,004	0,001-0,003	0,4	0,02-0,04	0,02	
Cl-Na	6,8-7,2	10-20	0,3	0,001-0,002	0,01	0,001-0,003	1,2	0,02-0,04	0,25	

Розподіл цих концентрацій вказує на кращу міграційну здатність основних рудоутворюючих елементів у високо мінералізованих лужних хлоридних натрієвих розчинах, ніж у водах інших типів. Для того щоб визначити гідрогеохімічну асоціацію елементів-індикаторів поліметалічного зруденіння було визначено кореляційні зв'язки між основними рудними елементами ореольних вод, а також двооксидом вуглецю та величиною рН (рис. 4.12.)

Таблиця 4.12.

Кореляційні зв'язки між основними компонентами ореольних вод Слов'янського рудного поля

Геохімічні характеристики ореольних вод	рН	CO ₂	Br	B	Zn	F	As
CO ₂	0,56						
Br	-0,21	0,12					
B	0,32	-0,31	-0,19				
Zn	-0,34	0,07	0,42	0,54			
F	0,17	0,032	-0,38	0,27	-0,1		
As	0,32	0,003	-0,07	0,21	-0,07	0,16	
Hg	0,26	-0,3	0,23	0,51	0,52	0,48	0,24

На основі кореляційного аналізу автором підтверджено пошукову гідрогеохімічну асоціацію елементів-індикаторів поліметалевого зруденіння - Zn, Hg, B (Pb), що виділялася раніше [187].

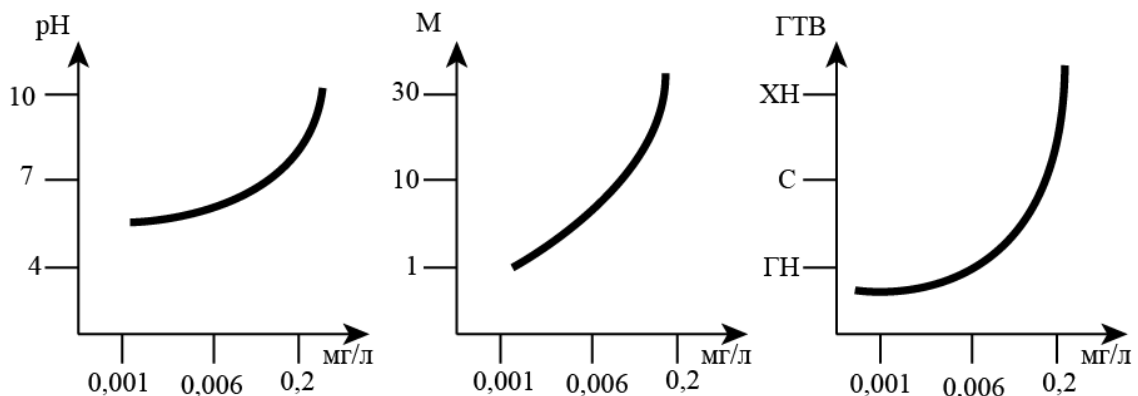
Наведені вище дані свідчать про те, що хімічний склад та фізичні властивості ореольних вод постійно змінюються у процесі досягнення фізико-хімічних рівноваг у геохімічних системах «мінерал-вода», що впливає на розподіл концентрацій мікроелементів у підземних водах.

4.3.Форми водної міграції основних рудних елементів

Форми, у яких мігрують хімічні елементи залежать від хімічної активності елементів-комплексоутворювачів та їх лігандів, фізико-хімічних параметрів розчину (тип кислотно-лужного середовища, величина окисно-відновного потенціалу, геохімічний тип вод, мінералізація, температура розчину, тиск, вміст газів) в якому відбувається [47].

Оскільки основними рудоутворюючими мінералами, які приймають участь у формуванні ореольних вод є кіновар (HgS), сфалерит (ZnS), галеніт (PbS), антимоніт (Sb₂S₃) та аурипігмент (As₂S₃), автором було проаналізовано ймовірні форми водної міграції ртуті (Hg), цинку (Zn), свинцю (Pb), стибію (Sb) та арсену (As).

Ртуть (Hg) – халькофільний хімічний елемент, який накопичуючись у гідротермальних родовищах одночасно із сіркою, утворює найпоширеніший ртутний мінерал – кіновар (HgS). Однією з важливих характеристик ртуті є її високий потенціал іонізації (на 1 електрон – 10,44 еВ, а на 2 електрони – 29,06 еВ), завдяки якому атом елемента має змогу переходити в іонну форму, яка здатна відновлюватися з різних сполук, утворюючи самородний метал. Проте одночасно з відновленням ртуті постійно відбувається її випаровування – вже при температурі 0°С – пружність парів ртуті складає – 0,00019 мм, а при 20°С – 0,0013 мм [189,203].



Геохімічні типи вод (ГТВ): ХН-хлоридний натрієвий, С-сульфатний, ГН-гідрокарбонатний натрієвий, М-мінералізація вод (мг/дм³)

Рис.4.2. Концентрації ртуті у різних фізико-хімічних умовах середовища міграції

Особливості водної міграції ртуті та утворення її мінералів вказують на те, що сприятливим середовищем для цього є епітермальні умови, за яких температура розчину коливається від 60° до 20°С [189].

Водна міграція ртуті відбувається, переважно, у лужних розчинах [8,43]. Причому спостерігається залежність концентрації ртуті від кислотно-лужних умов середовища, мінералізації та геохімічного типу підземних вод (рис 4.2.). Чим більший показник лужності, тим більш розчинною та міграційно-активнішою є ртуть у комплексних сполуках. Лужне середовище у водних розчинах можуть забезпечувати іони Na^+ , Cl^- , CO_3^{2-} , HCO_3^{2-} , OH^- , HS^- , SO_4^{2-} , HSO_4^- . При такій взаємодії утворюються легкорозчинні комплексні сполуки з галогенами (Cl^- , Br^- , F^- , I^-) – хелати [8,47,43,172]. У кислих водних розчинах міграція ртуті ускладнена, бо в них, переважно, утворюються важнорозчинні комплекси елемента із гідроксильними та метиловими сполуками (CO_3^- , OH^-) (табл. 4.13.).

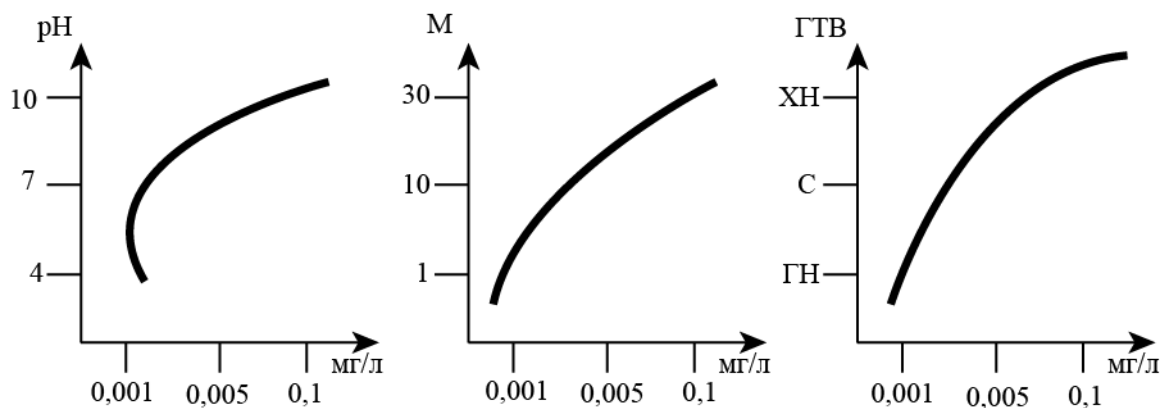
Таблиця 4.13

Форми міграції ртуті у різних геохімічних типах підземних вод [189]

Геохімічний тип вод	Мінералізація	pH	Форми міграції ртуті
$\text{HCO}_3\text{-Ca}$, $\text{HCO}_3\text{-SO}_4\text{-Ca}$	0,5-2	7,0-7,2	$[\text{Hg}(\text{OH})_2]$, $[\text{HgOH}]^+$, $[\text{CH}_3\text{Hg}]^+$
$\text{HCO}_3\text{-SO}_4\text{-(Na-Ca-Mg)}$, Na-Ca	0,7-3	6,8-7,4	$[\text{HgOH}]^+$, HgS_2H^- , $[\text{CH}_3\text{Hg}]^+$
$\text{HCO}_3\text{-Ca}$, $\text{HCO}_3\text{-SO}_4\text{-Ca}$, $\text{SO}_4\text{-HCO}_3\text{-Ca}$	0,5-1,5	6,8-7,2	$[\text{HgOH}]^+$, HgS_2H^- , $[\text{CH}_3\text{Hg}]^+$, $\text{Hg}(\text{SH})_2$
$\text{HCO}_3\text{-Ca}$, $\text{HCO}_3\text{-SO}_4\text{-Ca}$, $\text{SO}_4\text{-HCO}_3\text{-Ca}$	1,0-6,0	6,7-7,6	$[\text{HgOH}]^+$, HgS_2H^- , $[\text{CH}_3\text{Hg}]^+$
$\text{HCO}_3\text{-SO}_4\text{-Ca}$, $\text{HCO}_3\text{-Ca}$, $\text{HCO}_3\text{-(Cl)Ca,(Na)}$, $\text{SO}_4\text{-HCO}_3\text{-Ca}$ Ca(Na) , $\text{SO}_4\text{-Ca}$	1,0-5,0	6,8-7,4	HgCl_2 , HgS_2H^- , $\text{Hg}(\text{SH})_2$, $[\text{CH}_3\text{Hg}]^+$, $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}^+$
$\text{SO}_4\text{-Ca}$, $\text{SO}_4\text{-Cl-Na-Ca}$	0,4-7,5	6,9-7,6	HgClO_2 , HgCl_3^- , HgCl_4^{2-} , HJ^+ , HgF_2^0 , $\text{Hg}(\text{HS})_3^-$, HgS_2^{2-} , HgS_2H
від $\text{HCO}_3\text{-Ca}$, до Cl-Na	0,5-320	6,8-9,2	$[\text{Hg}(\text{OH})_2]$, HgCl^0 , HgCl_3^- , HJ^+ , HgF_2^0 , HgBr^+ , $\text{Hg}(\text{HS})_3^-$, HgS_2H , $[\text{CH}_3\text{Hg}]^+$, $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}^+$
$\text{SO}_4\text{-Cl-Na}$, Cl-Na	4,0-320	9	HgCl^0 , HgCl_3^- , HJ^+ , HgF_2^0 , HgBr^+ , $\text{Hg}(\text{SH})_2$, $\text{Hg}(\text{HS})_3^-$, HgS_2H , $[\text{CH}_3\text{Hg}]^+$, $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}^+$

Арсен (As) - хімічно активний елемент, який у вільному стані зустрічається рідко. Знаходиться він переважно у сірчаних, кисневих та залізистих сполуках. У рудних родовищах він часто представлений такими мінералами як аурипігмент (As_2S_3), реальгар (AsS) та арсенопірит (AsFeS). За своїми властивостями арсен має різні ступені окислення – As^{+5} , As^{+3} , As^0 , As^{-3} . У підземних водах його міграція здійснюється у формі арсената As^{+5} та арсеніту As^{+3} [110].

Найбільші концентрації арсену характерні для лужних високо-мінералізованих хлоридно-натрієвих розчинів у яких міграційна активність арсену збільшується (рис. 4.3.).



Геохімічні типи вод (ГТВ): ХН-хлоридний натрієвий, С-сульфатний, ГН-гідрокарбонатний натрієвий, М-мінералізація вод (мг/дм³)

Рис.4.3. Концентрації арсену у різних фізико-хімічних умовах середовища міграції

У підземних водах арсен здебільшого мігрує у формах: AsO_4^{3-} , HAsO_4^{2-} , H_2AsO_4^- , H_3AsO_3^0 . Найважливішими факторами його міграції є значення рН (рис. 4.3.). Відтак арсенат в окислювальних умовах (рН 2,2-6,9) мігрує у сполуці H_2AsO_4^- , а при значеннях рН 6,9-11,5 – у формі HAsO_4^- .

Арсеніт мігрує у лужному середовищі при рН 9,2 у формі H_3AsO_3 , а при рН від 9,2 до 12 – H_2AsO_3 .

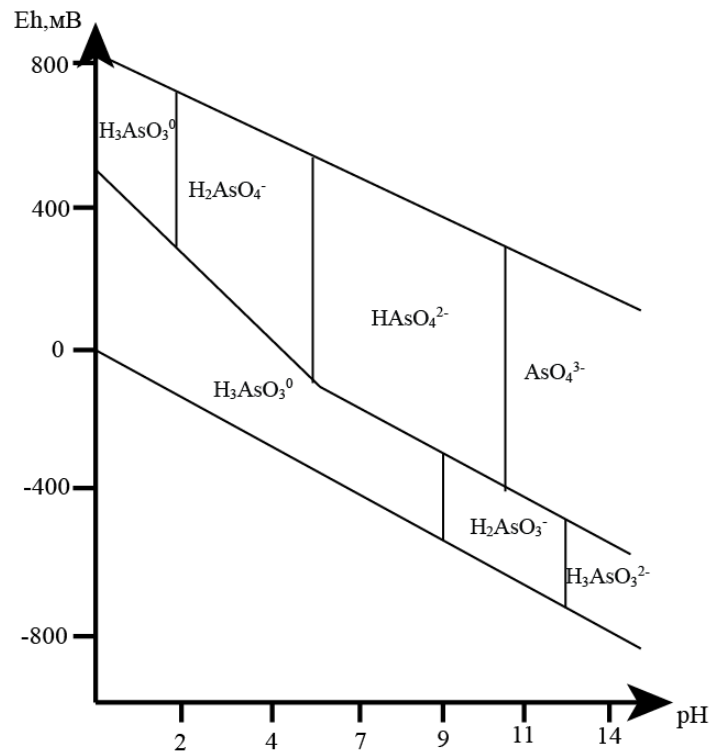
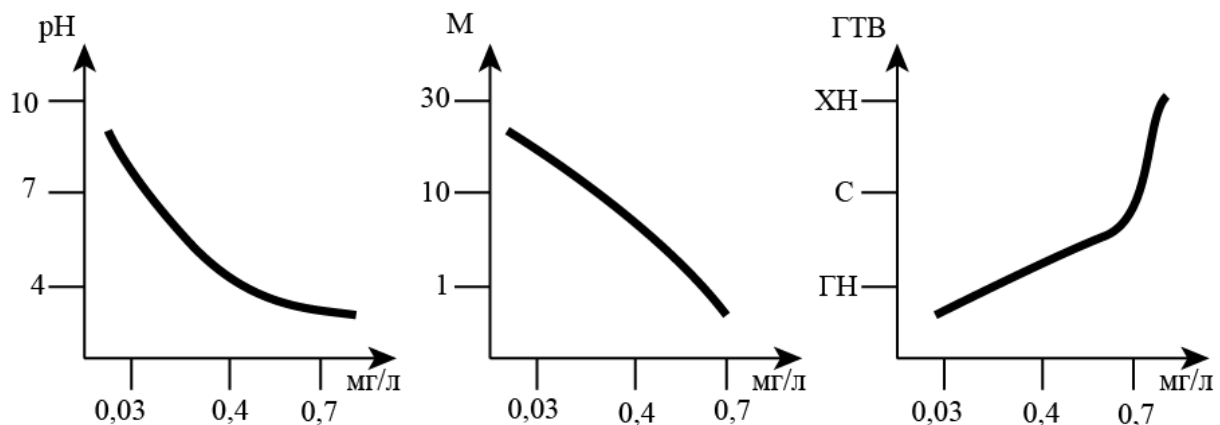


Рис 4.4. Діаграма Eh-pH для форм міграції арсену [110]

Стибій (Sb) за своїми властивостями подібний до арсену. У природі він зустрічається у трьохвалентній та п'ятивалентній формах утворюючи мінерали класу оксидів – валентиніт (Sb_2O_3), сервантит ($Sb^{3+}Sb^{5+}O_4$), сульфідів – антиноміт (Sb_2S_3). Водна міграція стибію найкраще відбувається у слабкокислому середовищі (рис. 4.5).

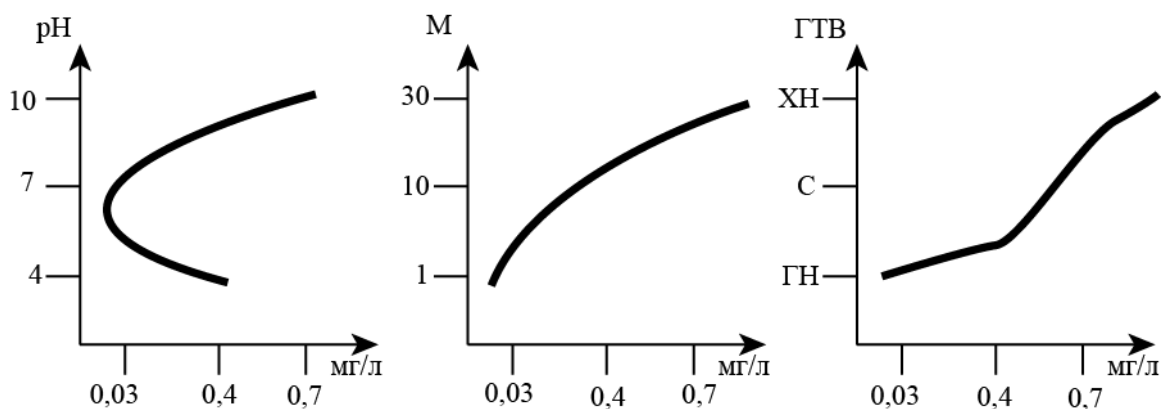


Геохімічні типи вод (ГТВ): ХН-хлоридно-натрієві, С-сульфатні, ГН-гідрокарбонатні натрієві, М-мініралізація вод
Рис.4.5. Концентрації стибію у різних фізико-хімічних умовах середовища міграції

При взаємодії із сульфідами лужних металів елемент утворює водорозчинну комплексну сполуку $2\text{Na}_3[\text{SbS}_3]$. Він активно взаємодіє з галогенами утворюючи водорозчинні галогеніди – SbF_3 , SbF_5 , SbCl_3 , SbCl_5 , SbBr_3 , SbI_3 [217,218].

Цинк (Zn) – один з найпоширеніших елементів у підземних водах регіону. У межах Західно-Донецького грабену зустрічається у складі мінералів класу сульфідів та оксидів: сфалерит (ZnS) та смітсоніт ($\text{Zn}(\text{CO}_3)$) [15].

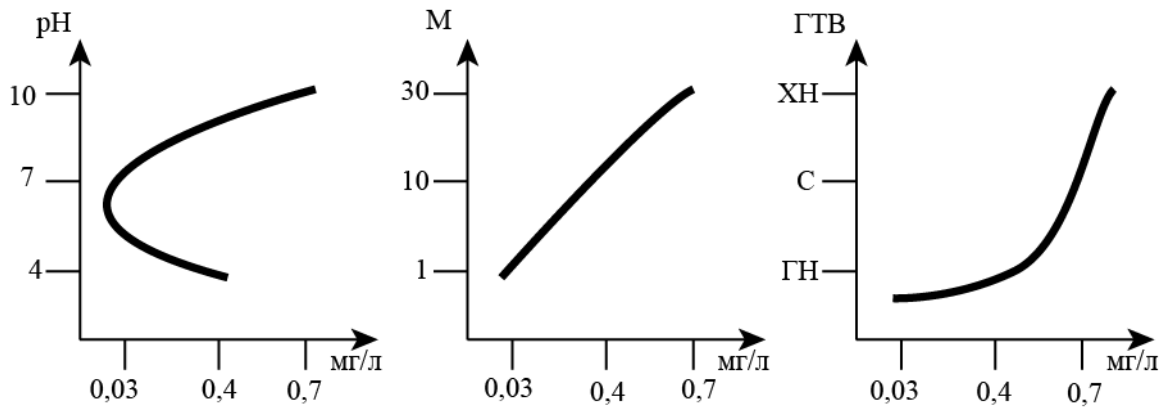
Цинк є активним мігрантом. Водна міграція його найкраще здійснюється у нагрітих водних розчинах, які мають слабокислу або слаболужну реакцію (рис. 4.6.). У кислих гідрокарбонатно-сульфатних водах цинк мігрує у вигляді гідрокарбонату цинку ZnHCO_3^+ (6,7-6,9), а у нейтральному середовищі – сульфату цинку ZnSO_4^0 . Зі збільшенням лужності середовища (рН 7,5-8,2) переважають сполуки ZnHCO_3^0 , $\text{Zn}(\text{OH})^+$, ZnHCO_3^+ . У хлоридних натрієвих водах з мінералізацією $\geq 20,0$ мг/дм³ міграція здебільшого здійснюється у вигляді галогенідних комплексів – ZnCl^+ , ZnCl_2^- , ZnCl_3^- , ZnCl_4^{2-} , ZnBr^+ , ZnF^+ [85,206,229].



Геохімічні типи вод (ГТВ): ХН-хлоридний натрієвий, С-сульфатний, ГН-гідрокарбонатний натрієвий, М-мінералізація вод (мг/дм³)

Рис.4.6. Концентрації цинку у різних фізико-хімічних умовах середовища міграції

Свинець (Pb) є одним із основних елементів ореольних вод поліметалічного зруденіння регіону. Мінеральні форми його представлені галенітом (PbS) та церуситом (PbCO_3). У підземних водах міграція свинцю є дуже уповільненою і може здійснюватися як у слабокислих, так і слабколужних розчинах (рис. 4.7.) [187,207].



Геохімічні типи вод (ГТВ): ХН-хлоридний натрієвий, С-сульфатний, ГН-гідрокарбонатний натрієвий, М-мінералізація вод (мг/дм³)

Рис.4.7. Концентрації свинцю у різних фізико-хімічних умовах середовища міграції

У слабколужних хлоридно-натрієвих розчинах свинець мігрує у складі гідроксильного комплексу $Pb(OH)_2^-$ та галогенідів – PbF_2 , $PbCl_2$, $PbBr_2$ ю а для гідрокарбонатних слабкокислих вод характерні - $PbCO_3^0$, $Pb(CO_3)^{2-}$, $HPbO_2^{2-}$ [229].

аким чином, основні рудні компоненти ореольних вод бітумо-гідротермальних мінеральних асоціацій регіону у підземних водах мігрують у вигляді комплексних сполук з карбонат-іоном (CO_3^-), галогенами (Cl^- , Br^- , F^-) та сульфат-іоном (SO_4^{2-}). Причому форми міграції з різними аніонами залежать, насамперед, від кислотно-лужного показника та величини мінералізації водного розчину.

4.4. Висновки до четвертого розділу

1. Підземні води регіону характеризуються широким розповсюдженням гідрогеохімічних аномалій, водних ореолів розсіювання та ореольних вод, формування яких пов'язане як з древніми, так і з сучасними процесами тепломасоперенесення.

2. Просторове розповсюдження підвищених концентрацій основних рудних мікроелементів у підземних водах регіону закономірно контролюється зонами розломів та антиклінальними структурами, з якими пов'язані як древні, так і

сучасні прояви процесів тепломасоперенесення у літосфері. У ларамійську фазу альпійського тектогенезу вони призвели до активної гідротермальної діяльності з утворенням рудних полів. Зараз, на постгідротермальному етапі розвитку гідротермальних систем, ці процеси є лише відбитком затухаючих глибинних енергетичних процесів.

3. За хімічним складом ореольні води Микитівського, Дружківсько-Костянтинівського, Слов'янського рудних полів характеризуються аномальними геохімічними показниками, що різко відрізняє їх від вод регіонального фону, і зокрема, високими концентраціями рудних компонентів (ртуті, арсену, стибію, цинку та свинцю). Це обумовлюється не лише сприятливими фізико-хімічними умовами їх міграції, а й постійним надходженням у розчин від сульфідних мінералів та ендегенних флюїдів.

Оскільки ореольні води регіону мають хлоридний натрієвий, сульфатно-хлоридний натрієвий або гідрокарбонатний натрієвий склад, міграція основних рудних елементів у них може здійснюватися як в атомарній формі (Hg^{2+} , Pb^{2+}), так і у вигляді різноманітних комплексних сполук з галогенами (Cl, Br, F) карбонат-іоном (CO_3) та сульфат-іоном (SO_4).

4. Кореляційні зв'язки високої ймовірності між основними компонентами ореольних вод бітумо-гідротермальної мінералізації різних рудних полів регіону дозволили підтвердити пошукові гідрогеохімічні асоціації елементів-індикаторів ртутної - Hg, B, As, F; ртутно-стибієвої - Hg, As, Sb; поліметалічної - Zn, Hg, B (Pb); та вуглеводневої - CH_4 , Hg, Br, CO_2 спеціалізації.

Результати досліджень даного розділу наведено в публікаціях автора: [71, 74, 76, 77, 79, 125, 197, 244].

РОЗДІЛ 5

ГЕОХІМІЧНІ ОСОБЛИВОСТІ ФОРМУВАННЯ ОРЕОЛЬНИХ ВОД БІТУМО-ГІДРОТЕРМАЛЬНИХ МІНЕРАЛЬНИХ АСОЦІАЦІЙ

Ореольні води гідротермальних ртутних та ртутно-поліметалічних рудних полів Західно-Донецького грабену різко відрізняються від підземних вод регіонального фону за своїми фізико-хімічними параметрами. Це високо-контрастні гідрогеохімічні аномалії зі специфічним геохімічним типом підземних вод, величиною їх мінералізації, рН, Eh, а також за присутністю в них аномально-високих концентрацій рудних елементів та газів (у різних формах), що формуються навколо бітумо-гідротермальних мінеральних асоціацій. Проблема джерел компонентів ореольних вод бітумо-гідротермальних мінеральних асоціацій рудних полів регіону розглядається автором у двох аспектах – утворення самих асоціацій та формування їх ореольних вод.

5.1. Ізотопи вуглецю бітумів рудних полів Західно-Донецького грабену та генетична модель формування бітумо-гідротермальних мінеральних асоціацій

Тверді вуглеводні (бітуми) та гідротермальні мінерали, що утворюють у породах рудних полів бітумо-гідротермальні мінеральні асоціації [244] – планетарне явище, яке спостерігається у зонах тектонічної активізації [149,160,204].

Якщо генезис гідротермалітів не викликає питань, то походження та участь вуглеводнів у гідротермальному процесі потребує пояснень.

Серед основних теорій генезису природних вуглеводнів і, зокрема, бітумів виділяють: неорганічну (абіогенну) теорію синтезу вуглеводнів у глибинних шарах земної кори і мантії (М. Кудрявцев, П. Кропоткін, В. Порфір'єв, Г. Доленко, Е. Чекалюк, Й. Грінберг, Г. Бойко, Ю. Стефаник), органічну (осадово-міграційну) – утворення вуглеводнів за рахунок катагенетичного перетворення біогенних решток у нафтогазоматеринських пластах

(М. Вассоевич, В. Соколов, В. Успенський, Ю. Сеньківський, Ю. Колтун, П. Шпак, А. Леворсен, Д. Хант) та абіогенно-біогенну (осадово-неорганічну) – за рахунок обох цих процесів (І. Чебаненко, М. Павлюк, І. Наумко, Й. Сворень). Окрім того, існують також інші оригінальні пояснення природи вуглеводнів у земній корі, до прикладу, «геосинергетична концепція природних вуглеводнево-генерувальних систем» (О. Лукін) чи явища «систематичного перетворення вуглеводнів у періоди тектонічної активізації» (Х. Хедберг, О. Ушаков) тощо.

Розв'язанню проблеми походження бітумів зон гідротермальної мінералізації у породах регіону присвячено роботи В. Ласькова (1973), В. Цекоева (1976), В. Калюжного (1978), В. Корчемагіна (1980, 1984), Ф. Мельникова (1982), Б. Панова (1984, 1986, 1989), М. Рипун (1986), Ю. Галабурди (1987), Б. Зацихи (1989), В. Баліцького (2008), М. Павлюка (2009), І. Наумка (2015), та інших українських геологів.

У 2018 році В. Суярко та Л. Іщенко вдалося суттєво розширити підходи до розуміння цієї проблеми не лише з'ясувавши генезис бітумів, а й створивши принципову модель формування бітумо-гідротермальних мінеральних асоціацій, яка і пропонується у дисертації (рис. 5.1.). Для цього було відібрано зразки чорних бітумів з Микитівського, Дружківсько-Костянтинівського та Слов'янського рудних полів, які проаналізовано на ізотопний склад карбону в Інституті геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М. П. Семененка НАН України (м. Київ) на мас-спектрометрі МІ 1305 МВ (аналітики Мороз В.С., Проскурко Л.І.) – зразки № 1-2, 5-11 та в науково-технологічному комплексі “Інститут монокристалів” Національної академії наук України - мас-спектрометр МІ-1201-АГ (аналітик Єрофєєв А.М.) – зразки № 3-4 (табл.5.1).

Отримані результати дають змогу дійти висновків щодо генезису досліджених бітумів. Ізотопний склад карбону у пробах бітумів свідчить про переважно органічне джерело цього елемента, але у 3 пробах з 11 може йтися мова про певну присутність його важкого ізотопу ($\delta^{13}\text{C}$) [198].

Таблиця 5.1.

Ізотопний склад карбону у бітумах гідротермальних рудних полів Донбасу

№ зразка	Мінеральна речовина	Місце відбору	$\delta^{13}\text{C}$, ‰ (стандарт PDB)
1	бітум	Дружківсько-Костянтинівське рудне поле	-18.27
2	бітум	Дружківсько-Костянтинівське рудне поле	-21.73
3	бітум	Дружківсько-Костянтинівське рудне поле	-18.71
4	бітум	Дружківсько-Костянтинівське рудне поле	-19.19
5	бітум	Микитівське рудне поле	-22.22
6	бітум	Микитівське рудне поле	-18.71
7	бітум	Микитівське рудне поле	-22.48
8	бітум	Микитівське рудне поле	-22.62
9	бітум	Микитівське рудне поле	-25.16
10	бітум	Слов'янське рудне поле	-19.19
11	бітум	Слов'янське рудне поле	-27.07

Енергетичною і матеріальною основою бітумо-гідротермального мінералоутворення є флюїдне тепломасоперенесення [102,244]. На протязі геологічної історії регіону найінтенсивніше висхідне розвантаження флюїдних потоків відбувається по зонах розломів і просторово співпадає з антиклінальними структурами, в породах яких сформувалися тектоногенні зони розущільнення до яких приурочене гідротермальне (з бітумами) мінералоутворення [138,244]. Виходячи з цих передумов та ґрунтуючись, насамперед, на даних визначення ізотопного складу карбону бітумів, а також на власних і літературних матеріалах щодо міграційних процесів вуглеводневих флюїдів у гідротермальних потоках, було створено приципову модель формування бітумо-гідротермальних мінеральних асоціацій [198] (рис. 5.1.).

Аналіз графічної моделі вказує на те, що процеси неорганічного синтезу атомів вуглецю і водню призводять до появи за температури понад 1200°C вуглеводневих сполук типу C_nH_{2n} [209]. У ларамійську фазу альпійського тектогенезу, з якою пов'язане формування гідротермальної мінералізації рудних полів Донбасу [180], ендегенні вуглеводневі сполуки разом з мантийно-коровими гідротермами переносилися до земної поверхні.

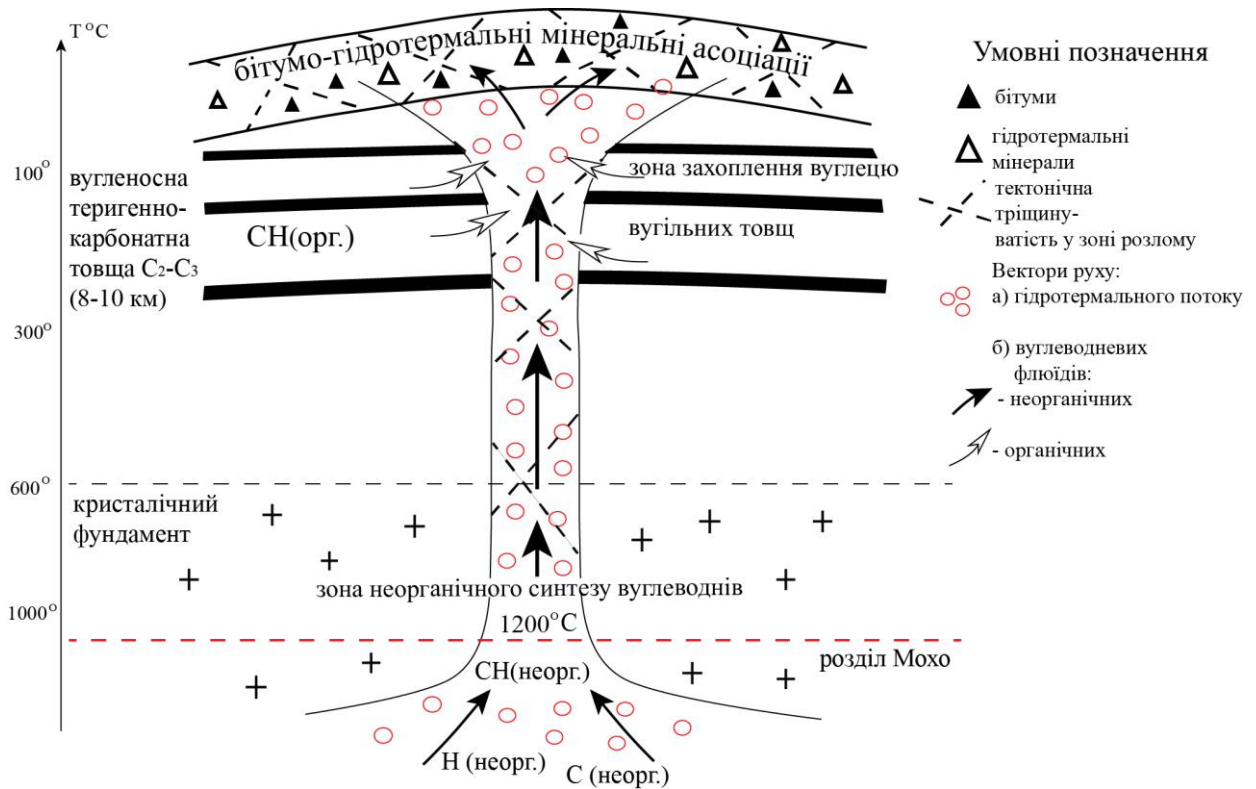


Рис.5.1. Модель формування бітумо-гідротермальних мінеральних асоціацій рудних полів Західно-Донецького грабену (склала Л. Іщенко, 2018 р.)

На їхньому шляху у літологічному розрізі була 8-10 кілометрова теригенно-вугленосна товща середньо-верхнього карбону, з якої завдяки фізико-хімічним перетворенням органічні вуглеводні вугільних товщ величезними порціями захоплювались гідротермальним потоком. Власне така взаємодія ендегенних термальних розчинів з органічною речовиною, з одного боку, призвела до істотного зменшення питомого вмісту важкого ізоотопу вуглецю ($\delta^{13}\text{C}$) у мінералоутворювальних розчинах, а з іншого – до «метаморфізації» вугілля і появи антрацитів [180].

Результати дисертаційних практичних (польових, лабораторних), так і теоретичних досліджень що ґрунтуються на значеннях ізоотопного складу карбону бітумів гідротермальних рудних полів регіону (табл. 5.1), вказують на те, що переважальний вплив на їхнє формування мала органічна речовина вугленосних кам'яновугільних порід. Проте незначна частка важкого абіогенного ізоотопу вуглецю також надходила у зону мінералоутворення разом

із глибинними гідротермами, на що вказують дещо понижені значення $\delta^{13}\text{C}$ у пробах № 1,3,4,10.

Таким чином, бітуми бітумо-гідротермальних мінеральних асоціацій ртутних рудних полів Донбасу мають подвійну біогенно-абіогенну природу, що відповідає і фактичним даним, і філософській концепції їхнього формування.

5.2. Геохімічні особливості формування ореольних вод бітумо-гідротермальних мінеральних асоціацій

Ореольні води бітумо-гідротермальних мінеральних асоціацій гідротермальних рудних полів регіону вміщують високі концентрації різних хімічних елементів серед яких виділяються основні і супутні [43, 123, 155, 175, 187].

Різними дослідниками процес розглядається з позицій двох протилежних парадигм – висхідного розвантаження ендегенних флюїдних потоків та вилуговування або розчинення рудних мінералів. Останньої точки зору дотримується переважна більшість геологів та геохіміків [12,14,16,17]. У своєму дисертаційному дослідженні автор намагалася обґрунтувати власну наукову концепцію [79].

Одними з перших ореольні води почали вивчати американські геологи Х.Е. Нокс (1964), Д.Е. Вайт (1957, 170), Д. Фелпс, Р.Р. Бушек (1988), А.Д.Еліс (1962), Н.Л. Барнс (1959), А.І. Еліс, В.І.І. Махон (1964), Р.В. Гаррелс (1964), Р.В. Генлей, А.І. Еліс (1983), Х.Л. Барнс, Г.К. Чаманський (1970).

Серед європейських геологів, що серйозно досліджували цю проблему: швед Л. Улмгрен (1975), француз С. Вучотік (1961), японець М. Сато (1960), поляки Н. Маншак та Н. Сzymанська (1976), німець Ф. Лотце (1957) та інші.

Великий внесок у вивчення ореольних вод у період 1960-1980 рр. зробили російські (радянські) гідрогеоологи та геологи-рудники. Серед них О. Сауков (1963), Г. Голєва (1965, 1968, 1971, 1972, 1977, 1980), С. Крайнов та В. Швець (1973, 1980, 1992), Є. Піннекер (1977), С. Смірнов (1955), Є. Беякова (1962),

Б. Колотов (1983), В. Дерпгольц (1962), П. Удодов (1973), О. Овчинніков (1970), О. Щербаков (1968, 1971) та інші.

Серед українських дослідників процесів формування ореольних вод зон гідротермального зруденіння слід передусім вказати В. Суярка (1988, 1985, 1981, 2002, 2006, 2017,2018), Є. Гавриленко (1971, 1975), Е. Жовінського (1979,1985, 1986), В. Суярка та Л. Іщенко (2017), Л. Іщенко (2017, 2018), В. Суярка, Л.Іщенко та О. Гаврилюк (2018).

5.2.1. Геохімічні перетворення у системі «сульфідні мінерали-підземні води»

Перехід хімічних елементів та сполук у водний розчин може відбуватися лише за умови зміни параметрів у різних метастабільних фізико-хімічних системах, зокрема, «сульфідні мінерали-підземні води». Тобто, йдеться про порушення існуючих рівноваг у багатьох геологічних системах включно із тектонічними, флюїдодинамічними, геотермічними, гідрогеологічними, мінералогічними, літологічними, гідрогеохімічними, газогеохімічними тощо. Системні порушення відбуваються за рахунок енергії, що вивільняється завдяки ядерним, хімічним та іншим процесам у земній корі та мантиї. Визначити цю енергію, хімічну взаємодію між твердою мінеральною речовиною та водою, а також напрями процесів у природних геологічних системах можливо на основі термодинамічних розрахунків. При цьому термодинаміка геохімічних процесів (хімічна термодинаміка), що дозволяє встановити принципово можливі явища та їх вірогідність на жаль не дає відповіді на питання – коли вони можуть відбутися у геологічному середовищі [38].

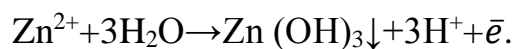
Швидкість, час та механізми реакцій у гідрогеохімічних системах описуються хімічною кінетикою, закони якої дозволяють не лише схарактеризувати швидкості елементарних стадій геохімічного процесу, а і його наслідки. Хімічна кінетика є основою встановлення енергетичних витрат, необхідних для руйнування фізико-хімічних бар'єрів, які утримують систему у стабільному (метастабільному) стані [231]. Як і у геохімії, у термодинаміці

поняття «система» визначається як певна умовно замкнена сукупність, що виокремлюється з геологічного середовища. Саме так автор і підходить до розуміння геохімічних систем «мінерал-вода», «порода-вода» тощо.

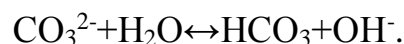
Усі ці геологічні природні системи є відкритими, оскільки постійно обмінюються із зовнішнім середовищем речовиною та енергією. Але у метастабільному стані цей обмін стає мінімальним. Інтенсифікація обмінних реакцій відбувається у зв'язку з порушенням стабільності системи, що характеризується такими параметрами як температура, тиск, а також хімічний склад твердої, рідинної та газової фаз тощо [129]. Саме енергетична рівновага між окремими компонентами системи забезпечує її стабільність у даний час. Такий стан у системі досягається тоді, коли швидкості прямої та зворотної реакцій є приблизно рівними [55].

Найважливішим фізико-хімічним показником гідрогеохімічної системи є градієнти концентрацій. В умовах термодинамічної рівноваги вони (за постійних температур та тисків) відсутні і, навпаки, ці градієнти змінюються через порушення термодинамічних умов [129].

У більшості випадків процеси, що відбуваються у геохімічних системах є незворотними, а компоненти, які взаємодіють у багатофазових системах породжують нові хімічні сполуки, які відрізняються від первинних речовин, що приймали участь у тих або інших хімічних реакціях [38]. Наприклад:



Зворотні термодинамічні процеси характеризуються поверненням системи після хімічної взаємодії її реагуючих компонентів до початкового стану [38]:



При розгляді процесів формування ореольних вод бітумо-гідротермальних мінеральних асоціацій рудних полів регоіну автор враховувала не лише розчинність основних гідротермальних мінералів – кіноварі, сфалериту, галеніту, піриту, арсенопіриту, реальгару, аурипігменту, флюориту та кальциту, а й ті геохімічні типи підземних вод, які контактують з рудною мінералізацією у

породах. Найважливішою задачею при аналізі формування ореольних вод є з'ясування можливості гідротермальних мінералів розчинятися у підземних водах з різним фізико-хімічними параметрами [7].

Більшість сульфідів важких металів, включно з сульфідами ртуті, арсену, стибію, цинку та галеніту є настільки малорозчинними у звичайній воді, що їх гідролітичне розщеплення майже не відбувається. Величини добутків розчинності (K) для основних сульфідних мінералів у нейтральній (рН 6,8-7,2) воді за температури 20-25⁰С є дуже малими: кіновар (HgS) – $3 \cdot 10^{-25}$ моль/л, аурипігмент (As₂S₃) - моль/л, антимоніт (Sb₂S₃) – $1,58 \cdot 10^{-93}$ моль/л, сфалерит (ZnS) - $8 \cdot 10^{-25}$ моль/л, галеніт (PbS) $8 \cdot 10^{-25}$ моль/л [7,11,33,117,135,208,231]. Відповідно до значень добутку розчинності, процеси вилуговування катіонів рудних елементів з цих сульфідів за нормальних фізико-хімічних умов практично не відбуваються. Тобто, системи «мінерал-підземні води» залишаються субстабільними, що може означати майже повну неможливість формування ореольних вод внаслідок простого розчинення сульфідних мінералів.

Автором запропоновано концепцію формування ореольних вод бітумо-гідротермальних мінеральних асоціацій у гідротермальних рудних полях регіону. Процес відбувався відразу після кристалізації гідротермалітів, а первинною основою для цього могли бути невеликі порції мінералоутворюючих розчинів, що залишилися після випадіння з них основної маси рудних і нерудних мінералів та бітумів. В умовах досить високих температур, що довгий час підтримувалися в породах вже «відпрацьованих» гідротерм, ореольні води також активно формувалися за рахунок прямих контактів гідротермальних мінералів з термальними хімічно агресивними водними розчинами. Через це фізико-хімічні параметри існуючих термодинамічних систем постійно змінювалися, що сприяло розчиненню гідротермальних мінералів [79].

На альпійському етапі постгідротермальної активізації гідротермальних систем Дніпровсько-Донецького палеорифту, що так або інакше охоплює і сучасний період, має місце періодичне порушення термодинамічного режиму

геохімічних систем типу «мінерал-вода-газ». Це цілком може бути каталізатором реакцій іонного обміну та переходу іонів металів з основних рудоутворюючих мінералів у розчин. Велику роль у цьому процесі і зараз відіграють геодинамічні навантаження на мінеральну масу, що обумовлені сучасними тектонічними рухами [172].

Існують певні критерії визначення нижніх границь розчинності рудних сульфідних мінералів, що залежать від різних геохімічних особливостей [55]. У присутності адендів, з якими поліметали утворюють стійкі водорозчинні сполуки (CO_3^{2-} , Cl, Br, I та ін.) процеси окислення сульфідних мінералів прискорюються пропорційно міцності їх комплексів [47].

При окисненні сульфідів та гідролізу сульфатів у підземних водах зростає концентрація іонів H^+ , що не лише призводить до різкого зниження рН розчинів (до 3,0-2,0), а й обумовлює перехід валентностей хімічних елементів з нижчих у вищі та збільшення величини $E_h \geq 750$ Мв. Таким чином, зростання кислотності (рН) та ступеню окислення (E_h) підземних вод призводить до збільшення їх окислювальної активності стосовно первинних сульфідів і як наслідок – до зростання в розчинах концентрацій цинку, свинцю та інших металів [7].

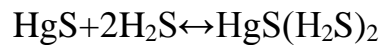
Слід зазначити, що електрохімічна взаємодія, яка виникає у системах сульфідних мінералів, прискорює або уповільнює їхнє окислення. Але існує правило, згідно з яким у присутності більш електорпозитивного сульфїду металу у більш електронегативного металу окислення відбувається швидше [208]. Через це сфалерит у присутності піриту окислюється у декілька разів швидше у порівнянні зі швидкістю його індивідуального окислення.

Велику роль у процесах окислення і розчинення сульфідних мінералів відіграють мікроорганізми, що існують у підземних водах. Так тіо- та феробактерії пришвидшують їх окиснення у багато разів. Головною причиною цього явища є те, що життєдіяльність бактерій за певних умов здатна знизити величину рН підземних вод до 2,0-3,0 і збільшити до ≥ 750 мВ величину E_h [212].

Розглянемо геохімічні умови та можливу роль процесів розчинення рудних сульфідних мінералів у формуванні ореольних вод бітумо-гідротермальних мінеральних асоціацій регіону досліджень.

Сульфіди ртуті. Розчинність ртуті у підземних водах є дуже низькою, хоча і суттєво відрізняється між собою. Йдеться про сульфіди ртуті (HgS) як найпоширенішу природну мінеральну сполуку елемента у вигляді червоної, тригональної сингонії, середньо- та низькотемпературної (120-50⁰) кіноварі та чорної, кубічної сингонії, більш високотемпературної ($\leq 120^0$) мінеральної форми – метацинабариту [192].

Експериментальні дослідження американських вчених з розчинності метацинабариту при 20-25⁰C у сульфатних (SO₄-Na) розчинах з широким діапазоном величин рН показали, що він розчиняється на 10-30 % краще за кіновар. Причому, зі зростанням температури до 50-70⁰C ця різниця швидко скорочується. У кислих розчинах (рН 5,0-3,0) розчинність метацинабариту складає приблизно $5 \cdot 10^{-3}$ мг/дм³ за тиску близько 0,2 атм, що може бути представлено у вигляді реакції [226,241]:



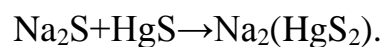
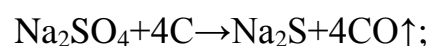
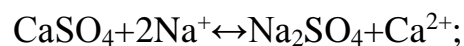
Більшість дослідників вказують на те, що у лужних розчинах розчинність обох форм сульфиду ртуті швидко зростає зі збільшенням величини рН від 7,8 до 9,0 [5,10]. Так, у сильно лужних розчинах сульфід натрію (Na₂S) за низьких тисків та температур (20-25⁰C) підвищує розчинність кіноварі – до 30,0 мг/дм³ [7,226].

У сучасних «нормальних» умовах в практично холодних осередках тепломасоперенесення також спостерігається розчинність основних сульфідів рудних мінералів, яка, проте, є дуже невеликою. Це не забезпечує підтримку постійного концентраційного потенціалу ореольних вод, що тим самим могло б обумовлювати їх стабільне існування навколо рудних тіл і, зокрема, зон бітумо-гідротермальної мінералізації у породах.

Ртуть є сновним компонентом ореольних вод гідротермального ртутного зруденіння. Планетарною є закономірність її приуроченості до лінійних

складчастих масивів, серединно-океанічних поясів, вулканічних систем, рифтових структур різного типу [219]. Підвищеними концентраціями ртуті характеризуються як гідротермальні родовища різних металогенічних типів, так і родовища вуглеводнів. Причому кількість ртуті у нафтогазових покладах за масштабами може бути зіставлена з її кількістю у власне ртутних родовищах та зонах ртутної мінералізації в осадових породах різних регіонів. Все це обумовлюється єдиним тектонічним контролем у їх розміщенні, що здійснюється глибинними розломами та лінійними рухливими зонами, з якими пов'язане глибинне тепломасоперенесення і дегазація Землі [134].

Як зазначалося, ртуть є поганим мігрантом у нейтральних водах зони вільного водообміну [8]. Рухливим елемент є лише у лужних розчинах хлоридного натрієвого або сульфатного натрієвого складу, що обумовлюється наявністю в них іонів Na^+ , Cl^- , CO_3^{2-} , HCO_3^{2-} , OH^- , HS^- , SO_4^{2-} , HSO_4^- . При цьому розчинення сульфїду ртуті відбувається при взаємодії з сульфїдом натрію (Na_2S). Утворення його можливе на контактї підземних вод сульфатно-кальцієвого складу із глинистими породами та органікою, що супроводжується виділенням монооксиду вуглецю (CO) [117]. Реакції можна записати у вигляді:



В результаті таких хімічних реакцій утворюється водорозчинна сполука дисульфїдомеркулат(II) натрію для якої за Законом діючих мас будемо мати вираз [117]:

$$K = \frac{[\text{Na}_2\text{HgS}_2]}{[\text{Na}_2\text{S}] \cdot [\text{HgS}]},$$

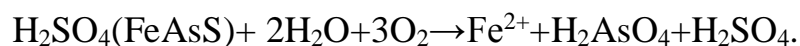
де K - константа хімічної рівноваги.

З цього рівняння очевидно, що підвищення концентрації сульфїду натрію (Na_2S), веде до збільшення розчинності ртуті у водному середовищі, а при зменшенні його концентрації за сталих температури і тиску, навпаки – до

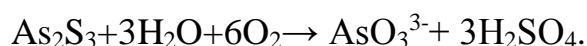
утворення сульфїду ртутї. Причиною зменшення концентрації сульфїду натрію є взаємодія лужних підземних вод із слабо кислими, збагаченими киснем, водами (відбувається зменшення лужності розчину). Каталізатором цього процесу виступає двооксид вуглецю (CO₂). Таким чином, відбувається зворотній процес утворення кіноварї із мінералутворюючого розчину. Це однозначно вказує на можливість вилуговування ртутї з кіноварї, або навіть розчинення мінералу в сильно лужному (pH≥9) середовищі [192].

Сульфїди арсену та стибїю. Обидва цих хїмічних елементи присутні у різних типах гїдротермального зруденіння регіону.

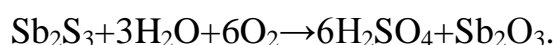
Сульфїдні мінерали арсену представлені в них арсенопіритом (FeAsS), реальгаром (AsS) та аурипігментом (As₂S₃), а стибїю – антимонїтом (Sb₂S₃). Всі ці мінерали у зонї окислення є нестійкими і внаслідок різних природних процесів можуть розчинятися підземними водами. Так, окислення арсенопіриту (FeAsS) навіть у слабокислому середовищі призводить до утворення H₂AsO₄⁻ [47]:



Власні сульфїди арсену – реальгар та аурипігмент також добре окислюються, утворюючи розчинні сполуки [47, 117]:



Те ж можна сказати і про антимонїт, який поводить себе у кислому середовищі подібним чином [47,117]:



Інтенсивність окислення, і відповідно, розчинення усіх сульфїдів арсену та стибїю збільшується за їх асоціації у породах з мінералами, що мають більший електронний потенціал (FeS₂), а також у присутності тіо- і феробактерій. Останні, як вже зазначалося, знижують pH та підвищують Eh водних розчинів.

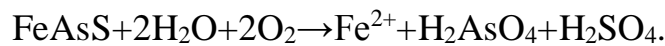
Оскільки арсен та стибїї є аніогенними елементами, їхній перехід із сульфїдних мінералів у воду може здійснюватися у лужних розчинах (pH 8-9) [47,110,217]:



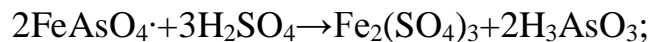
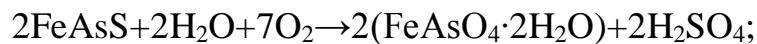
Проте лужне вилугування із сульфідів арсену та стибію є досить незначним. Основну роль у цьому процесі відіграє кисла реакція розчинів.

Арсен у вигляді різних гідротермальних мінералів присутній в усіх зонах ртутного зруденіння.

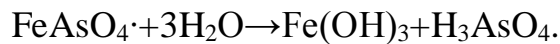
Арсенопірит (FeAsS) – нестійкий мінерал, який розчинюється як у кислому середовищі, так і в лужному. У рН 6,6-7,2 зони гіпергенезу розчинення відбувається на таку схему [47,217]:



У слабколужному середовищі арсенопірит окислюється до скородиту, який у подальшому розпадається на гідроксид заліза та оксид арсену, або гідролізується з утворенням ортомиш'якової кислоти [117]:



або



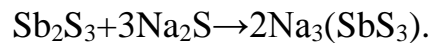
Реальгар (As_2S_3) та аурипігмент (AsS) – добре розчинюються у лужних підземних водах із значенням рН 7,7-8,2. За рахунок взаємодії з аніонами OH , CO_3^{2-} підтверджується можливість розвантаження по розривних порушеннях підземних вод глибокого формування у зоні гіпергенезу. Розчинення аурипігменту відбувається за такою схемою [110]:



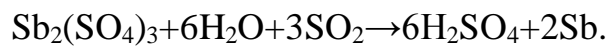
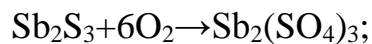
Антимоніт (Sb_2S_3) – єдиний мінерал стибію, який зустрічається в межах Західно-Донецького грабену у породах Дружківсько-Костянтинівського рудного поля.

Розчинення антимоніту збільшується зі зміною рН середовища від слабколужного до слабкокислого. Воно відбувається з утворенням окси- та

тіосолей. У такому випадку реакція відбувається при взаємодії із сульфідом натрію за температури 20-50⁰C з утворенням тристибіту натрію[217,218]:



У розчинах з $\text{pH} \leq 6,5$ розчинність стибію зростає при його взаємодії із сульфатними водами. У такому випадку спочатку відбувається окиснення антимоніту у зоні гіпергенезу (що збігається із зоною вільного водообміну), а потім при взаємодії підземних вод з оксидом сірки відбувається повне розчинення сульфату стибію [7]:

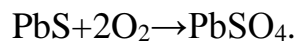
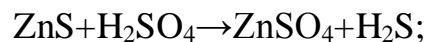
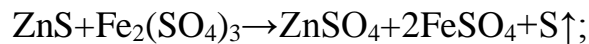
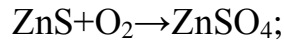


Стибій є важливим компонентом ореольних вод Дужківсько-Костянтинівського рудного поля, де він представлений лише єдиним сульфідом – антимонітом [103,104]. Присутній елемент також і у водах Микитівського рудного поля, хоча у більшості рудопроявах кіновар не має міцних кореляційних зв'язків зі стибієм. Більш того, у світі відомі стибієві родовища, у яких майже немає ні кіноварі, ні самородної ртуті [219]. Деякі геологи прямо пов'язують стибієву мінералізацію з магматичними кислими породами (гранітними пегматитами). Причому підвідними каналами для стибієвоємлюючих гідротерм вважаються відносно неглибокі корові розломи [134,221].

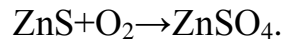
Сульфіди поліметалів. Сульфіди цинку (ZnS) – сфалерит та свинця (PbS) – галеніт не лише утворюють поліметалічні родовища, а й дуже часто є супутніми мінералами у гідротермальних родовищах інших типів. Високі концентрації поліметалів і, особливо, цинку в ореольних водах рудних полів, часто пояснюється розчиненням сульфідів цих металів у процесі їх окислення та сірчаноокислотного розкладення [223,229]. Але розчинність сфалериту і, особливо, галеніту у воді є дуже малою. Вона підвищується за присутності там аніонів, з якими цинк і свинець утворюють рухливі комплекси. Цим

обумовлюється той факт, що у лужному, а більше – кислому середовищі розчинність цих та інших сульфідів суттєво збільшується [47].

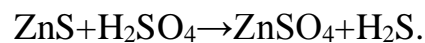
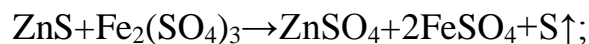
Під дією кисню, оксиду і двооксиду вуглецю та інших окислювачів - H_2SO_4 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ сульфіді поліметалів окислюються з переходом у водорозчинні сульфати [117]:



Сфалерит (ZnS) розчинюється в присутності аніонів з якими цинк утворює комплексні сполуки, а також за рахунок окиснення у зоні гіпергенезу з утворенням легкорозчинного у воді сульфату цинку. Такі реакції відбуваються у підземних водах із значенням $\text{pH} \leq 7$:



У лужних водах $\text{pH} (\geq 8)$ сфалерит може взаємодіяти з водорозчинною сполукою трьохвалентного заліза, утворюючи при цьому також водорозчинний сульфат цинку [117]:



Розчинення галеніту (PbS) у водах хлоридного (натрієвого) складу відбувається в епітермальних умовах за значень $\text{pH} 8,2-9,5$:



У цьому випадку розчинність галеніту підвищується за збільшення вмісту аніонів хлору (Cl^-) та підвищення мінералізації розчину. Такі умови є характерними для Слов'янського рудного поля, де мінералізація хлоридних натрієвих розчинів у деяких випадках сягає 40 г/дм^3 , а pH перевищує $7,8-8,0$, що в результаті впливає на збільшення концентрацій хлору у підземних водах.

Таким чином, для усіх трьох груп сульфідних мінералів гідротермальних рудних полів грабену інтенсивне розчинення можливе лише за певних умов, що, передусім, визначається високою лужністю або кислотністю підземних вод.

Саме через це сульфатні і, особливо, лужні сульфатні натрієві води, що входять до складу ореольних вод гідротермальних сульфідних родовищ, вміщують високі концентрації металів.

Наведені реакції окислення є лише схематичними. У природних умовах процеси окислення виглядають складнішими через вплив різних геологічних факторів утворення комплексних сполук [47].

Кисле середовище, з рН 5,0 – 3,0, у якому переходить сульфідів у сульфати в умовах регіону можуть бути реальними, спостерігається лише на ділянках окислення вугільних пластів. В усіх інших випадках величина рН ореольних вод не зменшується нижче 6-5, що свідчить про те, що високі концентрації рудних елементів в ореольних водах не можуть забезпечуватися лише за рахунок вилуговування та розчинення сульфідів металів.

У більшості геохімічних систем «сульфідний мінерал-вода» у природних геологічних умовах процес переходу іонів мінералоутворюючих компонентів у розчин є дискретним. Він припиняється зі встановленням фізико-хімічної рівноваги у кожній системі, яка є саморегулюючою.

Згідно із законами хімічної термодинаміки у таких умовах забезпечення існуючого рівня концентрацій в ореольних водах основних рудних елементів є неможливим лише за рахунок реакцій іонного обміну у системах «мінерал-вода».

Це вказує не лише на те, що процес розчинення сульфідів не може бути єдиним фактором формування ореольних вод, а й на існування ще одного джерела їх утворення, яким є висхідне розвантаження вод глибших горизонтів палеозою, насичених ендогенними флюїдами, що вміщують основні компоненти бітумо-гідротермальних мінеральних асоціацій.

5.2.2. Участь глибинних флюїдів у формуванні ореольних вод як результат флюїдодинамічної еволюції гідротермальних систем

Те, що глибинні флюїди розвантажуються разом із водами глибоких горизонтів палеозою по зонах розломів в межах гідротермальних рудних полів Західно-Донецького грабену є відомим фактом [16,50,111,118,174,177]. Ці флюїди приймають участь не лише у формуванні підземних вод гідрогеологічних структур, а й є основою гідрогеохімічних аномалій різної геохімічної спеціалізації. Особливо це стосується вод антиклінальних структур з бітумо-гідротермальними мінеральними асоціаціями [135,123,187,197]. Сучасна активність розломів у регіоні пов'язана з постгідротермальним етапом розвитку альпійських гідротермальних систем [181, 182] і обумовлена процесами тепломасоперенесення, які у ларамійську фазу тектоногенезу, на межі крейди і палеогену, призвели до утворення рудних полів регіону [130,141,180].

Таким чином енергетичним джерелом утворення бітумо-гідротермальних мінеральних асоціацій є теплові потоки, що формуються у глибинних зонах земної кори і верхньої мантії. Вертикально розвантажуючись на геодинамічно активних ділянках розломів, вони переносять до поверхні глибинні флюїди, гідротермальні мінералоутворюючі розчини, речовину гірських порід, вуглеводні та підземні води [79]. Ці води приймають активну участь і в формуванні сучасних ореольних вод гідротермальних систем регіону.

Розвантаження вод глибоких горизонтів у Західно-Донецькому грабені встановлено як по свердловинах, так і по висхідних джерелах на склепіннях антиклінальних складок, які геоморфологічно простежуються як підняття на Горлівській, Дружківсько-Костянтинівській та Слов'янській антикліналях [10,74,84].

Високонапірні аномальні за хімічним складом високонапірні води зон розломів, які цілком можуть бути одним із джерел формування ореольних вод характеризуються лужністю (рН 7,8-8,5) підвищеною мінералізацією (до 30,0 г/дм³), а інколи й підвищеною температурою на глибині 100-300 м (на 5-10⁰ вище фонової). Їм притаманні високі вмісти (мг/дм³): ртуті (до 0,02), арсену

(до 0,02), стибію (до 0,01), цинку (до 0,4) [123,187,197].

Розвантаження вод глибоких горизонтів, що за складом є подібними до ореольних, відбувається у межах древніх поліхронних систем [244], де й під сучасну пору відбуваються висхідні рухи у склепінних частинах антикліналей (від 2,0-3,0 до 5,0-12,0 мм/рік) [11,13,210]. Про глибинне формування напірних вод гідротермальних систем свідчать і аномальні концентрації в них таких елементів як Hg, Li, Rb, Cs, As, Sb, Br, F та інших газів – CO₂, CH₄, N₂, серед яких чільне місце займають гази мантійного-метаморфогенного походження – He, H₂, Ar, пара ртуті [183].

Осередки розвантаження вод глибокого формування, що вміщують ендегенні флюїди, часто просторово збігаються з геофізичними аномаліями різної природи. Це явище встановлене у зонах Центрально-Донецького, Дружківсько-Костянтинівського, Корульсько-Дронівського, Петрівсько-Кремінського, Красноріцького, Алмазного та інших розломів, закладання яких пов'язується із підкоровими процесами [27,118,177].

На глибині до 1000 м серед газів переважають двооксид вуглецю, концентрація якого в 2 рази є вищою за фонову, і метан, що спонтанно виділяється під час буріння свердловин у межах древніх гідротермальних систем [73,84]. Інколи температура вод палеозойських і мезозойських відкладів уже на глибинах до 0 – 300 м сягає 23⁰—27⁰С [166,191] за фонових значень 10⁰—12⁰С. Такі гідрогеотермічні аномалії встановлено в межах антиклінальних структур з гідротермальною мінералізацією та проявами нафтогазоносності, що контролюються глибинними розломами: на Головній (Горлівській) (до 18⁰С), Дружківсько-Костянтинівській (до 19⁰С), Слов'янській (до 20⁰ С). Святогірській (до 27⁰ С), Корульській (до 22⁰ С) антикліналях та деяких інших структурах регіону. Висока температура підземних вод антиклінальних структур вказує на те, що саме глибинні води розломних структур є важливим фактором формування хімічного складу ореольних вод гідротермальних полів [16].

Експериментальними дослідженнями встановлено, що тепломасоперенесення у глибинних сферах земної кори може відбуватися за

рахунок газоподібних флюїдів, а у верхній її частині воно забезпечується циркуляцією хлоридних натрієвих вод і розсолів, що вміщують серед іншого компоненти високомолекулярних вуглеводневих сполук [118]. До складу цих сполук (молекул) можуть входити азот, сірка, кисень, галогени (фтор, йод, бром), а також метали, що в комплексі формують так звані асфальтосмолисті речовини. Взагалі, понад 900 вуглеводневих сполук парафінового, нафтового та ароматичного рядів містять у собі усі зазначені хімічні елементи [164]. Серед них особливий інтерес з генетичної точки зору викликають важкі метали (Ni, Cr, V, W, Fe, Hg та ін.), що майже завжди присутні не лише у нафтах, а й у вуглеводневих газах [18,84,164]. Вони є специфічним генетичними маркерами вуглеводнів. З огляду на природні термодинамічні умови, вилучення важких металів з кристалічних порід можливе лише за таких температур і тисків, коли нафта у її звичайному вигляді просто не існує [201,209,214].

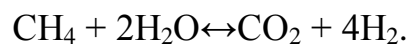
Одним із найважливіших важких металів, що дуже часто пов'язаний з вуглеводнями є ртуть.

Ендогенну міграцію ртуті пов'язують з мантийно-коровими магматичними вогнищами як основного, так і кислого складу. Проте її практично немає як у кристалічних породах, так і у ксенолітах кімберлітових трубок [133,134]. На думку автора така закономірність пояснюється надзвичайно високою летючістю атомарної ртуті, навіть при відносно низьких (90-100⁰C) температурах. Високі температури магматичного розплаву призводять до стрімкої дегазації Hg у вигляді Hg⁺, що вказує на її швидку дегазацію у процесі розкристалізації розплаву.

Оскільки у кам'яних метеоритах різних видів (хондритах та ахондритах) концентрації ртуті перевищують кларк у 10 разів і більше [7], ми вважаємо, що дуже високі концентрації елемента можуть бути й у ядрі та мантиї нашої планети. Саме до такої думки схиляються різні науковці, розглядаючи цю проблему [33,113,114,126,134,204]. Таким чином, ртуть, як дуже летючий хімічний елемент є постійною складовою глибинних флюїдних еманаций в астеносфері. На шляху своєї міграції елемент, розвантажуючись по розломних зонах

тепломасоперенесення, випадає на різних фізико-хімічних бар'єрах приповерхневої зони земної кори у вигляді малорухомих сульфідних комплексів, утворюючи при цьому гідротермальну кіноварну мінералізацію. Оскільки саме гідротермальні процеси є однією з кінцевих стадій магматизму будь-якого типу, уявлення про постмагматичний генезис гідротермальної ртутної мінералізації дозволяє не лише пов'язувати її з глибинними розломами, а й стверджувати про існування у спільному геологічному просторі ртутних і нафтогазових родовищ [111,112]. Такий висновок стосується також усіх, досліджених нами, рудних полів регіону – Микитівського, Дружківсько-Костянтинівського та Слов'янського [79,197,244].

Найактивніше у воді глибинних розломів Західно-Донецького грабену надходить двооксид вуглецю (CO_2), який може бути як продуктом дегазації мантиї, так і метаморфізму осадових порід [191]. У мантийному двооксиді вуглецю вміст важкого ізотопу $\delta^{13}\text{C}$ знаходиться в інтервалі 6—13 ‰ за середнього значення — 7 ‰ [7,24,140,164]. У верхніх шарах земної кори глибинний метан може окислюватися за реакцією:



Розчинення двооксиду вуглецю у воді може бути одним із шляхів формування глибинних гідрокарбонатних натрієвих вод.

Двооксид вуглецю із глибоких горизонтів земної кори надходить по зонах розломів, де на ділянках розвантаження флюїдних потоків, спостерігається виділення CO_2 та CH_4 (як у вільній, так і розчинній формах) з дещо підвищеним вмістом важкого ізотопу $\delta^{13}\text{C}$ (Дружківсько-Костянтинівське рудне поле) [112,166] (табл. 5.1).

Вміст важкого ізотопу карбону ($\delta^{13}\text{C}$) у двооксиді вуглецю є більшим, ніж у метані, що пояснюється термодинамічними властивостями елемента [191]. Значення $\delta^{13}\text{C}$ для метану змінюються від -20,1 до -30,8 ‰, що свідчить про не тільки корове (катагенетичне), а й органогенне його походження [5].

Таблиця 5.1.

Ізотопний склад вуглецю у водах і газових струменях Дружківсько-Костянтинівської антиклінали (за О. Фрідманом, 1971)

Місце відбирання проби(свердловина)	Фазовий стан	Об'ємна частка, %		$\delta^{13}\text{C}$, ‰	
		CH_4	CO_2	CH_4	CO_2
№ 6-Д	Газ, розчинений у воді	18,78	9,9	-20,1	-5,0
№ 7-Д	Вільний газ	77,1	0,5	—	-8,1
№ 9-Д	Газ, розчинений у воді	44,8	15,3	—	-15,1
№ 13-Д	Газ, розчинений у воді	38,0	11,1	-3,08	-8,4

У двооксиді вуглецю, розчиненому в напірних хлоридних і гідрокарбонатно-(хлоридних) натрієвих водах та розсолах, а також у вільному CH_4 газових струменів це значення коливається від -5 до -15,1 ‰, що є характерним для ендегенного неорганічного походження [73,84,247]. На думку автора, це свідчить про те, що в межах гідротермально-вуглеводневих систем одні із найважливіших компонентів – метан та двоокис вуглецю можуть накопичуватися не лише за рахунок процесів катагенезу керогену, а й внаслідок ендегенної мантийно-метаморфогенної дегазації [112,140].

Глибинна дегація мантиї у Дніпровсько-Донецькому палеорифті супроводжується постійним виділенням флюїдів, які мігрують в осадових породах, «пропарюючи» та насичуючи їх ендегенними компонентами. Переміщенням глибинних розсолів (солянок) можна пояснити і процеси катагенетичних перетворень у земній корі. Розсоли і води глибоких горизонтів поглинають ендегенний тепловий потік постійно підігриваючись, а під час руху до поверхні, навпаки, віддають свою теплову енергію холоднішим вмісним породам та інфільтраційним водам. Отже, виходить, що просторові збіги у регіоні ділянок підвищеної напруженості геотермічного поля з ділянками гідротермальної мінералізації у породах та скупченнями вуглеводнів можна обґрунтувати генетичними чинниками [7,16,112].

Вертикальна корово-мантійна конвекція, що посилюється у моменти фаз складчастості і затухає у періоди відносної тектонічної стабілізації, триває у регіоні і досі [33]. Тому в межах усіх гідротермальних систем на ділянках розломних структур із найбільшою флюїдною проникністю, утворилися стабільні довгоіснуючі осередки тепломасоперенесення. У них протягом альпійської історії розвитку регіону за участю глибинних вод відбувалося періодичне висхідне розвантаження теплового потоку, гідротермальних розчинів та вуглеводневих флюїдів, що обумовило не лише утворення бітумо-гідротермальних мінеральних асоціацій, а й формування їх ореольних вод [84].

Про генезис підземних вод розломних структур можуть свідчити співвідношення концентрацій у них рідкісних лугів — літію, рубідію, цезію. Вміст цих хімічних елементів не контролюється фізико-хімічними рівновагами у системі «вода-мінерал», що підтверджує їх надходження у підземні води з осередків глибинного генерування. Тому води, що містять рідкісні луги, мають, на думку автора, ендегенну складову [5,227]. А це, у свою чергу, свідчить про їх суттєвий контакт із, у тому числі, мантійними флюїдами.

Таблиця 5.2.

Хімічний склад газорідких включень у гідротермальних мінералах зі Слов'янської брахіантиклінали

Тип мінералізації	Хімічний склад		Літературне джерело
	газової фази, %	рідкої фази (тип води, рН, мінералізація, мікроелементи)	
Ртутно-поліметалічний	CO ₂ —44—57 CH ₄ —10—55 N ₂ — 8—10, H ₂ , H ₂ S, C ₂ H ₆ , C ₃ H	Хлоридно-натрієвий (кальцієвий) рН - 6,5-8,5 мінералізація —176 г/дм ³	[187]

На цьому ґрунтується простий, хоча й не дуже досконалий метод визначення генезису розчинів за співвідношеннями концентрацій в них літію, рубідію і цезію [5,166,247].

На основі результатів досліджень вмісту рідкісних елементів у термальних водах молодих вулканічних систем та зон розломів було встановлено, що літій, рубідій, цезій не могли накопичуватися у підземних водах унаслідок вилуження

з порід, а надходили з ендегенних осередків генерації. Для визначення генезису розчинів було запропоновано використовувати співвідношення концентрацій рідкісних лугів[5]:

а) для морської води — вміст $\text{Li}:\text{Rb}:\text{Cs} = 100:78:0,22$;

б) для глибинних (вулканогенних) вод вміст $\text{Li}:\text{Rb}:\text{Cs} = 100: 13: 14(100:9:6)$.

Концентрації та співвідношення рідкісних лугів у водах глибокого формування, що розвантажуються у межах гідротермальних систем Західно-Донецького грабену, свідчать про те, що ореольні води рудних полів регіону за складом наближаються до сучасних вулканічних вод, що теж може бути додатковим доказом присутності в них ендегенної складової [67,126,166,197] (табл. 5.3.).

Таблиця 5.3.

Співвідношення концентрацій літію, рубідію і цезію у підземних водах зон розломів у деяких гідротермально-газоносних структурах регіону (за В. Суярком, 2006)

Місце і глибина відбирання проб, водоносний горизонт (комплекс)	Концентрація у воді, мг/дм ³	Співвідношення концентрацій $\text{Li}:\text{Rb}:\text{Cs}$	Генетичний тип води
Дружківсько-Костянтинівська антикліналь, висхідне джерело 7 (C ₂ ³)	Li - 0,06 Rb-0,007 Cs —0,016	100:11:26	Глибинний
Слов'янський купол (Адамівський шток), свердловина із самовиливом	Li —0,078 Rb-0,012 Cs —0,016	100:15:20	Глибинний

Важливою діагностичною ознакою визначення генезису вод є також вміст гелію у складі глибинних флюїдів, що розвантажуються по глибинних розломах регіону. Аномальні його концентрації (до 0,067 %) виявлено у газових струменях, що розвантажуються разом із глибинними водами по розломах, які розтинають Дружківсько-Костянтинівську антикліналь [84].

5.3. Флюїодинамічна модель формування ореольних вод бітумо-гідротермальних мінеральних асоціацій регіону

Ореольні води рудних полів Західно-Донецького грабену, що формуються навколо бітумо-гідротермальних мінеральних асоціацій, характеризуються геохімічними особливостями, які великою мірою залежать від генезису їх компонентів. Формування цих вод відбувається як за рахунок процесів глибинного тепломасоперенесення, так і за рахунок обміну хімічних елементів у системі «сульфідні мінерали-підземні води». Для кожного мінералу, включно з бітумами, існують власні умови надходження у підземні води, що облямовують рудні тіла та їх геохімічні ореоли розсіювання. Таким чином, у природних геологічних умовах може існувати два головних шляхи надходження компонентів ореольних вод: 1) розчинення сульфідів металів водами зони вільного водообміну; 2) розвантаження вод глибоких горизонтів, що вміщують ендегенні рудні елементи та сполуки. Сучасні лабораторні методи дослідження дозволяють встановити як основні компоненти ореольних вод бітумо-гідротермальних мінеральних асоціацій, так і їх генетичну природу [139,198].

Інформація з моделювання гідротермальних процесів мінералоутворення та термодинамічні розрахунки у системах «мінерал-вода» у верхній частині літосфери [107,112,114] стали основою для побудови автором моделі формування ореольних вод бітумо-гідротермальних мінеральних асоціацій регіону [198].

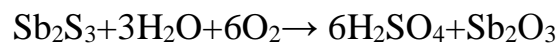
Формування ореольних вод пов'язане з порушенням фізико-хімічних рівноваг у геохімічних системах, одним із факторів якого є новітні і сучасні тектонічні рухи, які мають місце на Горлівській (Головній), Дружківсько-Костянтинівській та Слов'янській антиклінальних структурах. Оскільки ці процеси в межах гідротермальних рудних полів відбуваються і в сучасну пору, формування ореольних вод тут можна розглядати у контексті флюїодинамічної активізації гідротермальних систем [79].

Постгідротермальна еволюція гідротермальних систем на фоні постійних гіпергенних геохімічних процесів є основною передумовою формування

ореольних вод гідротермальних рудних полів регіону. Серед мікроелементів, що утворюють висококонтрастні гідрогеохімічні аномалії ореольних вод є ті, що надходять внаслідок розчинення підземними водами сульфідних мінералів, і, передусім, сульфідів металів, а також ті, що є продуктами конвекції глибинних флюїдів по зонах розломів [79].

Таким чином, формування ореольних вод бітумо-гідротермальних мінеральних асоціацій є наслідком *синергетичної взаємодії* різних за генезисом і напрямком обміну речовин та енергії геологічних процесів. Цей процес, що відбувається у відкритих фізико-хімічних системах завдяки інтенсивному обміну речовин та енергії різного генезису може бути представлений у вигляді графічної моделі (рис. 5.2.).

У зоні гіпергенезу, що відповідає зоні вільного водообміну, через хімічну взаємодію кисневміщуючих підземних вод із рудними сільфідними мінералами відбувається окиснення сульфідів за схемою [208]:



Внаслідок цього підземні води у геохімічній системі «сульфідні мінерали-підземні води» змінюють величину рН до 6-5, а в окремих випадках рН до 4,0-3,0 та набувають сульфатного складу з мінералізацією 1,0-3,0 г/дм³. У таких умовах відбувається розчинення як сульфиду стибію, так і сульфідів інших металів, і перехід їх катіонів у водний розчин. При цьому кислотність ореольних вод, які облямовують зону сульфідної мінералізації у породах постійно збільшується, а їх мінералізація підвищується до 5-7 г/дм³,

У той же час по розломах, що слугували підвідними каналами для мінералоутворюючих гідротерм, у сучасну пору відбувається висхідне розвантаження лужних (рН 8-9), хлоридних натрієвих вод глибоких горизонтів з мінералізацією до 30 г/дм³.

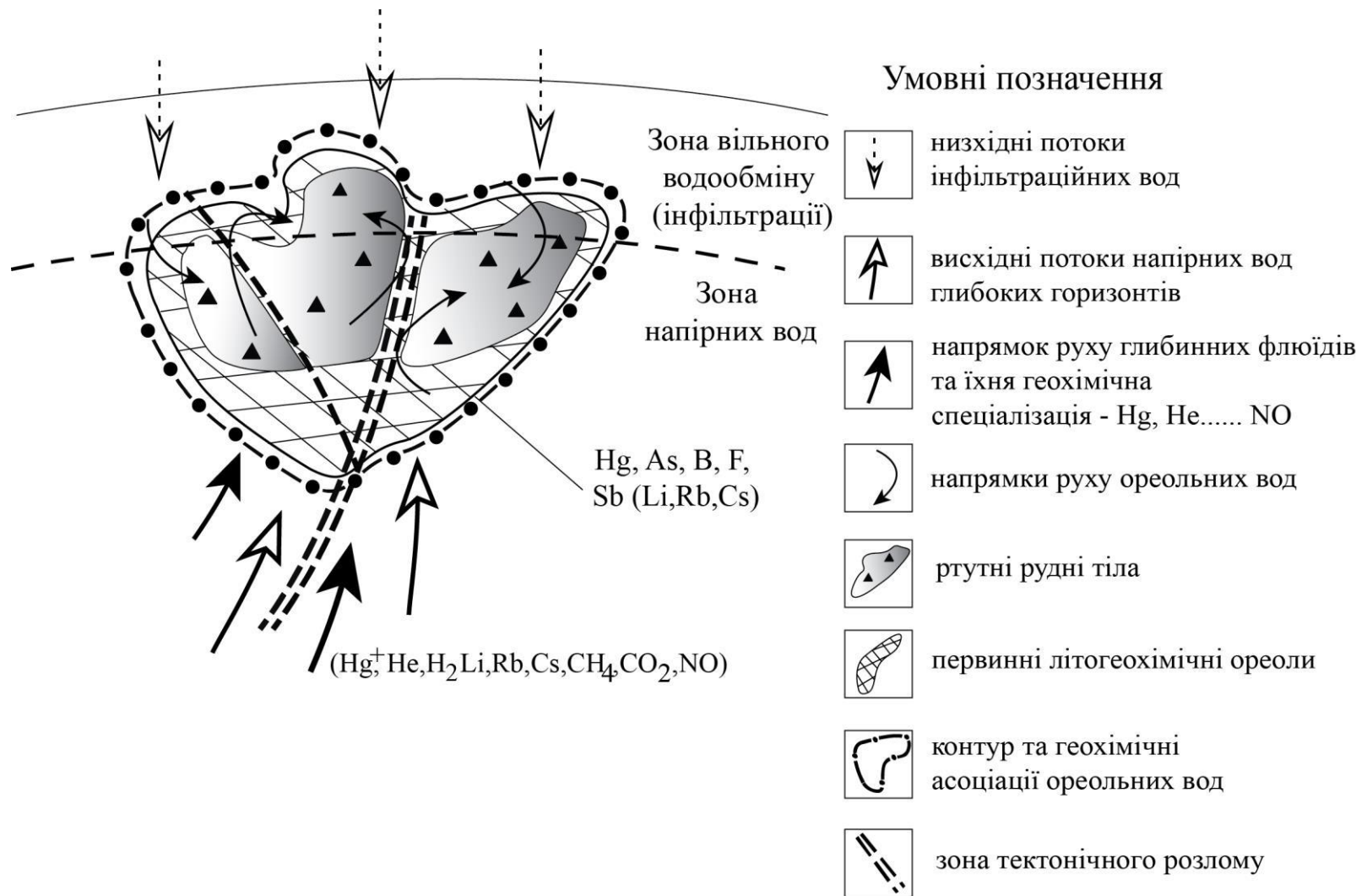


Рис.5.2. Схематична синергетична флюїдодинамічна модель формування ореольних вод бітумо-гідротермальних мінеральних асоціацій регіону (склала Л. Іщенко, 2018 р.)

У зоні контакту, в межах ділянок розвитку гідротермалітів відбувається змішування солоних лужних та прісних кислих вод, що мають різний генезис. Вони стають нейтральними (рН 6,8-7,2), сульфатно-хлоридними, з мінералізацією 3,0–5,0 г/дм³ і характеризуються високими концентраціями рудних елементів, що на порядок, а й іноді і більше перевищують їх фонові значення. Це і є *ореольні води бітумо-гідротермальних мінеральних асоціацій регіону*.

Вони характеризуються високим вмістом вуглеводнів і, зокрема, метану та його гомологів, а також фенолів і смол, що геохімічно відокремлює їх від інших типів ореольних вод навколо рудних тіл. У межах ділянок формування ореольних вод спостерігається гідрогеохімічна інверсія. На фоні низькомінералізованих слаболужних гідрокарбонатно-сульфатних та сульфатно-гідрокарбонатних вод з мінералізацією 2,0-4,0 г/дм³ на невеликій глибині з'являються лужні (рН 8,0-9,2) сульфатні натрієві або хлоридні натрієві з підвищеною мінералізацією (М 5,0-20,0 г/дм³) напірні води. Напірний характер аномальних за складом інверсійних вод проявляється не лише по свердловинах, а й по джерелах, що знаходяться на вододілах з високим гіпсометричними позначками [74,76,178].

Ореольні води родовищ Микитівського рудного поля характеризуються хлоридним натрієвим складом, підвищеною мінералізацією (до 20,0 г/дм³) та рН (до 9,0), аномально-високими концентраціями рудних елементів (мг/дм³): ртуті (0,02-0,05), арсену (0,02-0,05), бору (1,2-9,0), цинку (0,25), свинцю (1,5), фтору (1,8-2,5), бромю (5,9-16,1), літію (0,18-0,75), рубідію (0,06-0,08). Серед газів встановлено високі концентрації (мг/дм³): двооксиду вуглецю (до 200,0-300,0), гелію (до 0,01), водню (до 0,3).

Ореольні води Дружківсько-Костянтинівського рудного поля представлені гідрокарбонатним натрієвим, сульфатним натрієвим і хлоридним натрієвим геохімічними типами, що відрізняються високою лужністю (рН 7,8-9,2). Мінералізація гідрокарбонатних натрієвих вод є невисокою (до 1,5-2,0 г/дм³), а хлоридних натрієвих від 5,0 до 10,0 г/дм³. У цих водах встановлено аномально-підвищені вмісти (мг/дм³): ртуті (0,01-0,05), свинцю (1,5-1,8), цинку (0,03-0,08), бору (3,1-10,0), літію (0,18-0,75), рубідію (0,06-0,08), фтору (до 9,0), бромю (2,8-4,5), барію (3,5-7,6), кобальту (0,03), а також арсену та стибію (0,01) [84,187].

На Дружківсько-Костянтинівській антикліналі (з рудопроявами Костянтинівським, Куртовським та Суровським), яка під сучасну пору здійснюється зі швидкістю приблизно 10 мм/рік [210], флюїодинамічний режим формування

ореольних вод є найінтенсивнішим. У свердловинах, що розкрили зруденіння, довгі роки, і аж до тепер, спостерігається фонтанування вод аномального (сульфатно-хлоридно натрієвого та хлоридного натрієвого) складу, а також викиди газових струменів з дуже високими концентраціями CO_2 (200-480 мг/дм³), метану, азоту, водню та гелію. Вміст останнього перевищує у 100 разів концентрації в атмосфері. У складі газових струменів встановлено присутність ртуті у форму пари (до $n \times 10^{-6}$ мг/дм³) [8,187].

Ореольні води Слов'янського ртутно-поліметалевого рудного поля контролюються Корульсько-Дронівським розломом. За хімічним складом вони сульфатно-гідрокарбонатні (кальцієві, магнієві, натрієві), сульфатно-хлоридні (натрієві, кальцієві) та хлоридні натрієві з мінералізацією від 2,0 до 5,0 г/дм³ та рН від 6,8 до 7,8. Інколи у свердловинах глибиною 300,0-400,0 м зустрічаються прісні (мінералізація 0,4-1,5 г/дм³), лужні (рН 7,6-8,0) гідрокарбонатні натрієві води. На ділянках неглибокого залягання ртутного і, особливо, поліметалічного гідротермального рудного зруденіння часто формуються слабкокіслі сульфатні (Ca, Mg, Na) води з мінералізацією 2,0-7,0 г/дм³ і величиною рН (6,4-6,7) [15]. Ореольні води характеризуються аномально-високими концентраціями (мг/дм³): ртуті (0,02-0,05), свинцю (до 0,25), цинку (0,1-1,2), бору (0,6-9,0), фтору (2,4-5,6), бромю (11,3-13,7), барію (0,3-0,5), кобальту, арсену (0,004-0,006) [140,197].

Серед ендегенних складових що приймають участь у формуванні ореольних вод важливу роль відіграє глибинний двооксид вуглецю та вуглеводні із суттєвим вмістом $\delta^{13}\text{C}$, а також ендегенна сірка $\delta^{34}\text{S}$ [139,140]. Це суттєво доповнює флюїдодинамічну модель формування ореольних вод у межах гідротермальних рудних полів регіону.

Таким чином, одним з основних результатів дисертаційного дослідження є побудована автором флюїдодинамічна модель формування ореольних вод бітумо-гідротермальних мінеральних асоціацій рудних полів регіону. За її допомогою автор доводить, що у їх формуванні приймають участь як інфільтраційні безнапірні води зони активного водообміну, так і напірні води глибоких горизонтів з ендегенними флюїдами, що розвантажуються по розломах на ділянках активного тепломасоперенесення.

5.4. Використання бітумо-гідротермальних мінеральних асоціацій та їх ореольних вод для геологічного прогнозування

Практична значущість наукових результатів дисертаційної роботи полягає у можливості їх використання для визначення геологічних процесів у земній корі та прогнозування корисних копалин, зокрема а) древніх поліхронних осередків тепломасоперенесення; б) захищеного гідротермального зруденіння; в) скупчень вуглеводнів.

У процесі дисертаційного дослідження автором встановлено, що *ореольні води бітумо-гідротермальних мінеральних асоціацій* формуються на ділянках поліхронних осередків тепломасоперенесення у породах гідротермальних рудних полів [111]. З древніми осередками тепломасоперенесення в земній корі пов'язані, родовища гідротермальних мінералів як рудних, так і безрудних та вуглеводнів. Відсутність рудних мінералів у гідротермалітах не є причиною для вилучення таких ділянок з прогнозних критеріїв, бо ознаки будь-якої гідротермальної діяльності вказують на флюїдне тепломасоперенесення, з якими може бути пов'язане формування родовищ різних корисних копалин.

Склад ореольних вод вказує на металогенічний тип гідротермального зруденіння, що, можливо знаходиться у надрах. Бітуми у породах можуть свідчити як про участь вуглеводнів (часто різного генезису) у гідротермальному мінералоутворенні, так і про можливі поклади нафти і газу у породах [79].

Оскільки древні поліхронні осередки тепломасоперенесення знаходяться, переважно, на антиклінальних структурах, з якими пов'язані більшість гідротермальних нафтогазових родовищ регіону, вони мають важливе прогнозно-пошукове значення [187,191].

В процесі побудови геологічних карт різних видів древні гідротермальні осередки можуть використовуватися визначення напряму зон розломів там, де інші геологічні дослідження не дали однозначних результатів. Прикладом, у межах Західно-Донецького грабену, може бути трасування Михайлівсько – Юрїївського, Мушкетівсько – Персіанівського, Центрально – Донецького, розломів, що «затухають» в осадовій палеозойській товщі на захід від ДСС. З урахуванням геохімічних особливостей ореольних вод гідротермальних рудних полів регіону автором складена схематична прогнозна карта Західно-Донецького грабену (рис. 5.3).

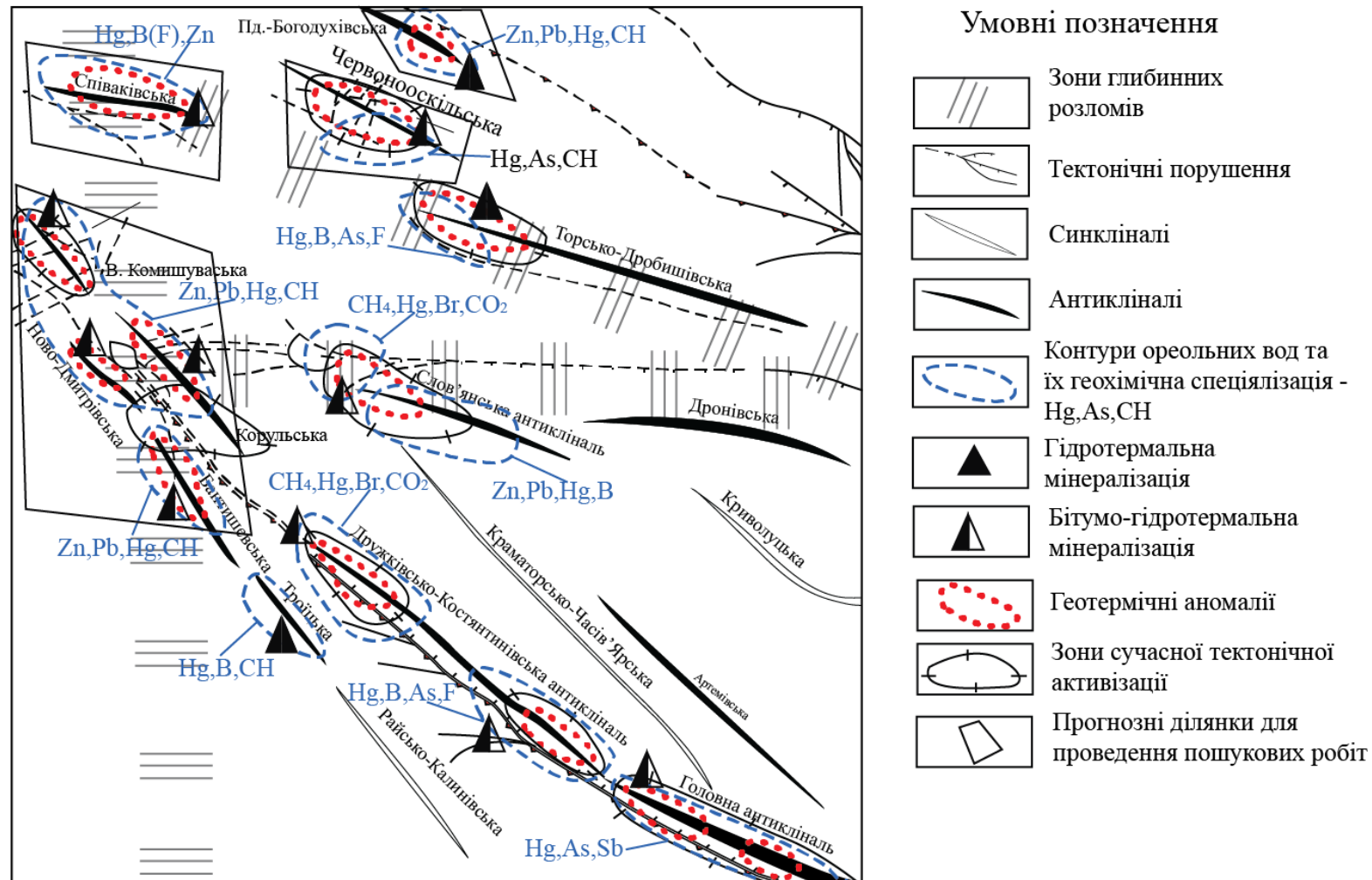


Рис. 5.3. Схема прогнозних ділянок на пошук захованого гідротермального зруденіння та покладів вуглеводнів (склала Л.Іщенко, 2018 р.)

Прогнозні ділянки виділені як перспективні, що розташовані у зонах глибинних розломів і приурочені до антиклінальних структур різних розмірів та будови. Це лінійні антиклінальні складки, брахіантиклінали та солянокупольні структури з геохімічними ознаками ореольних вод, гідротермалітів та бітумів у породах.

Практичні висновки роботи ефективно використані в межах північного борту Дніпровсько-Донецької западини. В процесі виконання теми «Оцінка впливу на геологічне середовище при спорудженні та експлуатації пошукової свердловини №2 Щиглівської площі Західно-Гутської ліцензійної ділянки» у грудні 2017 – січні 2018 року, нами (В. Суярко, Л. Іщенко) на основі виділених прогнозних критеріїв було рекомендовано місце закладання пошукової свердловини на скупчення вуглеводнів на Південно-Богодухівській антиклінальній структурі. Внаслідок цього на рекомендованій ділянці (з гідротермальною мінералізацією по дрібних розривних порушеннях) на глибині 3200 м. було розкрито нафтовий поклад. Умовна економічна ефективність від впровадження рекомендації складає 0,246 млн.грн (Додаток 1).

5.5. Висновки до п'ятого розділу

1. На основі ізотопного складу карбону визначено генезис чорних бітумів у бітумо-гідротермальних мінеральних асоціаціях гідротермальних рудних полів регіону. Зроблено висновок про те, що формування твердих бітумів відбувалося в основному за рахунок органічної речовини вугленосних товщ, а неорганічна частина вуглецю могла бути привнесеною ендегенними потоками гідротерм. Побудовано графічну просторову генетичну модель утворення бітумо-гідротермальних мінеральних асоціацій Західно-Донецького грабену.

2. Проаналізовано термодинамічні та геохімічні особливості переходу сульфідних мінералів у водорозчинні сполуки за умови порушення фізико-хімічних рівноваг у системах «сульфідний мінерал-вода». Головним фактором переходу іонів сульфідів у водний розчин є кисле ($\text{pH} \leq 6,0$) або лужне ($\text{pH} \geq 8$) середовище, а також хлоридний натрієвий та сульфатний (хлоридний) натрієвий типи підземних вод. За таких фізико-хімічних параметрів основні сульфідні мінерали (кіновар, реальгар, аурипігмент, антимоніт, сфалерит, галеніт) розчинюються у підземних водах за рахунок наявності лігандів (Na^+ , Cl^- , CO_3^{2-} , HCO_3^{2-} , OH^- , HS^- , SO_4^{2-} , HSO_4^-), що утворюють з рудними елементами рухливі комплексні сполуки.

На основі термодинамічних розрахунків доведено, що такі природні умови не здатні забезпечити розчинення сульфідів металів у кількості, достатній для формування ореольних вод навколо рудних тіл. Це вказує на існування ще одного – ендегенного джерела рудних компонентів ореольних вод.

3. Переміщення ендегенних рудоутворюючих хімічних елементів у складі гідротермального флюїдного потоку здійснювалося як у періоди гідротермальної активності, так і під сучасну пору на «постгідротермальній стадії» розвитку гідротермальних систем. Про це свідчать геотермічні аномалії у межах сучасних тектонічно активних ділянок та висхідне розвантаження компонентів ореольних вод з нагрітими водами ендегенних компонентів ореольних вод (Li, Rb, Cs, He, H₂, пара Hg, CO₂ та ін.)

4. Побудовано синергетичну флюїдодинамічну модель формування ореольних вод бітумо-гідротермальних мінеральних асоціацій і доведено, що воно можливе лише завдяки взаємодії двох різних за генетикою та спрямованістю процесів у підземній гідросфері: розчиненню сульфідних мінералів інфільтраційними водами у зоні вільного водообміну (зоні гіпергенезу) та перенесенню в іонних формах рудних елементів гідротермальних систем водами глибоких горизонтів палеозою і ендегенними флюїдними потоками.

Результатом синергетичної інтеграції цих двох процесів є формування ореольних вод бітумо-гідротермальних мінеральних асоціацій, що утворилися у породах тектонічно активізованих рудних полів Західно-Донецького грабену.

5. Обґрунтовано можливість використання як ореольних вод, так і самих бітумо-гідротермальних мінеральних асоціацій для геологічного прогнозування захованого гідротермального зруденіння, покладів вуглеводнів та напрямків простягання зон розломів.

6. За допомогою кореляційного математичного аналізу ореольних водах рудних полів встановлено пошукові гідрогеохімічні асоціації елементів-індикаторів різних типів гідротермального зруденіння та поклади вуглеводнів.

7. На основі практичних висновків дисертації впроваджено рекомендацію, що дозволила на одній із нафтогазопошукових ліцензійних ділянок отримати реальну геологічну та умовну економічну ефективність.

Результати досліджень даного розділу наведено в публікаціях автора: [67, 70, 72, 73, 75, 78, 79, 196, 198, 230, 233, 243, 244].

ВИСНОВКИ

Основні результати дисертаційного дослідження полягають у наступному:

1. Уперше на прикладі Західно-Донецького грабену визначено тектонічні, геохімічні та гідродинамічні умови формування ореольних вод бітумо-гідротермальних мінеральних асоціацій у породах Микитівського, Дружківсько-Костянтинівського та Слов'янського рудних полів.

Західно-Донецький грабен, що входить до складу Дніпровсько-Донецького палеорифту, розбитий розломами різних напрямків, якими контролюються заховане гідротермальне зруденіння та поклади нафти і газу. Тектонічна активізація розломів у межах антиклінальних структур, що їх супроводжують, призвела до виникнення у ларамійську фазу альпійського тектогенезу мантіjno-корових осередків тепломасоперенесення, які функціонують і на сучасному, постгідротермальному етапі розвитку гідротермальних систем. Це обумовило формування у породах антиклінальних структур рудних полів з бітумо-гідротермальними мінеральними асоціаціями.

Найактивніші осередки тепломасоперенесення утворилися у вузлах перетину ранньопалеозойських субширотних та архейсько – протерозойських субмеридіональних розломів.

У ларамійських осередках тепломасоперенесення внаслідок сучасної тектонічної активізації спостерігається висока напруженість теплового поля, висхідне розвантаження ендегенних флюїдів та вод глибокого формування, що обумовлює виникнення природних аномалій різних видів: геотермічних, гідродинамічних, гідрогеохімічних, газогеохімічних тощо, що свідчить про активізацію флюїдодинамічних каналів у зонах розломів.

2. Розглянуто особливості формування хімічного складу підземних вод регіону та схеми їх вертикальної геохімічної зональності у мезозойських та палеозойських структурах грабену. Досліджено фактори та процеси формування гідрогеохімічної інверсії, яка пов'язана з висхідним розвантаженням по зонах розломів вод і розсолів глибоких горизонтів палеозою.

Обґрунтовано залежність геохімічної зональності підземних вод регіону від існування у гідрогеологічному розрізі трьох геогідродинамічних систем: інфільтраційної, елізійної та термогідродинамічної. В інфільтраційних та елізійних системах (у зоні вільного та утрудненого водообміну) переважають води гідрокарбонатного, гідрокарбонатно-сульфатного, сульфатного та сульфатно-

хлоридного типів. Хлоридні (натрієві) води та розсоли є характерними для термогідродинамічних систем, що характеризуються ускладненим і досить ускладненим водообміном.

Хімічний склад підземних вод інфільтраційних та елізійних систем визначається, переважно, мінеральним складом водовмісних порід і залежить від наявності в них водорозчинних мінералів. Основним фактором формування вод і розсолів термогідродинамічних систем є земна гравітація, про що свідчить закономірна зміна з глибиною їх мінералізації.

На гідродинамічно послаблених ділянках зон розломів між різними водоносними горизонтами і комплексами встановлюється гідравлічний взаємозв'язок, який суттєво впливає на їхні фізико-хімічні показники (хімічний склад, величина мінералізації, рН, Eh, присутність газів тощо).

3. Вперше за результатами аналізів ізотопного складу карбону твердих чорних бітумів встановлено їх генезис і побудовано просторову модель формування бітумо-гідротермальних мінеральних асоціацій рудних полів Західно-Донецького грабену.

Співвідношення $\delta^{12}\text{C}/\delta^{13}\text{C}$ у пробах бітумів вказують на переважно органічне джерело карбону у бітумах (8 проб). Проте у деяких пробах (3 проби) ці співвідношення порушуються завдяки вмісту важкого ізотопу ($\delta^{13}\text{C}$), що може свідчити про неорганічне походження певної кількості вуглеводневих сполук, які приймали участь у формуванні бітумів.

Висхідний потік гідротерм у ларамійську фазу альпійського тектогенезу, що призвів до появи гідротермальних рудних полів грабену, окрім рудних елементів, міг вміщувати і неорганічні вуглеводневі сполуки типу C_nH_{2n} , які утворювалися внаслідок неогранічного високотемпературного. Такі ендегенні сполуки разом із мінералоутворюючими флюїдами переносилися гідротермальними потоками до земної поверхні крізь 8-10 кілометрову теригенно-вугленосну товщу середньо-верхнього карбону, з якої органічні вуглеводні величезними порціями захоплювались гідротермами. Така взаємодія ендегенних термальних розчинів з органічною речовиною призвела до істотного зменшення у них питомого вмісту важкого (ендегенного) ізотопу вуглецю ($\delta^{13}\text{C}$) на користь збільшення його легкого (органогенного) ізотопу ($\delta^{12}\text{C}$).

Таким чином, бітуми бітумо-гідротермальних мінеральних асоціацій ртутних рудних полів Донбасу мають подвійну біогенно-абіогенну природу, що відповідає як фактичним даним, так і філософській концепції їхнього формування.

4. Уперше розглянуто геохімічні особливості ореольних вод бітумо-гідротермальних мінеральних асоціацій у гідротермальних рудних полях регіону і визначено джерела формування їх хімічного складу. Зроблено висновок про те, що за геохімічними ознаками ореольні води різко відрізняються не лише від вод регіонального фону, а й від інших гідрогеохімічних аномалій. Наведено склад ореольних вод бітумо-гідротермальних мінеральних асоціацій рудних полів Західно-Донецького грабену.

Встановлено закономірності розподілу концентрацій ртуті, арсену, стибію, цинку та свинцю у гідрогеохімічних аномаліях, водних ореолах розсіювання та ореольних водах гідротермальних рудних полів.

Обґрунтовано, що у підземних водах природні гідрогеохімічні аномалії можуть бути як первинними, пов'язаними з висхідним розвантаженням вод глибоких горизонтів палеозою та ендегенних флюїдів, так і вторинними, що формуються внаслідок розчинення твердої мінеральної речовини.

5. Вперше побудовано синергетичну флюїдодинамічну модель формування ореольних вод бітумо-гідротермальних мінеральних асоціацій регіону, яке обумовлюється взаємодією інфільтраційних вод з сульфідними мінералами та напірними водами глибоких горизонтів палеозою, насичених ендегенними флюїдами.

Аналіз процесів катіонного обміну у геохімічній системі «сульфідні мінерали – підземні води» за участю сульфідів ртуті, арсену, стибію, цинку та свинцю вказує на те, що вони не можуть забезпечувати тих концентрацій рудних елементів, які фактично встановлені в ореольних водах і вказує на існування ще одного джерела формування ореольних вод, а саме – ендегенних флюїдів, що розвантажуються разом із водами глибоких горизонтів палеозою по зонах розломів. Геохімічний тип таких вод відповідає типу ореольних вод, а серед мікроелементів у них присутні як мінералоутворюючі хімічні елементи, так і ті, що мають ендегенне (мантіїно-метаморфогенне) походження – Hg, Li, Rb, Cs, I, He, H₂, Ar, пара Hg тощо.

У межах тектонічно активних ділянок гідротермальних систем відбувається змішування різних за генезисом вод, що призводить до утворення сучасних ореольних вод зі специфічними фізико-хімічними показниками.

Таким чином, формування ореольних вод бітумо-гідротермальних мінеральних асоціацій є наслідком синергетичної взаємодії різних за генезисом і напрямом обміну речовин та енергії гідрогеодинамічних процесів.

б. За результатами дослідження геохімічних особливостей ореольних вод виділено гідрогеохімічні асоціації елементів-індикаторів ртутно-арсенового – Hg, As, В (F); ртутно-стибієвого – Hg, As, Sb; поліметалічного – Zn, Hg, Pb (B) зруденіння, а також покладів вуглеводнів – CH₄, Br, CO₂, Hg, He.

Обґрунтовано та практично доведено, що присутність у породах бітумо-гідротермальних мінеральних асоціацій є надійним критерієм прогнозування родовищ нафти і газу.

При проектуванні пошукових робіт на поклади вуглеводнів ТОВ «Нафтагазенергопром» було впроваджено рекомендацію «Прогнозування скупчень вуглеводнів на основі концепції формування бітумо-гідротермальних мінеральних асоціацій», розроблену за участі і на основі дисертаційних висновків автора. У результаті свердловиною, закладеною на прогнозній ділянці, було отримано припливи нафти з порід верхньокам'яновугільних відкладів на Південно-Богодуській антикліналі. Враховуючи відсутність витрат на попередні геохімічні, геофізичні та камеральні роботи умовна економічна ефективність складає 246 тис.грн (довідка додається).

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Алемасова А.С. Аналітична атомно-абсорбційна спектроскопія/ А.С. Алемасова, А.М. Рокун, І.О. Шевчук. – Севастополь: Вебер, 2003. – 125 с.
2. Алёкин О. А. Основы гидрохимии / О. А. Алёкин. – Ленинград: Госгеолтехиздат, 1953. – 207 с.
3. Андреева Р.И. О типах локальных поднятий юго-восточной части Днепровского грабена в связи с поисками нефти и газа / Р.И. Андреева, М.В. Чирвинская // Геология нефти и газа, 1967. – № 9. – С. 23-27.
4. Антипов В.И. Развитие структуры земной коры Большого Донбасского прогиба и сопряженных регионов/ В.И. Антипов– Киев: Наукова думка, 1977. – 212 с.
5. Арсанова Г.И. Редкие щелочи в термальных водах вулканических областей/ Г. И. Арсанова. – Новосибирск: Наука, 1974. – 111 с.
6. Бабинец А.Е. Подземные воды Юго-запада Русской платформы/ А.Е. Бабинец. – Киев: Изд-во АН УССР, 1961. – 380 с.
7. Багрий И. Д. Гидро- геосинергетическая биогенно-мантийная гипотеза образования углеводородов и её роль при обосновании прямопоисковой технологии/ И. Д. Багрий// Геологический журнал. – 2016. – №2. – С. 107–132.
8. Безрук К.О. Геохімія ртуті і підземних водах геологічних структур Донецької складчастої споруди/ К.О. Безрук, Г.В. Лисиченко, В.Г. Суярко. – Київ: Вид-во НАН України, 2013. – 132 с.
9. Барнс Х. Л. Растворимость и перенос рудных минералов/ Х. Л. Барнс, Г. К. Чаманский; пер. з англ. В.Б. Александров // Геохимия гидротермальных рудных месторождений. – 1970. – С. 286–324.
10. Белеванцев В.И. Гидротермальные растворы и миграция ртути / В.И. Белеванцев, Л.В. Гущина, А.А. Оболенский// Сб «Гидротермальное низкотемпературное рудообразование и метасоматоз». – Новосибирск: Наука, 1982. – С. 5-41.
11. Белоконь В.Г. Неотектонические движения в Донбассе и их связь со структурными элементами / В.Г. Белоконь // Сб. «Материалы по геологии Донецкого бассейна». – Москва: Недра, 1968. – С. 11-15.
12. Белоконь В.Г. Глубинное строение Донбасса/ В.Г. Белоконь// Геол. журнал. – 1974. – Т.34. – Вип.5. – С. 88-96.

13. Белоконь В.Г. Бассейн р. Северский Донец как геодинамическая система, отражающая процессы больших глубин // В.Г. Белоконь// Геол. журнал. – 1984. – Т.44. – №1. – С. 1-13.
14. Белоус И. Р. Гидротермальная минерализация Никитовского рудного поля / И. Р. Білоус// Степановские чтения: II-я геол.конференция, 1968. – С. 105–107.
15. Белоус И. Р. Эндогенные рудные формации ртутных и свинцово-цинковых рудопроявлений / И. Р. Белоус, С. И. Кирикилица// Минералогический сборник Львовского государственного университета им. И.Франко. – 1973. – №27. – С. 220–228.
16. Белоус И.Р. Геология ртутных месторождений и рудопроявлений Украины / И.Р. Белоус, С.А. Кирикилица, В.И. Скаржинский и др. – Київ: Наукова думка, 1975. – 284 с.
17. Белоус И.Р. О региональных структурах, контролирующих сурьмяно-ртутное оруденение Донбасса и Днепровско-Донецкой впадины / И.Р. Белоус // Геол. журнал. – 1986. – Т. 46, № 2. – С. 125-132.
18. Бескровный Н.С. Нефтеметаллогения: единство нефте- и рудообразования/ Н.С. Бескровский // Журн. Всесоюз. хим. об-ва. – 1986. 31, № 5. – С. 569-574.
19. Большаков А.П. Зональное изменение фазового состава ртути в ореолах рассеяния на Никитовском рудном поле / Большаков А.П., С.В. Пивоваров// Докл. АН СССР. – 1973. – Т. 210, № 1. – С. 205-207.
20. Бродский А. А. Гидрохимический метод поисков рудных месторождений/ А. А. Бродский. – Москва: Госгеолтехиздат, 1967. – 56 с.
21. Бут Ю.С. Малые артезианские бассейны Северо-Западного Донбасса/ Ю.С. Бут, И.К. Решетов, Н.И. Дробноход. – Киев: Наук. думка, 1987. – 200 с.
22. Буцик Ю.В. О природе геотермических аномалий в западной части Донбасса/ Ю.В. Буцик// Геология угольных месторождений. Москва: Наука, 1969. – Т.1. – С.169-174.
23. Вернадский В. И. История природных вод/ В. И. Вернадский// История минералов земной коры / В. И. Вернадский. – Москва: Госхимтехиздат, 1933. – 202 с.
24. Ветштейн В.Е. Изотопный состав водорода и кислорода вод в зонах глубинных разломов/ В.Е.Ветштейн, В.К. Гавриш, Л.К. Гуцало// Сов. Геология. – 1979. - №7. – с.96-103.

25. Вовк Н.Ф. Сульфаты в подземных водах нижних гидродинамических зон Днепровско-Донецкой впадины и их связь с радиоактивностью горных пород/ И.Ф. Вовк, Т.С. Николаенко// Геол.журнал. – 1975. – Т. 35. – № 5. – с. 139-144.
26. Вовк Н.Ф. Радиолиз подземных вод и его геохимическая роль/ Н.Ф. Вовк. – Москва: Наука, 1979. – 231с.
27. Возняк Д.К. Мікрровключення та реконструкція умов ендегенного мінералоутворення / Д.К. Возняк. – Київ: Наукова думка, 2007. – 279 с.
28. Гавриленко Е.С. Гидрогеология тектоносферы/ Е.С. Гавриленко. – Киев: Наукова думка, 1975. – 195 с.
29. Гаврилюк О. В. Палеогидрогеохимические особенности накопления брома в юго-восточной части Днепровско-Донецкой впадины/ О. В. Гаврилюк// Вісника Одеського національного університету. Серія: «Географічні та геологічні науки». – 2015. – Т. 20, вип. 3. – С. 145-153
30. Гавриш В.К. Глубинные структуры (разломы) и методика их изучения на примере Доно-Днепровского прогиба / В.К. Гавриш. – Киев: Наукова думка, 1969. – 269 с.
31. Гавриш В.К. Нефть, газ и глубинные разломы Донбасса/ В.К. Гавриш, Л.А. Добрянский, А.Т. Мурич. – Киев: ИГН АН УССР, 1984. – 56 с. (Препринт/ АН УССР, Институт геологічних наук).
32. Гавриш В.К. Заложение, развитие Днепровско-Донецкой впадины и проблема её крупномасштабного тектонического районирования / В.К. Гавриш // Геол. журнал. – 1986. – Т. 46, № 4. – С. 3-16.
33. Гавриш. В.К. Ртутно-углеводнева зональність Доно-Дніпровського прогину/ В.К. Гавриш, Л.А. Добрянський, М.В. Курило// Доп. АН. УРСР. – 1987. – № 7. – С. 18-21.
34. Гаркаленко И. А. О переходной зоне между Днепровско-Донецкой впадиной и Донецким складчатым сооружением / И. А. Гаркаленко, М. И. Бородулин, А. К. Михалёв. // Геологический журнал. – 1971. – №4. – С. 92–98.
35. Генетические особенности минералообразования Славянского ртутного месторождения / Б. В.Зацixa, О. И. Петриченко, Б. В. Долишний, В. А. Ласьков// Минералогический сборник Львовского университета. – 1973. – №27. – С. 326–332.
36. Геология и нефтегазоносность Украины: Учебное и справочное пособие. – Харьков: Курсор, 2007. – 294 с.

37. Геология месторождений угля и горючих сланцев СССР. – Москва: Госгеолтехиздат, 1963. – Т. 1. – 1210 с.
38. Гиббс Д. В. Термодинамика. Статистическая механика/ Дж В. Гиббс. – Москва: Наука, 1982. – 584 с.
39. Гидрогеология СССР. – Т. 6, Донбасс. – Москва: Недра, 1971. – 480 с.
40. Гидротермальные битумы Славянского ртутного месторождения/ О. М.Иваньтишина, В. Ф. Пеньков, В. А. Успенский, В. А. Шумлянский // Ртутные месторождения Донбасса / О. М.Иваньтишина, В. Ф. Пеньков, В. А. Успенский, В. А. Шумлянский. – Киев: Наукова думка, 1982. – С. 177–187.
41. Гидрохимический метод поисков рудных месторождений в аридных и полуаридных областях / [Е. Е. Белякова, О. О. Резников, Л. Е. Крамаренко та ін.]. – Москва: Госгеолтехиздат, 1962. – 268 с.
42. Голева Г. А. Гидрогеохимический метод поисков рудных месторождений/ Г. А. Голева. – Москва: Недра, 1965. – 285 с.
43. Голева Г. А. Гидрогеохимические поиски скрытого оруденения/ Г. А. Голева. – Москва: Недра, 1968. – 292 с.
44. Голева Г. А. Геохимия водных ореолов рассеяния месторождений ртути и формы ее миграции в подземных водах/ Г. А. Голева // Вопросы прикладной геохимии/ Г. А. Голева. – Москва, 1971. – С. 113–126.
45. Голева Г. А. Роль гидрогеохимического метода при поисках и прогнозировании погребенных и скрытопогребенных месторождений / Г. А. Голева // Геохимические методы поисков глубокозалегающих рудных месторождений / Г. А. Голева. – Новосибирск: Наука, 1980. – С. 56–59.
46. Горовой А. Ф. Минералого-геохимическая оценка ртутных месторождений Никитовского рудного поля/ А. Ф. Горовой// Ртутные месторождения Донбасса/ А. Ф. Горовой. – Киев: Наукова думка, 1982. – С. 169–177.
47. Гринберг А.А. Введение в химию комплексных соединений. – Ленинград: Химия, 1971. – 632 с.
48. Гулий В. Н. Молодой газ месторождений углеводородов / В. Н. Гулий, Г. Д. Лепигов// Тез. докл. XIX симпозиум по геохимии изотопов. – Москва: ГЕОХИ, – 2010. – С. 92–93.
49. Гулій В. Тверді природні бітуми – індикатори вторинних ореолів, утворених під час вуглеводневого метасоматозу / В. Гулій, Г. Петруняк, І. Побережська // Мінералогічний збірник. – 2014. – №64. – С. 155-166.

50. Дерпгольц В. Ф. К гипотезе о формирования природных растворов / В. Ф. Дерпгольц// ДАН СССР. – 1962. – №6. – С. 1384–1386.
51. Добрянский А.М. Про деяку структурну схожість ртутних і нафтогазових родовищ/ А.М. Добрянский, Л.А. Добрянский// Доп. АН УРСР. – 1987, № 7. – С. 7-9.
52. Добрянский Л.А. Парагенезис ртути и углеводородов – важное направление геологических исследований/ Л.А. Добрянский, В.К. Гавриш // Геол. Журн. – 1988. т. 48, № 4. – С. 3-11.
53. Доленко Г.Н. Происхождение нефти и газа и нефтегазонакопления в земной коре/ Г.Н. Доленко. – Киев: Наук.думка, 1986. – 136 с.
54. Егоров С.В. Связь гидрогеохимических особенностей платформ с тектоникой/ С.В. Егоров// Труды ВСЕГЕИ, 1975. – Т. 241. – С. 126-132.
55. Ерёмин Е. Н. Основы химической термодинамики / Е. Н. Ерёмин. – Москва: Высшая школа, 1978. – 391 с.
56. Жилин Д.М. Экспресс-методика определения ртути в присутствии гумусовых кислот/ Д.М. Жилин, И.В. Перминова, В.С. Петросян// Вестн. Моск. ун-та. Сер.2. Химия. – 2000. – Т.41. – №3. – С. 214-215 с.
57. Жовинский Э.Я. Геохимия фтора в осадочных формациях Восточно-Европейской платформы. – Киев: Наукова Думка, 1979. – 200 с.
58. Жовинский Э.Я, Фторометрические методы поисков/ Э.Я. Жовинский. – Киев: Наукова думка, 1985. – 161 с.
59. Жовинский Э. Я. Гидрогеохимические поиски ископаемых по фтору / Э. Я. Жовинский, И. В. Кураева. // Гидрогеохимические поиски полезных ископаемых .Тезисы докладов. – 1986. – С. 85.
60. Загнітко В. М. Ізотопні аспекти петрології та рудоутворення (на прикладі деяких родовищ України)/ В. М. Загнітко, О. В. Ємець// Мінералогічний журнал. – 2006. – №3. – С. 128–136.
61. Зайцев И.К. Основные черты гидрохимической зональности платформенных областей и ее значение для изучения вторичного изменения осадочных пород / И.К.Зайцев, Е.А. Басков // Литология и полезные ископаемые, - 1969. - № 6. – С. 91-93.
62. Зайцев И.К. Некоторые закономерности распространения и формирования подземных рассолов на территории СССР / И.К. Зайцев // Бюллетень ВСЕГЕИ, 1985. – С. 123-137.

63. Зарицкий А.П. Прогноз зон газонакопления Бахмутской и Кальмиус-Торецкой котловин на основе модели вертикальной гидрогеологической зональности / А.П. Зарицкий, И.И. Зиненко, В.А. Терещенко, А.С. Тердовидов, Е.Д. Белых, В.В. Самойлов // Питання розвитку газової промисловості України: Харків, 2003. – С. 9-15.

64. Захаров Е.И. Использование летучести и сорбции ртути при геохимических поисках месторождений полезных ископаемых/ Е.И. Захаров// Геол. журнал. – 1988. Т.48, №4. – 11-17 с.

65. Зациха Б. Г. Кристаллогенезис и типоморфные особенности минералов ртутного и флюоритового оруденения Украины / Б. Г. Зациха. – Киев: Наукова думка, 1989. – 189 с.

66. Зинчук И.Н. Флюидный режим гидротермального минералообразования Центрального Донбасса/ И.Н. Зинчук, В.А. Калюжный, А.С. Щириця – Киев: Наукова думка, 1984. – 104 с.

67. Іщенко Л. В. Закономірності розміщення покладів вуглеводнів та зон гідротермальної мінералізації на території східної частини Донецької складчастої споруди / Л. В. Іщенко. // Вісник Харківського національного університету імені В. Н. Каразіна: зб. наук. праць. — Сер.: Геологія – Географія – Екологія. – 2016. – №45. – С. 38–42.

68. Іщенко Л. В. Критерії геохімічних пошуків нафти і газу в східній частині Дніпровсько-Донецької западини / Л. В. Іщенко. // Сучасна геологічна наука і практика в дослідженнях студентів і молодих фахівців: XII Всеукраїнська науково-практична конференція, 14-16 квітня: тези доп. – Кривий Ріг, 2016. – С. 26–29.

69. Іщенко Л. В. Азот у підземних водах східної частини Дніпровсько-Донецького палеорифту - як індикатор скупчень вуглеводнів/ Л. В. Іщенко. //«Гідрогеологія: наука, освіта, практика»: III Наукова конференція, 2-4 листопада : тези доп. – Харків, 2016. – С. 55–57.

70. Іщенко Л. В. Бітумо-гідротермальні асоціації Дружківсько-Костянтинівської антикліналі (Донбас)/ Л. В. Іщенко// Сучасні проблеми геологічних наук: матеріали VI Всеукраїнської молодіжної наукової конференції-школи, 14-16 квітня: тези доп. – Київ, 2016. – С. 43–46.

71. Іщенко Л. В. Про природу гідрогеохімічних аномалій у зонах розломів / Л. В. Іщенко // Актуальні питання наук про Землю: погляд молоді: матеріали

наукової конференції студентів та аспірантів» 6-7 квітня: тези доп. – Харків, 2017. – С. 27–29.

72. Іщенко Л. В. До питання про утворення бітумів у процесі формування гідротермалітів на Слов'янській брахіантикліналі (Донецька складчаста структура)/ Л. В. Іщенко. // Сучасні проблеми наук про Землю: VII Всеукраїнська молодіжна школа наукова конференція-школа 19-21 квітня: тези доп. – Київ, 2017. – С. 67–69.

73. Іщенко Л. В. Умови формування бітумо-гідротермальних асоціацій в антиклінальних структурах Західно-Донецького грабену/ Л.В. Іщенко// Геологія і геохімія горючих копалин: міжнародна наукова конференція присвячена 100-річчю від дня народження академіка Григорія Назаровича Доленка, 24-26 травня 2017 р.: тези доп. – Львів, 2017. – С. 69–71.

74. Іщенко Л. В. Формування ореольних вод Дружківсько-Костянтинівського рудного поля / Л. В. Іщенко. // Гідрогеологія: наука, освіта, практика: матеріали IV наукової конференції з міжнародною участю 1-3 листопада: тези доп. – Харків, 2017. – С. 154–156.

75. Іщенко Л. В. Про зв'язок бітумів Дніпровсько-Донецького палеорифту з «флюїдодинамічними трубами»/ Л. В. Іщенко// Міжвузівська науково-практичної конференції студентів та аспірантів, 16-17 травня: тези доп. – Харків, 2017. – С. 11–12.

76. Іщенко Л. В. Ореольні води рудних родовищ Донбасу як джерела забруднення підземної гідросфери / Л. В. Іщенко. // «Екологія, неоекологія, охорона навколишнього середовища та збалансоване природокористування: V Міжнародна наукова конференція молодих вчених, 29 – 30 листопада: тези доп. – Харків, 2017. – С. 52–53.

77. Іщенко Л.В. Фтор – як компонент ореольних вод Слов'янського рудного поля/ Л.В. Іщенко// Актуальні проблеми наук про Землю: погляд молоді: наукова конференція студентів та аспірантів, 12-13 квітня: тези доп. – Харків, 2018. – С. 23-25.

78. Іщенко Л.В. Про флюїдні включення у мінералах південно-східної частини Дніпровсько-Донецької западини/ Л.В. Іщенко// Геологія нафти і газу: всеукраїнська науково-практична конференція студентів та аспірантів, 19-20 квітня: тези доп. – Харків, 2018. – С.13-15.

79. Іщенко Л. В. Ореольні води ртутних рудних полів Донбасу як результат еволюції гідротермальних систем/ Л. В. Іщенко// Science Rise. – 2018. – Вип. 9. – С. 6–10.

80. Источники серы ртутных и сурьмяных месторождений в южной части Сибирской платформы и ее обрамления / Н. А. Озерова, В. И. Бергер, В. В. Масленников [та ін.] // Источники рудного вещества и физико-химические условия эпитеермального рудообразования. – Новосибирск: Наука, 1990. – С. 5–23.

81. Капченко Л. Н. О происхождении подземных вод нефтегазоносных провинций и формирование их состава/ Л. Н. Капченко// Гидрогеология нефтегазоносных провинций/ Л. Н. Капченко. – Киев: Наукова думка, 1982. – С. 66–77.

82. Капченко Л. Н. Гидрогеологические основы теории нефтегазонакопления/ Л. Н. Капченко. – Москва: Недра, 1983. – 263 с.

83. Кашпур Я.Н. Деякі закономірності геотермічного режиму Донбасу/ Я.Н. Кашпур// Геологічний журн. – 1957. – Т.17. – № 4. – С. 33-39.

84. Кирикилица С.И. О составе и природе свободных газовыделений (газовых струй) ртутных рудопроявлений Дружковско-Константиновской антиклинали / С.И. Кирикилица, М.Л. Левенштейн, А.И. Фридман и др. // Геол. журнал. – 1972. – Т. 32. – № 2. – С. 92-97.

85. Кирюхин В. А. Гидрогеохимия: Учебник для вузов / В. А. Кирюхин, А. И. Коротков, С. Л. Шварцев. – Москва: Недра, 1993. – 384 с.

86. Климентьев В.П. Основные закономерности формирования фоновых гидрогеохимических условий/ В.П. Климентьев// Формирование ореолов засоленных вод. – Минск, 1974. – С.25-41.

87. Клитченко М.А. Построение геолого-генетических моделей ртутных месторождений на примере Никитовского рудного поля (Донбасс)/ М.А. Клитченко, В.Г. Суярко// Геология рудных месторождений. – 1989. - №5. – С. 57-68.

88. Козин А.Н. Основные факторы формирования подземных вод и оценка их роли / А.Н. Козин // Гидрогеохимические материалы. – Ленинград: 1985. – Т.93. – С. 37-53.

89. Колодий В. В. Подземные конденсационные и солюционные воды нефтяных, газоконденсатных и газовых месторождений / В. В. Колодий. – Киев: Наукова думка, 1975. – 124 с.

90. Колодий В.В. Геохимические связи поровых растворов, подземных вод и вмещающих пород / В.В. Колодий, Т.П. Сиван // Геохимия природных вод: тр. II Международ. Симпозиума: тезисы док. – Ленинград, 1982. – С. 263-270.
91. Колодий В.В. Подземные воды нефтегазоносных провинций и их роль в миграции и аккумуляции нефти (на примере юга СССР) / В.В. Колодий. – Киев: Наукова думка, 1983. – 245 с.
92. Колодий В. В. Новые данные о подземных конденсационных водах газовых и газоконденсатных месторождений Днепровско-Донецкой впадины/ В. В. Колодий, Л. В. Горелова. // Геология и геохимия горючих ископаемых. – 1989. – №72. – С. 25–31.
93. Колотов Б. А. Основы гидрогеохимических поисков рудных месторождений/ Б. А. Колотов, С. Р. Крайнов, В. З. Рубейкин. – Москва: Недра, 1983. – 199 с.
94. Кононов В. И. Геохимия термальных вод современного вулканизма (рифтовых зон и островных дуг) / В. И. Кононов. – Москва: Наука, 1983. – 216 с.
95. Крайнов С. Р. Основы геохимии подземных вод/ С. Р. Крайнов, В. М. Швец. – Москва: Недра, 1980. – 285 с.
96. Крайнов С. Р. Гидрохимия: Учебник для вузов / С. Р. Крайнов, В. М. Швец. – Москва: Недра, 1992. – 463 с.
97. Критерии прогнозирования месторождений Украинского щита и его обрамления / Н. П. Семененко, Г. И. Князев, В. Д. Ладиева [та ін.]. – Киев: Наукова думка, 1975. – 560 с.
98. Кудельский А. В. Гидрогеохимическая зональность и гидрогеохимия земной коры/ А.В. Кудельский // Геохимия природных вод: Тр. II. Междун. Симпоз. – Ленинград, 1985. С. 149-155.
99. Кузнецова С. В. Про гідротермальний бітум з ртутного родовища Дружківсько-Костянтинівської антикліналі Донбасу / С. В. Кузнецова, І. М. Руденко, В. І. Скаржинський. // Геологічний журнал. – 1966. – №1. – С. 103–104.
100. Кузнецова С. В. О рудной минерализации северо-западного Донбасса / С. В. Кузнецова// Минералогический сборник Львовского государственного университета им. И.Франко. – 1971. – С. 111–123.
101. Курило М. В. Стадії постдіагенетичних змін порід вугленосної формації Донбасу/ М. В. Курило – Київ: Знання, 1999. – (Наукові праці Інституту фундаментальних досліджень). – С. 154–159.

102. Кучеров В. Г. Генезис углеводородов и образование залежей нефти и природного газа / В. Г. Кучеров // Научно-технический сборник "Вестник газовой науки". – 2013. – №1. – С. 86–91.

103. Лазаренко Е.К. Минералогия Донецкого бассейна/ Е.К.Лазаренко, Б.С. Панов, В.И.Груба – Киев: Наукова думка, 1975. - ч. 1. - 252с.

104. Лазаренко Е.К. Минералогия Донецкого бассейна/ Е.К.Лазаренко, Б.С. Панов, В.И. Павлишин - Киев: Наукова думка, 1975. - ч. 2. - 502с.

105. Лагунова И.А. Условия проявления и особенности формирования вод пониженной минерализации в глубоких зонах осадочных бассейнов// Сов. Геология. – 1979. - №2. – С.48-62.

106. Лепігов Г. Д. Металогенія та прогнозні ресурси / Г. Д. Лепігов, А. П. Василенко // Геолог України. – 2007. – № 3. – С. 20–23.

107. Лепігов Г. Д. Концентрація вуглеводнів в Донбасі в світлі абіогенної теорії їх генезису / Г. Д. Лепігов, С. І. Орлів, В. М. Гулій // Геолог України. – 2008. – № 3. – С. 73–79.

108. Лепігов Г. Про застосування геосолітонної концепції генезису вуглеводнів у геологічних умовах України / Г.Лепігов, В. Гулій, І. Побережська та ін. // Вісник Львівського університету. Серія геологічна.. – 2013. – №27. – С. 94–103.

109. Літогенез і гіпогенне рудоутворення в осадкових товщах України / В.О. Шумлянський, К.І. Деревська, Т.В. Дудар [та ін.] – Київ: Вид-во ІФД Укр. наук. асоц., 2003. – 272 с.

110. Линник П. Н. Мышьяк в природных водах: формы нахождения, особенности миграции, токсичность / П. Н. Линник. // Гидробиологический журнал. – 2015. – №4. – С. 91–116.

111. Лукин А. Е. Синергетика процессов нефтегазонакопления и формирования руднобитумных меторождений / А. Е. Лукин, В. А. Шумлянський. – Киев: ИГМР АН Украины, 1993. – 68 с. – Препринт.

112. Лукин А.Е. О сквозьформационных флюидопроводящих системах в нефтегазоносных бассейнах / А.Е. Лукин // Геол. Журнал. – 2004. – №3. – С. 34-45.

113. Лукин А. Е. О роли глубинных и сверхглубинных флюидов в процессах нефтегазообразования / А. Е. Лукин, Ю. И. Пиковский. // Геологічний журнал. – 2004. – №2. – С. 21–33.

114. Лукин А. Е. Система «Суперплюм – глубокозалегающие сегменты нефтегазоносных бассейнов» – неисчерпаемый источник углеводородов / А. Е. Лукин. // Геологический журнал. – 2015. – №2. – С. 7–20.
115. Лурье А.И. Роль геотермических аномалий месторождений углеводородов для оценки нефтегазоносности: монография/ А.И. Лурье – Москва: ВНИИЭгазпром, 1989. – 48 с.
116. Лурье А.И. О принципах сосуществования гидродинамических и геотемпературных аномалий в нефтегазоносных провинциях// А.И. Лурье. – Збірник наукових праць. «Геологія - географія - екологія». – Харків: ХНУ імені Каразіна. – 2011. – № 956. – С. 16-27.
117. Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии / Ю. Ю. Лурье. – Москва: Химия, 1971. – 456 с.
118. Лялько В.И. Тепломассоперенос в литосфере / В.И. Лялько. – Киев: Наук думка, 1985. – 259 с.
119. Майданович И.А. Особенности тектоники угольных бассейнов Украины / И.А. Майданович, А.Я. Радзивилл. – Киев: Наукова думка, 1984. – 120 с.
120. Малые артезианские бассейны Северо-Западного Донбасса// Ю.С. Бут, И.К. Решетов, Н.И. Дробноход. – Киев: Наукова думка, 1987. – 200 с.
121. Масленников В. В. Сходство условий формирования нефтяных газовых и ртутных месторождений / В. В. Масленников// Сов. геология. – 1987. – №10. – С. 108–114.
122. Методические рекомендации по гидрогеохимическому методу поисков в Южных районах Украины / Пономарев Е.А., Пономарева В.А. – Симферополь: Изд-во МГ УССР, 1978. – 147 С.
123. Методические указания по гидрогеохимическим поискам рудных месторождений / Голева Г.А., Крайнов С.Р., Соколов И.Ю. – М., Недра, 1968. – 92 с.
124. Методические рекомендации по применению гидрогеохимического метода поисков скрытого оруденения в Донбассе и Днепровско-Донецкой впадине / В.Г. Суярко. – Симферополь: Изд-во ИМР МГ УССР, 1985. – 92 с.
125. Мінералого-петрографічний словник. Книга перша. Мінералогічний словник/[Укл.: Білецький В.С., Суярко В.Г., Іщенко Л.В.]. – Харків: НТУ «ХП», Київ: ФОП Халіков Р.Х., 2018. – 444 с.

126. Нант Д.Е., Андерсон Е.Т., Груббс Д.Е. О вероятном рудообразующем магматическом растворе и метаморфизирующихся породах, вскрытых глубокой скважиной в Южной Калифорнии/ Д.Е. Нант, Е.Т. Андерсон, Д.Е. Груббс// Геохимия современных поствулканических процессов. – Москва: Мир, 1965. – с.167-171.

127. Наумко І. М. Ізотопний склад вуглецю й кисню кальциту прожилків та вмiщаючих порід у межах Лопушнянського нафтового родовища (Українські Карпати) / І. М. Наумко, В. М. Загнітко, Ю. А. Белецька// Доп. НАН України. – 2011. – №2. – С. 110–115.

128. Наумко І. М. Газы вугільних родовищ: нове вирішення проблеми синтезу - генезису метану/ І. М. Наумко, М. І.Павлюк, Й. М.Сворень М. І., Зубик// Доп. НАН України. – 2016. – №3. – С. 61–67.

129. Наумов Г. Б. Справочник термодинамических величин / Г. Б. Наумов, В. Н. Рыженко, И. Ходаковский. – Москва: Атомиздат, 1971. – 236 с.

130. Никольский, И.Л. Ртутные месторождения Донбасса / И.Л.Никольский // Геология и геохимия рудопроявлений Донбасса и северного склона Украинского щита. – Киев: Наукова думка, 1979. – С.5-15.

131. Овчинников А. М. Современное состояние вопроса о формировании подземных вод / А. М. Овчинников // Труды лаборатории гидрогеологических проблем АН СССР. – 1948. – С. 35–51.

132. Овчинников А. М. Гидрогеохимия / А. М. Овчинников. – Москва: Недра, 1970. – 200 с.

133. Озерова Н.А. О «ртутном дыхании» Земли/ Н.А. Озерова// Дегазация Земли и геотектоника. – 1980. – С. 273—274.

134. Озерова Н.А. Об источниках вещества ртутных и сурьмяных месторождений / Н.А. Озерова, П.Н. Горчаков, Б.О. Манучарянц, А.С. Борисенко // Источники рудного вещества и физико-химические условия эпитеpmального рудообразования. – 1990. – С. 53-74.

135. Основы гидрогеохимических методов поисков рудных месторождений / [С. Р. Крайнов, В. З. Рубейкин, Б. А. Колотов та ін.]. – Москва: Недра, 1983. – 199 с.

136. О реальгаре Дружковско-Костантиновской антиклинали и о некоторых вопросах зональности телетермальных месторождений Донбасса / [В. Д. Аксенов,

Н. Н. Гладышевская, П. П. Дейнега та ін.]. // Третья геологическая конференция "Степановские чтения". – 1969. – С. 113–116.

137. Павлюк М. І. Новые представления о генезисе нефти и газа и формировании нефтегазоносных провинций Украины// М. І.Павлюк, С. А.Варичев, Б. П. Ризун// Генезис нефти и газа. – Москва: ГЕОС, 2003. – С. 441–442.

138. Павлюк М. І. Флюїдопровідні розломні зони як показник міграційних процесів у вуглепородних масивах і нафтогазоносних верствах та їхня фіксація термобарично-геохімічними методами/ М. І.Павлюк, І. М. Наумко// Наукові праці УкрНДМІ НАН України. – 2009. – №5. – ч.ІІ. – С. 114–121.

139. Панов Б. С. Новые данные об изотопах серы сульфидов Донбасса/ Б. С. Панов, И. М. Корчемагин, В. А. Пилот // ДАН УССР. – 1973. – №1. – С. 29–31.

140. Панов Б. С. Изотопный состав кислорода и углерода карбонатов Донбасса / Б. С. Панов, И. М. Корчемагин, В. А. Пилот. // ДАН УССР. – 1974. – №3. – С. 226–234.

141. Панов Б.С. О геолого-генетической модели ртутной рудной формации (на примере Никитовского рудного поля в Донбасе)/ Б.С.Панов // Источники рудного вещества и физико-химические условия эпипермального рудообразования. – Новосибирск: Наука. – 1990. – с.24-33.

142. Пиннекер Е.В. Проблемы региональной гидрогеологии. Закономерности распространения и формирования подземных вод / Е.В. Пиннекер. – Москва: Наука, 1977. 196 с.

143. Питьева К.Е. Гидрогеохимия / К.Е. Питьева. – Москва: Изд-во МГУ, 1988. – 316 с.

144. Плотникова Г.Н. Закономерности распространения и формирования сульфидных вод СССР / Г.Н. Плотникова // Труды ЦНИИ курортологии и физиотерапии. – 1977. – № 34. – С. 59-94.

145. Порфирьев Р.Б. О природе нефти / Р.Б. Порфирьев // Минерал сб. Львов. геол. об-ва. – 1961. - № 7-8. – С. 13-38.

146. Посохов Е.В. Формирование химического состава подземных вод/ Е.В. Посохов. – Ленинград: Гидрометеиздат, 1966. – 258 с.

147. Посохов Е.В. О происхождении основных химических классов и типов подземных вод// Труды Новочеркасского политехнического института. – 1975. – Т.298. – с.3-24.

148. Рабинович В. А. Краткий химический справочник / В. А. Рабинович, З. Я. Хавин. – Ленинград: Химия, 1978. – 392 с.
149. Реддер Э. Флюидные включения как реликты рудообразующих флюидов/ Э. Реддер // Геохимия гидротермальных рудных месторождений. – Москва: Мир, 1970. – С. 428–479.
150. Резников А.А. Методы химического анализа природных вод/ А.А. Резников, Е.Н. Куликовская, И.Ю. Соколов. – Москва: Недра, 1970. – 488 с.
151. Руев С.С. Некоторые особенности минералообразования Константиновского рудопроявления/ С. С. Руев // Третья геологическая конференция "Степановские чтения". – 1969. – С. 162–163.
152. Самарина В.С. К обоснованию разделения природных вод по величине минерализации/ В.С. Самарина, М.А. Мартынова // Вопросы геологии и гидрогеологии. – Ленинград: Изд-во ЛГУ. – 1966. – С. 66-71.
153. Самарина В.С. Гидрогеохимия / В.С. Самарина. – Ленинград: Изд-во ЛГУ, 1977. – 360 с.
154. Сауков А.А. Геохимия ртути / А.А. Сауков // Тр. Ин -та геол. наук АН СССР. Москва: Изд-во АН СССР, 1946– 128 с.
155. Сауков А. А. Геохимические методы поисков месторождений полезных ископаемых/ А. А. Сауков. – Москва: Издательство МГУ, 1963. – 48 с.
156. Сворень Й. М. Нова теорія синтезу і генезису природних вуглеводнів: абіогенно-біогенний дуалізм/ Й. М. Сворень, І. М. Наумко// Доп. НАН України. – 2006. – №2. – С. 111–116.
157. Сендел Е. Колориметрические методы определения следов металлов / Е. Сендел. – Москва: Мир, 1954. – 902 с.
158. Сердюкова О.О. Геохімія фтору у підземних водах Донецької складчастої споруди/ О.О. Сердюкова // Вісник Харківського національного університету імені В. Н. Каразіна: зб. наук. праць. — Сер.: Геологія – Географія – Екологія. – 2012. – №1033. – С. 104-107.
159. Скаржинский В.И. Эндогенная металлогения Донбасса/ В.И. Скаржинский. – Киев: Наукова думка, 1973. – 203 с.
160. Слободской Р. М. Элементорганические соединения и эндогенное рудообразование/ Р. М.Слободской// Советская геология. – 1978. – №3. – С. 54–67.
161. Смирнов С. С. Зона окисления сульфидных месторождений / С. С. Смирнов. – Москва: Издательство академии наук СССР, 1951. – 334 с.

162. Смишко Р.М. Глубинные разломы Донецкого бассейна / Р.М. Смишко // Геология и геохимия горючих ископ. – 1984. №63. – С. 55-66.
163. Созанский В.И. Геологические аспекты галогенеза / В.И. Созанский // Проблемы неорганического происхождения нефти. – Киев: Наукова думка, 1971. – С. 151-172.
164. Старостин В. И., Соколов Б. А. Флюидодинамические системы рудо- и нефтеобразования // Вестник Московского университета. Серия 4: Геология. — 1998. — № 5. – С.25-39.
165. Стебельська Г. Я. Новий погляд на проблему класифікації нафт / Г. Я. Стебельська. // Вісник Харківського національного університету імені В. Н. Каразіна: зб. наук. праць. — Сер.: Геологія – Географія – Екологія. – 2017. – №46. – С. 50–56
166. Стебельська Г. Я. Закономірності розміщення покладів природних бітумів/ Г. Я. Стебельська. // Геологія і геохімія горючих копалин. – 2017. – №1. – С. 168–169.
167. Стратиграфія УРСР: В 11-ти т. Т. 6, ч. 1. – Киев: Наукова думка, 1970. – 278 с.
168. Суярко А.В. Роль зон разгрузки глубинных вод в выяснении природы геотермических аномалий и ртутной минерализации в Западном Донбассе / А.В. Суярко // Степановские чтения: вторая геологическая конференция: тезисы докл. – Артемовск, 1968. – С.161-163.
169. Суярко А.В. О приуроченности гидрогеохимических аномалий ртути и мышьяка, выявленных на площади Украинского Донбасса к зонам разгрузки глубинных вод / А.В. Суярко, Н.И. Дашенко // Степановские чтения: вторая геологическая конференция: тезисы докл. – Артемовск, 1968. – С.163 – 164.
170. Суярко О.В. Про зв'язок зон розвантажування вод глибоких горизонтів палеозою з глибинною тектонікою Донбасу / О.В. Суярко // ДАН УРСР. – 1970. Сер. Б. – № 5. – С. 403-403.
171. Суярко А.В. Роль структурно-тектонического фактора в формировании химического состава подземных вод Донбасса / А.В. Суярко, В.Г. Суярко // Проблемы региональной гидрогеохимии. – Л.: Изд-во геогр. об-ва СССР. – 1979. – С.403-405.

172. Суярко В.Г. Гидрогеохимические особенности и поисковые критерии ртутных месторождений Донбасса/ В.Г. Суярко// Геол.журнал. – 1981. – №2. – 147-149.

173. Суярко В.Г. Особенности формирования вертикальной гидрогеохимической зональности в мезозойских структурах Донецкого прогиба / В.Г. Суярко // Геол. Журнал. – 1984. – Т. 44. – №1. – С.127-130.

174. Суярко В.Г. Гидрогеохимическая модель ртутных рудных полей Центрального Донбасса/ В.Г. Суярко// Генетические модели эндогенных рудных формаций: сб. науч. трудов. – Новосибирск: СВ АН СССР, 1985. – Т. IIIб– С. 129 – 130

175. Суярко В.Г. Основные принципы классификации гидрогеохимических аномалий / В.Г. Суярко // Гидрогеохимические поиски месторождений полезных ископаемых. Томск, 1986.– С.66-67.

176. Суярко В.Г. Влияние миграционных свойств ртути на определение ее в водных ореолах рассеяния атомно-абсорбционным и дитизиновым методами/ В.Г. Суярко // Тр. семинара “Опыт и методика изучения форм нахождения элементов в рудах и их геохимических ореолах”. – Тбилиси, 1986. – С. 53-54.

177. Суярко В.Г. Геохимические особенности подземных вод Донбасса / В.Г. Суярко // Геохимия. – 1988. – № 5. – С. 738-747.

178. Суярко В.Г. Гидрогеохимическая зональность как критерий локального прогнозирования флюоритового оруденения в южном Донбассе/ В.Г. Суярко, А.И. Отрешко// Геол.журнал. – 1988. - №1. – С.46-49.

179. Суярко В.Г. О роли природных вод в образовании гидротермальных месторождений сурмяно-ртутной формации (на примере Никитовского рудного поля) / В.Г. Суярко // Геология и разведка. – 1991. – №9. – С. 127-131.

180. Суярко В.Г. О возрасте ртутного оруденения Никитовского рудного поля / В.Г. Суярко, М.А. Клитченко // Условия локализации сурмяно-ртутоно и флюоритового оруденения в рудных полях. – Новосибирск: Наука, 1991. – С. 72-74.

181. Суярко В.Г. О современной активизации древних гидротермальных систем / В.Г. Суярко, О.А. Шевченко // Горный журнал ДНТУ. – 1996. - № 2(4) – С. 95-97.

182. Суярко В. Г. Гидрогеохимия зон глубинных разломов Донбасса / В. Г. Суярко, О. А. Шевченко. // Науковий вісник Національної гірничої академії України. – 2000. – №3. – С. 56 – 57.

183. Суярко В.Г. Геохімія рідкісних елементів у підземних водах гідротермальних систем Донбасу / В.Г. Суярко // Мінерал. журнал. – 2001. – 23. №1. – С. 80-87.

184. Суярко В.Г. Нові принципи гідрогеологічного районування східної частини Дніпровсько-Донецького водонапірного басейну / В.Г. Суярко, І.К. Решетов // Харківського національного університету імені В. Н. Каразіна: зб. наук. праць. — Сер.: Геологія – Географія – Екологія. – 2001. – № 521. – С.117-120.

185. Суярко В.Г. До питання про генезис соляних покладів у Дніпровсько-Донецькій западині / В.Г. Суярко // Питання розвитку газової промисловості України: збірник наукових праць. – 2004. – №32. – 109-112 с.

186. Суярко В.Г. До питання про можливі причини формування гідрокарбонатно-натрієвих вод у глибинних горизонтах палеозою / В.Г. Суярко, О.М. Істомін // ДАН України. – 2005. - № 2. – С. 114-116.

187. Суярко В.Г. Геохимия подземных вод восточной части Днепровско-Донецкого авлакогена/ В.Г. Суярко. – Харьков: ХНУ им. В.Н. Каразина, 2006. – 296 с.

188. Суярко В.Г. Особливості формування газогеохімічної зональності у північно-західному Донбасі / В.Г. Суярко, К.О. Безрук // Харківського національного університету імені В. Н. Каразіна: зб. наук. праць. — Сер.: Геологія – Географія – Екологія. – 2006. – № 736 – С. 67-72.

189. Суярко В.Г. Особливості міграції ртуті в різних геохімічних типах підземних вод (на прикладі Донбасу) / В.Г. Суярко, К.О. Безрук // Харківського національного університету імені В. Н. Каразіна: зб. наук. праць. — Сер.: Геологія – Географія – Екологія. – 2007. – № 753. – С. 35-39.

190. Суярко В.Г. Про сліди можливої вертикальної міграції ртуті через галогенні товщі (на прикладі північно-західних околиць Донбасу) / В.Г. Суярко, К.О. Безрук // Харківського національного університету імені В. Н. Каразіна: зб. наук. праць. — Сер.: Геологія – Географія – Екологія. – 2007. – № 769. – С. 36-37.

191. Суярко В.Г. Структурно-геохімічні критерії прогнозування скупчень вуглеводнів (на прикладі Західно-Донецького грабену)/ В.Г. Суярко, В.М. Загнітко, Г.В. Лисиченко. – Київ: Салютіс, 2010. – 83 с.

192. Суярко В. Г. Розчинність кіноварі різного габітусу й величина водних ореолів розсіювання ртуті у Донецькій ртутній формації / В. Г. Суярко, К. О. Безрук. // Геохімія та рудоутворення. – 2013. – №33. – С. 70–73.

193. Суярко В.Г. Металогенічні та геохімічні особливості східної частини Дніпровско-Донецького авлакогену// Харківського національного університету імені В. Н. Каразіна: зб. наук. праць. — Сер.: Геологія – Географія – Екологія. – 2014. – №1048. – С.53-55.

194. Суярко В. Г. Концептуальна синергетична геолого-гідрологічна модель розвитку суфозії та карсту у карбонатних породах на території Святогірського монастиря / В. Г. Суярко, В. В. Сухов. // Харківського національного університету імені В. Н. Каразіна: зб. наук. праць. — Сер.: Геологія – Географія – Екологія. – 2015. – №42. – С. 63–68.

195. Суярко В. Г. Гідрогеохімічні критерії нафтогазоносності у східній частині Дніпровсько-Донецької западини / В. Г. Суярко, Л. В. Іщенко // Актуальні проблеми гідрології: II Наукова конференція, 4-6 листопада: тези доп. – Харків, 2015. – С. 60–61.

196. Суярко В. Г. Геохімічні критерії пошуків вуглеводнів на сході Дніпровсько-Донецької западини / В. Г. Суярко, Л. В. Іщенко // Харківського національного університету імені В. Н. Каразіна: зб. наук. праць. — Сер.: Геологія – Географія – Екологія. – 2015. – №42. – С. 88–93.

197. Суярко В. Г. Геохімічні особливості ореольних вод основних типів гідротермального зруденіння Донецької складчастої споруди / В. Г. Суярко, Л. В. Іщенко, О. О. Сердюкова // Пошукова та екологічна геохімія. – 2017. – №1. – С. 44–51.

198. Суярко В. Г. Ізотопний склад карбону бітумів гідротермальних полів Донбасу / В. Г. Суярко, Л. В. Іщенко // Доповіді Національної академії наук України. – 2018. – № 11. – С. 63-67.

199. Терещенко В. А. Гидрогеологические критерии оценки перспектив нефтегазоносности локальных поднятий (на примере Днепровско-Донецкой впадины) / В.А. Терещенко // Гидрогеологические критерии оценки перспектив нефтегазоносности Русской платформы. – Минск; «Наука и техника», 1971. – С. 208–211.

200. Терещенко В. А. Гидрогеологические условия газонакопления в Днепровско-Донецкой впадине/ В. А. Терещенко. - Харьков: ХНУ, 2015. - 244 с.

201. Термодинамическая модель системы С-Н в условиях высоких температур и давлений / В. С.Зубков, А. Н. Степанов, И. К. Карпов, В. А. Бычинский// Геохимия. – 1998. – №1. – С. 95–101.

202. Тихоненкова Е. Г. Минералого-петрографические модели и критерии прогнозирования ртутоносных объектов кварц-диккитового типа / Е. Г. Тихоненкова // Условия локализации сурмяно-ртутного и флюоритового оруденения в рудных полях. Сборник научных трудов / Е. Г. Тихоненкова. – Новосибирск: Наука, 1991. – С. 46–52.

203. Трахтенберг И. М. Ртуть и ее соединения в окружающей среде (гигиенические и экологические аспекты) / И. М. Трахтенберг, М. Н. Коршун. – Киев: Высшая школа, 1990. – 232 с.

204. Уайт Э. Д. Месторождения ртути и цветных металлов, связанные с термальными минеральными источниками / Э. Д. Уайт // Геохимия рудных месторождений / Э. Д. Уайт. – Москва: Мир, 1970. – С. 479–524.

205. Удалов І.В. Еколого-геохімічні дослідження гірничопромислових районів Північно-Східного Донбасу / І.В. Удалов // Ресурсозбереження і хіміко-екологічні проблеми технологічних процесів: матеріали Всеукраїнської науково-практичної інтернет-конференції, 10-12 листопада: тези доп. – Харьков, 2014. – С. 206–208.

206. Удалов И.В. Формы нахождения микроэлементов в каменных углях и антрацитах Северо-Восточного Донбасса вблизи ртутно-рудных тел / И.В. Удалов // Вісник Дніпропетровського університету. Серія «Геологія. Географія», 2015. – Т. 23. – № 1. – С.137–143.

207. Удалов И.В. Исследование процессов миграции ионов тяжелых и редких металлов в почвах в зоне размещения накопителей золошлаков угольных ТЭС / И.В. Удалов // Вісник Харківського національного університету імені В. Н. Каразіна: зб. наук. праць. — Сер.: Геологія – Географія – Екологія. – 2015. – № 43. – С. 189–200.

208. Чаманский Г. К. Растворимость сульфидов в водных растворах / Г. К. Чаманский // Проблема эндогенных месторождений / Г. К. Чаманский. – Москва: Издательство иностранной литературы, 1960. – С. 179–187.

209. Чекалюк Э. Б. Нефть верхней мантии Земли/ Э.Б. Чекалюк. – Киев: Наукова думка, 1967. – 256 с.

210. Филькин В.А. Опыт составления карт современных движений земной коры по территории Донбасса / В.А. Филькин // Современные движения земной коры. – Киев: Наукова думка, 1968. – С. 216-221.

211. Фроловская В. Н. Роль гидротермальных факторов в формировании скоплений нефти и газа/ В. Н. Фроловская, Ю. И. Пиковский, А. И. Оглоблина

та ін. // Журнал Всесоюзного химического общества имени Д.И. Менделеева. – 1986. – №5. – С. 562–569.

212. Хитаров Н. И. К геохимии рудничных вод сульфидных месторождений / Н. И. Хитаров, Е. П. Муликовская. // Проблемы советской геологии. – 1935. – №8. – С. 37–40.

213. Хокс Х. Е. Геохимические методы поисков минеральных месторождений / Х. Е. Хокс, Д. С. Уебб. – Москва: Мир, 1964. – 482 с.

214. Хоха Ю. В. Термодинаміка глибинних вуглеводнів у прогнозуванні регіонально ї газоносності / Ю. В. Хоха. – Київ: Наукова думка, 2014. – 56 с.

215. Чадек И. Геохимическое значение подземных вод для аккумуляции рудных компонентов / И. Чадек, М. Малковский, З. Шульцек // Геология и геохимия рудных месторождений / И. Чадек, М. Малковский, З. Шульцек. – Москва: Мир, 1970. – С. 321–237.

216. Чирвинская М.В. Гипсометрия фундамента Днепровско-Донецкой впадины / М.В. Чирвинская, Р.И. Андреева, Н.Т. Турчаненко и др. // Бюл. НТИ М-ва геологии СССР. Сер. Регионал., разведоч. и пром. Геофизика. – 1969. – № 20. – С. 60-62.

217. Чубаров А. В. Поведение сульфидов сурьмы (III, V) в щелочных сульфидосодержащих растворах / А. В. Чубаров, Н. В. Белоусова, А. С. Казаченко. // Journal of Siberian Federal University. – 2009. – №2. – С. 165–172.

218. Шварцева Н. М. Распространения сурьмы в подземных водах / Н. М. Шварцева. // Известия Томского политехнического института имени С.М. Кирова. – 1971. – №217. – С. 238–242.

219. Шило Н. А. Металогения ртути северного сегмента Тихоокеанского рудного пояса / Н. А. Шило, П. В. Бабкин, В. И. Копытин. – Москва: Наука, 1978. – 235 с.

220. Шумлянський В.А. Киммерійська металлогенічна епоха на території України / В.А. Шумлянський. – Київ: Наукова думка, 1983. – 220 с.

221. Шумлянський В. А. О взаимоотношениях сурьмяно-ртутной и стратиформной свинцово-цинковой рудных формаций Донбасса и Днепровско-Донецкой впадины / В. А. Шумлянський // Условия локализации сурьмяно-ртутного и флюоритового оруденения в рудных полях: сборник научных трудов / В. А. Шумлянський. – Новосибирск: Наука, 1991. – С. 17-26.

222. Щербаков А.В. Геохимия термальных вод / А.В. Щербаков. – Москва: Наука. 1968. – 234 с.
223. Эллис А. Д. Химия некоторых исследованных геотермальных систем/ А. Дж Эллис // Геохимия гидротермальных рудных месторождений / А. Дж Эллис. – Москва: Мир, 1970. – С. 389–427.
224. Яхонтова Л. К. Зона гипергенеза рудных месторождений / Л. К. Яхонтова, А. П. Грудев. – Москва: МГУ, 1975. – 229 с.
225. Bailey E.H. Froth veins, formed by immiscible hydrothermal fluids, in mercury deposits, California/ E.H. Bailey // *Bul.Geol. Soc. Am.*. – 1959. – №70. – P. 661-663.
226. Dickson F. W. Equilibria of red HgS (cinnabar) and black HgS (metacinnabar) and their saturated solutions in the systems HgS-Na (sub 2) S-H₂O and HgS-Na₂S-Na₂O-H₂O from 25 degrees C at 1 atmosphere pressure / F. W. Dickson, G. Tunell. // *Am J Sci.* – 1958. – №256. – P. 654–679.
227. Ellis A.I., Mahon W.A. Natural hydrothermal systems and experimental hot water/ rock interaction/ A.I.Ellis, W.A.Mahon // *Geohim. et Cosmochim. Acta.* – 1964. – № 28. – P.1323-1357.
228. Geological and geochemical characteristics and metallogenic model of the Wenquan molybdenum deposit / Wu, Z., Liu, J., Han, H. [etc.] // *Chinese Journal of Geochemistry.* – 2011. – №30. – P. 391–397.
229. Glasby G. Comparison of modern Zn-Ba-Pb ore deposits at convergent plate margins and Fe-Cu-Zn deposits at divergent plate margins / G.P. Glasby // *Marine Georesources and Geotechnology.* – 2008. – №26. – P. 290–307.
230. Heat and mass transportation as factor of formation abnormally high stratum pressure (on the example of the east part of Dniiper-Donets cavity) / V. Suyarko, L. Ishchenko, A. Yashchenko, Y. Yakimenko// *ScienceRise*, 2016. – Т.6. – №1. – P. 35–41.
231. Helgeson H. C. Thermodynamic of thydrothermal systems at elevated temperatures and pressures / H.C. Helgeson. // *Amer.J.Sci.* – 1969. – № 267. – P. 729-804.
232. Henly R. V. Geothermal system ancient and modern a geochemical rewie / R. V. Henly, A. I. Ellis // *Earth-Sci. Rev.* – 1983. – № 19. – P. 1–50.
233. Ishchenko L. Hydro- and gasogeochemical zonality in Druzkovsko-Konstantinovskaya anticline (Donbas)/ L.Ishchenko// *Геологія та геохімія горючих*

копалин: X наукова конференція молодих вчених та спеціалістів присвячена 100-річчю НАН України, 19-21 вересня 2018 р.: тези доп. – Львів, 2018. – С.120-121.

234. James A. Noble. Two metallogenic maps for North America // *Geol.Rundshall.* – 1980. – Vol.69, № 2. – P. 594-608.

235. Koksoy M., Bradshaw P.M.D., Tooms J.S. Notes on the determination of mercury in geological samples // *Inst. Min. Metal.* - 1967. – № 76. - P. 121-124.

236. Krupp R. Physicochemical aspects of mercury metallogenesis / R. Krupp. // *Chemical Geology.* – 1988. – № 69. – P. 45–9.

237. Liu D. Bitumen and Dispersed Organic Matter Related to Mineralization in Stratabound Deposits, South China / D. Liu, J. Fu, R. Jia // *Bitumens in Ore Deposits.* – 1993. – №9. – С. 171–175.

238. Mineralogy, mineral chemistry, and fluid inclusion investigation of Köstere hydrothermal vein-type deposit (Gümüşhane, NE-Turkey) / Y.Demir, I. Uysal, M. Sadiklar, F. Sipahi. // *Neues Jahrbuch fur Mineralogie, Abhandlungen.* – 2008. – №185. – С. 215–232.

239. Parnell J. Fluid inclusion constraints on temperatures of petroleum migration from authigenic quartz in bitumen veins / J. Parnell, P. Carey, B. Monson. // *Chemical Geology.* – 1996. – №129. – С. 217–226.

240. Sadiq, M. Arsenic chemistry in soils: An overview of thermodynamic predictions and field observations // *Water, Air, & Soil Pollution.* – 1997. – Vol. 93, N 1–4. – P. 117–136.

241. Schwarzenbach G. The solubility of metallic sulfides I. Black mercury sulfide / G. Schwarzenbach, M. Widmor. // *Helvet.Chim.Acta.* – 1963. – №46. – P. 2613–2628.

242. Smedley, P. L. A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters / P. L. Smedley, D. G. Kinniburgh // *Appl. Geochemistry.* – 2002. – Vol. 17, N 5. – P. 517–568.

243. Suyako V.G. Bitumen-hydrothermal mineral association in the rocks of the eastern part Dnipro-Donetsk rift/ V.G. Suyako, L.V. Ishchenko// *Nowoczesna nauka: teoria i praktyka: Mater. II Międz. Konf. Nauk.- Prakt.* – 2018. – P. 273-275.

244. Suyarko V. G. Fluid regime and ore water of bitumo-hydrothermal mineral associations in the conditions of Western Donetsk graben / V. G. Suyarko, L. V. Ishchenko, O. V. Gavrilyuk // *Visnyk of V. N. Karazin Kharkiv National University, series “Geology. Geography. Ecology”.* – 2018. – №48. – P. 113–123.

245. Tracing helium isotope compositions from mantle source to fumaroles at Oldoinyo Lengai volcano, Tanzania / G. Mollex, E. Furi, P. Burnard [ect.] // *Chemical Geology*. – 2018. – №480. – C. 66–74.

246. Wagman, D. D. The NBS tables of chemical thermodynamic properties. Selected values for inorganic and C1 and C2 organic substances in SI Units / D. D. Wagman, W. H. Evans, V. B. Parker, R. H. Shumm [ect.] // *J. of Physical & Chemical Reference Data*. – 1982. – Vol. 11, Suppl. N 2. – P. 1–392.

247. White D.E. Magnetic, connate and metamorphic waters // *Bull. Geol. Soc. Amer.* – 1957. – № 12. – P. 1659-1682.

ДОДАТКИ

Додаток А

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Наукові праці у наукових фахових виданнях України:

1. Суярко В. Г. Геохімічні критерії пошуків вуглеводнів на сході Дніпровсько-Донецької западини / В. Г. Суярко, **Л. В. Іщенко** // Вісник Харківського національного університету імені В. Н. Каразіна: зб. наук. праць. — Сер.: Геологія – Географія – Екологія. – 2015. Вип. 43. – С. 88–93. 0,65 д.а. (*Особистий внесок автора – 0,25 д.а. – досліджено літогеохімічні та біогеохімічні показники при пошуках вуглеводнів на сході Дніпровсько-Донецької западини*). *Index Copernicus*.

2. **Іщенко Л. В.** Закономірності розміщення бітумо-гідротермальних асоціацій у геологічних структурах Західно-Донецького грабену / Л. В. Іщенко // Вісник Харківського національного університету імені В. Н. Каразіна: зб. наук. праць. — Сер.: Геологія – Географія – Екологія. – 2016. – Вип. 45. – С. 38–42. 0,6 д.а. *Index Copernicus*.

3. Суярко В. Г. Геохімічні особливості ореольних вод основних типів гідротермального зруденіння Донецької складчастої споруди / В. Г. Суярко, **Л. В. Іщенко**, О. О. Сердюкова // Пошукова та екологічна геохімія. – 2017. – Вип. 1. – С. 44–51. 0,62 д.а. (*Особистий внесок автора – 0,32 д.а. – зроблено кореляційний аналіз між основними компонентами ореольних вод Микитівського, Дружківсько-Костянтинівського та Слов'янського рудних полів*)

4. Suyarko V. G. Fluid regime and ore water of bitumo-hydrothermal mineral associations in the conditions of Western Donetsk graben / V. G. Suyarko, **L. V. Ishchenko**, O. V. Gavrilyuk // Visnyk of V. N. Karazin Kharkiv National University, series “Geology. Geography. Ecology”. – 2018. – Vol. 48. – p. 113–123. 1,1 д.а. (*Особистий внесок автора 0,52 д.а. – проаналізовано ізотопний склад кисню та карбону у підземних водах та гірських породах Західно-Донецького грабену*). *Наукометрична база – Web of Science*.

5. Heat and mass transportation as factor of formation abnormally high stratum pressure (on the example of the east part of Dniper-Donets cavity) / V. Suyarko, **L. Ishchenko**, A. Yashchenko, Y. Yakimenko // ScienceRise. – 2016. – Т. 6, № 1. – p. 35–41. 0,54 д.а. (*Особистий внесок автора 0,20 д.а. – визначено причини формування аномально-високих пластових тисків*). *Наукометрична база – Index Copernicus*.

6. **Іщенко Л. В.** Ореольні води ртутних рудних полів донбасу як результат еволюції гідротермальних систем / Л. В. Іщенко // *Science Rise*. – 2018. – Вип. 9. – С. 6–10. *0,65 д.а. Наукометрична база – Index Copernicus.*

Наукові праці апробаційного характеру

(тези доповідей на наукових конференціях) за темою дисертації:

7. Суярко В. Г. Гідрогеохімічні критерії нафтогазоносності у східній частині Дніпровсько-Донецької западини / В. Г. Суярко, **Л. В. Іщенко** // *Актуальні проблеми гідрогеології: II наукова конференція, 4-6 листопада 2015 р.: тези доп.* – Харків, 2015. – С. 60–61. *0,20 д.а. (Особистий внесок автора 0,1 д.а. - проаналізовано геохімічні показники нафтогазоносності).*

8. **Іщенко Л. В.** Бітумо-гідротермальні асоціації Дружківсько-Костянтинівської антикліналі (Донбас) / Л. В. Іщенко // *Сучасні проблеми геологічних наук: VI всеукраїнська молодіжна наукова конференція-школа, 14-16 квітня 2016 р.: тези доп.* – Київ, 2016. – С. 43–46. *0,18 д.а.*

9. **Іщенко Л. В.** Критерії геохімічних пошуків нафти і газу в східній частині Дніпровсько-Донецької западини / Л. В. Іщенко // *«Сучасна геологічна наука і практика в дослідженнях студентів і молодих фахівців: XII всеукраїнська науково-практична конференція, 14-16 квітня 2016 р.: тези доп.* – Київ, 2016. – С. 26–29. *0,22 д.а.*

10. **Іщенко Л. В.** Азот у підземних водах східної частини Дніпровсько-Донецького палеорифту - як індикатор скупчень вуглеводнів / Л. В. Іщенко // *Гідрогеологія: наука, освіта, практика: III наукова конференція, 2-4 листопада 2016 р.: тези доп.* – Харків, 2016. – С. 55–57. *0,12 д.а.*

11. **Іщенко Л. В.** Про природу гідрогеохімічних аномалій у зонах розломів / Л. В. Іщенко // *Актуальні питання наук про Землю: погляд молоді: Матеріали наукової конференції студентів та аспірантів, 6-7 квітня 2017 р.: тези доп.* – Харків, 2017. – С. 27–29. *0,1 д.а.*

12. **Іщенко Л. В.** До питання про утворення бітумів у процесі формування гідротермалітів на Слов'янській брахіантикліналі (Донецька складчаста структура) / Л. В. Іщенко // *Сучасні проблеми наук про Землю: VII всеукраїнська молодіжна наукова конференція-школа 19-21 квітня 2017р.: тези доп.* – Київ, 2017. – С. 67–69. *0,18 д.а.*

13. **Іщенко Л. В.** Про зв'язок бітумів Дніпровсько-Донецького палеорифту з «флюїдодинамічними трубами» / Л. В. Іщенко // *Міжвузівська науково-практична*

конференція студентів та аспірантів, 16-17 травня 2017 р.: тези доп. – Харків, 2017. – С. 11–12. *0,11 д.а.*

14. **Іщенко Л. В.** Умови формування бітумо-гідротермальних асоціацій в антиклінальних структурах Західно-Донецького грабену / Л. В. Іщенко // Геологія і геохімія горючих копалин: міжнародна наукова конференція присвячена 100-річчю від дня народження академіка Григорія Назаровича Доленка, 24-26 травня 2017 р.: тези доп. – Львів, 2017. – С. 69–71. *0,08 д.а.*

15. **Іщенко Л. В.** Формування ореольних вод Дружківсько-Костянтинівського рудного поля / Л. В. Іщенко // Гідрогеологія: наука, освіта, практика: IV наукова конференція з міжнародною участю, 1-3 листопада 2017 р.: тези доп. – Харків, 2017. – С. 154–156. *0,13 д.а.*

16. **Іщенко Л. В.** Ореольні води рудних родовищ Донбасу як джерела забруднення підземної гідросфери / Л. В. Іщенко // Екологія, неоекологія, охорона навколишнього середовища та збалансоване природокористування: V міжнародна наукова конференція молодих вчених, 29 – 30 листопада 2017 р.: тези доп. – Харків, 2017. – С. 52–53. *0,11 д.а.*

17. Suyako V.G. Bitumen-hydrothermal mineral association in the rocks of the eastern part Dnipro-Donetsk rift/ V.G. Suyako, **L.V. Ishchenko** // Nowoczesna nauka: teoria i praktyka: II Międz. Konf. Nauk.- Prakt., 12 kwietnia 2018 roku: abstr. – Katowice, 2018. – P. 273-275. *0,16 д.а. (Особистий внесок автора 0,09 д.а. – визначено закономірності розміщення бітумо-гідротермальних мінеральних асоціацій).*

18. **Іщенко Л.В.** Фтор – як компонент ореольних вод Слов'янського рудного поля / Л.В. Іщенко // Актуальні проблеми наук про Землю: погляд молоді: наукова конференція студентів і аспірантів, 12-13 квітня 2018 р.: тези доп. – Харків, 2018. – С.23-25. *0,09 д.а.*

19. **Іщенко Л.В.** Про флюїдні включення у мінералах південно-східної частини Дніпровсько-Донецької западини/ Л.В. Іщенко // Геологія нафти і газу: всеукраїнська науково-практична конференція студентів та аспірантів, 19-20 квітня, 2018 р.: тези доп. – Харків, 2018. – С.13-15. *0,06 д.а.*

20. **Ishchenko L.** Hydro- and gaso-geochemical zonality in Druzkovsko-Konstantinovskaya anticline (Donbas)/ L.Ishchenko // Геологія та геохімія горючих копалин: X наукова конференція молодих вчених та спеціалістів присвячена 100-

річчю НАН України, 19-21 вересня 2018 р.: тези доп. – Львів, 2018. – С.120-121.
0,07 д.а.

Наукові праці, які додатково відображають наукові результати дисертації:

21. Суярко В. Г. Ізотопний склад карбону бітумів гідротермальних полів Донбасу / В. Г. Суярко, Л. В. Іщенко // Доповіді Національної академії наук України. – 2018. Вип.11. – С. 63-67. *0,25д.а. (Особистий внесок автора 0,12 д.а. – побудовано генетичну модель формування бітумо-гідротермальних мінеральних асоціацій).*

Мінералого-петрографічний словник. Книга перша. Мінералогічний словник/[Укл.: Білецький В.С., Суярко В.Г., **Іщенко Л.В.**]. – Харків: НТУ «ХПІ», Київ: ФОП Халіков Р.Х., 2018. – 444 с. *28 д.а. (Особистий внесок автора – 1,0 д.а. – опис мінералів та мінеральних форм, що були відкриті за останні 20 років).*

Додаток Б

61020, Україна, Харківська обл.
м. Харків, вулиця Китаєнка, буд. 1

«НАФТОГАЗЕНЕРГОПРОМ»

ЄДРПОУ 40292530, р/р 26002515728 в АТ "Райффайзен Банк Аваль", МФО 380805

Вихідний № 0872-01
від «5» листопада 2018 р.

Довідка про впровадження рекомендації
«Прогнозування скупчень вуглеводнів на основі концепції формування
бітумо-гідротермальних мінеральних асоціацій»

Рекомендацію, що подана співробітниками Харківського національного університету імені В.Н. Каразіна доктором геолого-мінералогічних наук, професором Суярком Василем Григоровичем та аспірантом Іщенко Лілією Володимирівною «Прогнозування скупчень вуглеводнів на основі концепції формування бітумо-гідротермальних мінеральних асоціацій» було впроваджено ТОВ «Харківенергопром» при закладанні пошуково-розвідувальної свердловини на Південно-Богодухівській структурі.

Використання зазначеної рекомендації у 2018 р. дозволило отримати припливи нафти у пісковиках кам'яновугільного віку. Умовна економічна ефективність від впровадження цієї рекомендації може складати 246,0 тис.грн, що досягається за рахунок відсутності витрат на попередні геофізичні, геохімічні та камеральні роботи.

Директор
ТОВ «НАФТОГАЗЕНЕРГОПРОМ»



А. В. Ярошенко