

**НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ ГЕОЛОГІЧНИХ НАУК**

ОВЧИННИКОВА НАТАЛІЯ БОРИСІВНА

УДК 553.7:615.327+536.775:543.3

МІНЕРАЛЬНІ ВОДИ З ПІДВИЩЕНОЮ МІНЕРАЛІЗАЦІЄЮ

**(розповсюдження на території України та уточнення
їх хімічного складу методом рівноважної
хімічної термодинаміки)**

Спеціальність 04.00.06

Гідрогеологія

АВТОРЕФЕРАТ

**дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата геологічних наук**

Київ – 2019

Дисертацією є рукопис.
Роботу виконано у відділі гідрогеологічних проблем
Інституту геологічних наук НАН України

Науковий керівник: академік НАН України, доктор геолого-мінералогічних наук,
професор **Шестопалов Вячеслав Михайлович**,
Інститут геологічних наук НАН України, м. Київ,
зав. відділом гідрогеологічних проблем

Офіційні опоненти: доктор геологічних наук, старший науковий співробітник,
професор кафедри гідрогеології та інженерної геології
Шевченко Олексій Леонідович,
Київський національний університет
ім. Т. Шевченка, ННІ «Інститут геології»

кандидат геологічних наук
Прибилова Вікторія Миколаївна,
доцент кафедри гідрогеології,
Харківський національний університет
ім. В.Н. Каразіна

Захист відбудеться «___» грудня 2019 р. о «___» годині на засіданні
спеціалізованої вченої ради К 26.162.05 при Інституті геологічних наук НАН України
за адресою: 01054, м. Київ, вул. О. Гончара, 55-б, актовий зал.

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Інституту геологічних наук
за адресою: 01054, м. Київ, вул. О. Гончара, 55-б.

Автореферат розісланий «___» листопада 2019 р.

Вчений секретар спеціалізованої вченої ради,
кандидат геологічних наук,
старший науковий співробітник



Гаврилюк Р.Б.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Мінеральні води є загальноновизнаним, дієвим природним лікувальним засобом та складним природним об'єктом, вивчення якого триває понад 2000 років, просуваючись поступово разом з розвитком науки та методів експерименту. Після виходу у світ нової «Класифікації мінеральних вод України» (2003 р.), формування нових принципів районування мінеральних вод (2009), та у зв'язку з накопиченням нових знань та даних, повсталала проблема систематизації нових напрацювань та застосування останніх досліджень для з'ясування розповсюдження мінеральних вод та поглибленого вивчення їх хімічного складу. Особливо це стосується мінеральних вод з підвищеною мінералізацією, які є і найбільш доступними, поширеними, і, в той же час, найменш вивченими з усіх таксономічно (класифікаційно) виділених різновидів мінеральних вод. Отримання нових даних щодо хімічного складу цих вод створює наукове підґрунтя для більш повного з'ясування їх бальнеологічних властивостей.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота пов'язана з бюджетними темами, які виконувались у відділі гідрогеологічних проблем Інституту геологічних наук НАН України «Формування різноманітності мінеральних вод України» (2002–2006 рр), «Поліметальні води України» (2007–2011 рр), «Мінеральні води з підвищеним вмістом біологічно активних компонентів східного та південного регіонів України» (2012–2017 рр) та програмою «Національний Атлас України», яка виконувалась згідно постанови Кабінету Міністрів України від 26.12.2003 р.

Мета і задачі дослідження. Метою дослідження є характеристика розповсюдження мінеральних вод з підвищеною мінералізацією в межах території України на основі нових класифікаційних ознак і принципів районування та уточнення хімічного складу мінеральних вод за допомогою методу моделювання їх хімічного складу з подальшими розрахунками на основі принципів рівноважної хімічної термодинаміки.

Для досягнення мети були поставлені такі основні завдання:

1. Виконати аналітичний огляд літературних та фондових матеріалів щодо основних засад та нових досягнень у вивченні розповсюдження мінеральних вод з підвищеною мінералізацією та досліджень їх хімічного складу;
2. Провести аналіз загальних геологічних та гідрогеологічних закономірностей регіонів України з метою з'ясування розповсюдження мінеральних вод з підвищеною мінералізацією на території України;
3. Створити карту розповсюдження мінеральних вод з підвищеною мінералізацією на території України;
4. Визначити уточнений хімічний склад мінеральних вод «Миргородська», «Сосновий бір», «Куяльник», «Сергіївська», «Степанська», «Брусницька», «Надбужанська» та «Китпоська» за допомогою комп'ютерного моделювання у програмі GEMS-Selector V3.2. та провести аналіз отриманих результатів;
5. Провести порівняння уточненого хімічного складу мінеральних вод з під-

вищеною мінералізацією з дослідженнями аномальних властивостей сильнорозбавлених водних розчинів біологічно активних речовин та деякими гомеопатичними ліками, аналоги яких знайдені у мінеральних водах. Виконати термодинамічне моделювання хімічного складу одного з гомеопатичних препаратів, дія якого вважається аналогічною дії мінеральним водам, що розглядаються.

6. **Об'єкт дослідження.** Об'єктом дослідження є мінеральні води з підвищеною мінералізацією України.

Предмет дослідження. Предметом дослідження є розповсюдження мінеральних вод та їх хімічний склад.

Методи дослідження. Для вирішення поставлених завдань використані методи: системного аналізу, картографічного синтезу та класифікації матеріалу, гідрогеологічних аналогій, комп'ютерного моделювання хімічного складу мінеральних вод.

Наукова новизна отриманих результатів. Положення, що захищаються

1. Вперше досліджено і охарактеризовано просторове розповсюдження мінеральних вод з підвищеною мінералізацією з врахуванням класифікації мінеральних вод України (2003 р.) та принципів районування (2009 р.). Вперше для визначених мінеральних вод складена карта розповсюдження на території України.
2. Вперше для підвищення інформативності хімічного складу мінеральних вод з підвищеною мінералізацією щодо їх бальнеологічного призначення, класифікації та розповсюдження застосований метод комп'ютерного моделювання, який базується на принципах рівноважної хімічної термодинаміки, та отримані нові дані щодо складу мінеральних вод. Встановлено, що концентрація сполук мікроелементів порівнювана з концентрацією форм міграції макрокомпонентів, що свідчить про недооцінку ролі мікроелементів при традиційних хімічних дослідженнях мінеральних вод цього типу.
3. Вперше на основі термодинамічного моделювання та аналізу хімічного складу мінеральних вод виявлено якісну та кількісну різницю в хімічному складі мінеральних вод з підвищеною мінералізацією одного типу, що дозволяє диференціювати та класифікувати їх на новому обґрунтованому рівні, більш точно визначити їх бальнеологічне призначення.
4. Аналіз нових результатів уточненого хімічного складу мінеральних вод дозволяє провести аналогію з дослідженнями аномальних властивостей сильнорозбавлених водних розчинів біологічно активних речовин та діючими речовинами гомеопатичних ліків, що дає нове підґрунтя для з'ясування бальнеологічних властивостей мінеральних вод з підвищеною мінералізацією.

Практичне значення отриманих результатів. Характеристика території України за розповсюдженням основних типів мінеральних вод з підвищеною мінералізацією та наочне представлення на карті дозволяють більш ефективно та економно використовувати кошти на їх пошук та розвідку. Сучасний метод комп'ютерного моделювання хімічного складу мінеральних вод достатньо доступний, ефективний, більш інформативний і недорогий на такому рівні

детальності у порівнянні з традиційними аналітичними методами визначення хімічного складу проб води. Отримані за допомогою комп'ютерного моделювання результати дозволяють виявити фазовий та компонентний хімічний склад мінеральних вод, якісно та кількісно диференціювати води одного типу, прояснюють місце та роль мікрокомпонентів у мінеральних водах, дають підстави залучати для з'ясування бальнеологічної дії мінеральних вод нові уявлення та принципи, зокрема гомеопатії.

Особистий внесок здобувача: Зроблений аналітичний огляд публікацій та фондових джерел щодо наукових поглядів на предмет дослідження – мінеральні води з підвищеною мінералізацією (застаріла назва: мінеральні води без специфічних компонентів), підготовлені матеріали до публікації [1,2,4,5,6,7,9,14,15,16,17,18]. Проаналізовані загальні геологічні, гідрогеологічні закономірності розповсюдження мінеральних вод України, за якими складена «Карта мінеральних вод без специфічних компонентів України», підготовлені матеріали до публікації [3,8]. Проведено комп'ютерне моделювання хімічного складу восьми мінеральних вод з підвищеною мінералізацією та обґрунтована необхідність застосування нових підходів до визначення хімічного складу мінеральних вод, надана інтерпретація лікувальної дії мінеральних вод після отримання більш повного їх складу в результаті термодинамічних розрахунків, прийнято участь у плануванні експериментів та підготовці до публікації [10,11,12,13]. Всі роботи виконані у відділі гідрогеологічних проблем Інституту геологічних наук НАН України.

Апробація результатів дисертації. Основні положення дисертації опубліковано у друкованих працях в спеціалізованих виданнях. Результати були представлені на XXIX Конгресі Міжнародної асоціації гідрогеологів (Братислава, 1999 р.), XVI та XVII Міжнародних науково-практичних конференціях «Ресурси природних вод Карпатського регіону» (Львів, 2017 рік, 2018 рік), IV Науковій конференції Харківського національного університету ім. Каразіна (2017 р.), V Науковій конференції з міжнародною участю Харківського національного університету ім. Каразіна (2018 р.).

Публікації. Основні наукові результати опубліковані у 9 публікаціях, 10 публікацій додатково відображають результати досліджень.

Структура дисертації. Дисертація складається зі вступу, чотирьох розділів, загальних висновків, списку використаних джерел з 139 найменувань. Текст, викладений на сторінках основного тексту, супроводжується 14 рисунками та 31 таблицею. Загальний обсяг дисертації – 190 сторінок.

Подяка: Я щиро вдячна науковому керівнику академіку НАН України, доктору геол.-мін. наук Вячеславу Михайловичу Шестопалову за всебічну підтримку, допомогу і поради. Висловлюю глибоку подяку доктору геол. наук, провідному н.с. Сухореброву Арнольду Олексійовичу за цінні поради та підтримку. Особлива моя вдячність кандидату геол.наук, с.н.с. Колябінній Ірині Леонідівні за допомогу, поради та підтримку. Щиро вдячна кандидату геол.-мін. наук, с.н.с. Синицину Василю Олександровичу за допомогу та поради. Висловлюю свою щиро вдячність головному фахівцю Персиц Ірині Анатоліївні за допомогу та підтримку.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обгрунтовано актуальність теми дисертації, показаний зв'язок роботи з науковими програмами, темами та планами, сформульовані мета та завдання досліджень, охарактеризовані наукова новизна та практичне значення отриманих результатів. Викладені основні положення, які виносяться на захист дисертації, наведені дані про публікації результатів досліджень, про структуру і обсяг дисертації. Показано особистий внесок здобувача та апробацію роботи.

Перший розділ «Нові принципи районування та нова класифікація мінеральних вод (Огляд літератури)» присвячено аналізу основних етапів розвитку принципів районування та картування мінеральних вод, які дають розуміння новизни у з'ясуванні розповсюдження мінеральних вод з підвищеною мінералізацією та наступному їх картуванні. Наведено відомості про історичне становлення підходів щодо виділення категорії мінеральних вод «без специфічних компонентів» та необхідність зміни назви для цієї категорії мінеральних вод на «мінеральні води з підвищеною мінералізацією», як такої, що більш точно відповідає результатам проведених досліджень.

До *мінеральних вод з підвищеною мінералізацією* відносять підземні води з мінералізацією понад 1 г/дм³, вплив яких на організм відбувається за рахунок складу, співвідношень та підвищених концентрацій макрокомпонентів (натрій-, кальцій-, магній-, хлор-, сульфат- та гідрокарбонат-іони) у воді. У даній роботі розглядаються мінеральні води з підвищеною мінералізацією призначені для внутрішнього застосування при лікуванні.

Основи загальних концепцій щодо гідрогеологічного районування, картування та класифікацій мінеральних вод, та тісно пов'язаних з цими концепціями проблем виявлення та формування їх хімічного складу та розповсюдження на території України, викладено в працях Алексєєвої А.С., Бабінця А.Е., Бондаренка С.С., Гатальского М.А., Гірич Р.Г., Дзенс-Литовського А.І., Жевлакова А.В., Іванова В.В., Кулікова Г.В., Лялько В.І., Моїсєєвої Н.П., Невраєва Г.А., Негоди Г.М., Овчиннікова А.М., Огняника Н.С., Попова О.Є., Посохова Є.В., Прибилової В. М., Руденко Ф.А., Садікова В.С., Сухореброго А.О., Толстихіна Н.І., Халяя В.Г., Шевченко О.Л., Шестопалова В.М., Шехунової С.Б., Яроцького Л.А. та інших вчених.

Попередні карти мінеральних вод були побудовані за принципами, напроцьованими ще у 1940–60-х роках минулого століття у колишньому Радянському Союзі. На основі цих принципів побудована і остання «Карта минеральных вод Украины» [Алексеева и др., 1986]. На карті територія України поділена на три провінції: 1) Провінція вуглекислих вод; 2) Провінція азотно-метанових та метанових вод артезіанських басейнів, крайових прогинів та складчастих областей; 3) Провінція радонових киснево-азотних (та азотних) вод.

Такий поділ території України (і СРСР), який мав мало спільного як з поглядами на геологічну та гідрогеологічну будови, так і з уявленнями бальнеологів про джерела лікувального впливу мінеральних вод, виглядав не зовсім зрозумілим. При бальнеологічному оцінюванні природних вод увага націлена на три гази – вуглекислий, сірководень та радон. Останнім часом за газовим складом виділяють ще водневі мінеральні води. Отже, виділення провінцій із

залученням азотних, метанових, азотно-метанових, киснево-азотних та інших поєднань цих газів, лікувальна роль яких не вивчена і котрі не входять в жодну бальнеологічну класифікацію, вносило суттєву плутанину. В цілому, міркування, подібні викладеним, були однією з передумов напрацювання нового районування та класифікації.

В новій класифікації мінеральні води з підвищеною мінералізацією (за старою назвою – мінеральні води без специфічних компонентів) поділені на класи за аніонами та підкласи за катіонами. В подальшому поділі визначено типи таких мінеральних вод. Розповсюдження мінеральних вод на території України розглядається в роботі за класами аніонів. Всього класів 15: від А1 (гідрокарбонатні води) до А15 (хлоридні). Проведено моделювання хімічного складу шести мінеральних вод *типу* «Миргородської».

Нові принципи районування та класифікації були розроблені у відділі гідрогеологічних проблем Інституту геологічних наук НАНУ. В основу структурного гідрогеологічного районування закладений принцип однорідності умов формування водообміну в природних умовах. Виділено три таксономічні одиниці районування: 1 – мегарегіон, 2 – регіон, 3 – область. Кордони між *мегарегіонами* проводяться за структурним принципом. В межах мегарегіонів виділені гідрогеологічні *регіони*, в межах регіонів – *області*. Розповсюдження підземних вод на території України обумовлено геологічною будовою *гідрогеологічних регіонів*, які відрізняються віком, складом і умовами залягання відкладів, а також сукупністю основних природних факторів, які обумовлюють закономірності формування і розподілу підземних вод.

Районування за умовами розповсюдження мінеральних вод, крім факторів формування водообміну, обов'язково враховує літологічні, мінералогічні і геохімічні особливості певного гідрогеологічного середовища, структурну розкритість водовмісних і слабопроникних порід, структурну розкритість поверхово розташованих водообмінних систем не тільки по окремим порушенням структурам, але й в цілому по різним гідродинамічним зонам. Гідрографічний фактор має значення в умовах розкриття розривних порушень, наявності гідравлічних вікон і т.п., тобто впливає на збільшення вертикальної проникності порід і висхідного руху глибоких, відносно мінералізованих вод. В цілому всі ці фактори впливають на гідрохімічні характеристики підземних вод, і, в зв'язку з цим, на розповсюдження певних класів мінеральних вод.

У другому розділі розглянуто розповсюдження мінеральних вод з підвищеною мінералізацією у межах України.

Основні гідрогеологічні умови, що визначають формування гідрохімічних класів та підкласів (складу) мінеральних вод з підвищеною мінералізацією, пов'язані з *вертикальною зональністю*. Загальна вертикальна зональність викликана гідродинамічними закономірностями, властивими як платформним артезіанським басейнам та передгірським западинам, так і позитивним структурам. Згідно сучасних поглядів в вертикальному розрізі виділяють 4 зони (за Гатальським): 1) зона активного (інтенсивного) водообміну; 2) зона значного водообміну (у верхньому гідродинамічному поверсі); 3) зона утрудненого водообміну; 4) зона значно утрудненого водообміну (у нижньому гідродинамічному поверсі).

Важливою гідрогеологічною *закономірністю* вважається зміна складу вод, пов'язана зі змінами темпів вертикального водообміну. Відповідно до цього у вертикальному розрізі порід з глибиною відбувається закономірний перехід у хімічному складі підземних, зокрема мінеральних вод з підвищеною мінералізацією, від класу гідрокарбонатних до класу сульфатних, із подальшим уповільненням темпу водообміну – до класу хлоридних вод.

Основна увага у дослідженні приділяється зонам активного та значного водообміну. Це пояснюється в першу чергу тим, що у першому гідродинамічному поверсі розповсюджена більшість цінних та відомих родовищ мінеральних вод. Важливим є і суто економічний фактор: буріння, обладнання та експлуатація глибоких свердловин коштує значно дорожче.

Називають три основних причини формування *підвищеної мінералізації* підземних вод в Україні: а) Випаровування з поверхні підземних вод, в разі їх неглибокого залягання, випаровування вологі в зоні аерації з наступним виносом солей у водоносний горизонт – в південних областях; б) Вилугування солей з водовмісних і контактуючих слабопроникних порід; в) Розвантаження високо мінералізованих глибинних підземних вод та змішування їх з прісними інфільтрогенними водами.

Формування гідрохімічного складу та розповсюдження мінеральних вод з підвищеною мінералізацією конкретного гідрогеологічного регіону (на додаток вже названим причинам) залежить від історії геологічного розвитку регіону, умов залягання порід, генезису водовмісних та водотривких порід, їх літологічного, мінералогічного та хімічного складу.

У відповідності з викладеним розглядається розповсюдження мінеральних вод з підвищеною мінералізацією восьми гідрогеологічних регіонів: Українського щита, Волино-Подільського, Дніпровського, Донецького та Причорноморського артезіанських басейнів, та складчастих структур – Донецької, Гірського Криму, Карпатської.

Мінеральні води з підвищеною мінералізацією *Українського щита* належать до двох основних груп водоносних горизонтів (комплексів): а) палеогенових, крейдяних та юрських відкладів депресій в кристалічному фундаменті; б) трицинуватих кристалічних порід докембрія та продуктів їх вивітрювання. В зоні активного водообміну Українського щита у складі мінеральних вод з підвищеною мінералізацією обох груп водоносних горизонтів (комплексів) спостерігаються спільні гідрохімічні закономірності, тісно пов'язані з кліматичними змінами: з півночі на південь збільшуються долі сульфатного та, поступово, і хлоридного іонів. У складі катіонів в мінеральних водах з півночі на південь збільшується частка і кількісний вміст магнію. Представлені класи мінеральних вод: А2–А9 (гідрокарбонатно-сульфатні, сульфатно-гідрокарбонатні, трикомпонентні за аніонами), класи А12–А14 (сульфатні та хлоридно-сульфатні, сульфатно-хлоридні) мало- та середньомінералізовані, клас А15 (хлоридні) високомінералізовані та розсільні.

Асиметрична будова *Волино-Подільського артезіанського басейну* зумовлює різні гідродинамічні особливості у її частинах. В північно-східній частині басейну внаслідок специфічних рис геологічної будови, є складнощі у визначенні меж між гідродинамічними зонами, оскільки від границі з Українським щитом

у напрямку на захід зони водообміну поступово формуються (зростає потужність осадових відкладів, з'являються регіональні водотриви, що є основними умовами формування нижнього гідродинамічного поверху і відповідних гідрохімічних зон). У зміщеній на південний захід центральній та південно-західній частинах сформовані всі зони водообміну. Відповідно до особливостей гідродинаміки Волино-Подільського басейну, розповсюдження мінеральних вод має свої специфічні риси у північній, східній, центральній та південно-західній частинах басейну. Різноманітність геологічних, палеогідрогеологічних, гідродинамічних, гідрохімічних умов сприяють поширенню великої різноманітності мінеральних вод з підвищеною мінералізацією у межах басейну. У зоні активного водообміну розповсюджені родовища всіх класів від А1 до А15 категорії І – «Мінеральні води з підвищеною мінералізацією».

Переважа карбонатно-теригенних порід у складі геологічного розрізу *Дніпровського артезіанського басейну*, значний вплив соляної тектоніки зумовили формування тут в основному гідрокарбонатно-хлоридних, хлоридно-гідрокарбонатних та хлоридних, переважно, натрієвих, мінеральних вод (класи А10–А11, А15) різної мінералізації (від малої – до міцних розсолів). Виключенням є невелика територія на південному сході Дніпровського басейну, на межі з Донецькою складчастою областю, де пермські гіпсоносні відклади місцями виходять на денну поверхню, активно діючи на процеси формування мінеральних вод в бік збільшення сульфатного іону у складі; формуються гідрокарбонатно-сульфатні (сульфатно-гідрокарбонатні), сульфатні, сульфатно-хлоридні (хлоридно-сульфатні), трикомпонентні за аніонами різного складу катіонів, в основному малої та середньої мінералізації мінеральні води (класи А2–А9), із зростанням мінералізації води в бік наближення до виходів пермських солей.

У Державному балансі родовища мінеральних вод з підвищеною мінералізацією *Донецького артезіанського басейну* не значаться. Але, перспективи їх відкриття та використання є. В умовах верхнього поверху водообміну діє літологічний фактор – загіпсованість відкладів четвертинного віку, та кліматичний фактор – загальна тенденція зміни складу підземних вод від переважно гідрокарбонатних в умовах вологого клімату до сульфатних в умовах недостатньої зволоженості, якими характеризується Донецький басейн. Спільна дія цих факторів сприяє формуванню в зоні активного водообміну сульфатвмісних маломінералізованих мінеральних вод (класів А2–А3). Специфічні умови властиві юрському водоносному комплексу на заході Донецького басейну. Є дані про формування тут маломінералізованих гідрокарбонатно-хлоридних вод (клас А10–11).

Гідрогеологічні та гідродинамічні умови *Причорноморського артезіанського басейну* відзначаються складністю. В межах як верхнього, так і нижнього гідродинамічних поверхів часто формується зворотна гідрохімічна зональність. В цілому, географічні, гідродинамічні, геолого-структурні та літологічні умови Причорноморського артезіанського басейну сприяють формуванню в зоні активного водообміну великої різноманітності хімічного складу мінеральних вод з підвищеною мінералізацією – від гідрокарбонатно-сульфатних (класи А2–А3), сульфатно-гідрокарбонатно-хлоридних та інших варіацій трьох аніонів (класи А4–А9), сульфатних (А12) та хлоридно-сульфатних (А13–А14)

різного катіонного складу і, закінчуючи хлоридно-гідрокарбонатними та гідрокарбонатно-хлоридними (класи А10–А11) та хлоридними (А15), в основному, натрієвими. Фактична їх вивченість знаходиться на досить низькому рівні, але перспективи їх пошуку та широкого використання багатобіляють.

Основним фактором розповсюдження різноманітних мінеральних вод гідрогеологічного мегарегіону *Донецької складчастої структури*, як і в розглянутих вище платформних структурах, є гідродинамічний (вертикальна гідрохімічна зональність). Географічні умови континентального клімату з виразними засушливими явищами, та вихід в зону активного водообміну збагачених на гіпси, ангідриди та галіт осадових відкладів пермі, сприяють формуванню вод класів А2–А9, А12–А14 (від гідрокарбонатно-сульфатних до хлоридно-сульфатних) різного складу катіонів, в основному мало- та середньо мінералізованих. З наближенням до соляних куполів мінералізація вод суттєво збільшується, аж до розсільної, хімічний склад змінюється в бік збільшення іонів хлору та натрію. Геолого-структурні умови Донбасу такі, як соляна тектоніка та численні регіональні розривні порушення, викликають різкі зміни гідрохімічного складу та мінералізації мінеральних вод з підвищеною мінералізацією у плані та розрізі на невеликих відстанях – від мало- та середньомінералізованих вод класів А2–А9, до високомінералізованих мінеральних вод класу А15, які формуються тут, або розвантажуються з більш глибоких горизонтів. Дренуюча дія долини р. Сіверський Донець у північній частині Донбасу є додатковим фактором формування різноманітності мінеральних вод з підвищеною мінералізацією.

Розповсюдження мінеральних вод з підвищеною мінералізацією в гідрогеологічному мегарегіоні *складчастого Гірського Криму* визначається в основному геологічною структурою складчастої області. Головними причинами виникнення та спрямування процесів формування складу мінеральних вод є високе гіпсометричне положення осадових відкладів, інтенсивні карстові процеси та процеси вимивання солей. Збагачення кори вивітрювання порід сланцевої товщі на гіпси і колчедани, вміст сидериту у карбонатних відкладах верхньої юри сприяють розповсюдженню збільшеного на сульфат-іон хімічного складу мінеральних вод з підвищеною мінералізацією (класи А2–А5). Перевага піщаників та алевролітів у складі таврійської серії, нижньої крейди та кімеріджу сприяє поширенню гідрокарбонатно-хлоридних, хлоридно-гідрокарбонатних (класи А10–А11) кальцієво-магнієвих, натрієво-магнієвих вод невеликої мінералізації. Формування хлоридних, переважно, натрієвих (клас А15) мінеральних вод пов'язане з надходженням глибинних підземних вод по тріщинах та розломах. Суттєвою рисою, яка стосується розповсюдження мінеральних вод з підвищеною мінералізацією у Гірському Криму, є періодичність дії мінеральних джерел та їх нестійкі дебіти. Однак, встановлені зв'язки джерел з певними водоносними горизонтами, свідчать на користь перспектив нових відкриттів.

Відмінності історій геологічного розвитку та геологічної структури обумовили особливості розповсюдження мінеральних вод, та їх різний склад в кожному з основних структурних елементів *Карпат: Передкарпатському та Закарпатському артезіанських басейнах* та гідрогеологічній області *Гірських Карпат*. Збагачення осадових відкладів Передкарпатського артезіанського ба-

сейну на гіпси, ангідрити та калійні солі, тектонічні порушення, тектонічні та літологічні «екрани» сприяють формуванню різноманітності мінеральних вод з підвищеною мінералізацією часто в межах одного родовища. В гідрогеологічній області Гірських Карпат мінеральні води з підвищеною мінералізацією формуються на великих глибинах, в зонах з утрудненим водообміном. Склад мінеральних вод переважно хлоридний натрієвий (натрієво-кальцієвий), мінералізація – висока до розсільної. В умовах надходження глибинних підземних вод до зони активного водообміну слід очікувати проявів змішаного складу мінеральних вод – хлоридно-гідрокарбонатних, гідрокарбонатно-хлоридних різного складу катіонів (переважно, натрій- та кальцій-катіони) та більш низької мінералізації. Про такі перспективи свідчать численні родовища мінеральних вод із специфічними компонентами, відкриті в області гірських Карпат. В Закарпатському артезіанському басейні на формування складу мінеральних вод найбільший вплив здійснює літологічний склад порід, а саме, розвиток соляних відкладів, та пов'язана з ними солянокупольна тектоніка. Серед мінеральних вод з підвищеною мінералізацією у Закарпатті переважають хлоридно-гідрокарбонатні (гідрокарбонатно-хлоридні) та хлоридні, переважно, натрієві мінеральні води від маломінералізованих до розсільних.

З'ясоване розповсюдження мінеральних вод з підвищеною мінералізацією (застаріла назва: без специфічних компонентів) відображено на карті «Мінеральні води без специфічних компонентів України» масштабу 1:1000000 (рис. 1). Карта увійшла до Національного Атласу України (2007 р.).

На початку **третього розділу** «Дослідження рівноважного стану мінеральних вод з підвищеною мінералізацією. Аналіз результатів термодинамічного моделювання їх хімічного складу (Огляд літератури)» наголошено, що з'ясування розповсюдження мінеральних вод з підвищеною мінералізацією та створення відповідної карти, як зручного графічного синтезу цього аналізу, засвідчили закінчення тривалого етапу розвитку знань та наукових уявлень про мінеральні води, які сформувались до початку ХХІ століття.

Одночасно стало зрозумілим, що багатство і різноманітність мінеральних вод з підвищеною мінералізацією стануть більш затребуваними і доступними для бальнеологічного застосування, якщо поглибити знання про їх хімічний склад.

Питаннями здоров'я людей у зв'язку з природними питними та мінеральними водами та їх аналогами¹ займалися Алексєєнко Н.А., Бабенко Г.О., Бабов К.Д., Бондаренко Г.Н., Борохова О.А., Варшавський В.І., Золотарева Т.А., Кларк Дж. Г., Коновалов А.И., Набока М.В., Прибилова В.М., Тайлер М. Л., Тихонов А.І., Тихонова С.А., Ярних Т.Г., Ужва Н.Ф., Фадєєва В.К., Фаррінгтон Е.А., Федяєва С.І., Френкель Л.Д., Цапко та інші вчені. А також, Anderson T.W., Bound J.P., Crawford M.D., Dzik A.J., Quattrini S., Leoni V., Masironi R., Wigle D.T. Zemla B. та інші.

Проблемами вивчення хімічного складу природних вод, застосування різних експериментальних методів вивчення природних вод та штучних розчинів, в тому числі методу термодинамічного моделювання, займалися Гаррелс Р.,

¹Лікарі-гомеопати наголошували на аналогічній лікувальній дії деяких гомеопатичних препаратів та мінеральних вод подібного складу

Габуда С.П., Галль Л.Н., Галль Н.Р., Гіббс Дж., Гричук Д.В., Davydov A.S., Дривер Дж., Жуковский А.П., Колябіна И.Л., Киселева Ю.В., Корсунський В.І., Крайнов С.Р., Лесюк Г.В., Марченко А.О., Моїсєєва Н.П., Моїсєєв А.Ю., Наберухин Ю.И., Рижкіна И.С., Самаріна В.С., Синицин В.О., Соловей А.Б., Шваров Ю.В., Шестопапов В.М. та ін.

З середини ХХ століття сталися суттєві зміни у технічній та прикладній сферах, такі як збільшення різноманітності методів визначення хімічних складових природної води, збільшення точності приладів, прогрес у доступності математичних розрахунків завдяки розвитку програмування та комп'ютеризації. Ці передумови визначили спрямування дослідження у бік застосування термодинамічного моделювання і застосування програми розрахунку стану хімічної рівноваги відібраних для аналізу мінеральних вод. Ціль такого дослідження – якомога детальніше з'ясувати хімічний склад мінеральних вод на сучасному рівні.

Далі у третьому розділі наданий *аналіз становлення наукових уявлень про хімічний склад природних вод та характеристика сучасного стану* щодо визначення хімічного складу мінеральних вод, зокрема. Обґрунтовано необхідність нових підходів до визначення їх хімічного складу. Викладено методіку моделювання мінеральних вод для цілей визначення більш повного їх складу методом рівноважної хімічної термодинаміки. Обраховано моделі восьми мінеральних вод з підвищеною мінералізацією: «Миргородської», «Сосновий Бір», «Куяльник», «Сергіївської», «Брусницької», «Степанської», «Надбужанської», «Китроської». Шість з цих мінеральних вод належать до одного, так званого «миргородського» типу лікувальних питних вод, дві («Надбужанська», «Китроська») – до сульфатного типу.

Здійснений аналіз результатів, отриманих в результаті комп'ютерного опрацювання моделей програмою *GEM-SELECTOR v3.2*.

Відлік сучасного етапу того напрямку хімії, який безпосередньо стосується визначення хімічного складу мінеральних вод, можна почати приблизно з 30-х років ХІХ сторіччя, коли Майкл Фарадей теоретично передбачив існування іонів. Сам механізм іонізації ще довго залишався незрозумілим. Теорія електролітичної дисоціації С. Арреніуса (1887 р.) зробила наступний крок в науці та пояснила явище. Одним із важливих висновків теорії є обґрунтування існування іонів, яке було виконане математичними методами при вирішенні проблеми невідповідності лабораторних вимірів колігативних властивостей розчинів електролітів (осмотичний тиск, температура замерзання та ін.) їх розрахунковим значенням.

Сучасний звичайний хімічний аналіз мінеральної питної води полягає у визначенні вмісту основних (макро-) іонів – Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- . Додатково встановлюють вміст заліза (Fe^{2+} , Fe^{3+}), різноманітних мікрокомпонентів (Mn , PO_4^{3-} , HBO_2^- , SiO_2 , NO_3^- , NO_2^- , NH_4^+ , H_2S тощо), газовий склад, токсичні домішки (Cd , Pb , Hg та ін.). Показників може бути багато, і тому здається, що нам відомий склад даної води практично повністю.

Насправді, за допомогою звичайного хімічного аналізу ми отримуємо валовий склад води. Такий результат аналізу є доволі спрощеним, як стає зрозумілим після знайомства з положеннями теорії хімічної термодинаміки.

Родовища мінеральних вод, хімічний склад яких увійшов до розрахунку



Рис. 1. Масштабована копія карти «Мінеральні води без специфічних компонентів України» (Автори карти: В.М.Шестопалов, Г.М.Негода, Н.Б.Овчиннікова) з нанесеними родовищами мінеральних вод (Овчиннікова Н.Б.).

Практично одночасно з теорією електролітичної дисоціації, у 1878 р. з'явилась робота Дж.У. Гіббса «Про рівновагу гетерогенних речовин», в якій були закладені основи класичної хімічної термодинаміки. Застосування методів термодинаміки дозволяє вирішити багато різних завдань у майже всіх областях природних явищ і людської діяльності. Ці методи можуть допомогти вирахувати «істинний», або, на сучасному етапі – більш повний склад води; всю різноманітність іонних форм і сполук, наявність і склад усіх фаз, присутніх у воді. Головна причина, з якої теорія електролітичної дисоціації швидко увійшла у практику досліджень, а методи хімічної термодинаміки входять в практику з майже сторічним запізненням – це складність та великий об'єм термодинамічних розрахунків для з'ясування хімічного складу природної води, зокрема.

У 80-ті роки ХХ сторіччя програмування складних розрахунків термодинамічних задач швидко входило у практику в багатьох країнах світу. У наш час, завдяки створенню міжнародною командою фахівців – математиків, хіміків, геологів (серед яких і українські вчені) програми GEM-Selector (<http://gems.web.psi.ch/>), а також завдяки доступності персональних комп'ютерів, у даному дослідженні використана можливість провести розрахунки рівноважного хімічного стану мінеральних вод з підвищеною мінералізацією.

Моделювання – це метод дослідження явищ і процесів, що ґрунтується на заміні конкретного об'єкта досліджень (оригіналу) іншим, подібним до нього (моделлю).

У даній роботі ми моделюємо *хімічний склад* мінеральної води з наступним розрахунком у програмі GEM-Selector v3.2. Після розрахунку отримуємо більш повний, розгорнутий хімічний склад моделі мінеральної води, який згідно теоретичним викладкам хімічної термодинаміки достатньо вірно характеризує хімічний склад вихідної мінеральної води.

Більшість програм, які використовують для вирішення таких задач складаються з матриць імітаційних рівнянь для кожної константи рівноваги та ряду рівнянь балансу маси, плюс алгоритм розв'язання рівнянь методом ітерацій. Програма GEM-Selector v3.2. складена таким саме чином.

Термодинамічне моделювання мінеральної води потребує таких даних та дій:

- 1) Необхідний валовий хімічний склад мінеральної води – такі дані були взяті із відповідних звітів гідрогеологічних організацій, які проводили пошук, розвідку та підрахунок запасів на родовищах мінеральних вод;
- 2) Складається перелік *незалежних компонентів* валового хімічного складу мінеральної води. Наприклад: ми маємо у хімічному складі води згідно лабораторних даних (мг/дм³): $x\text{HCO}_3^-$, $y\text{SO}_4^{2-}$, $z\text{Cl}^-$, $a\text{Ca}_2^+$, $b\text{Mg}_2^+$, $c\text{Na}^+$. Це означає, що у програму ми повинні занести такі незалежні компоненти: H, C, O, S, Cl, Ca, Mg, Na;
- 3) Наступний етап – перевірка бази термодинамічних даних, що додається до програми, на наявність усіх залежних компонентів – сполук, що можна скласти з таких незалежних компонентів. Наприклад (з частини наведених вище): OH^- , CH_4 , HS^- , H_2S , NaCl , Na_2SO_4 , NaHCO_3 , NaHSO_4^- , Na_2CO_3 і т.д. – усі можливі поєднання, які реально існують як сполуки (іони, речовини);
- 4) Термодинамічна база перевіряється на наявність термодинамічних даних щодо усіх можливих поєднань; поповняється база, якщо є така необхідність та можливість;
- 5) Необхідно передбачити, що сполуки можуть перебувати у твердому, рідкому та газовому стані, і, перевірити термодинамічну базу на наявність усіх трьох фаз щодо залежних компонентів;
- 6) Наступний крок – дотримання умови електронейтральності вхідних даних перед введенням до програми, що досягається балансом мас. Результати хімічних аналізів підземних вод, як правило, не повністю відповідають вимогам до вхідних даних для термодинамічних розрахунків, які здійснюються комп'ютерними програмами. Вони повинні бути перероблені і доопрацьовані, що є самостійною, іноді доволі складною задачею;
- 7) З'ясовують формулу для пошуку коефіцієнтів активності. В даному випадку було вибране серед запропонованих програмою GEMs-Selector рівняння Девіса як найбільш відповідне у даному діапазоні іонної сили.

Методологічною підвалиною моделювання гідрогеохімічних явищ на підставі методів термодинаміки є положення про існування *часткових* або *локальних* рівноваг у гідрохімічній системі. Імовірність існування часткових і локальних рівноваг неоднакова у *гомогенних* та *гетерогенних* гідрогеохімічних системах. Швидкості реакцій у перших системах настільки великі, що системи можуть релаксувати до хімічно рівноважного стану при зміні зовнішніх умов доволі швидко, іноді миттєво. Для природних вод можна розглядати два типи систем: 1) гомогенні – із взаємодією між різними компонентами вод; 2) гетерогенні – системи типу «по-

рода-розчин», «порода-розчин-газ», «розчин-газ», «розчин-розчин» і т.д. У гідро-геохімії гомогенна система – це найчастіше природний розчин, що був фізично відірваний (проба води) або подумки відокремлений від гетерогенної системи, що його містить.

Проба води – це гомогенна гідрогеохімічна система, яка швидко релаксує до стану хімічної рівноваги, що характеризується мінімальною енергією Гіббса. Мінімальна енергія Гіббса, яку обраховує програма GEMs-Selector, фіксує настання стану рівноваги у пробі мінеральної води.

Точність у визначенні хімічного складу мінеральних вод особливо важлива, адже справа безпосередньо стосується здоров'я людини. Організм людини реагує не просто на валовий вміст елементів, що до нього надходять, а на кожен речовину безпосередньо. Наведемо простий приклад: припустимо, що до організму надходять дві речовини (солі), які містять *натрій* – кухонна сіль (NaCl) та глауберова сіль (Na_2SO_4). Навіть у дуже малій кількості (<1 г) ці речовини людина розпізнає дуже швидко на смак – солоний у кухонній солі, і гіркий – у глауберовій. Але, і реакція організму на ці солі майже протилежна: кухонна сіль здатна викликати затримку води у організмі та викликати підвищення тиску, глауберова сіль – навпаки, має проносну дію, а у великій кількості здатна викликати обезводнення організму.

Збільшена точність хімічного складу води, яка досягається за допомогою термодинамічних розрахунків (визначення усіх присутніх речовин, сполук, з'єднань, вільних іонів у мінеральній або питній воді), дозволяє вийти на новий рівень детальності аналізу впливу хімічних складових мінеральної води на здоров'я людини.

У результаті розрахунку хімічного складу моделей мінеральних вод методом мінімізації енергії Гіббса у програмі GEM-Selector-v3.2 отримано уточнений хімічний склад мінеральних вод: «Миргородська», «Сосновий Бір», «Куяльник», «Сергіївська», «Степанська», «Брусницька», «Китроська», «Надбужанська». Всі моделі пройшли *контроль якості*: в задачах, де застосовуються повні хімічні аналізи, які включають розчинену вуглекислоту, узгодженість розрахованого рН з вимірним у межах $\pm 0,1$ рН характеризує добру якість теоретичного опису кислотно-лужних рівноваг у системі.

Мінеральні води, взяті для моделювання, представляють різні гідрогеологічні регіони України (див. рисунок 1). Мінеральні води «Миргородська» та «Сосновий бір» видобуваються у Дніпровському артезіанському басейні; родовище мінеральної води «Степанська» знаходиться на західному схилі Українського щита; Балучинське родовище (мінеральна вода «Надбужанська») – у Волино-Подільському артезіанському басейні; Сергіївське та Куяльницьке родовища – у Причорноморському артезіанському басейні; мінеральні води «Брусницька» та «Китроське джерело» – у Волино-Подільському артезіанському басейні, практично на межі з мегарегіоном складчастих Карпат. Мінеральні води видобуваються з різних глибин, з різних водоносних горизонтів: «Миргородська» – сеноман-нижньокрейдовий водоносний горизонт, глибина – 636,6 м; «Сосновий бір» – верхньоярський горизонт, глибина встановлення фільтровальної колони – 1106,75–1206,3 м; «Куяльник» – верхньосарматський водоносний горизонт, глибина видобування – 74,0–75,1 м; «Сергіївська» – нижньосарматський горизонт, глибина 250,0 м; «Бру-

сницька» – косівська світа неогену, глибини – 119–154 м; «Степанська» – поліська серія верхнього протерозою, глибина – 582,0 м; «Надбужанська» – сантонський та кампанський яруси (нерозчленовані) верхньої крейди, глибини 14,0–28,0...115,0–135,5 м; «Китроське джерело» – вихід відкладів альбського ярусу нижньої крейди на денну поверхню, глибина 0 м. Мінеральні води різних гідрогеологічних регіонів відрізняються між собою різними наборами мікроелементів (табл.1). Частина мікроелементів не може поки що бути обрахована через відсутність відповідних даних у термодинамічній базі до програми GEMs v3.2.

Розрахунок рівноважного стану моделей мінеральних вод дозволив визначити більш повний їх хімічний склад, в якому окрім іонів макро- та мікрокомпонентів присутні сполуки, утворені ними, гази та мінерали (тверді фази). Порівняння рН моделей мінеральних вод після їх розрахунку та рН проб мінеральних вод показало, що виміри рН у лабораторних умовах (надані у звітах) фактично відповідають дегазованому складу води. Цей факт підтверджує теоретичні положення щодо швидкої дегазації у пробі води, вилученої з природного середовища.

В результаті комп'ютерного розрахунку в розглянутих моделях мінеральних вод було знайдено до 99 компонентів хімічного складу. З метою отримати чітке уявлення про те, що собою являє цей «новий» більш повний хімічний склад, на початку всі виявлені хімічні сполуки були поділені на три великі групи (рис. 2): 1) основні (макро-) іони; 2) інші форми; 3) тверді фази. Відомим є факт, що хімічні елементи можуть мігрувати у формі суспензії, колоїдній та розчиненій формах, які визначаються розміром частинок.

В цьому сенсі колоїдні частинки є проміжною формою між кристалічним станом речовин та істинним розчином. Але, поява групи «Тверді фази» все ж багатьом здається чимось незвичайним при вже сталому уявленні про те, яким повинен бути хімічний склад природної води. Програма Gem-Selector видає результати розрахунку стану

повної хімічної рівноваги мінеральної води, який характеризується мінімумом енергії Гіббса, і настає через деякий час, який теоретично можна визначити за допомогою кінетичних методів, що є окремою задачею. Отже, після настання хімічної рівноваги у мінеральній воді утворюються мінерали (тверді фази), тобто частинки з найменшою енергією Гіббса. Це означає, що речовини знаходяться у кристалічному стані. Тобто, якщо спиратись тільки на програму, можна говорити про те, що мінерали знаходяться у вигляді суспензії. Але, якщо спиратись на результати лабораторних досліджень хімічного складу мінеральних вод, які лягли в основу моделей, то напрошується висновок, що частинки мігрують у колоїдній формі. І тільки згодом, з настанням остаточної рівноваги, відбуваються процеси коагуляції, розміри частинок збільшуються. Ще згодом, вони утворюють осад з кристалами мінералів.

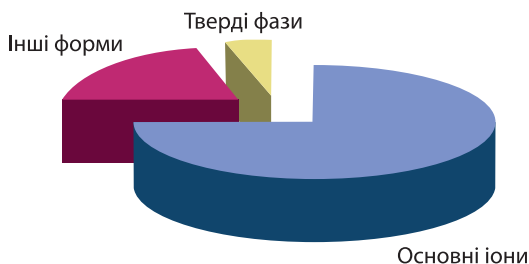


Рис. 2. Перший розподіл отриманих результатів на прикладі мінеральної води «Надбужанська»

Результати термодинамічного розрахунку показали, що за вмістом мікроелементів досліджені мінеральні води є насиченими відносно деяких мінеральних фаз. Встановлено, що в усіх водах присутній кварц. За вмістом заліза води насичені відносно піриту та гетиту: в деяких мінеральних водах одного типу утворюються обидві фази, в деяких – або пірит, або гетит. За вмістом марганцю деякі мінеральні води насичені відносно піролюзиту («Сосновий бір», «Китроське джерело») або родохрозиту («Степанська»), або марганцю не достатньо для утворення твердої фази («Сергіївська», «Надбужанська»). Утворення різних мінералів одного і того ж мікроелементу (наприклад, піриту або гетиту, піролюзиту або родохрозиту), говорить насамперед про те, що окисно-відновні умови мінеральних вод одного миргородського типу не однакові. Це доволі показово, тому що далеко не всі прилади вимірювання досягають такої точності. Крім того, уточнення окисно-відновних умов може бути основою для пояснення різниці у формуванні їх бальнеологічних властивостей.

Доломіт – єдина мінеральна фаза, в утворенні якої не приймають участь мікроелементи. Мінеральні води миргородського типу Дніпровського артезіанського басейну відрізняються тим, що в них не утворюється доломіт. В аналогічних водах інших артезіанських басейнів відмічено утворення доломіту.

Наступний розподіл групи «Інші форми» (з рис. 2) показаний на прикладі мінеральної води «Миргородська» (рис. 3). У групу «Інші форми» увійшли усі хімічні сполуки, які не відносяться до двох інших груп (основні іони та тверді фази).

Виявлено, що у всіх мінеральних водах, де лабораторні аналізи виявили бор, він знаходиться у формі однієї сполуки – борної кислоти. Інші мікроелементи: залізо, марганець, кремній, стронцій і т.д. утворили різноманітні розчинні і нерозчинні сполуки з багатьма іонами. Тому концентрація борної кислоти у деяких мінеральних водах може перевищувати концентрації сполук, утворених основними (макро-) іонами. А в мінеральній воді «Брусницька» (рис. 4) перевищує навіть концентрації іонів кальцію (Ca^{2+}), магнію (Mg^{2+}) та деяких інших сполук, утворених основними іонами (наприклад, NaHCO_3^0 , NaCl^0). Така ситуація складається тому, що кальцій та магній з початкового (валового)

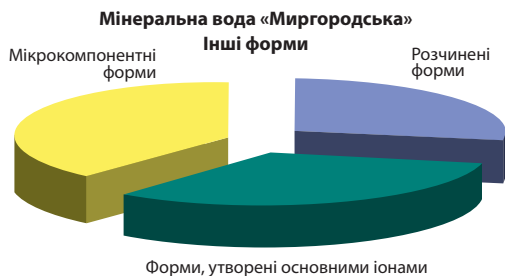


Рис.3 Розподіл групи «Інші форми» (з рис.2)

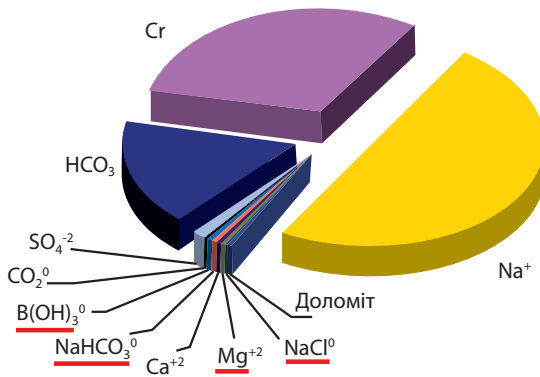


Рис.4 Мінеральна вода «Брусницька». Перші 11 речовин, концентрація яких найбільша

хімічного аналізу мінеральної води «Брусницька» утворили багато інших сполук – молекулярних та іонних (наприклад: CaHCO_3^+ , CaF^+ , CaHSiO_3^+ , CaSO_4 , MgSO_4^0 , MgCl^+ і т. д.).

Кожна з вод одного «миргородського» типу завдяки утворенню в першу чергу різних мінералів (твердих фаз), комплексних іонів та сполук набуває більшої індивідуальності, що дає змогу чітко їх класифікувати, і, що важливо, диференціювати за бальнеологічним призначенням.

Особливо добре це видно, якщо подивитись на склад вод миргородського типу, виражений формулою Курлова, як це прийнято в усталеній гідрогеологічній практиці, і послужило основою для «Класифікації...» (2003 р.). Наприклад, у мінеральній воді миргородського типу «Степанська» (1), утворюється тверда фаза доломіту, в мінеральній воді «Миргородська» (2) – доломіт не утворюється, хоча їх важко відрізнити одну від іншої за формулами:

$$M_{2,9} \frac{\text{Cl}80 \text{HCO}_3 14}{\text{Na } 90 \text{Ca } 5} \quad (1) - (1) \text{ «Степанська»}$$

$$M_{2,9} \frac{\text{Cl}84 \text{HCO}_3 11-12}{(\text{Na} + \text{K})95} \quad (2) - \text{ «Миргородська»}$$

У дисертації охарактеризовано усі мікроелементи, які увійшли до розрахунку. До цього часу фахівці, які займаються різними задачами, пов'язаними з мінеральними водами, застосовують такі терміни як «мікроелементи», «мікрокомпоненти», «специфічні компоненти», «біологічно активні компоненти» практично як синоніми. Чіткого наукового визначення вони не мають.

На основі цього дослідження ми можемо більш чітко визначити такі поняття:

«мікроелемент» – у хімічному складі природної зокрема мінеральної води складова – поодинокий хімічний елемент, переважно в іонній формі, більш властивий для усіх природних вод (наприклад, Br^- , I^- , Fe^{2+} , S^{2-} і т.д.), і який не входить до складу основних (макро-) компонентів (або макроелементів, якими власне є основні катіони);

«мікрокомпонент» – складний (комплексний) іон або сполука, що утворились на основі мікроелементу (наприклад, FeSO_4^+ , SiO_3^{-2} , MnF^+ , $\text{B}(\text{OH})_3^0$ тощо); термін «мікрокомпонент» може мати на увазі і «мікроелемент», якщо текст повідомлення має загальний характер, але не навпаки (мікроелемент не може замінити мікрокомпонент);

Аналогічним чином відрізняються «макроелемент» і «макрокомпонент». Іони сульфату та гідрокарбонату відносяться до макрокомпонентів, катіони та іон хлору – до макроелементів. Є ще одне визначення для макро- елементів та компонентів – «основні іони».

«Специфічні компоненти» та «біологічно активні компоненти» – це широко вживані поняття, які не мають поки ще вичерпного визначення, і досить часто застосовуються у текстах щодо мінеральних вод. Загалом їх визначають як мікродомішки, що сприятливо діють на живий організм. Це можуть бути і мікроелементи, і мікрокомпоненти та інші речовини у хімічному складі води, наприклад органічна речовина. Тому, використовуємо їх відповідно до ситуації.

У четвертому розділі розглянуто можливості застосування сучасних напрацювань ІОіФХ ім. Арбузова РАН щодо сильно розбавлених розчинів біоло-

гічно активних речовин та досвіду гомеопатії до інтерпретації великої кількості елементів хімічного складу, які отримані в результаті розрахунків рівноважних станів моделей мінеральних вод. Наведено відомості про дослідження лікарів-гомеопатів щодо схожості дії гомеопатичних ліків та мінеральних вод, які мають подібні речовини у своєму хімічному складі. На основі аналізу досліджень (Інституту ім. Арбузова та дослідників-гомеопатів) показано спільні риси з процесами формування мінеральних вод, їх хімічних та фізичних властивостей.

Серед отриманих даних розрахунків рівноважних станів моделей мінеральних вод з підвищеною мінералізацією знайдені аналоги гомеопатичним лікам (табл. 2).

Таблиця 2. Деякі гомеопатичні ліки та їх аналоги, знайдені у мінеральних водах миргородського та сульфатного типів

№ з/п	Назва гомеопатичного препарату	Склад гомеопатичного препарату	Джерело відомостей	Знайдені у мінеральних водах (див. табл. 1)
1	<i>Magnesium muriaticum</i>	$MgCl_2 \cdot 6H_2O$	(Кент, 2006)	Mg^{2+} , Cl^-
2	<i>Manganum sulphuricum</i>	$MnSO_4 \cdot 4H_2O$	"	$MnSO_4^0$
3	<i>Manganum oxydatum nativum</i>	MnO_2	"	Піролюзит
4	<i>Magnesium carbonicum</i>	$(MgCO_3)_3 \cdot Mg(OH)_2 \times 3H_2O$	"	$MgCO_3$, $MgOH^+$
5	<i>Magnesium sulphuricum</i>	$MgSO_4 \cdot 7H_2O$	"	$MgSO_4^0$
6	<i>Bromium</i>	Br	"	Br^-
7	<i>Natrum sulphuricum</i>	Na_2SO_4	"	$NaSO_4^-$
8	<i>Fluoricum acidum</i>	HF^0	"	HF^0 , HF_2^-
9	<i>Iodium</i>	I	"	I^-
10	<i>Kali sulphuricum</i>	K_2SO_4	"	KSO_4^-
11	<i>Magnesia carbonica</i>	$(MgCO_3)_3 \cdot Mg(OH)_2 \times 3H_2O$	"	$MgCO_3^0$, $MgOH^+$
12	<i>Sulphuricum acidum</i>	H_2SO_4	"	HSO_4^- , SO_4^{2-}
13	<i>Manganum carbonicum</i>	$MnCO_3$	[http://homeopat-sam.com/]	$MnCO_3^0$
14	<i>Lithium sulphuricum</i>	Li_2SO_4	[http://www.polykhrest.od.ua/]	$LiSO_4^-$
15	<i>Strontiana carbonica</i>	$SrCO_3$	(Фаррингтон, 1992)	$SrCO_3^0$
16	<i>Calcarea fluorica</i>	CaF_2	(Кент, 2006)	Флюорит, CaF^+
17	<i>Calcarea carbonica</i>	$CaCO_3$	"	Кальцит, $CaCO_3^0$
18	<i>Kali cyanatum</i>	KCN	[http://homeopat-sam.com/]	K^+ , CN^-
19	<i>Acidum hydrocyanicum</i>	HCN	(Фаррингтон, 1992)	H^+ , CN^-
20	<i>Ferrum metallicum</i>	Fe	"	Fe_2^+ , Fe_3^+
21	<i>Natrium chloratum</i>	NaCl	"	$NaCl^0$

Були підраховані дози речовини (на прикладі хлоридної натрієвої води «Миргородська»), які отримує одноразово пацієнт, якій лікується мінеральною водою, та дози NaCl при лікуванні гомеопатичним препаратом *Natrium chloratum*.

Додатково зроблено термодинамічне моделювання та розрахунок рівноважного стану гомеопатичного препарату *Natrium chloratum* першого десятичного розведення (D1). В отриманому результаті знаходиться молекулярний NaOH⁰ у концентрації дуже близькій до такої в мінеральній воді «Миргородська» (різниця складає 2,498E-07 г). Зроблено припущення, що подібний лікувальний

ефект мінеральної води і гомеопатичного препарату може залежити і від цього інгредієнту, спираючись на те, що термодинамічні розрахунки хімічного складу гомеопатичних ліків також ще ніколи не проводились.

Звернуто увагу на те, що гомеопатичні ліки готуються з природних мінеральних речовин, які завжди мають домішки, які можуть слугувати аналогом мікрокомпонентам у мінеральних водах. Концентраційний вміст мікрокомпонентів, їх різноманітних сполук в мінеральних водах з підвищеною мінералізацією практично аналогічний гомеопатичним розведенням схожих ліків (табл. 2). Це може означати, що мікрокомпоненти відіграють більш важливу роль, чим це вважалося, у лікуванні не тільки мінеральними водами з підвищеною мінералізацією, але і гомеопатичними ліками.

Нещодавні дослідження (2011–2015 роки) поведінки біологічно активних речовин у сильно розбавлених *водних* розчинах, проведені ІОіФХ ім. Арбузова РАН, виявили аномальні фізико-хімічні властивості таких розчинів. Експериментальні дослідження комплексу найважливіших фізико-хімічних параметрів (електропровідність, поверхневий натяг, дзета-потенціал) сильно розбавлених водних розчинів десятків сполук різної хімічної природи концентрацій 10^{-2} – 10^{-20} М² виявили, що при *послідовному*³ розбавленні розчинів речовин, які проявляють бімодальність біологічної дії, до наднизьких концентрацій, ці розчини демонструють аномальність вище вказаних параметрів, яку не можна віднести до помилок експерименту.

Автори експериментів виявили, що у розчинах приблизно 75% усіх розглянутих речовин формуються асоціати – структуровані утворення розмірами до декількох сотень нанометрів. Проведені експерименти свідчать про вірогідну важливу роль магнітного поля Землі у процесі формування наноасоціатів. У серії експериментів виявилось, що для утворення наноасоціатів необхідні зовнішні електромагнітні поля.

Вплив магнітного поля Землі, зовнішніх електромагнітних полів – важливий фактор у процесах формування мінеральних вод. В процесі тривалого руху у надрах Землі, фільтруючись через пори і канали гірських порід, мінеральні води *поступово* набувають свого хімічного складу. Як результат – кожна мінеральна вода унікальна не тільки за своїм хімічним складом, а і набуває унікальних фізичних властивостей. Існують мінеральні води, широко відому цілющу ефективність яких можна пояснити тільки їх аномальними фізичними властивостями.

Такі факти, як виникнення аномальних властивостей сильно розбавлених водних розчинів тільки при їх *послідовному* розбавленні, необхідність впливу магнітного поля Землі для формування аномальних властивостей мають спільні риси з процесом приготування гомеопатичних ліків (потенціюванням та динамізацією). Схожі риси, (послідовність формування складу, постійний вплив магнітного та електромагнітних полів) мають і процеси формування хімічного складу та фізичних властивостей мінеральних вод (Шестопапов В.М., Тринчер К.С., Класен В.І. та ін.).

Отже, гіпотези, які пояснюють феномен аномальних властивостей сильно розбавлених розчинів, можуть бути застосовані задля пояснень лікувальних властивостей та особливостей мінеральних вод, а також гомеопатичних ліків.

²Даний діапазон концентрацій властивий як мінеральним водам, так і гомеопатичним лікам.

³Послідовне розведення характерне для приготування ліків у гомеопатії.

ВИСНОВКИ

1. Розповсюдження родовищ мінеральних вод з підвищеною мінералізацією на невеликих глибинах в основному пов'язане з надходженням в зони *активного та значного водообміну* вод, сформованих у нижньому гідродинамічному поверсі.
2. Інтрузія таких мінералізованих вод в зони *активного і значного водообміну* пов'язана з різними причинами, в основному аномальними для виділеного району. Більшою мірою, надходження пов'язані з розривними тектонічними порушеннями. Серед аномальних факторів формування мінеральних вод можна відмітити наявність соляних штоків, літолого-фаціальних та тектонічних вікон, які забезпечують посилене вертикальне висхідне перетікання підземних вод.
3. Досліджені методом мінімізації енергії Гіббса мінеральні води одного типу відрізняються між собою складом сполук, які утворюють як мікро-, так і макроелементи. Хімічний склад мінеральних вод «без специфічних компонентів» не зовсім відповідає тим класифікаційним ознакам, які стали підставою виділення їх в окрему групу лікувальних вод, і дали їй назву. Тому пропонується ці мінеральні води називати «мінеральні води з підвищеною мінералізацією».
4. З'ясування хімічного складу мінеральних вод з підвищеною мінералізацією методами термодинаміки, виявило, що концентрації присутніх мікроелементів можна порівняти з концентраціями іонних та молекулярних форм, утворених макроелементами, а іноді і перевищує такі концентрації.
5. За вмістом більшості досліджених мікроелементів мінеральні води є насиченими відносно деяких мінеральних фаз, внаслідок чого у складі вод утворюються тверді фази – мінерали. Вплив на здоров'я мікроелементів та мікрокомпонентів у мінеральних водах з підвищеною мінералізацією, найімовірніше, недооцінений.
6. За присутніми мікро- та макроелементами або сполуками, які вони утворюють, є можливість ідентифікувати гідрогеологічний регіон походження мінеральних вод з підвищеною мінералізацією. Ідентифікація за сполуками – це нова можливість, яка стає доступною завдяки методам термодинаміки. Звичайно це припущення потребує достатньої доказової бази.
7. Доцільно для подальшого аналізу бальнеологічної дії мінеральних вод скористатись напрацюваннями гомеопатії та звернути увагу на дослідження Інституту органічної та фізичної хімії РАН щодо аномальних фізичних властивостей сильно розбавлених водних розчинів біологічно активних речовин.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. *Класифікація мінеральних вод України: Монографія* / Шестопапов В.М., Негода Н.Г., Овчинникова Н.Б., Набока М.В., Моїсєєва Н.П., Сулейманов С.П., Блинов П.В., Бобылева О.А., Бурлак Г.Ф., Великий Г.И., Ковальская В.В., Лютий Г.Г., Прокопов В.А. – К.: Маком, 2003. 121 с.
2. *Формування мінеральних вод України: Монографія* / Шестопапов В.М., Негода Н.М., Моїсєєва Н.П., Дружина М.О., Сухоребрий А.О., Онищенко І.П., Гудзенко В.В., Овчинникова Н.Б., Усов В.Ю., Ясевич Г.П. – К.: Наук. Думка, 2009. 310 с.

3. Овчиннікова Н.Б. Мінеральні води без специфічних компонентів / Формування мінеральних вод України: Монографія / Шестопалов В.М., Негода Н.М., Моїсєєва Н.П., Дружина М.О., Сухоребрий А.О., Онищенко І.П., Гудзенко В.В., Овчиннікова Н.Б., Усов В.Ю., Ясевич Г.П. – К.: Наук. Думка, 2009. С. 40–85.
4. Шестопалов В.М., Негода Г.М., Овчиннікова Н.Б. Районування території України за умовами формування і поширення мінеральних вод та перспективи їх використання / Формування мінеральних вод України: Монографія / Шестопалов В.М., Негода Н.М., Моїсєєва Н.П., Дружина М.О., Сухоребрий А.О., Онищенко І.П., Гудзенко В.В., Овчиннікова Н.Б., Усов В.Ю., Ясевич Г.П. К.: – Наук. Думка, 2009. С. 255–292.
5. Шестопалов В.М., Моїсєєва Н.П., Короленко В.Д., Овчиннікова Н.Б. Минеральные воды Украины, их классификация, применение и стандартизация. Химия и технология воды. т.23, №4, 2001. С. 439–447.
6. Шестопалов В.М., Овчиннікова Н.Б. Новая классификация минеральных вод в Украине. Вісник фармакології та фармацевції, 2003. № 11. С. 25–34.
7. Шестопалов В.М., Овчиннікова Н.Б. О новом подходе к интерпретации лечебного воздействия минеральных вод. Доповіді національної академії наук України. №8, 1999, С. 115–118.
8. Шестопалов В.М., Негода Г.М., Овчиннікова Н.Б. Карта мінеральних вод без специфічних компонентів. Національний Атлас України / НАН України, Інститут географії. К.: Академперіодика, 2007. – 408 с.
9. Шестопалов В.М., Негода Г.М., Овчиннікова Н.Б. Карта мінеральних вод із специфічними компонентами. Національний Атлас України / НАН України, Інститут географії. К.: Академперіодика, 2007. – 408 с.
10. Шестопалов В.М., Голубчиков М.В., Овчиннікова Н.Б. Анализ влияния подземных питьевых вод на здоровье населения (на примере Одесской области). Геологічний журнал, №141, 2002, С. 7–14.
11. Шестопалов В.М., Овчиннікова Н.Б. Дослідження рівноважного стану води та проблема впливу питної та мінеральної вод на здоров'я людини. Геологічний журнал, №1, 2017. С. 23–36.
12. Овчиннікова Н.Б. Про хімічний склад мінеральних вод: хімічні аналогії та фізичні властивості. Геологічний журнал, №2, 2017. С. 80–92.
13. Овчиннікова Н.Б., Шестопалов В.М. Розповсюдження мінеральних вод з підвищеною мінералізацією у межах України. Геологічний журнал, №3, 2019. С. 24–36.
14. Vyacheslav M. Shestopalov, Natalia B. Ovchinnikova. A new approach to an interpretation of mineral waters' curative influence. XXIX Congress of International Association Of Hydrogeologists, Hydrogeology and land use management, Bratislava, Slovak Republic 6–10. September 1999, P. 627–628.
15. Шестопалов В.М., Овчиннікова Н.Б. Перша українська класифікація мінеральних вод. Матеріали міжнародного водного форуму «АКВА УКРАЇНА – 2003».
16. Овчиннікова Н.Б. Розрахунок рівноважного хімічного складу мінеральних вод методом мінімізації енергії Гіббса. // Ресурси природних вод Карпатського регіону. Збірник наук. статей XVI Міжнародн. наук.-практ. конф. 25–26 травня 2017 р., м. Львів. С.173–177.
17. Шестопалов В.М., Овчиннікова Н.Б. Термодинамічний аналіз хімічного складу води та перспективи вивчення впливу хімічного складу води на здоров'я населення // Гідрогеологія: наука, освіта, практика. (Матеріали IV наукової конференції, м. Харків,

1–3 листопада 2017 р.): збірник наукових статей – Харків: ХНУ ім. В.Н. Каразіна, 2017. С. 147–153.

18. Шестопалов В.М., Овчиннікова Н.Б. Для чого потрібен термодинамічний аналіз хімічного складу води? // Ресурси природних вод Карпатського регіону / Збірник наук. статей XVII Міжнародн. наук.-практ. конф., 24–25 травня 2018 р., м. Львів. С. 183–186.
19. Овчиннікова Н.Б. Термодинаміка на службі геохімії. Огляд англомовних статей // Гідрогеологія: наука, освіта, практика / Збірник наук. статей V наук. конф. з міжнародн. участ., 1-3 листопада, Харків, 2018 р. С. 52–55.

АНОТАЦІЯ

Овчиннікова Н.Б. Мінеральні води з підвищеною мінералізацією (розповсюдження на території України та уточнення їх хімічного складу методом рівноважної хімічної термодинаміки) – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата геологічних наук за спеціальністю 04.00.06 – Гідрогеологія. Інститут геологічних наук НАНУ, Київ, 2019.

В дисертації охарактеризовано розповсюдження мінеральних вод з підвищеною мінералізацією на території України. На цій основі побудована перша карта їх поширення, яка увійшла до Національного Атласу України.

В роботі зроблено висновок про відставання традицій представлення хімічного складу мінеральних вод від сучасних можливостей виявлення їх докладного хімічного складу методами рівноважної хімічної термодинаміки. Запропоновано методіку моделювання та розрахунку хімічного складу мінеральних вод за допомогою програми GEM-Selector v.3.2. Зроблено висновок про те, що роль мікрокомпонентів у складі мінеральних вод, які раніше називались «мінеральні води без специфічних компонентів» недооцінена, і запропоновано змінити їх назву на «мінеральні води з підвищеною мінералізацією». Виявлено, що результати термодинамічного моделювання надають можливість більш обґрунтовано призначати мінеральні води для лікування на основі уточнення їх хімічного складу, завдяки новим можливостям їх диференціації та класифікації.

Показана можливість інтерпретації лікувальних властивостей мінеральних вод з підвищеною мінералізацією за аналогією з близькими за складом гомеопатичними препаратами.

На основі аналізу експериментів ІОіФХ ім. Арбузова РАН з сильно розведеними водними розчинами біологічно активних речовин проведена аналогія з процесами формування мінеральних вод та приготування гомеопатичних препаратів.

Ключові слова: біологічно активні компоненти, гомеопатичні препарати, енергія Гіббса, мікроелементи, мікрокомпоненти, мінеральні води, моделювання, рівноважна хімічна термодинаміка, сильно розбавлені розчини, специфічні компоненти, хімічний аналіз, хімічний склад.

АННОТАЦИЯ

Овчинникова Н.Б. Минеральные воды с повышенной минерализацией (распространение на территории Украины и уточнение их химического состава методом равновесной химической термодинамики) – Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата геологических наук по специальности 04.00.06 – Гидрогеология. Институт геологических наук НАН Украины, Киев, 2019.

В диссертации охарактеризовано распространение минеральных вод с повышенной минерализацией на территории Украины. На основании этого построена первая карта их распространения, вошедшая в Национальный Атлас Украины.

В работе сделан вывод об отставании традиций представления химического состава минеральных вод от современных возможностей выявления их подробного химического состава методами равновесной химической термодинамики. Предложена методика моделирования и расчета химического состава минеральных вод с помощью программы GEM-Selector v.3.2. Сделан вывод о том, что роль микрокомпонентов в составе минеральных вод, ранее называемых «минеральные воды без специфических компонентов» недооценена, и предложено изменить их название на «минеральные воды с повышенной минерализацией». Выяснено, что результаты термодинамического моделирования делают возможным более обосновано назначать минеральные воды для лечения в связи с уточнением их химического состава, благодаря новым возможностям их дифференциации и классификации.

Показана возможность интерпретации лечебных свойств минеральных вод с повышенной минерализацией по аналогии с близкими по составу гомеопатическими препаратами.

На основе анализа экспериментов ИОиФХ им. Арбузова РАН (2013–2015 гг) с сильно разбавленными водными растворами биологически активных веществ проведена аналогия с процессами формирования минеральных вод и приготовления гомеопатических препаратов.

Ключевые слова: биологически активные компоненты, гомеопатические препараты, энергия Гиббса, микроэлементы, микрокомпоненты, минеральные воды, моделирование, равновесная химическая термодинамика, сильно разбавленные растворы, специфические компоненты, химический анализ, химический состав.

ANNOTATION

Ovchynnikova N.B. Mineral waters with increased mineralization (distribution in Ukraine and clarification of their chemical composition by the method of equilibrium chemical thermodynamics) – Manuscript.

The dissertation for the degree of candidate of geological sciences, specialty 04.00.06 – Hydrogeology. Institute of Geological Sciences of the National Academy of Sciences of Ukraine, Kiev, 2018.

Based on the new «Classification of Mineral Waters» (2003) and zoning of mineral waters (2009), the distribution of mineral waters with increased mineralization (outdated name: mineral waters without specific components) in Ukraine was characterized. The first «Map of mineral waters without specific components of Ukraine» was built, which was included in the National Atlas of Ukraine.

The distribution of mineral deposits with increased mineralization at shallow

depths is mainly due to the entry into «the zones of active and significant water exchange» of the waters formed in the lower hydrodynamic floor.

The intrusion of mineralized waters into «zones of active and significant water exchange» is due to various reasons, mostly anomalous for the selected area. Most often, intrusion are associated with tectonic disturbances. Among the anomalous factors that form the mineral waters, we can note the presence of salt stocks, litho-facial and tectonic windows, which provide enhanced vertical ascending groundwater flow.

Dissertation analyzes the tradition of representing the chemical composition of mineral waters. It is concluded that these traditions are lagging behind the current possibilities of detecting a more complete chemical composition of mineral waters by the methods of equilibrium chemical thermodynamics using a computer program of minimization of Gibbs energy (GEM-Selector v.3.2 [<http://gems.web.psi.ch/>]). The algorithm of modeling and subsequent calculation of the chemical composition of mineral waters using the program GEM-Selector v.3.2 is proposed. The analysis and interpretation of the obtained results concerning the more complete chemical composition of drinking mineral waters with increased mineralization are given.

The investigation of the chemical composition of mineral waters of high mineralization by thermodynamic methods revealed that the concentration content of trace elements can be compared with the content of ionic and molecular compounds formed by macro-elements, and sometimes exceeds their concentrations.

The mineral waters of the same type studied by the Gibbs energy minimization method differ in the composition of compounds that form both micro- and macro-elements. The chemical composition of mineral waters «without specific components» does not quite correspond to those classification features that became the basis for their allocation to a separate group of therapeutic waters, and gave it its name. Therefore, it is proposed to call these mineral waters «mineral waters with increased mineralization».

According to the content of most of the trace elements studied, mineral waters are saturated in relation to certain mineral phases, which lead to the formation of solid phases – minerals in the water. The health effects of micro-components in mineral waters of high mineralization are probably underestimated.

Among the resulting ion and molecular forms of the refined chemical composition of mineral waters, there are analogues to some homeopathic medicines and their drug concentrations. The possibility of interpreting the healing properties of mineral waters with increased mineralization is shown by analogy with homeopathic preparations of similar composition.

Based on the analysis of experiments of the Arbuzov Institute of Organic Chemistry and Physical Chemistry of the Russian Academy of Sciences with highly diluted aqueous solutions of biologically active substances and the conclusions of these experiments, an analogy is made with the processes of formation of mineral waters and the preparation of homeopathic remedies.

Key words: biologically active components, chemical analysis, chemical composition, equilibrium chemical thermodynamics, Gibbs energy, highly diluted solutions, homeopathic preparations, trace elements, microcomponents, mineral waters, modeling, specific components.

Підписано до друку 09.11.2019
ф 60х90/16, ум. др. арк. 0,9
Наклад 50 прим.

