

УСЛОВИЯ ФОРМИРОВАНИЯ МИНЕРАЛЬНЫХ БРОМНЫХ ВОД БОГУЧАРСКОГО ПОДОНЬЯ

Д. Г. Филатов

Воронежский государственный университет

Поступила в редакцию 10 февраля 2012 г.

Аннотация. Минеральные бромные воды представляют собой одну из важных групп минеральных вод, используемых для лечебных целей как в России, так и за рубежом. На юго-востоке Богучарского района расположено уникальное месторождение бромных вод «Белая Горка». В статье рассмотрены особенности химического состава минеральной воды «Белая Горка», гидрогеологические характеристики минерального источника, а также перспективы использования и условия формирования белогорской воды.

Ключевые слова: минеральные бромные воды, химический состав, минерализация, концентрация, морская вода, хлор, бром, минеральный источник.

Abstract. Mineral bromic waters represent one of important groups of the mineral waters used for the medical purposes, as in Russia, and abroad. In the southeast of Bogucharsky area the unique deposit of bromic waters «White Hill» is located. In article features of a chemical compound of mineral water «White Hill», hydro-geological characteristics of a mineral source, and also prospect of use and a formation condition of this water are considered.

Key words: mineral bromic waters, chemical compound, mineralization, concentration, sea water, chlorine, bromine, mineral source

Бромные воды представляют одну из важных групп минеральных вод, используемых для бальнеологических целей как в нашей стране, так и за рубежом (Чехия, Словакия, США, Германия). Подземные воды с высокими концентрациями брома ($300\text{--}500\text{ мг/дм}^3$) широко распространены в Азово-Кубанском, Московском, Волго-Камском и других артезианских бассейнах и могут рассматриваться как промышленные воды. Критерий содержания брома в минеральных водах установлен IV гидрогеологическим курортным совещанием в 1930 г. на уровне – 25 мг/дм^3 .

Площади распространения бромных вод в Воронежской области впервые изучались и охарактеризованы профессором А. А. Дубянским в 1931 г. В 1931 г. в Воронежской области на берегу р. Дона, у села Белая Горка Богучарского района, проф. А. А. Дубянским была открыта и выведена скважиной с глубины 156 м минеральная вода с дебитом до 15 м^3 в час [1].

Водопроявление бромных минеральных вод приурочено к нижнекаменноугольным терригенно-карбонатным отложениям озерско-хованского горизонта турнейского яруса, представленных песчаниками с прослоями алевролитов и известняков, мощностью 23–35 м. Глубина залегания кровли

водоносного горизонта колеблется от 122,5 до 146,0 м. Опробование водоносного горизонта на минеральные воды проводилось близ сельского населенного пункта Белая Горка и в балке Попасной.

Село Белая Горка расположено в юго-восточной части Богучарского района в 23 км к юго-востоку от г. Богучар. Вода вскрывается скважиной, расположенной в тальвеге оврага правого берега р. Дон, на конусе выноса с абс. отм. 68,5 м. История обнаружения белогорской воды довольно интересна. При поисках каменных углей в одной из скважин с глубины 146–182 м из известняков и песчаников фонтаном пошла горько-соленая вода с минерализацией $8,9\text{ г/дм}^3$. Эта вода оказалась с температурой $11\text{--}11,5\text{ }^\circ\text{C}$ и содержанием брома $36,8\text{ мг/дм}^3$.

Минеральная вода напорная, из скважины осуществляется ее самоизлив с высотой 2,4 м выше земной поверхности. Пьезометрический уровень устанавливается на абс. отм. 72 м, а величина напора изменяется от 150 до 160 м. Общий дебит скважины составил $108\text{ м}^3/\text{сут.}$, удельный дебит скважины при одиночной откачке с понижением пьезометрического уровня на 11,87 равен $0,95\text{ л/с}$, коэффициент фильтрации песчаников – $3,1\text{ м/с}$. В 1976 г. в связи с заявкой Центрального Совета по управлению курортов сотрудниками Воронежской геолого-геофизической экспедиции проводились гидрогеологические работы по выяснению запасов

минеральных вод по скважинам. В результате проведенных работ и расчетов запасы минеральных вод составили 976 м³/сут. [2].

Минеральная вода «Белая Горка» прозрачна, горько-соленая на вкус, при длительном стоянии дает буроватый, кристаллический осадок. По своему химическому составу до известной степени напоминает некоторые минеральные источники, имеющие широкую известность: новый источник Старой Руссы, Друскеники, Гамбург, Висбаден, Крейцнах, Дюркгейм. Ближе всего она подходит к водам Крейцнаха (Германия), но в то же время имеет характерные особенности, которые отличают ее от вышеуказанных вод: значительное содержание хлористого кальция, и наличие борной кислоты [3]. По другим источникам [2, 4] близким аналогом белогорской воды является вода из источника «Трех лилий» курорта Висбаден в Германии. По своему химическому составу и бальнеологическим свойствам вода является единственной в России и второй в мире.

Химический состав воды и ее физические свойства изучались с 1932 г. по настоящее время. Анализы проводились в лабораториях Центрального Научно-исследовательского института курортологии и физиотерапии Министерства здравоохранения СССР (г. Москва), Воронежской геолого-геофизической экспедиции, Воронежского сельскохозяйственного института и Воронежского государственного университета.

В табл. 1 приводятся данные опробования белогорской воды, произведенного Российским научным центром восстановительной медицины и курортологии (02.04.2003 г.).

По данным химико-аналитических исследований вода «Белая Горка» относится к среднеминерализованным, хлоридного кальциево-натриевого состава с кислой реакцией среды (рН 5,4). В составе биологически активных компонентов в кондиционных концентрациях установлен бром – до 40 мг/дм³.

Токсические и нормируемые микроэлементы, в том числе тяжелые металлы (свинец, ртуть, кадмий, хром), соединения группы азота (нитриты, нитраты, аммоний), а также селен, фториды – не обнаружены, или их концентрации ниже предельно допустимой для лечебных минеральных вод.

В перечне нормируемых для питьевых минеральных вод макроэлементов отмечается стронций – до 50–60 мг/дм³, что в два раза превышает допустимые концентрации для питьевых минеральных вод (25 мг/дм³). Кроме того, в воде «Белая

Горка» установлено повышенное содержание изотопов радия – до 2,3 Бк/дм³ [4].

За время наблюдений от 1932 г. по настоящее время химический состав бромной воды практически не изменился, что можно видеть из табл. 2.

На основании заключения Российского научного центра восстановительной медицины и курортологии, минеральная вода «Белая Горка» отнесена к лечебным минеральным водам средней минерализации с кондиционным содержанием брома и повышенной радиоактивностью, которые могут использоваться в первую очередь для наружных бальнеопроцедур по назначению врача в виде общих и локальных ванн в определенной дозировке с тщательным медицинским контролем [4].

С 20 августа 2004 г. в селе Белая Горка функционирует одноименный санаторий на 30 коек. Планируется дальнейшее расширение оздоровительного комплекса. Перспективным участком для строительства санаторно-курортного комплекса является балка Попасная, в 9 км к северо-западу от с. Белая Горка. По своим органолептическим и гидрогеохимическим показателям вода, вскрытая скважиной на глубине 109–182 м в озерско-хованских известняках с прослоями песчаников, является полным аналогом белогорской воды.

Формирование химического состава

По мнению ряда исследователей [5–8] подземные высокоминерализованные йодо-бромные воды представляют собой сильно изменившиеся рассолы древних мелководных морей. Илестый материал этих морей был очень богат остатками организмов, из которых, по современным представлениям, образовалась нефть.

А. П. Виноградов [5, 6], считая отношение С1/Вг весьма важным генетическим показателем для характеристики природных вод, делит их на три группы:

- 1) воды с нормальным отношением С1/Вг, равным 300;
- 2) воды, у которых отношение С1/Вг меньше 300. Образовались из маточных растворов, оставшихся после садки поваренной соли;
- 3) воды, в которых отношение С1/Вг больше 300. Образовались в результате растворения соляных куполов и штоков поваренной соли.

Широкое распространение первого типа йодо-бромных вод дает А. П. Виноградову основание считать их дериватами морской воды, погребенной в толщах осадочных морских отложений.

Полный химический анализ воды

		В литре воды содержится	Граммы	Мг.- экв.	Экв. %					
Катионы	Литий Li^+		0,00055	0,079		Недиссоциированные молекулы	В литре воды содержится	Граммы	Мг.- экв.	Экв. %
	Аммоний NH_4^+		0,0015	0,083			Угольный ангидрид CO_2	Нет		
	Калий K^+		0,070	1,79	1		Сероводород общий $\sum H_2S$	Нет		
	Натрий Na^+		1,765	76,756	49		В том числе свободный -	-		
	Магний Mg^{2+}		0,301	24,75	16		Кремниевая кислота H_2SiO_3	0,0068		
	Кальций Ca^{2+}		1,063	53,054	34		В том числе коллоидная -	-		
	Стронций Sr^{2+}		0,060	1,369			Мышьяк As	Нет		
	Железо закисное Fe^{2+}		0,0004	0,014			Борная кислота H_3BO_3	0,0099		
	Железо окисное Fe^{3+}		< 0,0001				Окисляемость, мг O_2 /л	-		
	Алюминий Al^{3+}		< 0,00005				Общая минерализация г/л	8,938		
	Марганец Mn^{2+}		0,00012				Сухой остаток при 180°C	8,875		
	Медь Cu^{2+}		< 0,000004				Химическая формула воды			
	Кобальт Co^{2+}		< 0,000005				$Br_{35,3}, M_{9,1} \frac{Cl_{99} HCO_1^3}{(Na + K)_{46} Ca_{40} Mg_{14}}$			
	Никель Ni^{2+}		< 0,00002				Температура воды 11–11,5 °С			
	Свинец Pb^{2+}		< 0,00001				рН 5,4			
	Цинк Zn^{2+}		< 0,00002				В воде «Белая Горка» установлено повышенное содержание изотопов радия до 2,3 Бк/л			
	Кадмий Cd^{2+}		< 0,0000005				г Cl/г Br 336,30			
	Ртуть Hg^{2+}		< 0,000001							
	Хром $\sum (Cr^{3+} + Cr^{6+})$		< 0,000005							
Селен Se^{2+}		-								
Молибден Mo^{2+}		-								
СУММА КАТИОНОВ		3,262	157,895	100						
Анионы	Фторид F^-		0,0004	0,021						
	Хлорид Cl^-		5,52	155,707	99					
	Бромид Br^-		0,037	0,463						
	Иодид I^-		0,00025							
	Сульфат SO_4^{2-}		0,005	0,104						
	Гидросульфат HSO_4^-		-							
	Гидросульфит H_2S^-		-							
	Гидрокарбонат HCO_3^-		0,0976	1,60	1					
	Тиосульфат $S_2O_3^{2-}$		-							
	Сульфит SO_3^{2-}		-							
	Карбонат CO_3^{2-}		Не обн.							
	Гидросиликат $HSiO_3^-$		-							
	Гидрофосфат HPO_4^{2-}		< 0,00001							
Нитрит NO_2^-		0,000015								
Нитрат NO_3^-		< 0,001								
СУММА АНИОНОВ		5,66	157,895	100						

Динамика изменения основных параметров минерального источника «Белая Горка»

Год	Химический состав		Дебит, л/с	Температура, °С
	Формула ионного состава	Содержание брома, мг/дм ³		
1932	$M_{8,8} \frac{Cl_{100}}{(Na + K)_{53} Ca_{44}}$	33	0,47	не опр.
1946	$M_{8,9} \frac{Cl_{98}}{(Na + K)_{46} Ca_{40}}$	60	0,47	»
1947	$M_{9,2} \frac{Cl_{99}}{(Na + K)_{46} Ca_{38}}$	38	0,45	»
1960	$M_{9,0} \frac{Cl_{99}}{(Na + K)_{46} Ca_{38}}$	35	не опр.	»
1976	$M_{9,2} \frac{Cl_{99}}{(Na + K)_{45} Ca_{40} Mg_{14}}$	38,6	1,25 (самоизлив)	11–12
1977	$M_{9,2} \frac{Cl_{98}}{(Na + K)_{46} Ca_{39} Mg_{14}}$	48,9	0,95	11–12
1991	$M_{8,8} \frac{Cl_{98,5} HCO_{1,3} SO_{0,2}^4}{(Na + K)_{47} Ca_{41} Mg_{12}}$	не опр.	Примерно тот же	11–12



Рис. Санаторий «Белая Горка»

По мнению Е. А. Ансберга [5, 9], изучавшего характер распределения брома и йода в подземных водах Ферганы, воды с отношением Cl/Br , равным 300, не обязательно являются древней, некогда погребенной морской водой, а скорее принадлежат к группе инфильтрационных вод, состав которых формируется в толще морских осадочных отложений. В то же время он отмечает, что литолого-фациальный характер пород является важным фактором, определяющим величину и изменчивость хлор-бромного коэффициента для вод, связанных с толщами различного возраста и происхождения.

Подобные представления в целом подтверждаются данными исследований подземных вод Волго-Уральского бассейна. По наблюдениям В. А. Кротовой [5, 8] отношение Cl/Br для подземных вод этого бассейна уменьшается по мере увеличения глубины залегания пласта, т. е. с переходом от более молодых отложений к более древним.

Существует также точка зрения, согласно которой обогащение подземных вод йодом и бромом происходит в результате их миграции с глубин разрушения органического вещества в составе ретроградных растворов [10]. Безусловно, эта гипотеза справедлива для ряда месторождений, в частности для йодо-бромных вод Западно-Туркменского артезианского бассейна, однако все же ее следует считать маловероятной для минеральных вод месторождения «Белая Горка». Против этой гипотезы говорит именно низкое содержание йода ($0,25-0,4$ мг/дм³) – такие концентрации вполне могут являться результатом испарительного концентрирования морской воды. Таким образом, более простым и рациональным выглядит предположение о морской воде и органических остатках как о первичном источнике брома и йода.

Как следует из приведенных данных, высокую концентрацию имеют хлориды, натрия и кальций, т. е. химический состав воды не соответствует литологическому составу водовмещающих пород, представленных известняками, песчаниками. Можно предположить, что хлориды являются остатками солей древних морских бассейнов. Учитывая, что 1 кг морской соли содержит 545 мг-экв иона хлора, примесь морской воды в рассматриваемой составит по объему 29,7 %, то есть почти 30 %. Следовательно, 70,3 % приходится на долю инфильтрационных современных вод [2].

Для уяснения генезиса белогорской воды обратимся к классической схеме формирования инфильтрационных хлоридных рассолов.

Эти рассолы формируются в результате растворения пород и минералов галогенных формаций, поэтому их иногда называют также рассолами растворения. При формировании таких рассолов растворитель (H_2O) и солевое содержание рассолов имеют различное происхождение. Подземная вода, растворяющая соли, имеет инфильтрационное происхождение, а источником растворенных веществ служат минералы галогенных формаций различного возраста. Таким образом, инфильтрационные рассолы по возрасту не соответствуют возрасту тех галогенных формаций, с которыми они связаны происхождением, то есть рассолы всегда моложе этих формаций.

Формирование инфильтрационных рассолов обусловлено наличием разности химического потенциала и градиента концентраций в системе соль–вода [11]. Это означает, что компоненты соли должны перемещаться в направлении от галогенной формации, так как их химический потенциал непрерывно уменьшается в этом направлении. Перенос компонентов соли в массу подземных вод может происходить в результате конвективного (фильтрационного), конвективно- и молекулярно-диффузного видов переноса. При высокой скорости движения подземных вод (десятки и сотни метров в год) увеличение солености этих вод при взаимодействии с эвапоритами происходит в результате растворения при решающем значении конвективного (фильтрационного) переноса. При уменьшении скорости движения воды возрастает роль молекулярно-диффузионного переноса, преобладающего при минимальной скорости движения воды или при отсутствии движения в системе. Мощность зоны засоления подземных вод в надсолевой зоне определяется суммарным эффектом фильтрационного и молекулярного переносов.

Рассолы содержат в основном компоненты самих солей и имеют $Cl-Na$, $Cl-SO_4-Na$ состав, их минерализация обычно не превышает растворимости $NaCl$ в данных условиях.

Инфильтрационные рассолы всегда содержат минимальные концентрации большинства микроэлементов. Это связано с тем, что основной минерал солей (галит), которые растворяются подземными водами, имеет минимальные концентрации многих из этих микроэлементов. Так, концентрация брома в галите составляет $< 0,1\%$, йода $n \cdot 10^{-5} \%$ и т. д. Галит при образовании не способен содержать большую часть микроэлементов. В связи с этим инфильтрационные рассолы всегда содержат минимальные концентрации брома (< 100 мг/дм³),

йода ($< 1 \text{ мг/дм}^3$) и др. В связи с минимальными концентрациями брома величина отношения отношения Cl/Br в этих рассолах всегда намного больше (1000 и более), чем в морской воде, (около 300), что является одним из генетических признаков этих рассолов и показателем их происхождения. Инфильтрогенные рассолы также всегда содержат минимальные концентрации всех двухвалентных элементов – геохимических аналогов кальция в бессульфидной среде: Sr, Fe(II), Mn, Zn, Pb и др. Таким образом, геохимически процесс формирования инфильтрогенных рассолов является процессом рассеяния вещества галогенных формаций подземными водами [11].

Таким образом, происхождение минеральной воды «Белая Горка» в общих чертах укладывается в приведенную выше схему. За это говорят и относительно низкие концентрации йода и брома, минимальные концентрации микроэлементов, отношение $r\text{Cl}/r\text{Br} > 300$, а также то, что для исследуемого региона (Богучарский район) установлена гидравлическая связь нижнекаменноугольных водоносных горизонтов с ниже и вышележащими водоносными комплексами [12]. Нехарактерным для инфильтрогенных рассолов является повышенное содержание стронция в белогорской воде. Однако подчеркнем, что повышенная концентрация стронция – достаточно распространенное для подземных вод явление. Сульфаты и хлориды стронция – хорошо растворимые соединения, поэтому в общей схеме геохимической зональности подземных вод содержание стронция в грунтовых, а также в напорных пластовых и трещинно-жильных водах различных гидрогеологических структур увеличивается с ростом их минерализации. Это особенно характерно для подземных вод, в которых увеличение минерализации происходит в результате нарастания концентраций Ca^{2+} , SO_4^{2-} , Cl^- , что верно и для белогорской воды ввиду высоких концентраций хлора и кальция.

*Воронежский государственный университет
Д. Г. Филатов, аспирант кафедры гидрогеологии,
инженерной геологии и геоэкологии
Тел. 8-952-547-45-80
gidrogeol@mail.ru*

ЛИТЕРАТУРА

1. Дубянский А. А. Полезные ископаемые Воронежской области / А. А. Дубянский, В. Е. Штемпель. – Воронеж : Воронежское кн. изд-во, 1961. – 74 с.
2. Смирнова А. Я. Минеральные воды Воронежской области (лечебные и лечебно-столовые) / А. Я. Смирнова, В. Л. Бочаров, В. Ф. Лукьянов. – Воронеж : Изд-во ВГУ, 1995. – 182 с.
3. Нестеров В. С. Минеральный источник «Белая горка» / В. С. Нестеров. – Воронеж : Облиздат, 1948. – 31 с.
4. Карпов Б. В. Лечебные минеральные воды Черноземья : монография / Б. В. Карпов, В. А. Борисов, Н. В. Седых. – Воронеж : Издательско-полиграфический центр Воронежского государственного университета, 2009. – 104 с.
5. Розен Б. Я. Геохимия брома и йода / Б. Я. Розен. – М. : Недра, 1970. – 144 с.
6. Виноградов А. П. О хлор – бромном коэффициенте подземных вод / А. П. Виноградов // Доклад АН СССР, 1944. – Т. 44. – С. 2.
7. Сулин В. А. Воды нефтяных месторождений в системе природных вод / В. А. Сулин. – М. : Гостоптехиздат, 1946. – 96 с.
8. Кротова В. А. Хлор-бромный коэффициент подземных вод / В. А. Кротова // Геол. сб. ВНИГРИ. – 1956. – № 2. – С. 254.
9. Ансберг Е. А. Хлор-бромные коэффициенты подземных вод Ферганской котловины / Е. А. Ансберг // Вестн. ЛГУ. Серия: Геол. и геогр. – 1958. – Т. 13, вып. 12. – С. 72.
10. Кудельский А. В. Геохимия, формирование и распространение йодо-бромных вод / А. В. Кудельский, М. Ф. Козлов. – Минск : Наука и техника, 1970. – 144 с.
11. Крайнов С. Р. Геохимия подземных вод. Теоретические, прикладные и экологические аспекты / С. Р. Крайнов, Б. Н. Рыженко, В. М. Швец ; отв. ред. Н. П. Лавров. – М. : Наука, 2004. – 677 с.
12. Бочаров В. Л. Некоторые проблемы экологической гидрогеологии Богучарского Подонья / В. Л. Бочаров, М. А. Овсянников // Вестн. Воронеж. ун-та. Серия: Геология. – 2003. – № 1. – С. 141–147.

*Voronezh State University
D. G. Filatov, post-graduate student of Chair of Hydrogeology, Engineering Geology and Geoecology
Tel. 8-952-547-45-80
gidrogeol@mail.ru*