

УДК 556.3:551.435.82

Валерій Васильович Сухов,

к. геол. н., ст. викладач, кафедра гідрогеології,

Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна, м. Свободи, 4, м. Харків, 61022, Україна,
e-mail: donsanchos77@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0001-5784-5248>;

Василь Григорович Суярко,

д. г-м. н., професор, кафедра мінералогії, петрографії та корисних копалин,

Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна,

e-mail: vgsuyarko@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-3693-4767>;

Костянтин Аркадійович Немець,

д. геогр. н., професор, соціально-економічної географії та регіонознавства,

Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна,

e-mail: konnem1948@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-7262-2111>;

Андрій В'ячеславович Матвєєв,

д. геол. н., доцент, зав. кафедри геології,

Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна,

e-mail: mathwey@ukr.net, <https://orcid.org/0000-0002-2600-6529>

ГІДРОГЕОДИНАМІЧНІ ПРОЦЕСИ У КАРБОНАТНИХ ПОРОДАХ. ЧАСТИНА II. КАРСТ І ЙОГО ВПЛИВ НА ГЕОЛОГІЧНЕ СЕРЕДОВИЩЕ

В процесі фільтрації підземні води, контактуючи з мінеральною речовиною гірських порід, розчиняють їх або вилугуюють з них окремі компоненти та сполуки. Геодинамічним наслідком такої хімічної діяльності підземних вод у карбонатних породах є карст, що спричиняє їх руйнування з утворенням рідинного стоку. В залежності від часу утворення, глибини карстових порожнин та морфологічних ознак, карст може бути молодим і древнім, відкритим та закритим, ерозійним і змішаним, а також при поверхневим (епікарст) та глибоким (гіпокарст).

Підземні води відіграють виняткову роль у хімічному перетворенні карбонатних порід. Геохімічна робота підземних вод складається з вилугування і розчинення та виносу з них мінеральної речовини. Схематично карстоутворення можна розбити на три послідовних стадії: 1) надходження розчинника (води) до породи; 2) вилугування і розчинення твердої речовини (фазового переходу) та 3) видалення фільтраційними потоками підземних вод продуктів реакцій від поверхні денудації. У природних умовах параметри системи «порода-вода», в межах якої відбуваються процеси карстоутворення, мають квазістабільний характер, а розчинення мінеральної речовини у підземних водах визначається, головним чином, величиною градієнта концентрації між рідинною фазою (водою) та шаром насиченого розчину, що утворюється на її контакті з карбонатною речовиною порід. Головним чинником процесу карстоутворення у карбонатних породах є двооксид вуглецю (CO₂), що присутній у воді як у вільній, так і в розчинній формах. Інфільтраційні та підземні води, що вміщуються у карстових колекторах, постійно розчинюють та переносять речовину карбонатних порід. Це призводить до постійного збільшення розмірів карстових порожнин, що, у свою чергу, є суттєвим фактором збільшення інтенсивності гідрогеодинамічних процесів у підземній гідросфері. Техногенний карст формується в умовах антропогенного впливу на геологічне середовище. Найчастіше причиною цього є забруднення поверхневих, а через них і підземних вод.

Ключові слова: гідро геодинамічні процеси, карбонатні породи, карст, підземні води, карстові форми, йонний обмін, розчинення, вилугування.

В.В. Сухов, В.Г. Суярко, К.А. Немец, А.В. Матвеев. ГИДРОГЕОДИНАМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В КАРБОНАТНЫХ ПОРОДАХ. ЧАСТЬ II. КАРСТ И ЕГО ВОЗДЕЙСТВИЕ НА ГЕОЛОГИЧЕСКУЮ СРЕДУ. В процессе фильтрации подземные воды, контактируя с минеральным веществом горных пород, растворяют их или выщелачивают из них отдельные компоненты и соединения. Геодинамическим последствием такой химической деятельности подземных вод в карбонатных породах является карст, что приводит к их разрушению с образованием жидкого стока. В зависимости от времени образования, глубины карстовых полостей и морфологических признаков, карст может быть молодым и старым, открытым и закрытым, эрозийным и смешанным, а также приповерхностным (эпикарст) и глубоким (гипокарст).

Подземные воды играют исключительную роль в химическом преобразовании карбонатных пород. Геохимическая работа подземных вод состоит в выщелачивании, растворении и выносе из них минеральных веществ. Схематично карстообразование можно разбить на три последовательных стадии: 1) поступление растворителя (воды) к породе; 2) выщелачивание и растворение твердого вещества (фазового перехода) и 3) удаление фильтрационными потоками подземных вод продуктов реакций от поверхности денудации. В естественных условиях параметры системы «порода-вода», в рамках которой происходят процессы карстообразования, имеют квазістабільний характер, а растворение минеральных веществ в подземных водах определяется, главным образом, величиной градиента концентрации между жидкостной фазой (водой) и слоем насыщенного раствора, образующегося на её контакте с карбонатным веществом пород. Главным фактором процесса карстообразования в карбонатных породах является двуокись углерода (CO₂), присутствующая в воде как в свободной, так и в растворённой форме. Инфильтрационные и подземные воды, находящиеся в карстовых коллекторах, постоянно растворяют и переносят вещество карбонатных пород. Это приводит к постоянному увеличению размеров карстовых полостей, что, в свою очередь, является существенным фактором увеличения интенсивности гидрогеодинамических процессов в подземной гидросфере. Техногенный карст формируется в условиях антропогенного воздействия на геологическую среду. Чаще всего причиной этого является загрязнение поверхностных, а через них и подземных вод.

Ключевые слова: гидрогеодинамические процессы, карбонатные породы, карст, подземные воды, карстовые формы, ионный обмен, растворение, выщелачивание.

Постановка проблеми. Карст – один з двох найважливіших гідрогеодинамічних процесів у карбонатних породах, пов'язаний з процесами їх вилуговування та розчинення підземними водами. Карстові процеси не лише спричиняють хімічне та фізичне руйнування гірських порід, а й визначають інтенсивність міграції і концентрації хімічних елементів і сполук у водних розчинах та значною мірою впливають на формування хімічного складу підземних вод. У статті подано основні фактори розвитку карбонатного карсту, описано процеси, що відбуваються у крейдяних породах верхньої крейди у зв'язку з карстоутворенням. Розв'язання проблеми карбонатного карсту дозволяє вирішити теоретичні та практичні задачі: обрахування на основі хімічної термодинаміки енергії карстоутворення, визначення спрямованості та інтенсивності розвитку карсту, вплив карбонатного карсту на рельєф з утворенням його специфічних «карстових форм»; обрахування природних геологічних ризиків, пов'язаних з карстовими процесами, для будівель та споруд. Розв'язанням цих задач визначається *актуальність* публікації.

Предмет дослідження – геодинамічні процеси у карбонатних породах.

Об'єкт дослідження – розвиток карсту у крейдяних породах верхньої крейди.

Аналіз попередніх досліджень та публікацій на дану тематику наведено у першій частині статті [20].

Виклад основного матеріалу. Хімічна діяльність підземних вод у природному геологічному середовищі відбувається завдяки хімічним реакціям у складній фізико-хімічній системі «порода-вода-газ». Серед них у карбонатних породах провідну роль відіграють вилуговування та розчинення. Ці процеси якнайкраще можуть бути описані законами хімічної термодинаміки, котрі дозволяють обґрунтувати як існування взаємозв'язку між самими реакціями, так і визначити кількість енергії, що витрачається на них. Це дає змогу встановлювати не лише спрямованість фізико-хімічних перетворень, а й визначити їхні результати у певних геологічних, гідрогеологічних та геохімічних умовах. Серед результатів хімічної діяльності підземних вод: 1) фізико-хімічне руйнування та утворення мінералів і порід; 2) міграція та концентрація хімічних елементів та їхніх сполук у розчинах; 3) формування хімічного складу підземних вод.

В процесі фільтрації підземні води постійно контактують з мінеральною речовиною гірських порід (а у разі наявності – і з різними будівельними матеріалами). Причому у такому випадку формується фізико-хімічна система, що складається з трьох фаз – твердої, рідинної та газовою.

Тверда фаза переважно представлена мінеральною речовиною гірських порід, рідинна – підземними водами, а газова – бульбашками вільних газів (O_2 , CO_2 , NO_2 , H_2S та ін.), що присутні у водяному розчині [3]. Ця система, взаємини якої з оточуючим геологічним середовищем носять відкритий характер, є урівноваженою і визначається такими параметрами як температура, тиск, хімічний склад, концентрації компонентів та багатьма іншими. Відкритість системи означає, що швидкості прямої і зворотної реакцій між її хімічними компонентами є практично однаковими: $A+B=C+D$ [24]. У цьому випадку градієнти концентрацій речовин у системі практично відсутні, а сама вона знаходиться у метастабільному стані. Зі зміною фізико-хімічних параметрів середовища або концентрацій реагуючих компонентів процеси взаємодії між компонентами стають незворотніми. Сама система втрачає енергетичну рівновагу, а, відповідно і стабільність. Це призводить до зміни фізико-хімічних параметрів підземних вод і гірських порід і породжує явище масоперенесення, внаслідок якого хімічні елементи можуть переходити з однієї фази системи у іншу, намагаючись привести усю її до рівноваги з геологічним середовищем [11].

Оскільки і підземні води, і гірські породи знаходяться у однакових температурно-барометричних умовах, при побудові теоретичних моделей процесів масоперенесення у конкретних гідролітичних системах можуть враховуватися лише градієнти концентрацій (хімічного потенціалу) окремих хімічних компонентів, що знаходяться у них. Виходячи з цього, у різнофазовій (гетерогенній) системі невимушений міжфазовий перехід певного хімічного компонента може відбуватися лише із фази з більшим – до фази з меншим вмістом хімічного елементу чи сполуки. Такий перехід супроводжується зменшенням концентрації (хімічного потенціалу) речовини у першій фазі і його збільшенням у другій. Це відбувається доти, доки різниця між потенціалами не зменшиться до нуля. З досягненням цього значення настає міжфазова хімічна рівновага, а потенціали компонентів у системі вцілому вирівнюються [7]. За умови, що різниця концентрацій між різними компонентами (потенціалами концентрацій) є більшою за нульове значення, у системі «вода–порода», що досліджується, процеси масоперенесення відбуваються практично безперервно, що впливає на усі її складові [24].

У карбонатно-водяних системах важливу роль відіграють і такі процеси як сорбція та йонний обмін. Сорбція є процесом вибіркового поглинання рідинних і газоподібних речовин твердою фазою та сприяє проникненню різних за хі-

мічним складом водяних розчинів у породи. При цьому розрізняють адсорбцію – процес зміни концентрації молекул або йонів речовини у приповерхневому шарі адсорбенту. Адсорбція буває хімічна та фізична. Хімічна, як правило, є незворотною, при ній молекули адсорбованих речовин взаємодіють з контактуючою поверхнею адсорбенту. Фізичну адсорбцію зазвичай називають простою, вона є зворотною і закінчується лише у разі встановлення адсорбційної рівноваги, тобто рівності прямого і зворотного процесу. Адсорбція обумовлена вільною енергією поверхні сорбенту і залежить від структури, дисперсності, пористості та температури поверхні. Абсорбція – поглинання речовини усім об'ємом твердого тіла або рідини. Зумовлена вона силами ван-дер-ваальса або електростатичними, за рахунок притягання абсорбату до всієї товщі абсорбенту.

У процесі сорбції концентрації речовин у зоні контакту двох суміжних фаз стають більшими за концентрації всередині їх. Основною причиною сорбції є фізико-хімічні процеси, що протікають на межі двох фаз. Їх інтенсивність є прямо пропорційною площі взаємодії різнофазових компонентів. Такий процес носить назву іонного обміну і є вільним обміном речовиною між твердою фазою і водяним розчином. Швидкість іонообмінних процесів знаходиться у прямій залежності від швидкості фільтрації підземних вод. Таким чином, у природних геологічних умовах хімічна взаємодія підземних вод з мінеральною речовиною, яка призводить до процесу карстоутворення, визначається їх фізико-хімічними властивостями.

Карст – геодинамічний наслідок геологічної діяльності підземних вод, що проявляється у розчиненні та вилугуванні гірських порід з формуванням рідинного стоку. Для розвитку карсту необхідні такі фізичні умови: а) значна товщина порід, що карстуються та б) низькій рівень підземних вод [1,23].

В залежності від глибини карстових порожнин карст за часом утворення поділяється на *молодий* та *древній*. За розвитком покривних відкладів на породах, що карстуються, розрізняють карст *відкритий* (без ґрунтово-рослинного покриву) та *закритий* (перекритий молодшими за віком утвореннями). Формування та розвиток закритого карсту відбувається майже виключно завдяки дії підземних вод, що вміщуються у водоносному горизонті в породах якого спостерігається карстоутворення. Натомість відкритий карст утворюється за участі як підземних, так і інфільтраційних вод [27].

Хоча найхарактернішими для розвитку карстових процесів є низинні форми рельєфу, карст може утворюватися і на височинах. Прикладом

останнього є і «крейдяна брила», на якій знаходиться Святогірський монастир [19]. Розрізняють *ерозійний* та *змішаний* карст. За морфологічними ознаками виділяються такі його форми: а) приповерхневий – *епікарст* (карри, понори, воронки, улоговини, а також долини – сухі, сліпі, мішкоподібні) та б) глибокий – *гіпокарст* (шахти, колодязі, галереї, печери та ін.). Завдяки від'ємним тектонічним рухам карстові порожнини інколи занурюються на глибини у сотні метрів, як наприклад, ущелина Жан-Бернар (Франція), що сягає глибини 1410 м [1,26,27].

Карстові форми, що перекриті молодими породами, наповнюючись водою та осадами, перетворюються у *закритий* або *древній* карст.

На основі багаторічних періодичних замірів (моніторингу) величини мінералізації сульфатно-гідрокарбонатних кальцієвих вод в одному з джерел, що розвантажуються у підніжжі «крейдяної скелі» у р. Сіверський Донець, нами було встановлено сезонні зміни мінералізації підземних вод. Весною і восени мінералізація вод знижувалася до 1,0-1,5 г/дм³, а у водах переважав йон гідроксилу (НСО₃⁻). В той же час влітку при зменшенні дебіту джерела з 1,5-2,0 л/с до 0,5-0,75 л/с у воді суттєво збільшувався вміст йону Са²⁺ та підвищувалася її мінералізація (до 2,0-5,0 г/дм³). Це, вірогідно, є наслідком процесу міграції флюїдів у мергельно-крейдяної товщі, наслідком якої є утворенням сучасного карбонатного карсту [19,26].

Приповерхнева зона формування епікарсту характеризується специфічними гідрогеологічними особливостями завдяки пористості та тріщинуватості і, відповідно, проникненості порід, що карстуються. Зона епікарсту, у якій містяться певні динамічні запаси підземних вод, виконує роль живлячої (гідрогеологічно), реакційної (геохімічно) та рельєфоутворюючої (геоморфологічно) приповерхневої зони літосфери [8].

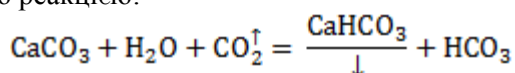
У верхній частині епікарстової зони інфільтраційні водянні потоки є агресивними до карбонатних порід за рахунок присутності атмосферного СО₂. Внаслідок цього тут спостерігаються процеси розчинення мінеральної (карбонатної) речовини, що обумовлює збільшення пористості та проникності порід. Саме тому близько 70% карстової денудації відбувається у 10-метровому інтервалі глибин епікарстової зони. Внаслідок цього в ній спостерігається і найбільша водонасиченість вивітрилих порід. Під зоною вивітрування залягають породи «вадозної зони», пористість і проникність яких є набагато нижчою [23].

В межах виходів нижньокрейдяних порід на правому березі р. Сіверський Донець як в районі монастиря, так і вище за течією – у с. Богородичне, границя ґрунтово-рослинного покриву і епі-

карстової зони є нерівномірною. Ґрунтовий матеріал лише фрагментарно покриває крейдові породи і часто проникає у відкриті порожнини та тріщини масиву, що карстуються. Така картина типова для багатьох областей розвитку карбонатного епікарсту [5,8,12].

Товщина та конфігурація епікарстової зони у карбонатних породах залежить від різних геологічних, гідрогеологічних, геохімічних та геоморфологічних факторів. Пористість гірських порід у її межах часто складає від 2 до 30% [8].

Підземні води відіграють виняткову роль у хімічному перетворенні карбонатних порід. Геохімічна робота підземних вод складається з вилуговування і розчинення та виносу з них мінеральної речовини. Схематично карстоутворення можна розбити на три послідовних стадії: 1) надходження розчинника (води) до породи; 2) вилуговування і розчинення твердої речовини (фазового переходу) та 3) видалення фільтраційними потоками підземних вод продуктів реакцій від поверхні денудації. У природних умовах параметри системи «порода-вода», в межах якої відбуваються процеси карстоутворення, мають квазістабільний характер, а розчинення мінеральної речовини у підземних водах визначається, головним чином, величиною градієнта концентрації між рідинною фазою (водою) та шаром насиченого розчину, що утворюється на її контакт з карбонатною речовиною порід. Головним чинником процесу карстоутворення у карбонатних породах є двооксид вуглецю (CO₂), що присутній у воді як у вільній, так і в розчинній формах. Процес хімічної взаємодії води з карбонатною породою у присутності CO₂ відбувається за відомою реакцією:



Як надходження в систему «порода-вода» розчинника (підземних вод), так і відведення розчинної речовини обумовлюється, переважно, конвективною дифузією, яка за короткий час здатна перерозподілити значні маси речовини. У випадку розчинення або вилуговування поверхні карбонатної гірської породи кількість речовини (Q), що переходить у розчин, визначається рівнянням [16]:

$$Q = alC_k \sqrt{\frac{4D_v V}{\pi l}}, \text{ де:}$$

a та *l* – відповідно ширина і довжина пласта порід, що карстуються;

C_k – градієнт концентрації;

D_v – коефіцієнт конвективної дифузії;

V – швидкість руху підземних вод.

Швидкість розчинення гірської породи є пропорційною квадратному кореню швидкості руху підземних вод. З цього витікає, що інтенсив-

ність розвитку карсту цілком залежить від швидкості фільтрації підземних вод [13].

Карст найінтенсивніше розвивається на ділянках надходження у карбонатні породи агресивних (по відношенню до карбонатів) вод та газів. Ці ділянки часто просторово співпадають з осередками висхідного розвантаження глибинних флюїдів (лужні води, двооксид вуглецю та ін.). Такі ділянки, як правило, приурочені до тектонічно активних розривних порушень з якими пов'язані зони розущільнення (тріщинуватості) у гірських породах [18].

Формування підземних вод у карстових колекторах верхньокрейдових карбонатних порід Святогірської структури супроводжується і інтенсивним поглинанням інфільтраційних та поверхневих вод. Це пов'язано тут з підвищеною проникністю гірських порід у зоні аерації. У карстових масивах поверхневі води дуже швидко просмоктуються по капілярах та тріщинах у водоносні горизонти, перетворюючись у підземні, що призводить до частого порушення хімічних рівноваг у системі «порода-вода», і як наслідок – інтенсивного руйнування порід-колекторів [2].

За хімічним складом підземні води зони інфільтрації території досліджень є переважно гідрокарбонатними змішаного катіонного складу. Важливим чинником карбонатного карсту є наявність двооксиду вуглецю у підземних водах, який здебільшого знаходиться в них у концентраціях до 10,0-30,0 мг/дм³. Але в місцях де породи розбиті тектонічними тріщинами, вміст CO₂ у воді дуже часто набагато перевищує ці значення, досягаючи 100,0 мг/дм³ і більше, що може пояснюватися лише підтоком двооксиду вуглецю з глибоких горизонтів палеозою [18,19]. Слід зазначити, що саме з такими ділянками і пов'язані процеси інтенсивного розвитку карсту в межах «крейдової брили».

У районах відкритого карсту існує специфічна гідродинамічна зональність (рис. 1). Згори донизу виділяються: а) зона живлення (ґрунтовий покрив та епікарст), де відбуваються акумуляція інфільтраційних вод; б) вадозна зона, живлення якої здійснюється за рахунок інфільтраційних вод та в) фреатична зона, у якій тріщино-порожнинне середовище повністю заповнено підземними водами, що рухаються у напрямку зменшення градієнта тиску [8,23]. Зона живлення (до глибини 5,0-10,0 м) зазвичай включає ґрунтовий покрив та епікарстову підзону. Вадозна зона, що може мати товщину від декількох до тисячі метрів, характеризується вільним гравітаційним рухом підземних вод від зони розвитку епікарсту до фреатичної зони. Окрім того, у регіонах з континентальним кліматом може бути виділена й підзона сезонних коливань рівнів підземних вод, жив-

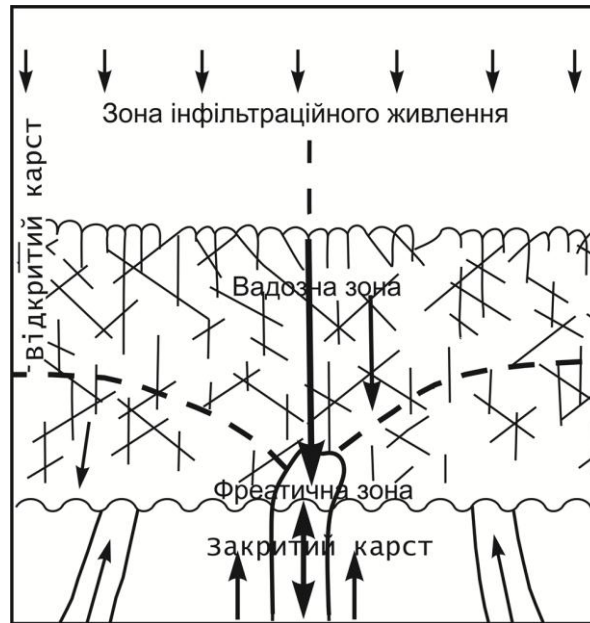


Рис. 1. Схема гідродинамічної зональності у відкритому карстовому масиві (за О. Климчуком, 2009 та В. Суховим, 2015)

лення якої відбувається за рахунок вод зони аерації і дуже залежить від періодичності та кількості інфільтрації атмосферних опадів. Під час весняного розтавання снігу та дощового періоду восени, водоносні колектори, як правило, повністю заповнюються водою. Натомість спекотним літом і холодною зимою вони, переважно, бувають заповнені атмосферним повітрям. Фреатична зона (зона повного насичення) є водоносним комплексом безнапірних вод з вільною поверхнею. Локальні напори тут іноді виникають у карстових каналах та порово-тріщинних колекторах завдяки різким змінам умов живлення [1]. Приблизно така ж картина спостерігається у приповерхневій частині «крейдяної брили» (перші десятки метрів). Нижче, завдяки напірному характеру підземних вод і висхідному розвантаженню глибинного флюїдного потоку.

Карстоутворення суттєво впливає на усі елементи природного ландшафту, а разом з тим і на будівельні об'єкти, споруджені на породах, охоплених карстом, що проявляється у хімічному руйнуванні основ будівель і споруд. Цей процес є важливим фактором стійкості і таких історично-архітектурних пам'яток, як комплекс Святогірського монастиря. Причому, чим древнішими є карстові процеси, тим більшого ризику зазнають будівельні конструкції. З іншого боку – чим старшими за часом забудови є будівельні конструкції у зоні ризику, тим більшою є вірогідність їх деформації та руйнування унаслідок процесів карстоутворення.

Інфільтраційні та підземні води, що вміщуються у карстових колекторах, постійно розчинюють та переносять речовину карбонатних по-

рід. Це призводить до постійного збільшення розмірів карстових порожнин, що, у свою чергу, є суттєвим фактором збільшення інтенсивності гідродинамічних процесів у підземній гідросфері.

Слід зазначити, що інтенсивність карстової денудації на ділянках, що розташовані вище місцевих базисів дренивання (як у випадку зі Святогорським монастирем) може бути на порядок вищою, ніж для порід такого ж складу але залягаючих на нижчих гіпсометричних відмітках [6]. Це є свідченням того, що карстовий процес не лише пов'язаний з хімічною діяльністю підземних вод, а й є прямим наслідком особливостей їхньої динаміки.

Серед негеологічних чинників впливу на взаємодію підземних вод з мінеральною речовиною гірських порід особливо слід виділити природну живу речовину (біоту) – рослинність, мікроорганізми, тваринний світ та антропогенні (техногенні) процеси. Усі вони є характерними для зони вільного водообміну, яка в цілому співпадає з зонами гіпергенезу і геологічного вивітрювання.

Жива органічна речовина присутня як у гірських породах, так і у підземних водах. Коріння дерев і трав'яного покриву активно руйнують ґрунти і приповерхневу частину порід, а продукти їх життєдіяльності впливають на фізико-хімічні параметри підземних вод (рН, Eh, газовий склад та мікроелементний склад). Мікроорганізми приймають участь у окислювально-відновлювальних реакціях: біогеохімічні процеси за участю живих організмів різних форм організації призводять до змін геохімічних особливос-

тей підземних вод, тим самим часто посилюючи їх агресивний вплив на гірські породи. Все це спричиняє мобілізацію хімічних елементів та сполук із твердої фази у рідину з одночасною активізацією їх міграції у водяних розчинах. Вплив цього фактора на розвиток карбонатного карста практично не досліджувався. Тому у своїх подальших роботах автор планує приділити цій проблемі особливу увагу.

У міських та індустріальних умовах важливу роль у геохімічних процесах в системі «порода-вода» відіграють антропогенні (техногенні) фактори. Вони можуть проявлятися як через фізико-хімічне руйнування масивів гірських порід, на яких збудовано будівлі та споруди, так і через штучне забруднення підземних вод аж до зміни їх геохімічного типу. Такі води цілком правомірно називати «антропогенними». Поява їх пов'язана з процесами інтенсивного забруднення підземної гідросфери, яке може носити як локальний, так і регіональний характер [17]. На території досліджень забруднення ґрунтових та підземних вод продуктами людської життєдіяльності та сільськогосподарськими препаратами є незначним, оскільки територія досліджень знаходиться в межах Святогірського природного заповідника, де будь-яка промислова діяльність є забороненою. Тому негеологічні, а, передусім, антропогенні (техногенні) чинники мають тут обмежений вплив на геодинамічні процеси, що пов'язані з діяльністю підземних вод.

Гідрогеологічні особливості розвитку карсту у мергельно-крейдянній товщі «крейдяної брили».

Карстоутворення, що відбувається завдяки розчинній дії води, є одним з головних ландшафтоутворюючих явищ [13,14]. Але в межах «крейдяної брили» цей процес є далеко не основним чинником формування рельєфу, хоча і відіграє важливу роль у розвитку тріщинуватості і порожнинності мергельно-крейдяної товщі. З карстом пов'язане утворення поверхневих депресій, гротів та інших геоморфологічних форм, що виникли у цьому карбонатному верхньокрейдovому масиві завдяки хімічним реакціям у системі «порода-вода» [10].

Слід зазначити, що питання про існування в межах «крейдяної брили» карбонатного карсту до останнього часу було відкритим, оскільки попередніми дослідженнями тут було виявлено лише активний твердий (поверхневий і підземний) стік, що пов'язаний з суфозійними явищами (Сторчова А.М., Молодан В.О., 1982 та ін.). Авторами в процесі польових досліджень було встановлено факти, які вказують на розвиток у мергельно-крейдянній товщі верхньої крейди «крейдяної брили» карбонатного карста, обумов-

лено хімічною взаємодією у системі «порода-вода». Це дозволило визначити ще один важливий природний фактор негативної дії на крейдянну Миколаївську церкву та інші монастирські споруди.

Найважливішими факторами розвитку карсту є динаміка і температура підземних вод, їхній хімічний та газовий склад, що забезпечують інтенсивність хімічних реакцій з розчиненням карбонатних порід [14,28].

За нашими спостереженнями, водообмінні системи, які утворилися у верхньокрейдovих відкладах, призвели до формування тут двох різновидів карста – гіпергенного (епікарста) та гіпогенного (ендокарста) [15,19]. Якщо розвиток карсту першого типу пов'язаний в основному з інфільтраційними водами, то карст другого типу обумовлюється розвантаженням вод глибоких горизонтів та глибинних флюїдів і, зокрема, двооксиду вуглецю [9,26].

Особливістю розвитку карсту є постійне пришвидчення інтенсивності цього процесу у часі та збільшення обсягів закарстованих порід у просторі. Така тенденція, в основному, забезпечується постійним розширенням каналів фільтрації підземних вод (за рахунок розчинення порід) і, відповідно пришвидченням їх руху у тріщинно-порожнинному просторі [8].

Взаємодія інфільтраційних та напірних вод різного хімічного складу з карбонатними відкладами призводить до появи в них різних за розмірами та формою порожнин, параметри яких залежать від характеру проникності порід, їх тріщинуватості, швидкості фільтрації та агресивності вод і газів, а також часу існування системи «підземні води – карбонатні породи». Паралельно з цим, як це має місце в межах «крейдяної брили», можуть спостерігатися і процеси метасоматозу, які проявляються у перекристалізації карбонатних порід – хемолітогенезі з утворенням аморфного, а іноді і кристалічного карбонату [19].

Серед карстових форм рельєфу, пов'язаних з епікарстом найрозповсюдженішими є лійки глибиною від декількох см до 0,5-1,0 м, що часто зустрічаються на терасах (крейдяних уступах) та відносно похилих схилах. Встановлено тут і карри – тріщини, заповнені «крейдяним порошком». Подібні форми, але з кірками аморфного, а іноді й скритокристалічного кальцита (арагоніта) приурочені до тектонічних тріщин, що прорізають відслонення «крейдяної брили». Останні, за результатами дисертаційних досліджень, є проявами ендо- або гіпокарсту. До наслідків древнього епікарсту, зокрема, належать гроти, що пов'язані як із сучасним, так і з древнім рівнем води у р. Сіверський Донець.

У мергельно-крейдяній товщі верхньої крейди в межах Святогірського монастиря підземні води приурочені до її верхньої тріщинуватої зони, покрівля якої є досить нерівною [4]. На ділянках приповерхневого залягання зони сучасний рельєф повторює її обриси. Утворення тріщинуватої зони у породах верхньої крейди пов'язане як з древніми, так і з сучасними процесами геологічного вивітрювання, важливу роль у яких відігравали інфільтраційні води. Товщина вивітрилої тріщинуватої зони до 5-10 м, а також перекриття її четвертинними піщано-глинистими відкладами та ґрунтами створило передумови для формування в ній у межах крейдяного виступу водоносного горизонту. Коефіцієнти фільтрації підземних вод в його межах змінюються у ньому від 0,01-15,0 м/добу, а дебіти свердловин – від 5,0-10,0 до 30,0-40,0 л/с.

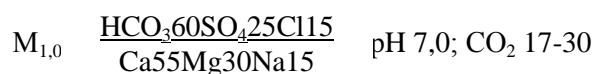
У зонах тектонічної тріщинуватості (інколи шириною у десятки сантиметрів) по свердловинах часто спостерігається вертикальне розвантаження підземних вод палеозоя. Слід зазначити, що води крейдяних відкладів характеризуються нейтральною або близькою до неї реакцією (pH 6,8-7,2), мінералізацією в межах 3-5 г/дм³ та гідрокарбонатним натрієвим складом. Натомість підземні води палеозоя мають більш лужну реакцію (pH 7,6-8,0), вищу (до 10 г/дм³) мінералізацію та інший хімічний склад – від сульфатно-хлоридних змішаного катіонного складу до гідрокарбонатно-хлоридних натрієвих, а у деяких випадках навіть хлоридних натрієвих. Важливого геохімічною особливістю таких вод є аномальні кількості в них як вільного, так і розчинного двооксиду вуглецю [18]. Все це створює сприятливі умови для розвитку суфозійних та карстових процесів в межах «крейдяної брили», на якій знаходяться древні монастирські споруди.

Водоносний горизонт мергельно-крейдяної товщі в межах регіону розповсюджений як у Бахмутській, так і в Кальміус-Торецькій улоговинах. Найбільша його товщина і водомісткість спостерігається у синклінальних (міжкупольних) прогинах, а гідравлічний взаємозв'язок горизонту фіксується не лише з алювіальними та ґрунтовими водами, а й водами Сіверського Донця у його долині. Дебіти підземних вод тут сягають 69-83,3 дм³/с при зниженнях до 2-5 м [4].

На вододілах верхньокрейдяна мергельно-крейдяна товща буває практично безводною. Деякі дослідники пов'язують це з відсутністю зони тріщинуватості [4]. Проте це, вірогідно, навпаки обумовлюється підвищеною тріщинуватістю порід верхньої крейди і збільшенням на цих ділянках товщини зони вільного водообміну, а, отже і зміною режиму підземних вод з напірного на безнапірний. При цьому безнапірні або слабко

напірні (з напором до 10-20 м) води просто не можуть досягти вододільних структур, що іноді знаходяться на значно вищих (до 100-150 м) гіпсометричних відмітках [4].

Дослідження хімічного складу підземних вод регіону різного генезису, відібраних як з верхньокрейдяного горизонту, так і з тріщинних зон дозволили визначити їх усереднений склад та характеристики. В основному, це гідрокарбонатні кальцієві (магнієві) води з низькою (0,7-1,2 г/дм³) мінералізацією та нейтральною реакцією (pH 6,8-7,2). Вміст CO₂ в них в середньому коливається в межах 17-30 мг/дм³, а концентрації мікроелементів не перевищують фонових значень [18]. Узагальнена формула Курлова для вод мергельно-крейдяної товщі за розрахунками автора може мати такий вигляд:



Проте, на фоні гідрокарбонатних та гідрокарбонатно-сульфатних кальцієвих, магнієвих вод з низькою мінералізацією, нейтральною pH та незначним вмістом мікроелементів і газів, часто зустрічаються і води з іншими геохімічними характеристиками. Так, у зоні Петрівсько-Кремінського розлому спостерігається потужна гідрогеохімічна інверсія, пов'язана з висхідним розвантаженням вод хлоридного та хлоридно-сульфатного складу. Це вказує на те, що у живленні таких вод приймають участь води глибоких горизонтів, що розвантажуються в межах Святогірської структури [16,21].

Фізико-хімічні параметри розчинення мергельно-крейдяних порід.

Різноманітність фізико-хімічних параметрів підземних вод, що розвантажуються у зонах глибоких розривних порушень, дає усі підстави вважати, що окрім механічної, такі агресивні щодо карбонатів води здійснюють на породи мергельно-крейдяної товщі і хімічну дію. А саме з останньою і пов'язані процеси карстоутворення [9,14].

Про карст у верхньокрейдяній карбонатній товщі в межах «крейдяної брили» свідчить карстовий грот, що утворився нижче Миколаївської церкви – майже на рівні водної поверхні р. Сіверський Донець. Із цього грота по вертикальній тектонічній тріщині у річку розвантажуються висхідне джерело з дебітом до 4,5 дм³/с. Як засвідчив хімічний аналіз проби води, відібраний з цього джерела і виконаний у хімічній лабораторії хімічного факультету ХНУ імені В.Н. Каразіна, вона має гідрокарбонатний кальцієво-натрієвий склад, досить високу мінералізацію – 8,6 г/дм³ та слабо лужну реакцію (pH) – 7,8. Серед мікроелементів у аномальних концентраціях присутні

бром, бор, цинк, ртуть, літій, рубідій, а серед газів звертає на себе увагу високі концентрації двооксиду вуглецю ($86,0 \text{ мг/дм}^3$) та гелію ($0,001 \text{ мг/дм}^3$) [19]. Геохімічні особливості складу підземних вод, що розвантажуються з тріщини у мергельно-крейдових породах вказують на дві їхні особливості: а) живлення за рахунок вод глибоких горизонтів за участі ендегенних флюїдів та б) активне розчинення ними карбонату кальцію в процесі його хімічної взаємодії з джерельною водою. Суттєву роль у цих реакціях відіграє CO_2 , який у десятки разів прискорює перехід іонів Ca^{2+} та CO_3^{2-} у розчин [14,23,24].

Гідрогеологічні особливості верхньокрейдових порід мергельно-крейдової товщі Святогірської брахіантикліналі та прилеглих геологічних структур дозволили з'ясувати закономірності інтенсивності процесів розчинення крейди (CaCO_3) у різних фізико-хімічних умовах системи «крейда-вода». Вплив основних показників води на перехід іонів Ca^{2+} (ум.од.) у розчин аналізувався в залежності від хімічного складу (геохімічного типу), присутності вільного двооксиду вуглецю (CO_2 , мг/дм^3), мінералізації (г/дм^3) та величини рН підземних вод (рис. 2 а,б,в,г).

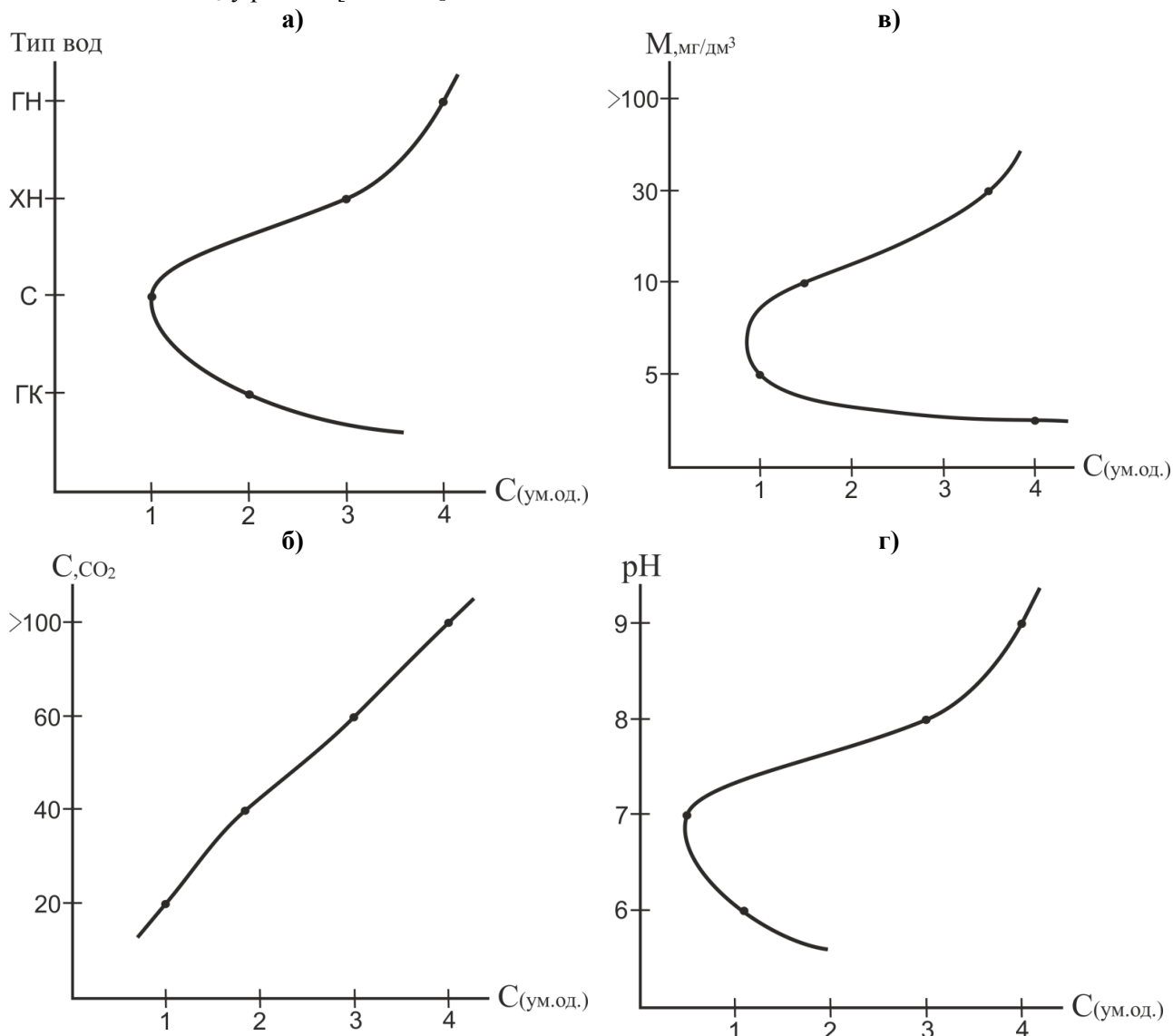


Рис. 2. Розчинність карбонату кальцію у воді в залежності від її фізико-хімічних параметрів: а) хімічного складу; б) концентрації CO_2 ; в) мінералізації; г) величини рН. Геохімічні типи вод: Г – гідрокарбонатно-кальцієвий (магнієвий); С – сульфатний; ГН – гідрокарбонатно-натрієвий; ХН – хлоридно-натрієвий

Експериментально було встановлено, що максимальна розчинність карбонату кальцію спостерігається у гідрокарбонатних натрієвих (ГН) водах. Трохи нижчою вона є у водах гідро-

карбонатного кальцієвого, магнієвого (ГК) та хлоридного натрієвого (ХН) складу. А найнижчою розчинність кальциту спостерігається у сульфатних (С) водах різного катіонного складу

(рис. 2, а). Це може бути пов'язане як з хімічним складом, так і з мінералізацією та рН розчинів, які є характерними для кожного із зазначених

їх типів. Так, присутність, зокрема, солей NaCl та йонів SO_4^{2-} у розчині, значно зменшує розчинність у воді CO_2 , що у свою чергу гальмує розчинні процеси у системі «кальцій-вода» [22]. Як свідчать результати лабораторних експериментів саме розчинений у воді двооксид вуглецю значною мірою регулює перехід йонів Ca^{2+} з твердого карбоната кальція у розчин. Дослідження, проведені на основі геологічних фактичних матеріалів довели існування прямої залежності між концентраціями у воді розчинного CO_2 та вмістом йонів Ca^{2+} у пробах, відібраних з верхньокрейдової карбонатної товщи (рис. 2, б). Таким чином, експерименти на основі фактичного матеріалу польових робіт підтверджують висновки інших дослідників [22].

За даними авторів розчинність кальциту різко підвищується при переході від низькомінералізованих ($0,1-10,0 \text{ г/дм}^3$) вод до слабких розсолів ($M > 30,0 \text{ г/дм}^3$). Подальше збільшення мінералізації значно менше впливає на інтенсивність переходу йонів Ca^{2+} у розчин (рис. 2, в), що підтверджується експериментальними лабораторними дослідженнями.

В нейтральних умовах (рН 6,8-7,2) вона мінімальна, у слабко кислих (рН < 6,8) – незначно підвищується, а у лужних (рН > 8,0) – різко зби-

льшується (рис. 2, г). Це можна пояснити тим, що з підвищенням лужності у розчині зростає концентрація йонів водню (H^+), які активно заміщують йони Ca^{2+} у карбонатних породах [25].

Висновки.

1. Карст – геодинамічний наслідок геологічної діяльності підземних вод, що проявляється у розчиненні та вилугуванні гірських порід з формуванням рідинного стоку. Для розвитку карсту необхідні такі основні умови: а) фізичні – значна товщина карбонатних порід та низький рівень підземних вод; б) хімічні – лужність підземних вод гідрокарбонатно-натрієвого складу і присутність у них розчинного та вільного двооксиду вуглецю.

2. За ознаками карст поділяється на: молодий та древній, відкритий і закритий, ерозійний та змішаний, приповерхневий (епікарст) та глибокий (гіпокарст). У районах відкритого карсту існує гідродинамічна зональність, що проявляється у існуванні згори до низу зон: а) живлення; б) вадозної та в) фреатичної.

3. Гідрогеологічні особливості розвитку карсту на території досліджень ґрунтуються на ролі тріщинно-порожнинного простору у фільтрації підземних вод різного формування та висхідному розвантаженні агресивних до карбонатів вод глибоких горизонтів та двооксиду вуглецю, а також несприятливих фізико-хімічних умовах розчинення мергельно-крейдяних порід.

Література

1. Андрейчук В. Н. Карст как геоэкологический фактор / В. Н. Андрейчук. – Сосновец–Симферополь. – Изд-во Высш. шк. Экологии в Сосновице и Укр ИСК НАН и МОН Украины, 2007. – 137 с.
2. Белоконь В. Г. Бассейн р. Северский Донец как геодинамическая система, отражающая процессы больших глубин / В. Г. Белоконь // Геологический журнал. – 1984. – Т. 34. – Вып. 5. – С. 11–27.
3. Водообмен в гидрогеологических структурах Украины. Методы изучения водообмена / В. М. Шестопалов, А. Б. Ситников, В. И. Лялько и др. Отв. ред. В. М. Шестопалов. – Изд. ИГН АН УССР. – Киев : Наук. думка, 1988. – 272 с.
4. Гидрогеология СССР. – Т. VI, Донбасс. – М. : Недра, 1971. – 480 с.
5. Дублянский В. Н. Карстолого-геофизические исследования карстовых полостей Приднестровской Подолии и Покутья / В. Н. Дублянский, Б. М. Смольников. – Киев : Наук. думка, 1969. – 151 с.
6. Зверев В. П. О механизме массопереноса растворенного вещества в верхних частях земной коры / В. П. Зверев // Докл. АН СССР, 1972. – Т. 206. – № 6. – С. 1449-1452.
7. Каратетьяну М. Х. Химическая термодинамика. – М.: Химия, 1975. – 430 с.
8. Климчук А. Б. Эпикарст : гидрогеология, морфогенез и эволюция / А. Б. Климчук. – Симферополь : Сонат, 2009. – 112 с.
9. Климчук А. Б. Гипогенный спелеогенез, его гидрогеологическое значение и роль в эволюции карста / А. Б. Климчук. – Симферополь : ДИАЙПИ, 2013. – 180 с.
10. Луцик А. В. Подземные воды карстовых платформенных областей юга Украины / А. В. Луцик, В. И. Морозов, В. П. Милешин. – К. : Наук. думка. – 1981. – 200 с.
11. Лялько В. И. Тепломассоперенос в литосфере / В. И. Лялько. – К. : Наук. думка, 1985. – 259 с.
12. Максимович Г. А. Основы карстологии. В 2-х томах. Т. 2: Вопросы гидрогеологии карста, реки и озера карстовых районов, карст мела, гидротермокарст / Г. А. Максимович. – Пермь : Пермское книжное изд-во, 1969. – 529 с.
13. Основы гидрогеологии. Геологическая деятельность и история воды в земных недрах / Е. В. Пиннекер, Б. И. Писарский, С. Л. Шварцев и др. – Новосибирск : Наука, 1982. – 239 с.
14. Соколов Д. С. Основные условия развития карста / Д. С. Соколов. – М.: Госгеолтехиздат, 1962. – 321 с.
15. Сухов В. В. Гідрогеологічні особливості карбонатного карсту / В. В. Сухов, В. Г. Суярко, О. О. Сердюкова // Science Rise. – 2015. – № 7/1(12). – С. 23-27.

16. Суярко В. Г. Особенности формирования вертикальной гидрогеохимической зональности в мезозойских структурах Донецкого прогиба / В. Г. Суярко // Геологический журнал. – 1984. – Т. 44, № 1. – С. 127–130.
17. Суярко В. Г. Экология подземной гидросферы Донбасса / В. Г. Суярко. – К. : Знание, 1997. – 69 с.
18. Суярко В. Г. Геохимия подземных вод восточной части Днепровско-Донецкого авлакогена / В. Г. Суярко. – Харьков : ХНУ имени В. Н. Каразина, 2006. – 225 с.
19. 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 // Вісник ХНУ імені В. Н. Каразіна, серія «Геологія. Географія. Екологія». – 2015. – № 1157. – С. 63-68.
20. Суярко В. Г. Гідрогеодинамічні процеси у карбонатних породах. Частина I. Суфозія / В. Г. Суярко, В. В. Сухов, О. В. Чуєнко // Вісник ХНУ імені В. Н. Каразіна, серія «Геологія. Географія. Екологія». – 2017. – № 47. – С. 64-70.
21. 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. 403–405.
22. Хміль Г. А. Оцінка потенційної техногенної та природної безпеки території України на основі системного аналізу / Г. А. Хміль // Екологія і ресурси : зб. наук. праць. Інституту проблем національної безпеки. – К. : ІПНБ. – 2007. – Вип. 17. – С. 54–65.
23. Ford D. C. Karst Hydrogeology and Geomorphology / D. C. Ford, P. W. Williams. – Wiley, Chichester, 2007. – 562 p.
24. Helgeson H. C. Thermodynamics of hydrothermal systems at elevated temperature and pressures / H. C. Helgeson // Amer. J. Sci., 1969. – V. 267. – P. 729-804.
25. Hemley J. J. Chemical abreact of hydrothermal alteration urith empharis on hydrogen metasomatism / J. J. Hemley, W. R. Gones // Ecom. Geol., 59, 1964. – P. 538–569.
26. Klimchouk A. Speleogenesis : Evolution of Karst Aquifere / A. Klimchouk, D. Ford, A. Palmer, W. Dreybrodt (eds.). – Huntsville; Nalt, Speleol. Soc., 2000. – 495 p.
27. White W. B. Geomorphology and hydrology of karst terrains / W. B. White. – Oxford University Press. – New York, 1988. – 464 p.
28. White W. B. Karst hydrology : recent developments and open questions / W. B. White // Eng. Geol. – 2002. – 65. – P. 85–105.

UDC 556.3:551.435.82

Valeriy Sukhov,

PhD (Geology), Senior Lecturer, Department of Hydrogeology,
V. N. Karazin Kharkiv National University,
Svobody sq., 4, Kharkiv, 61022, Ukraine,
e-mail: donsanchos77@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0001-5784-5248>;

Vasyl Suyarko,

Doctor of Science (Geology and Mineralogy), Professor,
Department of Mineralogy, Petrography and Minerals, V. N. Karazin Kharkiv National University,
e-mail: vgsuyarko@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-3693-4767>;

Konstantin Niemets,

Doctor of Sciences (Geography), Professor, Department of Human Geography and Regional Studies,
V. N. Karazin Kharkiv National University,
e-mail: konnem1948@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-7262-2111>;

Andrij Matveyev,

Doctor of Science (Geology), Associate Professor, Head of the Department of Geology,
V. N. Karazin Kharkiv National University,
e-mail: mathwey@ukr.net, <https://orcid.org/0000-0002-2600-6529>

HYDROGEODYNAMIC PROCESSES IN CARBONATE ROCKS. PART II. KARST AND ITS INFLUENCE ON GEOLOGICAL ENVIRONMENT

Formulation of the problem. Chemical activity of groundwater in the natural geological environment is caused by chemical reactions in a complex physical-chemical system "rock-water-gas". Leaching and dissolution play the leading role in carbonate rocks. These processes can best be described by the laws of chemical thermodynamics, which can justify the existence of the relationship between the reactions themselves, and determine the amount of energy consumed by them. This enables to establish not only direction of physical and chemical transformations but also their results in certain geological, hydrogeological and geochemical conditions. The consequences of chemical activity of groundwater can be the following: 1) physical and chemical destruction and formation of minerals and rocks; 2) migration and concentration of chemical elements and their compounds in solutions; 3) formation of groundwater chemical composition.

Presentation of main material. Sorption and ion exchange processes play an important role in carbonate water systems. Sorption is the process of selective absorption of liquid and gaseous substances by solid phase and contributes to penetration of various chemical composition in water solutions into rocks.

Depending on the depth of karst cavities, karst is divided into *young* and *ancient* according to the time of formation. According to the development of covering sediments on the rocks, karst is distinguished by *open* (without soil-vegetation cover) and *closed* (blocked by younger formations). Formation and development of closed karst is almost exclusively due to the action of groundwater located in the aquifer, in the rocks where there is karst formation. Instead, open karst is formed with the participation of both underground and surface infiltration waters.

Anthropogenic (man-made) factors play an important role in geochemical processes in the "rock-water" system in urban and industrial conditions. They can manifest both through physical and chemical destruction of rocks, on which buildings and structures were constructed, and due to artificial groundwater contamination up to the change of their geochemical type.

Conclusions. Karst is a geodynamic consequence of geological activity of groundwater, manifested in dissolution and removal of rocks with the formation of a liquid runoff. For the karst to develop, the following basic conditions are required: a) physical - significant thickness of carbonate rocks and low groundwater level; b) chemical - alkalinity of underground waters of bicarbonate-sodium composition and presence of soluble and free carbon dioxide in them.

Hydrogeological peculiarities of karst development on the territory of research are based on the role of cracks and cavities in the filtration of groundwater of different formations and ascending unloading of aggressive to carbonates water from deep horizons and carbon dioxide, as well as unfavorable physical-chemical conditions of marl and chalk rocks dissolution.

Keywords: hydro-geodynamic processes, carbonate rocks, karst, underground waters, karst forms, ion exchange, dissolution, leaching.

References

1. Andreychuk, V.N. (2007). *Karst as a geoecological factor*. Sosnowiec-Simferopol, Publishing House of High School of Ecology in Sosnowiec and Ukr ISK of NAS and MES of Ukraine, 137.
2. Belokon, V.G. (1984). *The Seversky Donets River Basin as a Geodynamic System Reflecting the Processes of Great Depths*. *Geological Journal*, 34, 5, 11-27.
3. Shestopalov, V.M., Sytnikov, A.B., Lyalko, V.I. and others (1988). *Water exchange in hydrogeological structures of Ukraine. Methods of studying water exchange*. Ed. V.M. Shestopalov. Publishing House of Academy of Sciences of the USSR. Kiev: Naukova Dumka, 272.
4. *Hydrogeology of the USSR*. Vol. VI, Donbass (1971). M.: Nedra, 480.
5. Dublyansky, V.N., Smolnikov, B.M. (1969). *Cartilage and Geophysical Investigations of Karst Cavities of the Transnistrian Podolia and Pokutya*. Kiev: Naukova Dumka, 151.
6. Zverev, V.P. (1972). *On the mechanism of mass transfer of dissolved matter in the upper parts of the earth's crust*. *Dokl. AN SSSR*, 206, 6, 1449-1452.
7. Karapetyants, M.Kh. (1975). *Chemical thermodynamics*. Moscow: Chemistry, 430.
8. Klymchuk, A.B. (2009). *Epikarst: Hydrogeology, Morphogenesis and Evolution*. Simferopol: Sonat, 112.
9. Klymchuk, A.B. (2013). *Hypogenous speleogenesis, its hydrogeological significance and role in the evolution of karst*. Simferopol: DIAPI, 180.
10. Lushchik, A.V., Morozov, V.I., Mileshin, V.P. (1981). *Underground waters of karst platform in the regions of southern Ukraine*. K.: Naukova Dumka, 200.
11. Lialko, V.I. (1985). *Heat-mass transfer in the lithosphere*. K.: Naukova Dumka, 259.
12. Maksimovich, G. A. (1969). *Fundamentals of karst studies*. In 2 volumes. Vol. 2: *Issues of hydrogeology of karst, rivers and lakes of karst regions, karst chalk, hydrothermocarst*. Perm: Perm book edition, 529.
13. Pinneker, E.V., Pisarsky, B.I., Shvartsev, S.L. and others (1982). *Fundamentals of hydrogeology. Geological activity and history of water in the earth's subsoil*. Novosibirsk: Nauka, 239.
14. Sokolov, D.S. (1962). *Basic conditions for the development of karst*. Moscow: Gosgeoletekhizdat, 321.
15. Sukhov, V.V., Suyarko, V.G., Serdyukova, A.O. (2015). *Hydrogeological features of carbonate karst*. *Science Rise*, 7/1 (12), 23-27.
16. Suyarko, V.G. (1984). *Features of vertical hydrogeochemical zonation formation in the Mesozoic structures of Donetsk deflection*. *Geological journal*, 44, 1, 127-130.
17. Suyarko, V.G. (1997). *Ecology of Donbass underground hydrosphere*. K.: Knowledge, 69.
18. Suyarko, V.G. (2006). *Geochemistry of underground waters of the eastern part of the Dnieper-Donets avelecogene*. Kharkov: V.N. Karazin KhNU, 225.
19. Suyarko, V.G., Sukhov, V.V. (2015). *Conceptual synergistic geological and hydrogeological model of sufusion and karst development in carbonate rocks on the territory of Svyatogorsk monastery*. *Visnyk of V.N. Karazin KhNU, series "Geology. Geography. Ecology"*, 1157, 63-68.
20. Suyarko, V.G., Sukhov, V.V., Chuenko, O.V. (2017). *Hydrogeodynamic processes in carbonate rocks. Part I. Suffusion*. *Visnyk of V.N. Karazin KhNU, series "Geology. Geography. Ecology"*, 47, 64-70.
21. Suyarko, O.V. (2017). *On the connection of deep water depletion zones of the Paleozoic with deep tectonics of Donbas*. *DAN USSR, Ser. B*, 5, 403-405.
22. Khmil, G.A. (2007). *Estimation of potential technogenic and natural safety of territories of Ukraine on the basis of system analysis*. *Ecology and resources: Coll. Sci.works. Institute for National Security Problems*. K.: IPNB, 17, 54-65.
23. Ford, D.C., Williams, P.W. (2007). *Karst Hydrogeology and Geomorphology*. Wiley, Chichester, 562.
24. Helgeson, H.C. (1969). *Thermodynamics of hydrothermal systems at elevated temperature and pressure*. *Amer. I. Sci.*, 267, 729-804.
25. Hemley, J.J., Gones, W.R. (1964). *Chemical abreaction of hydrothermal alteration with emphasis on hydrogen metasomatism*. *Ecom. Geol.*, 59, 538-569.
26. Klimchouk, A., Ford, D., Palmer, A., Dreybrodt, W. (eds.). (2000). *Speleogenesis: Evolution of Karst Aquifer*. Huntsville; Nalt, *Speleol. Soc.*, 495.
27. White, W.B. (1988). *Geomorphology and Hydrology of Karst Terrains*. Oxford University Press. New York, 464.
28. White, W.B. (2002). *Karst hydrology: recent developments and open questions*. *Eng. Geol.*, 65, 85-105.