

Інститут геологічних наук  
Національна академія наук України

Інститут геологічних наук  
Національна академія наук України

Кваліфікаційна наукова праця  
на правах рукопису

**Овчиннікова Наталія Борисівна**

УДК 553.7:615.327+536.775:543.3

## ДИСЕРТАЦІЯ

Мінеральні води з підвищеною мінералізацією (розповсюдження на території України та уточнення їх хімічного складу методом рівноважної хімічної термодинаміки)

04.00.06 - гідрогеологія

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата геологічних наук

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

Н.Б. Овчиннікова

Науковий керівник Шестопапов Вячеслав Михайлович, академік НАН України, доктор геолого-мінералогічних наук, професор, керівник відділу гідрогеологічних проблем

Київ - 2019

## 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.

Дисертація закономірно складається з двох частин, об'єднаних єдиною ціллю: поглибленим вивченням мінеральних вод з підвищеною мінералізацією на території України.

Мінеральні води з підвищеною мінералізацією – це питні води, мінералізація яких більше 1 г/дм<sup>3</sup>. Лікувальний ефект цих вод пояснюють складом, співвідношеннями та підвищеними концентраціями макрокомпонентів (натрій-, кальцій-, магній-, хлор-, сульфат- та гідрокарбонат-іони) у воді. Ця категорія мінеральних вод є найпоширеніша у природному середовищі, і в той же час, найменш вивченою категорією вод.

Для вирішення поставлених задач в роботі використані різні методи. Методи системного аналізу, гідрогеологічних аналогій, картографічного синтезу та класифікації матеріалу застосовувалися для з'ясування розповсюдження мінеральних вод з підвищеною мінералізацією на території України (перша частина дисертаційної роботи). Метод комп'ютерного моделювання, заснований на принципах рівноважної хімічної термодинаміки, був застосований для поглибленого вивчення хімічного складу цієї категорії мінеральних вод. Методика моделювання, отримані результати та аналіз результатів моделювання наведені у другій частині дисертації.

При з'ясуванні розповсюдження мінеральних вод з підвищеною мінералізацією на території України були вперше застосовані нова класифікація мінеральних вод (2003 року) та нові принципи районування мінеральних вод (2009 року). Нові класифікація та принципи районування виправили деякі неузгодженості попередніх класифікацій та районування. Так, наприклад, раніше поєднувались класифікаційні

ознаки лікувальних властивостей мінеральних вод з допоміжними ознаками, про лікувальні властивості яких нічого не відомо. Це заважало побудові чіткої класифікації, та чіткому з'ясуванню класифікаційної приналежності мінеральної води. І також суттєво ускладнювало картування мінеральних вод, при якому, наприклад, об'єднувались в одну «провінцію» мінеральні води Карпат та Камчатки.

В новій класифікації враховані тільки ті ознаки, які виділені бальнеологами як такі, що мають відношення до сприятливого впливу на організм людини: хімічний склад мінеральної води за макроіонами, наявність бальнеологічно активних (специфічних) компонентів (інколи їх називають мікрокомпонентами) та тих газів, які визнані як такі, що мають бальнеологічні властивості (сірководень, двоокис вуглецю). Категорія «мінеральні води з підвищеною мінералізацією» в новій класифікації поділена на класи за аніонами (А). Виділено п'ятнадцять класів за аніонами: від А1 (гідрокарбонатні води) до А15 (хлоридні води). Згідно цьому поділу на класи мінеральних вод з підвищеною мінералізацією було зроблено районування території України.

В новому районуванні мінеральних вод здійснено перехід до загальних принципів геологічного та гідрогеологічного районування. В основу структурного гідрогеологічного районування закладений принцип однорідності умов формування водообміну в природному середовищі. 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.

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 набагато дорожче.

У відповідності з викладеною методологією 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.

Розповсюдження родовищ мінеральних вод з підвищеною мінералізацією на невеликих глибинах головним чином пов'язане з надходженням в зони *активного та значного водообміну* вод, сформованих у нижньому гідродинамічному поверсі.

Інтрузія таких мінералізованих вод в зони *активного і значного водообміну* пов'язана з різними причинами, переважно 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.

З'ясоване розповсюдження показане на карті, яка відображає мінеральні води: вже відомі в межах території; мінеральні води, які згідно аналізу з високою вірогідністю повинні зустрічатись на даній території в зонах *активного та значного водообміну*, мінеральні води, які в разі відсутності умов виходу до зони активного водообміну, достовірно відомі на даній території в зонах повільного та утрудненого водообміну. Карта увійшла до Національного Атласу України.

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 природна різноманітність мінеральних вод з підвищеною мінералізацією і надалі можуть залишатися практично невикористаними для бальнеологічного застосування, якщо не поглибити насамперед вивчення їх хімічного складу.

У другій частині дисертації викладено методику моделювання мінеральних вод для цілей уточнення їх хімічного складу методом рівноважної хімічної термодинаміки. Обраховано моделі восьми мінеральних вод з підвищеною мінералізацією: «Миргородської», «Сосновий Бор», «Куяльник», «Сергіївської», «Брусницької», «Степанської», «Надбужанської», «Китроської».

Мінеральні води, обрані для моделювання, представляють різні гідрогеологічні регіони України. Мінеральні води «Миргородська» та «Сосновий Бор» 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 водоносних горизонтів різного віку. Шість мінеральних вод належать до «миргородського» типу, дві – до умовного «сульфатного».

Моделі мінеральних вод були опрацьовані програмою GEM-SELECTOR v.3.2. Програма GEM-SELECTOR призначена для обчислення хімічного складу зокрема природних вод у стані рівноваги, який характеризується мінімальною енергією Гіббса.

В результаті комп'ютерного розрахунку в моделях мінеральних вод з підвищеною мінералізацією було визначено до 99 компонентів хімічного складу. З метою отримання чіткого уявлення про те, що собою являє цей «новий» розширений

хімічний склад, на початку всі виявлені хімічні сполуки були поділені на три великі *групи*: 1) основні (макро-) іони; 2) інші форми; 3) тверді фази.

Результати комп'ютерного розрахунку показали, що концентрація більшості мікроелементів достатня для утворення мінеральних фаз. У стані хімічної рівноваги ці фази утворюють твердий осад. Встановлено, що в усіх мінеральних водах присутній кварц. За вмістом заліза води насичені відносно піриту та гетиту: в деяких мінеральних водах утворюються обидві фази, в деяких – або пірит, або гетит. За вмістом марганцю деякі мінеральні води насичені відносно піролюзиту («Сосновий Бор», «Китроське джерело») або родохрозиту («Степанська»), або марганцю не достатньо для утворення твердої фази («Сергіївська», «Надбужанська»). Всього по різних водах проаналізовано 12 різних мікроелементів. 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 міргородського типу не однакові. 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 міргородського типу Дніпровського артезіанського басейну відрізняються тим, що в них не утворюється доломіт. В аналогічних водах інших артезіанських басейнів відмічено утворення доломіту.

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 переважно у формі сполуки – борної кислоти. Інші розглянуті 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» перевищує навіть концентрації іонів кальцію ( $\text{Ca}^{2+}$ ), магнію ( $\text{Mg}^{2+}$ ), тобто концентрації вже основних іонів. Така ситуація складається тому, що кальцій та магній з початкового хімічного аналізу мінеральної води «Брусницька» утворили

багато інших сполук – молекулярних та іонних (наприклад:  $\text{CaHCO}_3^+$ ,  $\text{CaF}^+$ ,  $\text{CaHSiO}_3^+$ ,  $\text{CaSO}_4^0$ ,  $\text{MgSO}_4^0$ ,  $\text{MgCl}^+$  і т.д.).

Отримані дані свідчать, що роль та можливе бальнеологічне значення мікроелементів у мінеральних водах з підвищеною мінералізацією недооцінені.

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

В останньому розділі дисертації розглянуто можливості застосування сучасних напрацювань ІОіФХ ім. Арбузова РАН щодо аномалій сильно розбавлених розчинів біологічно активних речовин та досвіду гомеопатії до інтерпретації великої кількості елементів хімічного складу, які отримані в результаті розрахунків.

В роботі вперше досліджено і охарактеризовано розповсюдження мінеральних вод з підвищеною мінералізацією на території України.

Вперше в Україні для уточнення хімічного складу мінеральних вод з підвищеною мінералізацією застосований метод комп'ютерного моделювання і розрахунку їх стану хімічної рівноваги.

Вперше встановлено, що концентрація мікрокомпонентів у мінеральних водах може дорівнювати концентрації макрокомпонентів та їх сполук, або перевищувати їх.

Вперше для інтерпретації уточненого хімічного складу мінеральних вод проведена аналогія з дослідженнями аномальних фізичних властивостей сильно розбавлених водних розчинів біологічно активних речовин та вмістом і концентраціями діючих речовин гомеопатичних ліків.

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

*Список публікацій здобувача*

1. Классификация минеральных вод Украины: моногр. / В. М. Шестопапов, Г. Н. Негода, Н. Б. Овчинникова, М. В. Набока, Н. П. Моисеева, С. П. Сулейманов, П. В. Блинов, О. А. Бобылева, Г. Ф. Бурлак, Г. И. Великий, В. В. Ковальская, Г. Г. Лютый, В. А. Прокопов. К.:Маком, 2003. 121 с. (Особистий внесок – збір та систематизація матеріалу, участь у аналізі та узагальненні, підготовка матеріалів до публікації).
2. Овчиннікова Н.Б. Мінеральні води без специфічних компонентів / Формування мінеральних вод України: моногр. / В. М. Шестопапов, Г. М. Негода, Н. П. Моисеева, М. О. Дружина, А. О. Сухоребрий, І. П. Онищенко, В. В. Гудзенко, Н. Б. Овчиннікова, В. Ю. Усов, Г. П. Ясевич Київ: Наук. Думка, 2009. С. 40–85. (Підготовлена особисто).
3. Овчиннікова Н.Б. Крем'янисті мінеральні води / Формування мінеральних вод України: моногр. / В. М. Шестопапов, Г. М. Негода, Н. П. Моисеева, М. О. Дружина, А. О. Сухоребрий, І. П. Онищенко, В. В. Гудзенко, Н. Б. Овчиннікова, В. Ю. Усов, Г. П. Ясевич. Київ: Наук. Думка, 2009. С. 175–184. (Підготовлена особисто).
4. Шестопапов В. М., Негода Г. М., Овчиннікова Н. Б. Районування території України за умовами формування і розповсюдження мінеральних вод / Формування мінеральних вод України: моногр. / В. М. Шестопапов, Г. М. Негода, Н. П. Моисеева, М. О. Дружина, А. О. Сухоребрий, І. П. Онищенко, В. В. Гудзенко, Н. Б. Овчиннікова, В. Ю. Усов, Г. П. Ясевич. Київ: Наук. Думка, 2009. С. 365–392. (Особистий внесок – збір та систематизація матеріалу, участь у аналізі та узагальненні, підготовка матеріалів до публікації).
5. Минеральные воды Украины, их классификация, применение и стандартизация / В. М. Шестопапов, Н. П. Моисеева, В. Д. Короленко, Н. Б. Овчинникова. *Химия и технология воды*. т. 23, № 4, 2001. С. 439–447.

(Особистий внесок – збір, участь у систематизації та аналізі матеріалу, підготовка до публікації).

6. Шестопапов В. М., Овчинникова Н. Б. Новая классификация минеральных вод в Украине. *Вісник фармакології та фармацевції*. Київ, № 11, 2003. С. 25–34. (Особистий внесок – систематизація та участь у аналізі матеріалу, підготовка до публікації).
7. Шестопапов В. М., Овчинникова Н. Б. О новом подходе к интерпретации лечебного воздействия минеральных вод. *Доповіді національної академії наук України*. №8, 1999, С.115–118. (Особистий внесок – участь у розробці ідеї та підготовці статті).
8. 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. (Особистий внесок – участь у розробці ідеї та підготовці статті).
9. Шестопапов В. М., Негода Г. М., Овчинникова Н. Б. Карта мінеральних вод без специфічних компонентів / Національний Атлас України. НАН України, Інститут географії. К. : Академперіодика, 2007. 408 с. (Особистий внесок – збір та систематизація матеріалів, участь в узагальненні та аналізі результатів, участь у розробці концепції карти).
10. Шестопапов В. М., Негода Г. М., Овчинникова Н. Б. Карта мінеральних вод із специфічними компонентами / Національний Атлас України. НАН України, Інститут географії. К. : Академперіодика, 2007. 408 с. (Особистий внесок – збір та систематизація матеріалів, участь в узагальненні та аналізі результатів, участь у розробці концепції карти).
11. Шестопапов В. М., Голубчиков М. В., Овчинникова Н. Б. Анализ влияния подземных питьевых вод на здоровье населения (на примере Одесской области). *Геологічний журнал*, №1, 2002, С. 7–14. (Особистий внесок – збір та систематизація матеріалів, участь у узагальненні результатів, підготовка до публікації).

12. Шестопапов 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. 23–6. (Особистий внесок – збір та систематизація матеріалів, участь у плануванні експерименту та в узагальненні результатів, підготовка до публікації).
13. Овчиннікова Н. Б. Про хімічний склад мінеральних вод: хімічні аналогії та фізичні властивості. *Геологічний журнал*, №2, 2017. С. 80-92. (Підготовлена особисто).
14. Овчиннікова Н. Б., Шестопапов В. М. Розповсюдження мінеральних вод з підвищеною мінералізацією у межах України. *Геологічний журнал*, №3, 2019. С. 24–36. (Особистий внесок – збір та систематизація матеріалів, участь у плануванні експерименту та в узагальненні результатів, підготовка до публікації).
15. Шестопапов В. М., Овчиннікова Н. Б. Перша українська класифікація мінеральних вод. Матеріали міжнародного водного форуму «АКВА УКРАЇНА-2003». (Особистий внесок – участь у підготовці доповіді).
16. Овчиннікова Н. Б. Розрахунок рівноважного хімічного складу мінеральних вод методом мінімізації енергії Гіббса. / *Ресурси природних вод Карпатського регіону*: зб. наук. стат. XVI Міжнародн. наук.-практ. конф. Львів. 2017. С.173–177.
17. Шестопапов 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*: зб. наук. стат. IV наук. конф. Харків. 2017. С.147–153.
18. Шестопапов В. М., Овчиннікова Н.Б. Для чого потрібен термодинамічний аналіз хімічного складу води? / *Ресурси природних вод Карпатського регіону*: зб. наук. стат. XVII Міжнародн. наук.-практ. конф. Львів. 2018. С.183–186.
19. Овчиннікова Н. Б. Термодинаміка на службі геохімії. Огляд англомовних статей / *Гідрогеологія: наука, освіта, практика*: зб. наук. стат. V наук. конф. з міжнародн. участ. Харків. 2018. С.52–55.

## 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.

The dissertation naturally consists of two parts, united by one purpose: in-depth study of mineral waters with increased mineralization on Ukraine soil.

Mineral waters with increased mineralization are drinking waters, the mineralization of which is more than 1 g/dm<sup>3</sup>. The therapeutic effect of these waters is explained by the composition, ratios and increased concentrations of macro-components (sodium, calcium, magnesium, chlorine, sulfate and hydrocarbonate ions) in water. This category of mineral water is the most widespread in the natural environment and, at the same time, the least studied water category.

Various methods have been used to solve these tasks. Methods of system analysis, hydrogeological analogies, cartographic synthesis and material classification were used to find out the distribution of mineral waters with increased mineralization on Ukraine soil (the first part of the dissertation). A computer simulation method based on the principles of equilibrium chemical thermodynamics has been applied for an in-depth study of the chemical composition of this mineral water category. Modeling methodology, obtained results and analysis of simulation results are presented in the second part of the dissertation.

The new classification of mineral waters (2003) and the new principles of zoning of mineral waters (2009) were applied for the first time to find out the distribution of mineral waters with increased mineralization in the territory of Ukraine. The new classification and zoning principles have corrected some inconsistencies in previous classifications and zoning. For example, the classification features of the healing properties of mineral waters were combined with ancillary features, about healing properties of which nothing is known. This prevented the construction of a clear classification. And it also made the

mapping of mineral waters much more difficult, for example, in which the mineral waters of the Carpathians and Kamchatka were combined into one «province».

The new classification considers only those features that are distinguished by balneologists as having a beneficial effect on the human body: the chemical composition of mineral water by major ions, the presence of balneologically active (specific) components (sometimes called microcomponents) and those gases recognized as having balneological properties (hydrogen sulfide, carbon dioxide). The category «mineral waters with increased mineralization» in the new classification is divided into classes by anions (A). Fifteen classes of anions are distinguished: from A1 (hydrocarbonate water) to A15 (chloride water). According to this division into classes of mineral waters with increased mineralization zoning of the territory of Ukraine was made.

The new zoning of mineral waters made the transition to the general principles of geological and hydrogeological zoning. The basis of structural hydrogeological zoning is based on the principle of homogeneity of conditions of formation of water exchange in the natural environment. Three taxonomic zoning units have been identified: 1 - megaregion, 2 - region, 3 - area. The boundaries between mega-regions are drawn according to structural geological principles. Within the mega-regions, hydrogeological regions are allocated, within the regions – territory. The distribution of groundwater in the territory of Ukraine is caused by the geological structure of hydrogeological regions, which differ in age, composition and conditions of sedimentation, as well as the totality of the basic natural factors that determine the patterns of formation and distribution of groundwater.

An important hydrogeological pattern is the change in water composition associated with changes in the rate of vertical water exchange. Accordingly, in the vertical section of rocks with depth, there are regular changes in the chemical composition of groundwater (also mineral water with high mineralization) – from the class of hydrocarbonate to the class of sulfate, with a subsequent slowdown in the rate of water exchange – to the class of chloride waters.

The study focuses on areas of active and significant water exchange. This is due primarily to the fact that within the first hydrodynamic level is distributed most valuable

and known deposits of mineral waters. A purely economic factor is also important: drilling, equipment and the operation of deep wells is much more expensive.

Accordingly, the distribution of mineral waters with increased mineralization of eight hydrogeological regions is considered: Ukrainian Shield, Volyn-Podilsky, Dnirovsky, Donetsk and Black Sea artesian basins, and folded structures – Donetsk, Mountain Crimea, Carpathian.

The distribution of mineral deposits with high mineralization at shallow depths is mainly due to the flow into this zones (active and significant water exchange) of the waters formed in the lower hydrodynamic floor.

The intrusion of such mineralized waters into zones of active and significant water exchange is due to various reasons, mainly anomalous for the selected area. To a greater extent, inflow of water is associated with tectonic dislocation. Among the anomalous factors in the formation of mineral waters are the presence of salt stocks, litho-facial and tectonic windows, which provide enhanced vertical ascending flow of groundwater.

Explained distribution is displayed on a map showing mineral waters: already known within the territory; mineral waters, which, according to the analysis, are likely to occur in this area within the zone of active and significant water exchange, mineral waters which, in the absence of conditions for access to the zone of active water exchange, are well known in this area in the zones of slow and difficult water exchange. The map is included in the National Atlas of Ukraine.

Explaining the spread of mineral waters with increased mineralization and creating an respective map, as a convenient graphical synthesis of this analysis, marked the end of a long stage of development of knowledge and scientific ideas about mineral waters, which were formed before the beginning of the XXI century.

At the same time, it became clear that the richness and natural diversity of mineral waters with increased mineralization can continue to be virtually unused for balneological applications, if not to deepen the study of their chemical composition.

The second part of the dissertation describes the methodology of mineral water modeling for the purpose of clarifying their chemical composition by the method of equilibrium chemical thermodynamics. The models of eight mineral waters with increased

mineralization were calculated: “Mirgorodska”, “Sosnovy Bor”, “Kuyalnik”, “Sergiyevska”, “Brusnitska”, “Stepanska”, “Nadbuzhanska”, “Kitroska”.

The mineral waters selected for modeling represent different hydrogeological regions of Ukraine. The mineral waters of Mirgorodska and Sosnovy Bor are extracted in the Dnieper Artesian Basin; the Stepanska mineral water deposit is located on the western slope of the Ukrainian Shield; Baluchinske deposit (mineral water «Nadbuzhanska») – in the Volyn-Podilskyi artesian basin; Sergiyevske and Kuyalnytske deposits – in the Black Sea artesian basin; mineral waters «Brusnitska» and «Kitroska Spring» are extracted in the Volyn-Podolsk artesian basin, practically at the junction with the Carpathian mega-region. Mineral water is extracted from different depths, from aquifers of different ages. Six mineral waters belong to the «mirgorod» type, two – to notionally named «sulfate» type.

Mineral water models were calculated by GEM-SELECTOR v.3.2. The GEM-SELECTOR program is designed to calculate the chemical composition of natural waters in equilibrium state, characterized by a minimal Gibbs energy.

As a result of computer calculations, up to 99 components of chemical composition were found in models of mineral waters with increased mineralization. In order to get a clear idea of what this «new» more complete chemical composition is, in the beginning all the detected chemical compounds were divided into three large groups: 1) Basic (macro-) ions; 2) Other forms; 3) Solid phases.

The results of computer calculations showed that the concentration of most trace elements is sufficient to form different mineral phases. In equilibrium, these phases form a solid precipitate. Quartz is found in all mineral waters. The iron concentration of the water is saturated with respect to pyrite and goethite: in some mineral waters both phases are formed, in some - either pyrite or goethite. According to the concentration of manganese, some mineral waters are saturated with respect to pyrolusite («Sosnovy Bor», «Kitroska») or rhodochrosite («Stepanska»), or manganese is not sufficient to form a solid phase («Sergiyevska», «Nadbuzhanska»). In all, 12 different trace elements were analyzed for different waters. The formation of different minerals of the same trace element (for example, pyrite or goethite, pyrolusite or rhodochrosite) suggests, first of all, that the redox conditions of the mineral waters of the same Mirgorod type are not the same.

Clarification of redox conditions may be the basis for explaining the difference in the formation of their balneological properties.

Dolomite is the only mineral phase in which trace elements are not involved. The mineral waters of the Mirgorod type of the Dnieper Artesian Basin differ in that they do not form dolomite. Dolomite formation has been observed in similar waters of other artesian basins.

The «Other forms» group includes all chemical compounds that do not belong to the other two groups («Basic ions» and «Solid phases»). It was found that in all mineral waters, where laboratory tests revealed boron, it preferably is in the form of one compound – boric acid. Other trace elements considered: iron, manganese, silicon, strontium, etc. formed various soluble and insoluble compounds with many ions. Therefore, the concentration of boric acid in some mineral waters may exceed the concentrations of compounds formed by basic (macro-) ions. And in mineral water, «Brusnitska» exceeds even the concentrations of calcium ions ( $\text{Ca}^{2+}$ ), magnesium ( $\text{Mg}^{2+}$ ), in other words, the concentrations of major ions. This situation is because calcium and magnesium from the initial chemical analysis of the mineral water «Brusnitska» formed many other compounds – molecular and ionic (for example:  $\text{CaHCO}_3^+$ ,  $\text{CaF}^+$ ,  $\text{CaHSiO}_3^+$ ,  $\text{CaSO}_4^0$ ,  $\text{MgSO}_4^0$ ,  $\text{MgCl}^+$ , etc.).

The data obtained indicate that the role and possible balneological significance of trace elements in mineral waters with increased mineralization is underestimated.

Each of the waters of the same «mirgorod» type, due to the formation of different minerals (solid phases), complex ions and compounds, a greater personality, which allows them to be clearly classified and, as a consequence, differentiated by balneological purpose.

In the last section of the dissertation the possibilities of applying of modern developments of the Institute of Organic and Physical Chemistry n.a. Arbuzov of RAS regarding anomalies of highly diluted solutions of biologically active substances and experience of homeopathy to the interpretation of a large number of elements of chemical composition, which are obtained as a result of calculations of equilibrium states of mineral water models.

The distribution of mineral waters with increased mineralization is first investigated and characterized in the territory of Ukraine.

For the first time in Ukraine, the method of computer simulation and the calculation of chemical equilibrium were used to clarify the chemical composition of mineral waters with increased mineralization.

It has been established for the first time that the concentration of microcomponents in mineral waters may be equal to or exceed the concentrations of macrocomponents and their compounds.

For the first time, for the interpretation of the refined chemical composition of mineral waters, an analogy was made with studies of the anomalous physical properties of highly diluted aqueous solutions of biologically active substances and the content and concentrations of active substances of homeopathic medicines.

Keywords: biologically active components, homeopathic remedies, Gibbs energy, microelements, microcomponents, mineral waters with increased mineralization, modeling, equilibrium chemical thermodynamics, highly diluted solutions, specific components, chemical analysis, chemical composition.

|                                                                                                                                                                                                                        |     |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| ВСТУП.....                                                                                                                                                                                                             | 19  |
| РОЗДІЛ 1 .....                                                                                                                                                                                                         | 25  |
| НОВІ ПРИНЦИПИ РАЙОНУВАННЯ ТА НОВА КЛАСИФІКАЦІЯ МІНЕРАЛЬНИХ ВОД УКРАЇНИ (Огляд літератури) .....                                                                                                                        | 25  |
| 1.1 Розвиток принципів районування та картування .....                                                                                                                                                                 | 25  |
| 1.2 Розвиток класифікацій мінеральних вод.....                                                                                                                                                                         | 27  |
| 1.3 Принципи районування, застосовані при вивченні розповсюдження мінеральних вод з підвищеною мінералізацією та складанні карти розповсюдження мінеральних вод з підвищеною мінералізацією на території України ..... | 29  |
| 1.4 Визначення мінеральних вод з підвищеною мінералізацією.....                                                                                                                                                        | 32  |
| Висновки до розділу 1 .....                                                                                                                                                                                            | 35  |
| РОЗДІЛ 2. ....                                                                                                                                                                                                         | 37  |
| РОЗПОВСЮДЖЕННЯ МІНЕРАЛЬНИХ ВОД З ПІДВИЩЕНОЮ МІНЕРАЛІЗАЦІЄЮ .....                                                                                                                                                       | 37  |
| 2.1 Характеристика розповсюдження мінеральних вод з підвищеною мінералізацією у гідрогеологічних регіонах .....                                                                                                        | 39  |
| 2.1.1 Гідрогеологічний мегарегіон Українського щита .....                                                                                                                                                              | 39  |
| Висновки до підрозділу 2.1.1 .....                                                                                                                                                                                     | 45  |
| 2.1.2 Волино-Подільській артезіанській басейн.....                                                                                                                                                                     | 46  |
| Висновки до підрозділу 2.1.2 .....                                                                                                                                                                                     | 54  |
| 2.1.3 Дніпровський артезіанський басейн.....                                                                                                                                                                           | 55  |
| Висновки до підрозділу 2.1.3 .....                                                                                                                                                                                     | 66  |
| 2.1.4 Донецький артезіанський басейн .....                                                                                                                                                                             | 67  |
| Висновки до підрозділу 2.1.4 .....                                                                                                                                                                                     | 69  |
| 2.1.5 Причорноморський артезіанський басейн .....                                                                                                                                                                      | 71  |
| Висновки до підрозділу 2.1.5 .....                                                                                                                                                                                     | 77  |
| 2.1.6 Гідрогеологічний мегарегіон Донецької складчастої структури.....                                                                                                                                                 | 80  |
| Висновки до підрозділу 2.1.6 .....                                                                                                                                                                                     | 82  |
| 2.1.7 Гідрогеологічний мегарегіон складчастого Гірського Криму .....                                                                                                                                                   | 85  |
| Висновки до підрозділу 2.1.7 .....                                                                                                                                                                                     | 87  |
| 2.1.8 Гідрогеологічний мегарегіон складчастих Карпат.....                                                                                                                                                              | 90  |
| Висновки до підрозділу 2.1.8 .....                                                                                                                                                                                     | 94  |
| 2.2 Карта мінеральних вод без специфічних компонентів (з підвищеною мінералізацією) масштабу 1:1 000 000.....                                                                                                          | 98  |
| 2.2.1 Умовні позначення до карти [1] .....                                                                                                                                                                             | 98  |
| Висновки до розділу 2 .....                                                                                                                                                                                            | 104 |
| РОЗДІЛ 3 .....                                                                                                                                                                                                         | 106 |
| ДОСЛІДЖЕННЯ РІВНОВАЖНОГО СТАНУ МІНЕРАЛЬНИХ ВОД З ПІДВИЩЕНОЮ МІНЕРАЛІЗАЦІЄЮ. АНАЛІЗ РЕЗУЛЬТАТІВ ТЕРМОДИНАМІЧНОГО МОДЕЛЮВАННЯ ЇХ ХІМІЧНОГО СКЛАДУ (Огляд літератури).....                                                | 106 |

|                                                                                                                                                                                                                    |     |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 3.1 Короткий історичний огляд розвитку уявлень про хімічний склад води. Обґрунтування необхідності нових підходів до визначення хімічного складу мінеральних вод .....                                             | 106 |
| 3.2 Метод моделювання хімічного складу мінеральних вод з підвищеною мінералізацією. Методика моделювання. Визначення уточненого хімічного складу методом рівноважної хімічної термодинаміки.....                   | 111 |
| 3.2.1 Методика моделювання .....                                                                                                                                                                                   | 111 |
| 3.2.1.1 Миргородське родовище мінеральних вод .....                                                                                                                                                                | 113 |
| 3.2.1.2 Родовище мінеральної води «Сосновий Бор» (санаторій «Сосновий Бор», с. Власівка Зеньківського р-ну Полтавської області). .....                                                                             | 116 |
| 3.2.1.3 Куяльницьке родовище мінеральної води «Куяльник» (курорт Куяльник, Одеська область) .....                                                                                                                  | 117 |
| 3.2.1.4 Сергіївське родовище мінеральної води «Сергіївська»(с.Сергіївка, Одеська область).....                                                                                                                     | 119 |
| 3.2.1.5 Мінеральна вода «Брусницька» (с.Брусниця, Кіцманський район, Чернівецька область).....                                                                                                                     | 120 |
| 3.2.1.6 Мінеральна вода «Степаньська»(с.Степань, Сарненський район, Рівненська область).....                                                                                                                       | 121 |
| 3.2.1.7 Китроське родовище мінеральних вод (Кельменецький район Чернівецької області) .....                                                                                                                        | 123 |
| 3.2.1.8 Мінеральна вода «Надбужанська» (с. Балучин Буського району Львівської області) .....                                                                                                                       | 124 |
| 3.3 Аналіз результатів комп'ютерного моделювання .....                                                                                                                                                             | 126 |
| 3.3.1 Загальні зауваження .....                                                                                                                                                                                    | 126 |
| 3.3.2 Аналіз отриманих даних .....                                                                                                                                                                                 | 127 |
| ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 3.....                                                                                                                                                                                         | 153 |
| РОЗДІЛ 4 .....                                                                                                                                                                                                     | 156 |
| ІНТЕПРЕТАЦІЯ СКЛАДУ МІНЕРАЛЬНИХ ПИТНИХ ВОД, ОТРИМАНОГО ПІСЛЯ ТЕРМОДИНАМІЧНОГО РОЗРАХУНКУ: СПІЛЬНІ РИСИ З ГОМЕОПАТИЧНИМИ ЛІКАМИ ТА З РЕЗУЛЬТАТАМИ СУЧАСНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ ВЛАСТИВОСТЕЙ СИЛЬНО РОЗВЕДЕНИХ РОЗЧИНІВ ..... | 156 |
| 4.1 Порівняння дозувань.....                                                                                                                                                                                       | 161 |
| 4.2 Домішки у гомеопатичних ліках та мікрокомпоненти у мінеральних водах .....                                                                                                                                     | 163 |
| 4.3 Фізичні аномалії сильно розбавлених розчинів. Аналогії з процесами формування мінеральних вод .....                                                                                                            | 165 |
| Висновки до розділу 4 .....                                                                                                                                                                                        | 169 |
| ВИСНОВКИ .....                                                                                                                                                                                                     | 171 |
| СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ .....                                                                                                                                                                                   | 173 |
| ДОДАТОК А .....                                                                                                                                                                                                    | 186 |

## ВСТУП

Мінеральні води з підвищеною мінералізацією – найпоширеніша, доступна, вживана і найменш вивчена категорія мінеральних вод. Ситуація щодо вивчення цієї категорії мінеральних вод на сьогодні склалася таким чином, що слід констатувати факт добігання кінця попереднього етапу вивчення мінеральних вод щодо їх хімічного складу, а отже, попереднього районування, класифікації, які були втілені у з'ясування розповсюдження та картування в даній роботі. Причина такої ситуації – прискорення технічного прогресу наприкінці XX – початку XXI сторіччя. А, саме – прогрес в комп'ютерних технологіях (програмування, швидкодія комп'ютерів та ін.) та закономірно пов'язана з цим поява комп'ютерних програм, які дозволяють суттєво пришвидшити термодинамічні розрахунки складного хімічного складу води і отримати більш детальний і правдивий її склад.

Стало очевидним, що зміни, які вже увійшли у численні галузі людської діяльності, в тому числі і в геологічні науки та гідрогеологію зокрема, назріли і у даній області знань, яка поєднує гідрогеологію та медицину. Тут мається на увазі впровадження застосування термодинамічних розрахунків у процесі вивчення хімічного складу мінеральних та питних вод та інформування дослідників різних пов'язаних структур про необхідність таких змін.

Таким чином, дана робота логічно складається з двох частин: перша частина – це підсумок наукового етапу, що завершується і друга частина – це початок нового етапу із застосуванням нового методу дослідження хімічного складу мінеральних вод, заснованого на принципах рівноважної хімічної термодинаміки.

Обґрунтування вибору теми дослідження. Мінеральні води є загальновизнаним, 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 і даних, повстала

проблема систематизації нових напрацювань та застосування останніх досліджень для з'ясування розповсюдження мінеральних вод і поглиблення вивчення їх хімічного складу. Особливо це стосується мінеральних вод з підвищеною мінералізацією, які є і найдоступнішими, найпоширенішими, 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 завдання 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 моделювання їх хімічного складу на основі методів рівноважної хімічної термодинаміки.

Для досягнення мети були виконані такі основні завдання:

1. Проведений 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. Проведений аналіз загальних геологічних та гідрогеологічних закономірностей регіонів України з метою з'ясування розповсюдження мінеральних вод різного хімічного складу;
3. Створена карта розповсюдження мінеральних вод з підвищеною мінералізацією на території України;

4. Обґрунтовано необхідність нових підходів до визначення хімічного складу мінеральних вод;
5. Визначено більш повний хімічний склад мінеральних вод «Миргородська», «Сосновий Бор», «Куяльник», «Сергіївська», «Степанська», «Брусниця», «Надбужанська» та «Китроська» за допомогою комп'ютерного моделювання у програмі GEM-Selector V3.2. [[http://GEM-Selector\\_v3.2.web.psi.ch/](http://GEM-Selector_v3.2.web.psi.ch/)] та проведений аналіз отриманих результатів.
6. На основі отриманих результатів уточненого хімічного складу мінеральних вод розглянуто можливості їх бальнеологічного оцінювання із застосуванням досліджень аномальних властивостей сильнорозбавлених водних розчинів біологічно активних речовин та принципів і напрацювань гомеопатії.

*Об'єкт дослідження* – мінеральні води з підвищеною мінералізацією України.

*Предмет дослідження* – розповсюдження мінеральних вод та їх хімічний склад.

Методи дослідження Для вирішення поставлених завдань використані методи: системного аналізу, аналогій, картографічного синтезу та класифікації матеріалу. Уточнення хімічного складу проводилось методом комп'ютерного моделювання хімічного складу води з подальшим розрахунком його рівноважного стану за допомогою програми GEM-Selector V3.2. [[http://GEM-Selector\\_v3.2.web.psi.ch/](http://GEM-Selector_v3.2.web.psi.ch/)], що реалізує алгоритм пошуку мінімуму енергії Гіббса. Для графічного представлення матеріалів (побудова діаграм) застосовані вбудовані функції програми Excel (Microsoft Office - 2003). Для остаточної підготовки малюнків програма GIMP 2.

#### Наукова новизна отриманих результатів

1. Вперше досліджено і охарактеризовано просторове розповсюдження мінеральних вод з підвищеною мінералізацією на основі новоствореної класифікації мінеральних вод України (2003 р.) та нових принципів районування (2009) та вперше складена карта розповсюдження мінеральних вод з підвищеною мінералізацією 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 уточненого хімічного 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;
- Проаналізовані загальні геологічні, гідрогеологічні закономірності розповсюдження мінеральних вод з підвищеною мінералізацією України, за якими складена відповідна карта;
- Проведено комп'ютерне моделювання хімічного складу ряду мінеральних вод з підвищеною мінералізацією та обґрунтована необхідність застосування нових підходів до визначення хімічного складу мінеральних вод;
- Подана інтерпретація лікувальної дії мінеральних вод після отримання їх більш повного їх складу в результаті термодинамічних розрахунків із застосуванням напрацювань гомеопатії;

Всі роботи виконані у відділі гідрогеологічних проблем Інституту геологічних наук НАН України.

Співавторами наукових праць є науковий керівник та науковці, спільно з якими проведені дослідження. У наукових працях, опублікованих у співавторстві, дисертанту належить фактичний матеріал і основний творчий доробок.

Постановка мети та завдань, обговорення результатів проведені спільно з науковим керівником.

Апробація результатів дисертації– основні положення дисертації опубліковано у друкованих працях в спеціалізованих виданнях. Результати були оприлюднені 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 та обсяг дисертації Дисертація містить вступ, 4 розділи, загальні висновки, список використаних джерел, додатки. Текст, викладений на с., супроводжується 15 рисунками та 32 таблицями. Загальний обсяг дисертації – сторінок. Список використаних джерел містить 139 найменувань, з них 125 кирилицею та 14 латиницею.

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. Колябіній 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 щирю вдячність головному фахівцю Персиц Ірині Анатоліївні за допомогу та підтримку.

## РОЗДІЛ 1

### НОВІ ПРИНЦИПИ РАЙОНУВАННЯ ТА НОВА КЛАСИФІКАЦІЯ МІНЕРАЛЬНИХ ВОД УКРАЇНИ (Огляд літератури)

Основи загальних концепцій щодо гідрогеологічного районування, картування та класифікацій мінеральних вод, та тісно пов'язаних з цими концепціями, проблем формування їх хімічного складу та розповсюдження на території України, викладено в працях Алексєєвої А.С., Бабінця А.Е., Бондаренка С.С., Гатальського 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., Халяви В.Г., Шевченко О.Л., Шестопалова В.М., Шехунової С.Б., Яроцького Л.А. та інших вчених.

#### 1.1 Розвиток принципів районування та картування

Докладно передісторія становлення нових принципів районування мінеральних вод та їх картування, класифікації мінеральних вод викладена відповідно у монографіях «Формування мінеральних вод України» (2009 р.) [1]. та «Классификация минеральных вод Украины» (2003 р.) [2].

У даному розділі відмічені ті основні моменти розвитку, які дають розуміння новизни у з'ясуванні розповсюдження мінеральних вод з підвищеною мінералізацією та наступному їх картуванні.

До 90-х років минулого (XX) сторіччя районування території щодо розповсюдження мінеральних вод та відповідне їх картування базувалось на виділенні *провінцій, областей та районів* розповсюдження певних груп або типів мінеральних вод [3, 4]. Вперше *схематична* карта природних мінеральних вод СРСР

масштабу 1:10 000 000 була складена А.І.Дзенс-Литовським та Н.І.Толстіхіним у 1945 році [5]. На ній були виділені та показані три *провінції*:

- 1) лужноземельних гідрокарбонатних вод, що газують діоксидом вуглецю;
- 2) натрієвих сульфатних, хлоридних, гідрокарбонатних та змішаних вод, термальних, які газують азотом або метаном, що підіймається з надр вздовж глибоких тріщин;
- 3) солоних, гірко-солоних та сульфатних вод високої мінералізації гідрогеологічних басейнів відкритого та замкнутого типів, в осадових породах платформ, які слабо газують азотом або метаном.

В 1960 році В.В. Івановим, А.М.Овчинніковим, Л.А.Яроцьким [4] був розроблений основний поділ території СРСР на 5 *провінцій* та складена карта підземних мінеральних вод СРСР масштабу 1: 7 500 000. Авторами виділені: 1) провінція сірководнево-вуглекислих, вуглекислих та азотно-вуглекислих терм областей сучасного вулканізму; 2) провінція вуглекислих вод областей молоді магматичної діяльності; 3) провінція азотних лужних терм областей новітніх тектонічних рухів; 4) провінція азотних, азотно-метанових та метанових вод артезіанських басейнів платформ, крайових прогинів та складчастих областей; 5) провінція киснево-азотних та азотних радонових мінералізованих вод кори вивітрювання кислих кристалічних порід.

За такими ж принципами районування у міру накопичення нових матеріалів у наступні роки були опубліковані карти: мінеральних вод СРСР масштабу 1: 2 500 000 у 1967 році Л.А. Яроцьким, мінеральних лікувальних вод СРСР масштабу 1: 4 000 000, складена під загальним керівництвом В.В. Іванова[3].

Найбільш повна та сучасна схема районування була розроблена Г.В.Куліковим із співавторами (1991 р.) [3]. Згідно цієї схеми виділені провінції давніх платформ, молодих платформ, давніх складчастих поясів і молодих складчастих поясів. Всього в межах території СРСР окреслено 9 провінцій. В межах провінцій виділені області, які відповідають синеклізам, антеклізам, щитам, масивам і т.д. Райони розташовані в областях в межах локальних геологічних структур. Але,

карта мінеральних вод, складена за цими принципами районування, у наступні роки так і не з'явилась.

Карти мінеральних вод України минулих років (наприклад, остання карта масштабу 1:1 000 000, автори Алексєєва А.С., Гірич Р.Г., Халява В.Г. та інші, 1985р.) базуються на принципах районування, сформульованих ще в 1960 році [6]. На карті 1985 року за першою таксономічною одиницею поділу (провінцією), територія України поділялась на 3 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.

Аналізуючи принципи районування минулих років можна зробити висновок, що в цілому вони спираються на загальне геологічне районування, але вносять до нього деякий елемент хаотичності. Тобто, спочатку в провінції об'єднуються віддалені регіони, потім провінції знову поділяються на тіж самі регіони, тільки під іншою назвою - області, райони і т.д. [1,4-7]. З часом стало очевидним, що така схема районування, як теоретично, так і в практичному застосуванні невиправдано ускладнює загально прийняті геологічні та гідрогеологічні принципи, що згодом позначається на картуванні. Переобтяжені суперечливою інформацією карти стають складними для сприйняття фахівцями з боку геології, і з боку медицини [1].

## 1.2 Розвиток класифікацій мінеральних вод

Перші класифікації мінеральних вод з'явилися у досить далекі часи ще давнього Риму. Основною класифікаційною ознакою мінеральних вод в давніх класифікаціях було їх *призначення*, тобто лікувальна дія.

Важливою віхою для сучасного етапу розвитку розуміння лікувальної дії мінеральних вод, їх класифікації, а також, районування та картування стала Наугеймська нарада щодо мінеральних вод (1911 р.), яка уперше пов'язала лікувальні властивості мінеральних вод з їх *йонним хімічним складом* [2]. Перша

класифікація на нових засадах була складена лікарем В.С.Садіковим і опублікована у 1916 році [8] ще за часів царської Росії.

У наступні роки були запропоновані декілька класифікацій. У 1930 р. – Звоницького Н.С., у 1932 р. – Карстенса-Александрова з наступними змінами, внесеними у 1956 р. В.А.Александровим [2].

Вдалою вважається класифікація мінеральних вод розроблена В.В.Івановим та Г.О.Невраєвим у 1964 році [9]. В цій класифікації були враховані основні гідрогеологічні, фізико-хімічні особливості і лікувальне значення мінеральних вод. Група А за цією класифікацією – *мінеральні води без специфічних компонентів та властивостей* – визначалась як лікувальна тільки за іонним складом та величиною мінералізації при наявності у газовому складі переважно *азоту та метану*. В 1982 році класифікація була вдосконалена В.В. Івановим [10].

В 1987 році вийшла в світ класифікація Г. В. Кулікова і А. В. Жевлакова [3]. Доля цієї класифікації подібна до долі районування (вище), запропонованого авторами: вона вийшла у останні буремні роки існування СРСР і її суттєві досягнення не були належним чином відмічені та враховані, аж до виходу «Классификации минеральных вод Украины» [2] у 2003 році.

Основна відмінність нових принципів районування та класифікації мінеральних вод від попередніх – це їх узгодженість щодо газового складу мінеральних вод. Тобто, у нових «Класифікації...» та районуванні враховані тільки ті гази, які мають бальнеологічне значення. Азот і метан були вилучені з нової класифікації з тієї ж самої причини, що й з нових принципів районування – за відсутності відомостей про їх лікувальне застосування [11] та про відповідні дослідження у цьому напрямку.

### 1.3 Принципи районування, застосовані при вивченні розповсюдження мінеральних вод з підвищеною мінералізацією та складанні карти розповсюдження мінеральних вод з підвищеною мінералізацією на території України

При районуванні територій у зв'язку з вивченням розповсюдження мінеральних вод з підвищеною мінералізацією використано принципи гідрогеологічного районування, розроблені у відділі гідрогеологічних проблем Інституту геологічних наук НАН України [1, 12].

В основу структурного гідрогеологічного районування закладений принцип однорідності умов формування водообміну (однорідне районування) в природних умовах. Виділено три таксономічні одиниці районування: 1 – мегарегіон, 2 – регіон, 3 – область [1, 12].

До *мегарегіонів* відносяться геологічні структури – плити, щити, складчасті структури. Кордони між ними проводяться за структурним принципом.

Згідно геологічної будови і за основними ознаками водообміну в межах України виділено 5 мегарегіонів:

I – Український щит; II – Східно-Європейська плита; III – Донецька складчаста структура; IV – Карпатська складчаста структура; V – Кримська складчаста структура.

В межах цих мегарегіонів виділені гідрогеологічні *регіони*, в межах регіонів – області. Наприклад:

- мегарегіон Східно-Європейської плити складається з чотирьох *областей-артезіанських басейнів*: Волино-Подільського, Дніпровського, Донецького та Причорноморського;
- у мегарегіоні Українського щита (гідрогеологічному *регіоні* Українського щита) виділені: основна *область* розповсюдження тріщинних вод в кристалічних породах докембрія і пластово-тріщинних у покривельній, малопотужній осадовій

товщі, а також відносно невеликі *області* – артезіанські басейни Криворізького синклінорію, Конксько-Ялинської і Болтиської западин.

Розповсюдження мінеральних вод на території України зумовлене 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 [1, 12].

У зазначеній роботі [12] більш дрібні одиниці районування – гідрогеологічні зони і райони – виділені за ландшафтно-кліматичними ознаками, які впливають на періоди та інтенсивність інфільтраційного живлення підземних вод, а, отже, на формування ресурсів підземних вод. В гідрохімічному плані зональність впливає на склад ґрунтових вод і, дещо в меншому ступені, на склад вод більш глибоких горизонтів. Таким чином, гідрогеологічні зони і райони визначають особливості гідрохімічного фону, серед якого формуються підземні води [1, 12].

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 окремих порушених структурах, але й загалом по різних гідродинамічних зонах. 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, порівняно мінералізованих вод [1, 12].

В цілому всі ці фактори впливають на гідрохімічні характеристики підземних вод, і, у зв'язку з цим, на розповсюдження певних типів мінеральних вод.

Тому, принципи районування за умовами розповсюдження мінеральних вод співпадають з принципами загального гідрогеологічного районування на рівні виділення мегарегіонів і областей, а на рівні більш дрібних одиниць районування мають свою специфіку (табл.1.1).

Згідно нового структурного гідрогеологічного районування розповсюдження мінеральних вод з підвищеною мінералізацією з'ясоване і описане вперше.

Таблиця 1.1

Схема районування території України за умовами формування і розповсюдження мінеральних вод [1]

| Мегарегіони<br>(гідрогеологічні регіони) | Області                                                                                   | Райони                                                                                                                                  |
|------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1                                        | 2                                                                                         | 3                                                                                                                                       |
| I. Українського щита                     | 1. Тріщинних і пластово-тріщинних вод щита                                                | 1.1 Тріщинних вод<br>1.2 Пластово-тріщинних вод північно-східної частини Українського щита                                              |
|                                          | <i>Артезіанські басейни:</i><br>2. Криворізький<br>3. Конксько-Ялинський<br>4. Болтиський |                                                                                                                                         |
| II. Східно-Європейської платформи        | <i>Артезіанські басейни:</i><br>1. Волино-Подільський                                     | 1.1 Східний<br>1.2 Північно-Східний<br>1.3 Північно-Західний<br>1.4 Зона висхідного розвантаження в долині р. Зах. Буг                  |
| II. Східно-Європейської платформи        |                                                                                           | 1.5 Центральні частина басейну<br>1.6 Південно-західна<br>1.7 Сульфідних вод<br>1.8 Нафтусеподібних вод<br>1.9 Дренуючої дії р. Дністер |
|                                          | 2. Дніпровський                                                                           | 2.1 Північно-західний і північно-східний<br>2.2 Західний<br>2.3 Центральний<br>2.4 Південно-східний<br>2.5 Східний                      |
|                                          | 3. Донецький                                                                              | 3.1 Західний<br>3.2 Східний                                                                                                             |
|                                          | 4. Причорноморський                                                                       | 4.1 Північний<br>4.2 Другий північний<br>4.3 Центральні-Кримський                                                                       |
|                                          |                                                                                           | 4.4 Переддобруджинський<br>4.5 Присиваський<br>4.6 Керченський                                                                          |

Продовження табл. 1.1

| 1                                   | 2                                                   | 3                                                                                                                   |
|-------------------------------------|-----------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| III Донецької складчастої структури | 1 Розповсюдження малих артезіанських басейнів       |                                                                                                                     |
|                                     | 2 Пластово-тріщинні басейни в карбонічних відкладах |                                                                                                                     |
| IV Складчастого Гірського Криму     |                                                     |                                                                                                                     |
| V Складчастих Карпат                | 1 Передкарпатський артезіанський басейн             | 1.1 Зовнішня частина басейну<br>1.2 Внутрішня частина басейну                                                       |
|                                     | 2 Складчасті Карпати                                | 2.1 Скибові Карпати<br>2.2 Кросненсько-Мармарошська зона                                                            |
|                                     | 3 Закарпатський артезіанський басейн                | 3.1 Чоп-Мукачівський артезіанський басейн<br>3.2 Солотвинський артезіанський басейн<br>3.3 Вигорлат-Гутинська гряда |

#### 1.4 Визначення мінеральних вод з підвищеною мінералізацією

В «Класифікації...» [2] сформульоване нове, уточнене визначення мінеральних вод без специфічних компонентів, та уточнена їх назва. Попередня назва «Мінеральні води без специфічних компонентів та властивостей» була визнана такою, що не відповідає ситуації, коли лікувальні *властивості* цих вод широко відомі та застосовуються. За підсумками до даної роботи «Мінеральні води без специфічних властивостей» перейменовано в «Мінеральні води з підвищеною мінералізацією».

До мінеральних вод з підвищеною мінералізацією відносяться підземні питні води з мінералізацією більше  $1 \text{ г/дм}^3$ , вплив на організм яких відбувається за рахунок складу, співвідношень та підвищених кількостей макрокомпонентів (натрій-, кальцій-, магній-, хлор-, сульфат- та гідрокарбонат-іони) у воді. Згідно "Класифікації мінеральних вод України" [2] мінеральні води з підвищеною мінералізацією відносяться до *категорії I*. За складом основних іонів мінеральні води категорії I поділяються на *класи та підкласи* (класи за аніонами, підкласи за катіонами). Всього виділено 15 класів аніонів та 15 підкласів катіонів (табл. 1.2).

У відповідності з існуючими медичними нормативними документами щодо застосування мінеральних вод певного складу (на час складання класифікації – в Україні з врахуванням державних стандартів минулих років) з’ясовано відомих 25 основних *типів* мінеральних вод з підвищеною мінералізацією. *Типи* мінеральних вод (зокрема, мінеральних вод з підвищеною мінералізацією) – це близькі за основним складом води, *бальнеологічне призначення яких однакове*. Якщо, не дивлячись на однаковий склад макрокомпонентів, медичні рекомендації щодо застосування вод дещо відрізняються, то *типи* поділяються на *підтипи*. Наприклад: «миргородський» тип вод – це хлоридні натрієві маломінералізовані води, з мінералізацією до 5 г/дм<sup>3</sup>, вмістом гідрокарбонатів не більше 20% від складу аніонів.(тип 20 – див. табл 1.2). В Україні є сприятливі гідрогеологічні умови для формування мінеральних вод типу «Миргородська» не тільки в межах Дніпровського артезіанського басейну, але і в інших гідрогеологічних регіонах, тобто існують мінеральні води - *аналоги* цього типу (або мінеральні води *миргородського типу*).

Таблица 1.2

Розподіл мінеральних вод з підвищеною мінералізацією на класи та підкласи [2]

| <div style="display: flex; align-items: center; justify-content: center;"> <div style="text-align: center; margin-right: 10px;"> ↓<br/>А<br/>Аніони<br/>Класи </div> <div style="border-left: 1px solid black; border-right: 1px solid black; padding: 0 10px; text-align: center;"> К<br/>Катіони<br/>Підкласи </div> <div style="text-align: center; margin-left: 10px;"> → </div> </div> | a                                     | b     | c     | d            | e             | f            | g            | h            | i            | j  | k         | l         | m         | n          | o        |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------|-------|-------|--------------|---------------|--------------|--------------|--------------|--------------|----|-----------|-----------|-----------|------------|----------|
|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | Ca                                    | Ca-Mg | Mg-Ca | Ca-Mg (Na+K) | Ca-(Na+K)- Mg | Mg-Ca-(Na+K) | Mg-(Na+K)-Ca | (Na+K)-Ca-Mg | (Na+K)-Mg-Ca | Mg | Mg-(Na+K) | (Na+K)-Mg | Ca-(Na+K) | (Na+K)- Ca | (Na+K)   |
| 1                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           | HCO <sub>3</sub>                      |       |       |              |               |              |              |              |              |    |           |           |           |            | 1        |
| 2                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           | HCO <sub>3</sub> -SO <sub>4</sub>     |       |       | 4            | 4             | 4            | 4            | 4            | 4            |    |           |           | 3         | 3          | 2        |
| 3                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           | SO <sub>4</sub> -HCO <sub>3</sub>     |       |       | 4            | 4             | 4            | 4            | 4            | 4            |    |           |           | 3         | 3          | 2        |
| 4                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           | HCO <sub>3</sub> -SO <sub>4</sub> -Cl |       |       | 7            | 7             |              |              |              |              |    |           | 6         |           |            | 5        |
| 5                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           | HCO <sub>3</sub> -Cl -SO <sub>4</sub> |       |       | 7            | 7             |              |              |              |              |    |           | 6         |           |            | 5        |
| 6                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           | SO <sub>4</sub> -HCO <sub>3</sub> -Cl |       |       | 7            | 7             |              |              |              |              |    |           | 6         |           |            | 5        |
| 7                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           | SO <sub>4</sub> -Cl -HCO <sub>3</sub> |       |       | 7            | 7             |              |              |              |              |    |           | 6         |           |            | 5        |
| 8                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           | Cl -HCO <sub>3</sub> -SO <sub>4</sub> |       |       | 7            | 7             |              |              |              |              |    |           | 6         |           |            | 5        |
| 9                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           | Cl -SO <sub>4</sub> -HCO <sub>3</sub> |       |       | 7            | 7             |              |              |              |              |    |           | 6         |           |            | 5        |
| 10                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | HCO <sub>3</sub> -Cl                  |       |       | 10           |               |              |              | 10           |              |    |           |           |           |            | 8,9      |
| 11                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | Cl -HCO <sub>3</sub>                  |       |       | 10           |               |              |              | 10           |              |    |           |           |           |            | 8,9      |
| 12                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | SO <sub>4</sub>                       | 12    | 12    | 12           | 14            | 14           | 14           | 14           | 14           |    |           |           | 13        | 13         | 11,19    |
| 13                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | SO <sub>4</sub> -Cl                   |       |       | 17,18        | 17,18         | 17,18        | 17,18        | 17,18        | 17,18        |    |           |           | 16        | 16         | 15       |
| 14                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | Cl -SO <sub>4</sub>                   |       |       |              |               |              |              |              |              |    |           | 19/1      | 16        | 16         | 15, 15/1 |
| 15                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | Cl                                    |       |       |              |               |              |              | 22           |              |    |           |           |           | 24,25      | 20,21,23 |

Розповсюдження мінеральних вод з підвищеною мінералізацією вивчено та описане згідно поділу на гідрохімічні класи (за основними аніонами).

### Висновки до розділу 1

1. Сучасний етап історії становлення принципів районування та класифікації мінеральних вод складає приблизно 100 років.
2. Відмова від врахування азоту та метану як основного принципу районування дозволило застосувати до вивчення розповсюдження мінеральних вод з підвищеною мінералізацією принципи районування вже сформовані та опробовані у геологічному та гідрогеологічному районуванні та картуванні.
3. Відмова від врахування азоту та метану як класифікаційної ознаки дозволила визначити Категорію I «Мінеральні води з підвищеною мінералізацією» (застаріла назва – без специфічних компонентів) у новій «Класифікації мінеральних вод України», класифікувати її за хімічним складом, що в свою чергу дозволило створити першу в Україні «Карту мінеральних вод без специфічних компонентів України», яка увійшла до Національного Атласу України.

*Результати досліджень даного розділу наведено в таких публікаціях:*

1. Классификация минеральных вод Украины: моногр. / В. М. Шестопапов, Г. Н. Негода, Н. Б. Овчинникова, М. В. Набока, Н. П. Моисеева, С. П. Сулейманов, П. В. Блинов, О. А. Бобылева, Г. Ф. Бурлак, Г. И. Великий, В. В. Ковальская, Г. Г. Лютый, В. А. Прокопов. К.:Маком, 2003. 121 с. (Особистий внесок – збір та систематизація матеріалу, участь у аналізі та узагальненні, підготовка матеріалів до публікації).
2. Шестопапов В. М., Негода Г. М., Овчиннікова Н. Б. Районування території України за умовами формування і розповсюдження мінеральних вод / Формування мінеральних вод України: моногр. / В. М. Шестопапов, Г. М. Негода, Н. П. Моїсєєва, М. О. Дружина, А. О. Сухоребрий, І. П. Онищенко, В. В. Гудзенко, Н. Б. Овчиннікова, В. Ю. Усов, Г. П. Ясевич.

- Київ: Наук. Думка, 2009. С. 365–392. (Особистий внесок – збір та систематизація матеріалу, участь у аналізі та узагальненні, підготовка матеріалів до публікації).
3. Минеральные воды Украины, их классификация, применение и стандартизация / В. М. Шестопапов, Н. П. Моисеева, В. Д. Короленко, Н. Б. Овчинникова. *Химия и технология воды*. т. 23, № 4, 2001. С. 439–447. (Особистий внесок – збір, участь у систематизації та аналізі матеріалу, підготовка до публікації).
  4. Шестопапов В. М., Овчинникова Н. Б. Новая классификация минеральных вод в Украине. *Вісник фармакології та фармацевції*. Київ, № 11, 2003. С. 25–34. (Особистий внесок – систематизація та участь у аналізі матеріалу, підготовка до публікації).
  5. Шестопапов В. М., Овчинникова Н. Б. Перша українська класифікація мінеральних вод. Матеріали міжнародного водного форуму «АКВА УКРАЇНА-2003». (Особистий внесок – участь у підготовці доповіді).
  6. Овчинникова Н.Б. Крем'янисті мінеральні води / Формування мінеральних вод України: моногр. / В. М. Шестопапов, Г. М. Негода, Н. П. Моисеева, М. О. Дружина, А. О. Сухоребрий, І. П. Онищенко, В. В. Гудзенко, Н. Б. Овчинникова, В. Ю. Усов, Г. П. Ясевич. Київ: Наук. Думка, 2009. С. 175–184. (Підготовлена особисто).
  7. Шестопапов В. М., Негода Г. М., Овчинникова Н. Б. Карта мінеральних вод із специфічними компонентами / Національний Атлас України. НАН України, Інститут географії. К. : Академперіодика, 2007. 408 с. (Особистий внесок – збір та систематизація матеріалів, участь в узагальненні та аналізі результатів, участь у розробці концепції карти).

## РОЗДІЛ 2.

### РОЗПОВСЮДЖЕННЯ МІНЕРАЛЬНИХ ВОД З ПІДВИЩЕНОЮ МІНЕРАЛІЗАЦІЄЮ

Мінеральні води I категорії – «Мінеральні води з підвищеною мінералізацією» розповсюджені у всіх гідрогеологічних регіонах 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, 13] :

|                               |   |                                |
|-------------------------------|---|--------------------------------|
| Зона активного (інтенсивного) | } | Верхній гідродинамічний поверх |
| водообміну;                   |   |                                |
| Зона значного водообміну      | } | Нижній гідродинамічний поверх  |
| Зона утрудненого водообміну;  |   |                                |
| Зона значно утрудненого       | } | Нижній гідродинамічний поверх  |
| водообміну.                   |   |                                |

Важливою гідрогеологічною *закономірністю* [1, 12,13,14] 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 – від класу гідрокарбонатних до класу сульфатних і далі – до класу хлоридних вод.

Класичний погляд на формування хімічного складу мінеральних вод полягає в тому, що «хімічний склад мінеральних вод формується протягом тривалого геологічного часу головним чином в зонах уповільненого та утрудненого водообміну» [1, 7, 11]. З цим можна погодитись з однією поправкою: це відноситься

до багатьох мінеральних вод, але не для всіх. Окремі види мінеральних вод формуються виключно в зоні активного та значного водообміну (наприклад, «Нафтуся», мінеральні води малої мінералізації у південних районах України). Надходження мінеральних вод, сформованих в нижніх зонах водообміну до зони активного водообміну та денної поверхні, пов'язане з різними причинами, які будуть розглянуті при аналізі кожного з регіонів окремо.

Основна увага у дослідженнях в наш час приділяється зонам активного та значного водообміну. Такі міркування полягають в першу чергу в тому, що в першому гідродинамічному поверсі знаходяться та формуються багато цінних родовищ мінеральних вод. Тому, основні зусилля вивчення зосереджені на цій зоні. Важливим є і суто економічний фактор: буріння, обладнання та експлуатація глибоких свердловин коштує суттєво дорожче.

Називають [12,14] три основних причини формування *підвищеної мінералізації* підземних вод в Україні:

- випаровування з поверхні підземних вод, в разі їх неглибокого залягання, випаровування вологи в зоні аерації з наступним виносом солей у водоносний горизонт - в південних областях;
- вилуговування солей з водовмісних і контактуючих слабопроникних порід, переважно, в умовах утрудненого водообміну;
- розвантаження високо мінералізованих глибинних підземних вод та змішування їх з прісними інфільтрогенними водами.

Дві перших названих причини мають безумовний регіональний характер, третя може діяти як на регіональному рівні, так і локально, що пов'язане з особливостями геологічної будови і динаміки підземних вод багатоповерхової системи водоносних горизонтів.

Формування гідрохімічного складу та розповсюдження мінеральних вод з підвищеною мінералізацією конкретного гідрогеологічного регіону (на додаток до вже названих причин) залежить від:

- історії геологічного розвитку регіону;
- умов залягання порід;

- генезису водовмісних та водотривких порід;
- їх літологічного 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.

## 2.1 Характеристика розповсюдження мінеральних вод з підвищеною мінералізацією у гідрогеологічних регіонах

### 2.1.1 Гідрогеологічний мегарегіон Українського щита

Характер гідрогеологічної структури Українського щита визначається головним чином особливостями водообміну тріщинних вод древнього фундаменту, складеного метаморфічними та магматичними утвореннями, серед яких переважають гнейси, граніти та мігматити [1, 12,15,16].

За особливостями водообміну в природних умовах на території Українського щита виділяють три групи водоносних горизонтів та комплексів, які належать різним стратиграфічним горизонтам [12]:

- Четвертинних, неогенових та палеогенових відкладів міжрічкових просторів;
- Палеогенових, крейдяних та юрських відкладів депресій в кристалічному фундаменті;
- Тріщинуватих кристалічних порід докембрія та продуктів їх вивітрювання.

Водоносні горизонти першої групи вирізняються невеликими глибинами залягання та відсутністю напору на більшій площі залягання, води прісні.

Розповсюдження мінеральних вод з підвищеною мінералізацією в межах Українського щита пов'язане з другою та третьою групами водоносних горизонтів [12, 17].

В зоні активного водообміну в тріщинуватих кристалічних породах розвинені переважно прісні води. Глибина зони активного водообміну в кристалічних породах не перевищує 100-150 м, що пов'язано з розвитком в цих межах достатньо інтенсивної тріщинуватості. Нижче зустрічаються дрібні «волосяні» тріщини, циркуляція вод в яких утруднюється.

Умови для формування мінеральних вод з підвищеною мінералізацією на Українському щиті складаються головним чином в зонах утруднення водообміну. Формування самих зон в умовах розповсюдження кристалічних порід щита пов'язане із зменшенням тріщинуватості щільних порід з глибиною, але даний фактор часто призводить і до так званої «безводності» порід, і, в цілому, до економічної недоцільності видобутку мінеральних вод. Буровими свердловинами виявлені переважно хлоридні, різного складу катіонів, мало- та середньомінералізовані (до 10 г/дм<sup>3</sup>) мінеральні води в різних частинах тріщинуватої зони Українського щита – від півночі до півдня. Широко відомі маломінералізовані хлоридно-гідрокарбонатні натрієво-кальцієві води м. Хмільник, які містять радон. Питання походження солонуватих вод Українського щита розглядались багатьма дослідниками [1, 12, 15, 20, 22–26 та ін.]. В цілому, їх генезис вважається досі не з'ясованим. Так, К.І.Маков [15] та А.Є. Бабинець [20] вважали їх метаморфізованими реліктами морських вод неогенової трансгресії. Ф.А.Руденко [18,19] походження хлоридно-гідрокарбонатних вод в районі м. Хмільник пояснював «дифузійним та гравітаційним обміном» з поверхневими та ґрунтовими водами, допускаючи також можливість підтоку високомінералізованих вод з глибоких тектонічних тріщин. Пояснюють походження підвищеного вмісту хлору в підземних водах кристалічних порід також як результат гідротермальних процесів, які відбуваються під час метаморфізації порід [26].

Існує гідрохімічна закономірність у складі питних та мінеральних вод тріщинуватої зони Українського щита, тісно пов'язана зі змінами кліматичних умов

з півночі на південь та одночасним збільшенням потужності покривних відкладів. Так, в північній частині щита переважають прісні та ультрапрісні гідрокарбонатні кальцієві (кальцієво-натрієві) підземні води. В центральній частині у складі підземних вод збільшується вміст сульфатного іону і переважають гідрокарбонатно-сульфатні (сульфатно-гідрокарбонатні), інколи зустрічаються трикомпонентні за аніонами різного складу катіонів підземні, в тому числі маломінералізовані мінеральні води, з мінералізацією до  $1,5-2 \text{ г/дм}^3$  (класи А2-А7). Далі на південь поступово збільшується мінералізація і частка хлоридного іону у хімічному складі вод. У південних частинах щита даються взнаки підвищені температури повітря та поверхні, що викликають процеси випаровування з поверхні підземних вод. Тут складаються умови для формування сульфатних мінеральних вод у місцях розвинення загіпсованих порід (локально) та, переважно, перехідних класів вод – хлоридно-сульфатних, гідрокарбонатно-сульфатних, трикомпонентних за аніонами і, часто, трикомпонентних за катіонами, з мінералізацією, найчастіше, до  $10 \text{ г/дм}^3$  (класи А8 - А11). З півночі на південь щита збільшується також кількість і вміст в процентному відношенні магнію у складі катіонів [1, 18, 19].

Найбільш відомі мінеральні води з підвищеною мінералізацією зони активного водообміну формуються у глибоких частинах депресій Українського щита – Конксько-Ялинській та Болтиській западинах, та в межах Криворізького синклінорію. Глибини Конксько-Ялинської (довжина  $\approx 100 \text{ км}$ , ширина  $\approx 60 \text{ км}$ ) та Болтиської западин ( $\approx 25 \times 25 \text{ км}$ ) приблизно однакові – близько  $500 \text{ м}$ . Западини вповнені відкладами мезозою (переважно крейдового віку) та кайнозою. На відміну від Конксько-Ялинської, де континентальні відклади нижньої крейди представлені вуглецевими глинами та пісками, а морські – крейдою та мергелем, в Болтиській западині відклади крейдового віку представлені головним чином бітумінозними глинами, горючими сланцями, алевролітами та пісками. Живлення підземних вод крейдових відкладів відбувається переважно за рахунок висхідної фільтрації тріщинних вод або низхідної фільтрації вод відкладів палеогену, неогену та антропогену [12, 18]. Хімічний склад вод – змішаний за аніонами та катіонами. Найчастіше зустрічаються (класи А13, А14) сульфатно-хлоридні (хлоридно-

сульфатні) кальцієво-натрієві (натрієві) та трикомпонентні - сульфатно-хлоридно-гідрокарбонатні (хлоридно-гідрокарбонатно-сульфатні та ін.) кальцієво-натрієві (натрієві) мінеральні води з мінералізацією від 1 до 3,5 г/дм<sup>3</sup> (класи А8, А9).

Високомінералізовані та розсільні хлоридні натрієві мінеральні води (клас А15) відомі у Криворізькому синклінорії. Не зважаючи на високу гідрогеологічну та геохімічну вивченість криворізьких розсолів, походження їх залишається досі не з'ясованим [23]. Специфічний йонно-сольовий склад, відносна незалежність від метеорних вод та вірогідних обмінних процесів з водовмісними породами дозволяють виділити їх в окремий генетичний тип [23,24], хоча існують різні погляди на їх генезис [12, 18, 19, 20, 24 та ін.]. Основні труднощі з'ясування походження криворізьких розсолів пов'язані перш за все із необхідністю приймати до уваги одночасно процеси водообміну та змішування вод різного походження. З накопичених даних випливає, що змішування вод різного генезису могло відбуватись на всіх етапах їх існування, аж до теперішнього часу, коли цей район інтенсивно розробляється [23,24]. Першоджерелом розсолів Кривбасу А.Є.Бабинець вважав морські води неогенової трансгресії [20]. Появу високомінералізованих підземних вод на щитах вважають також наслідком вичавлювання солоних вод, головним чином, з глинистих утворень оточуючих депресій [23,24]. Як джерело криворізьких розсолів називають відклади девонської солі Дніпровсько-Донецької западини: розсоли могли проникати на значні глибини по розломах як на стадії розвинення девонського евапорітового басейну, так і після – в результаті відчавлювання маточної ропи та порових розчинів в зону розлому з наступним захороненням при тектонічних перебудовах [23].

Найбільші дебіти свердловин в межах Українського щита спостерігаються в розломних зонах та в долинах річок. Збільшення тріщинуватості порід у долинах часто сприяє висхідному розвантаженню глибинних мінеральних вод та формуванню родовищ мінеральних вод різного складу.

Викладене вище коротко зведено в табл. 2.1.

Таблиця 2.1

Схема умов розповсюдження мінеральних вод з підвищеною мінералізацією в межах Українського щита [1]

| Гідродинамічний<br>поверх, або<br>гідродинамічна<br>зона                             | Розповсюдження мінеральних вод                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | Приклади                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |
|--------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1                                                                                    | 2                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | 3                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |
| Перший<br>гідродинамічний<br>поверх (зони<br>активного та<br>значного<br>водообміну) | <p>Розповсюдження мінеральних вод класів А2-А9, А12-А14 в тріщинуватих породах та мезозойських відкладах депресій</p> <p><i>Основні умови, що впливають на формування гідрохімічного складу:</i></p> <p>1) Кліматичні умови – збільшення випаровування в південних частинах щита, в степовій посушливій зоні;</p> <p>2) Живлення підземних вод у депресіях за рахунок висхідного розвантаження з водоносного горизонту у кристалічних породах</p> <p>3) Уповільнення водообміну з глибиною та зменшення тріщинуватості</p> | <p>- Родовище Новгородківське (Кіровоградська обл.) - хлоридно-сульфатна трикомпонентна маломінералізована (3,9 г/дм<sup>3</sup>) [21],</p> <p>- Родовище Вознесенське (Миколаївська область) хлоридно-сульфатно-гідрокарбонатна натрієва маломінералізована (1,0-2,0 г/дм<sup>3</sup>), водоносний горизонт у відкладах палеогену, літологічний склад – пісковики, глибина 27,0-48,5 м (родовище знаходиться на межі Українського щита та Причорноморського артезіанського басейну) [27].</p> |
|                                                                                      | <p>Розповсюдження мало- та середньомінералізованих мінеральних вод класів А8-А11 та А15;</p> <p><i>Основні умови, що впливають на формування гідрохімічного складу:</i></p> <p>1) Питання залишається дискусійним</p>                                                                                                                                                                                                                                                                                                      | <p>- Родовище Хмельницьке (Вінницька обл.) – радонові мінеральні води, з глибиною (&gt;150 м) хімічний склад змінюється з гідрокарбонатного кальцієво-магнієвого на хлоридно-гідрокарбонатний натрієво-кальцієвий, мінералізація підвищується з 0,5 до 4,9 г/дм<sup>3</sup> [27];</p> <p>- Свердловина в м.Умань (Черкаська обл.) хлоридна натрієво-кальцієва мінеральна вода, мінералізація 3,2 г/дм<sup>3</sup>, водоносний горизонт у тріщинуватих породах [23]</p>                         |

## Продовження таблиці 2.1

| 1                                                                                        | 2                                                                                                                                                                                                                                                                                                       | 3                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |
|------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|                                                                                          | <p>Вихід мінеральних вод, сформованих в зонах утрудненого та значно утрудненого водообміну, та формування родовищ змішаного генезису:<br/> <i>Основні умови, що впливають на формування гіdroхімічного складу:</i><br/>           1) Тектонічні порушення;<br/>           2) Дренуюча дія річок</p>     | <p>- Родовище Криворізьке (Дніпропетровська обл.) - мінеральна вода хлоридно-гідрокарбонатно-сульфатна трикомпонентна за аніонами, мінералізація - 2,0-5,0 г/дм<sup>3</sup>; водоносний горизонт тріщинних вод у гранітах архей-протерозойського віку, глибина 50,0-147,0 м [27],<br/>           - Джерело (Житомирська обл., с. Городок, берег р. Тетерів) – сульфатно-хлоридна магнієво-натрієва мінеральна вода, мінералізація 1,5 г/дм<sup>3</sup> [23];</p> |
| <p>Другий гідродинамічний поверх (зони утрудненого та значно утрудненого водообміну)</p> | <p>Формування хлоридних натрієвих вод високомінералізованих та розсільних (клас А15):<br/> <i>Основні умови, що впливають на формування гіdroхімічного складу:</i><br/>           Загальні гідрогеологічні закономірності;<br/>           Змішування вод різного генезису (питання досі дискусійне)</p> | <p>- Шахта ім.Леніна (Кіровоградська обл.) – хлоридна натрієва вода, мінералізація 21,3 г/дм<sup>3</sup>, водоносний горизонт у кристалічних породах, глибина 900 м [23];<br/>           - Шахта «Родина» (Кіровоградська обл.) - хлоридна натрієва вода, мінералізація 84,5 г/дм<sup>3</sup>, водоносний горизонт у кристалічних породах, глибина 1015 м [23];</p>                                                                                              |

### Висновки до підрозділу 2.1.1

1. Мінеральні води з підвищеною мінералізацією Українського щита характеризуються різноманітністю складу за аніонами та катіонами. 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.
2. 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) тріщинуватих кристалічних порід докембрія та продуктів їх вивітрювання;
3. В зоні активного водообміну у складі мінеральних вод з підвищеною мінералізацією спостерігаються спільні гідрохімічні закономірності, тісно пов'язані з кліматичними змінами: з півночі на південь збільшуються частки сульфатного та, поступово, і хлоридного іонів. У складі катіонів в мінеральних водах з півночі на південь збільшується частка і кількісний вміст магнію.
4. Генезис мало- та середньомінералізованих хлоридних вод (клас А15) у кристалічних породах зони тріщинуватості Українського щита, хлоридно-гідрокарбонатних та гідрокарбонатно-хлоридних маломінералізованих (класи А10-А11) мінеральних вод у Хмельницькій області та високомінералізованих і розсільних вод Криворізького синклінорію залишається досі предметом дискусій.

### 2.1.2 Волино-Подільській артезіанській басейн

У Волино-Подільському басейні виділяють всі чотири гідродинамічні зони водообміну, або два гідродинамічні поверхи. Формування гідродинамічних зон пов'язане із структурними особливостями та своєрідністю геологічної історії різних частин артезіанського басейну [1].

До структурних особливостей Волино-Подільського басейну слід віднести близькість до Білоруського кристалічного масиву на півночі, контакт з Українським щитом на сході басейну, та з Карпатською альпійською гірсько-складчастою системою на південному заході.

Близькість до позитивних древніх структур на півночі та сході обумовила тривале підняття та денудацію осадових відкладів, починаючи з верхнього протерозою і до четвертинного періоду (з перервами) включно. В періоди осадконакопичення утворення відносно грубоуламкових відкладів переважало над глинистими фаціями. Сучасний гумідний клімат та історія геологічного розвитку сприяли створенню в північній та східній частинах артезіанського басейну системи гідравлічно пов'язаних, промитих на значні глибини, водоносних горизонтів. Тут потужна зона активного та значного водообміну часто охоплює всю осадову товщу до порід фундаменту на глибинах 600-1000 м. Зона прісних вод, яка досягає фундаменту, умовно може бути окреслена від кордону зі щитом до смуги виклинювання кембрійських відкладів, що простягається з північ-північ-заходу на південь-південь-схід, приблизно від району смт. Хотислав (західніше м. Рівне), далі на схід та південний схід до р. Дністер. Майже паралельно цій зоні, західніше, приблизно від району міст Любомль та Нововолинськ в напрямку до м. Луцьк, верхів'я р. Західний Буг і далі до району м. Тернопіль простягається менш потужна зона прісних вод, що охоплює не всю осадову товщу, а тільки приблизно до глибини 400 м.

Південно-західна та центральна частини Волино-Подільського артезіанського басейну різко відрізняються від північно-східної частини. В геологічній історії періоди занурення та накопичення відкладів переважають над періодами підняття.

Тут потужність зони прісних вод невелика, в межах розвитку зони тріщинуватості товщі сенон-турону, приблизно до глибини 100-200 м (включаючи четвертинні та неогенові водоносні горизонти). Потужна товща крейдяного віку, яка досягає 850 м і більше, нижче зони тріщинуватості має характер регіонального водотриву [28]. Нижче за розрізом розташовані зони утрудненого та значно утрудненого водообміну [1, 12, 28].

Багатство та різноманітність мінеральних вод з підвищеною мінералізацією Волино-Подільського артезіанського басейну сформовані під впливом різних процесів. Основним фактором, який впливає на виникнення та направленість процесів формування мінеральних вод з підвищеною мінералізацією, як вже було сказано вище, є *гідродинамічний фактор*. Розподіл мінеральних вод за гідрохімічними класами в межах Волино-Подільського артезіанського басейну в цілому підлягає вертикальній зональності, як загальній гідрогеологічній закономірності.

В зонах *утрудненого та значно утрудненого водообміну* по всій території Волино-Подільського басейну формуються хлоридні натрієві мінеральні води, високо мінералізовані та розсільні (клас А15). Формування мінеральних вод цього класу в межах нижнього гідродинамічного поверху пов'язане з процесами вилуговування водовмісних порід з наступною концентрацією та метаморфізацією вод в умовах гідрогеологічної закритості структур [29, с.338].

Потужність гідродинамічних зон залежить від геоморфологічних, геолого-структурних та палеогідрогеологічних особливостей території. Зокрема, основними умовами формування зони утрудненого водообміну, є геологічні умови розташування відкладів на значних глибинах, наявність регіональних слабопроникних відкладів, перекриваючих водовмісні горизонти.

На формування особливостей хімічного складу мінеральних вод з підвищеною мінералізацією у Волино-Подільському артезіанському басейні головним чином впливає відмінність геологічної будови північно-східної, центральної та південно-західної частин басейну. Відповідно, є відмінності у потужностях гідродинамічних

зон, що в свою чергу впливає на основні процеси формування складу підземних вод [30].

Північ та схід Волино-Поділля є областю поступового, але нерівномірного занурення фундаменту, де нижні зони утрудненого водообміну з'являються з поступовим збільшенням потужності осадових відкладів та появою у геологічному розрізі «регіонального водотриву» – стохідських глин кембрійського віку. Ці структурні особливості північно-східної частини суттєво впливають на формування родовищ мінеральних вод, пов'язаних з уповільненням водообміну в найбільш занурених місцях [1, 30]. Розривні порушення з розушільненням порід, що розвиваються у таких зонах, створюють умови для висхідного розвантаження мінеральних вод. З саме такими умовами пов'язане формування Степаньського родовища (Рівненська область) хлоридних натрієвих вод (клас А15) (табл. 2.2).

Крайній схід північної частини Волино-Подільського басейну – це область прісних, переважно, гідрокарбонатних вод що охоплює весь осадовий комплекс до фундаменту. Поступово, на захід, потужність осадових відкладів збільшується, формується нормальна гідрохімічна вертикальна зональність, верхній гідродинамічний поверх починає відокремлюватись від нижнього глинами кембрію, зростає мінералізація вод нижніх водоносних горизонтів [30]. Все це призводить до збагачення складу мінеральних вод, і вже в м. Луцьк у пісковиках кембрійського віку (глибини 850-905 м) відкрите родовище сульфатно-хлоридних натрієвих мінеральних вод (мінералізація 3,7–4,1 г/дм<sup>3</sup>).

Ще далі на захід та південний захід, в районі м. Нововолинськ, та південніше складаються умови для формування гідрокарбонатних натрієвих мінеральних вод (клас А1). Потужність відкладів крейди значно зростає в цьому напрямку. Завдяки дренуючій дії річок (р. Південний Буг з притоками та інші) збільшується глибина поширення тріщинуватості та кавернозності у відкладах крейди, збільшується потужність водоносних горизонтів і комплексів. В нижній частині крейдяних відкладів мінералізація досягає 5 г/дм<sup>3</sup>, а склад вод змінюється з гідрокарбонатного кальцієвого (прісні води) у верхній частині сенону на гідрокарбонатний натрієвий

Таблиця 2. 2

Схема умов розповсюдження мінеральних вод з підвищеною мінералізацією у Волино-Подільському артезіанському басейні [1]

| Гідродинамічний поверх,<br>або гідродинамічна зона                             | Розповсюдження мінеральних вод                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      | Приклади                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |
|--------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1                                                                              | 2                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | 3                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |
| Верхній гідродинамічний<br>поверх.<br>Зони активного та<br>значного водообміну | Розповсюдження гідрокарбонатних натрієвих вод (клас А1)<br><i>Основні умови, що впливають на формування гідрохімічного складу:</i><br>1) Гідродинамічні умови зони значного водообміну;<br>2) Літологічний склад порід: перевага теригенних відкладів, відсутність гіпсів, вапняків                                                                                                                                                 | - Драчинецьке родовище (Чернівецька обл.) - гідрокарбонатна натрієва вода, мінералізація 1,1-1,3 г/дм <sup>3</sup> , водовмісні породи - алевроліти з прошарками піску, косівський горизонт нижнього неогену, глибини 58,0 - 94,0м [27];<br>- Валякузьминське родовище (Чернівецька обл.) - гідрокарбонатна натрієва вода, мінералізація 1,4-1,7 г/дм <sup>3</sup> , водовмісні породи - піски нижнього неогену, глибини 25,5 - 29,0м [27];                           |
|                                                                                | Розповсюдження сульфатних, гідрокарбонатно-сульфатних та інших мінеральних вод класів А2-А9, А13-А14<br><i>Основні умови, що впливають на формування гідрохімічного складу:</i><br>1) Гідродинамічні умови зон активного і значного водообміну<br>2) Літологічний склад порід (породи містять гіпси, вапняки);                                                                                                                      | - Чернівецьке родовище (м.Чернівці) —гідрокарбонатно-сульфатна кальцієво-магнієва вода, мінералізація 1,3-1,6 г/дм <sup>3</sup> , водовмісні породи – глина з прошарками пісковиків, косівський горизонт нижнього неогену, глибини 28,0 - 36,0м [27];<br>- Луцьке родовище (Волинська обл..) – хлоридно-сульфатна натрієва мінеральна вода, мінералізація 3,7-4,1 г/дм <sup>3</sup> , водоносний горизонт – пісковики кембрію, глибини 850-905 м [27].                |
|                                                                                | Розповсюдження хлоридно-гідрокарбонатних, гідрокарбонатно-хлоридних, хлоридних, переважно натрієвих, середньо мінералізованих вод (класи А10-А11, А15)<br><i>Основні умови, що впливають на формування гідрохімічного складу:</i><br>1) Гідродинамічні умови зон активного і значного водообміну;<br>2) Літологічний склад порід – потужні карбонатно-теригенні товщі порід, відсутність впливу гіпсоносних та вапнякових відкладів | - Жобринське (Рівненська область) родовище хлоридних натрієвих, мінералізація 8,2-8,4 г/дм <sup>3</sup> , поліська свита протерозойського відділу, глибини 703,-750,0 [27,31];<br>- Журавичське (Волинська область) родовище хлоридних натрієвих вод (із вмістом броду, мінералізація 10,0-14,0 г/дм <sup>3</sup> , поліська свита протерозойського відділу, глибини 690,0-745 [27]<br>- Мінеральні води, характерні для карбонових відкладів Львівської мульди [27]. |

## Продовження табл. 2.2

|                                                                                               |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|                                                                                               | <p>Розповсюдження та прояви мінеральних вод, сформованих в інших гідродинамічних зонах</p> <p><i>Основні умови, що впливають на формування гідрохімічного складу родовищ та проявів:</i></p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1) Дренуюча дія річок;</li> <li>2) Наявність зон тектонічних, розривних порушень</li> <li>3) Літо-фаціальні «вікна»</li> </ol> | <p>- Кам'янець-Подільське родовище хлоридних натрієвих вод, мінералізація -10,0 г/дм<sup>3</sup>, невеликий вміст бромів - 10-28 мг/дм<sup>3</sup>, водовмісний горизонт - пісковики вендського віку, глибина 187,7 - 520,0 м [27];</p> <p>Степанське родовище (Рівненська обл.) - хлоридна натрієва мінеральна вода, мінералізація 1,9-9,2 г/дм<sup>3</sup>, водоносний горизонт – пісковики поліської свити протерозою, глибини 260-589 м [27,31]</p> |
| <p>Нижній гідродинамічний поверх</p> <p>Зони утрудненого та значно утрудненого водообміну</p> | <p>Розповсюдження хлоридних натрієвих вод високомінералізованих та розсільних (Категорія I, клас A15)</p> <p><i>Основні умови, що впливають на формування гідрохімічного складу:</i></p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1) Гідродинамічні умови зони утрудненого водообміну</li> </ol>                                                                     | <p>- м.Великі Мости (Львівська обл.) –хлоридні кальцієво-натрієві води (з вмістом бромів), мінералізація 182 г/дм<sup>3</sup>, водоносні відклади девонського та силурійського віку, глибини &gt;2000м [28];</p> <p>- с.Бучач - хлоридні натрієві води, мінералізація 66 г/дм<sup>3</sup>, водоносний горизонт у відкладах кембрію, глибини 1314-1346 м [28]</p>                                                                                        |

(маломінералізовані мінеральні води) вже у туроні [12, 28, 30]. В районі м.Нововолинськ у намюрських відкладах карбону зустрічаються маломінералізовані «содові» води. Нижче за розрізом в обох випадках найчастіше відбувається послідовний перехід до гідрокарбонатно-хлоридних, хлоридно-гідрокарбонатних та, згодом, до хлоридних, переважно натрієвих вод. Появу хлоридних натрієвих вод у крейдяному горизонті пояснюють [12, 28, 30] розвантаженням мінеральних вод з інших горизонтів.

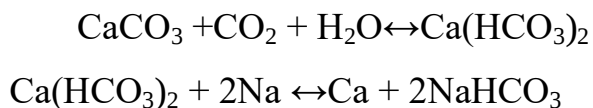
Гідрокарбонатні води, найбільш поширені та характерні для верхнього гідродинамічного поверху, відносять до вод інфільтраційно-атмосферного генезису. Вільна вуглекислота, яка приймає участь в утворенні содових вод, має біохімічне походження і присутня в кількості, що відповідає карбонатній рівновазі [29]. Появу содових (гідрокарбонатних натрієвих) вод у розрізі слід пов'язати із зменшенням присутності у хімічному складі води сульфатного іону (<20%-екв) та збільшенням кількості іону натрію ( $\text{Na} \gg \text{Ca} + \text{Mg}$ ). Такі умови формування складаються, де спостерігається:

1) практична відсутність впливу складу гіпсів, ангідритів, вапняків та сірковмісних порід поблизу місць формування,

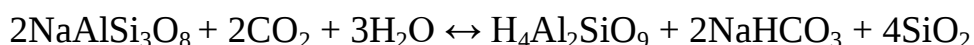
2) перевага теригенних (глини та пісковики намюрського ярусу) та карбонатно-теригенних порід (відклади мергелю та крейди крейдяного віку) у розрізі.

Розрізняють такі шляхи вірогідного содоутворення [32, 33]:

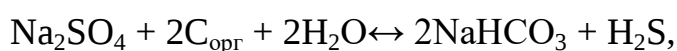
а) поєднання процесів розчинення карбонатів кальцію та магнію з наступною десорбцією натрію з поглинаючого комплексу порід:



б) процес вивітрювання калій-натрієвих польових шпатів під дією діоксиду вуглецю та води:



в) метаморфізації вод, або процес сульфатредукції:



Розповсюдження гідрокарбонатно-хлоридних або хлоридно-гідрокарбонатних вод також відбувається природним чином в умовах верхнього гідродинамічного поверху, коли у складі порід переважають теригенні відклади, особливо при розвитку у відкладах глинистих прошарків [29].

Центральна та південно-західна частини відзначаються значним збільшенням потужності осадових відкладів за рахунок порід молодшого геологічного віку, та повним складом гідродинамічних зон. Регіональним водотривом в центральній частині є потужна товща крейдяного віку нижче зони тріщинуватості [1, 12, 30, 31, 34].

У формуванні складу мінеральних вод центральної та південно-західної частин, окрім гідродинамічного та геолого-структурного факторів, значну роль набуває літологічний склад водовмісних та водотривких порід. Водообмін у відкладах, які складають розріз у Волино-Подільському басейні, починаючи з зони активного водообміну – з гіпсо-ангідризових відкладів міоцену (вододіли Подільської височини), і – до гіпсів, доломітів та вапняків девону та силуру, які охоплені різними зонами водообміну, сприяє формуванню різноманітного складу мінеральних вод з підвищеною мінералізацією, серед яких переважають сульфат-вмісні води [35, 36, 37, 38, 39]. Інакше кажучи, такі літологічні умови зсувають процеси формування вертикальної гідрохімічної зональності в бік інтенсивного збільшення вмісту сульфатів у складі підземних вод на глибинах від 15-20 до 700-800 м. В таких умовах Подільської височини сформоване Балучинське родовище мінеральної води «Надбужанська» (клас А12). Сульфатні мінеральні води утворюються переважно в умовах окислювання, тобто відносяться до вод інфільтраційно-атмосферного генезису. Хімічний склад таких вод формується в результаті процесів розчинення, дифузійного вилуговування, реакцій обміну під агресивною дією  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{O}_2$ , різних живих організмів та інших чинників на гірські породи. Водовмісні горизонти можуть бути складені породами різного генезису та літолого-петрографічного складу.

Серед мінеральних вод широко представлені води класів А2-А4 (гідрокарбонатно-сульфатні та сульфатно-гідрокарбонатні різного складу катіонів),

A5-A7 (трикомпонентні за аніонами та катіонами), A12 (сульфатні, переважно натрієві), A13-A14 (хлоридно-сульфатні та сульфатно-хлоридні, головним чином, натрієві).

Загіпсовані породи девону та силуру, які знаходяться в зоні активного водообміну, зумовлюють формування переважно сульфат-вмісних класів мінеральних вод. Поступово занурюючись у західному напрямку під більш молоді породи, у зону значно утрудненого водообміну, вони втрачають свій вплив. В найбільш заглиблених частинах Львівської мульди, де гіпсові та вапнякові відклади девону та вапняки силуру занурюються досить глибоко, в мергельно-крейдянному горизонті (глибини >300 м) зустрічаються гідрокарбонатно-хлоридні та хлоридно-гідрокарбонатні натрієві мінеральні води з мінералізацією від 3 до 10 г/дм<sup>3</sup> [1, 28] – класи A10, A11 за класифікацією.

В південній частині центрального району літологічний склад порід дещо змінюється: зникають гіпсові відклади з палеозойського розрізу, але розповсюджується плямисте поширення сірки і гіпсо-ангідритів у неогеновій товщі порід. Тому, у верхній частині розрізу тут місцями розповсюджені сульфатні і сірководневі води, а на глибині – хлоридні [1, 35, 36, 37]. Так, за даними буріння в с. Конопківка (санаторій «Медобори», в 20 км на південь від м. Тернопіль) в нижньосилурійських вапняках і кембрійських пісковицях на глибинах 750-950 м зустрінуті підземні мінеральні води з мінералізацією 54,2 г/дм<sup>3</sup> і такими показниками хімічного складу:

$$M_{54,2} \frac{Cl\ 89\ SO_4\ 11}{(Na + K)\ 83\ Ca\ 9\ Mg\ 8}$$

Дебіт свердловини досягав 2,4 м<sup>3</sup>/год при зниженні 41 м.

В південно-західній частині басейну, на межі з Передкарпатським прогином, неогенові відклади суттєво збагачені на сірконосні вапняки. Тут широко розповсюджені сульфатні води, часто збагачені на сірководень.

На самому півдні Волино-Подільського басейну, де у розрізі неогену переважають теригенні відклади, складаються умови для формування маломінералізованих «содових» вод (клас A1). Наприклад, Драчинецьке родовище

гідрокарбонатних натрієвих вод в Чернівецькій області (мінералізація 1,1-1,3 г/дм<sup>3</sup>, водовмісні породи – алевроліти з прошарками піску косівського теригенного горизонту нижнього неогену, глибини від 58,0 до 94,0м). Трохи глибше, на глибині від 119 до 154 м, з пісків косівської свити видобувається хлоридно-гідрокарбонатна мінеральна вода в с. Брусниця (клас А11).

Розмаїття складу мінеральних вод за площею та вертикальним розрізом зумовлене наявністю *структурних* та *тектонічних* «пасток», в межах яких більш-менш локально утримуються води певного складу. Із структурними особливостями пов'язана поява «гідравлічних вікон», в зонах яких відбувається підйом та змішування підземних вод різного складу та мінералізації, і, отже, формування родовищ мінеральних вод, хімічний склад яких може відрізнятись від «фонового».

Особливо важливу роль геолого-структурні умови виконують при формуванні родовищ мінеральних вод в зоні активного водообміну. Так, сприятливі для пошуку мінеральних вод І категорії умови у верхній гідродинамічній зоні Волино-Подільського артезіанського басейну складаються в місцях перетину долинами річок та приток Західного Бугу та Дністра зон тектонічних порушень. З такими умовами можна пов'язати формування мінеральної води Китроського джерела гідрокарбонатно-сульфатного складу аніонів (клас А2). Тектонічні зони глибокого закладання сприяють поширенню дренуючого впливу річок на значну глибину, і в зонах перетину відомі осередки розвантаження глибинних мінеральних вод [30, 34] різного складу та походження. Наприклад, Кам'янець-Подільське родовище бромних хлоридних натрієвих вод (мінералізація – 10,0 г/дм<sup>3</sup>, водовмісний горизонт – пісковики вендського віку, глибина 187,7-520,0 м) можна навести як приклад впливу дренуючої дії р. Дністер та його приток (р. Смотрич).

## Висновки до підрозділу 2.1.2

1. Територія басейну є асиметричною западиною, де геологічна будова північної і східної частин та, зміщеної на південний захід центральної, і південно-західної частин різні.

2. Така будова зумовлює гідродинамічні особливості у різних частинах Волино-Подільського артезіанського басейну. 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.

3. Відповідно до особливостей гідродинаміки Волино-Подільського басейну, розповсюдження мінеральних вод з підвищеною мінералізацією має свої специфічні риси у північній, східній, центральній та південно-західній частинах басейну.

4. 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».

### 2.1.3 Дніпровський артезіанський басейн

У вертикальному розрізі Дніпровського артезіанського басейну виділяють чотири гідродинамічні зони: активного, значного, утрудненого і значно утрудненого водообміну. За інтенсивністю, напрямком і умовами руху флюїдів гідродинамічні зони Дніпровського артезіанського басейну об'єднують в два поверхи, що принципово різні у гідродинамічному відношенні. Верхній поверх латерального і вертикального руху підземних вод включає зони активного і значного водообмінів, нижній поверх, переважно вертикального переміщення підземних вод, співпадає із зонами утрудненого і значно утрудненого водообміну.

Специфічною особливістю геологічного розрізу Дніпровського артезіанського басейну є наявність у центральній його частині потужних накопичень девонської і нижньопермської солі. В зв'язку з цим, важлива роль у формуванні і будові локальних структур басейну належить соляній тектоніці, яка проявлялася протягом значної частини геологічної історії регіону з різною інтенсивністю, що обумовило виникнення соляних діапирів, компенсаційних прогинів і розривних порушень [1, 12, 30, 40, 41].

Зони активного і значного водообмінів чітко розділяються тільки у центральній частині Дніпровського артезіанського басейну. На окраїнах Дніпровського басейну, в зв'язку з виклинюванням водотривів, чітка межа розділу між зонами відсутня, і вони складають єдиний верхній гідродинамічний поверх.

Зона утрудненого водообміну, яка належить до нижнього гідродинамічного поверху, в центральній частині басейну охоплює водовмісні породи середньої і нижньої юри, тріасу і верхньої пермі, а порід більш давнього віку – на окраїнах басейну. Сформована вона в інтервалі глибин від 500-700 м до 1000-1500 м. Верхня межа зони обумовлюється гіпсометричним положенням товщі середньоюрських глин. В центральній частині басейну відокремлюються площі навколо відкритих соляних штоків, де до цієї зони можна віднести більш давні відклади, навіть девонські. Наприклад, на опорній ділянці Миргородського родовища [49] мінеральних вод – на Ромоданівській соляній структурі. Мінеральні води тут відзначаються високою мінералізацією, яка іноді перевищує 300 г/дм<sup>3</sup>.

Нижня зона значно утрудненого водообміну розташована під регіональним пермським водотривом, представленим переважно глинисто-алевритовими відкладами, і охоплює всі розташовані нижче палеозойські водоносні комплекси (за винятком верхньопермського). Зона значно утрудненого водообміну розвинена в межах грабену на глибинах 1500-2000 м і більше. Серед пермських відкладів, особливо в південно-східній частині басейну, розвинені відклади кам'яної солі. Вважають [28], що у формуванні деяких соляних куполів в Дніпровському басейні нарівні з девонською сіллю приймає участь і пермська. Основними шляхами

переміщення вод є тектонічні порушення. Сульфати у воді відсутні, або відмічаються у дуже незначній кількості. Газонасиченість вод висока, склад газу переважно вуглеводневий.

Повний гідродинамічний розріз представлений тільки в центральній частині артезіанського басейну. В межах його бортових частин, наприклад, вздовж долини р. Дніпро, де регіональні водотриви відсутні, розвинені одна, або дві гідродинамічні зони, що охоплюють увесь осадовий комплекс.

У верхньому гідродинамічному поверсі (рис.2.1) швидкості і напрями руху підземних вод обумовлюються величинами гідравлічних ухилів (від областей живлення в межах сучасних вододільних просторів до областей розвантаження в долинах річок), з поступовим зменшенням швидкостей руху у міру збільшення глибини залягання водоносних порід та зменшення їх зв'язку з денною поверхнею.

Характер руху підземних вод у нижньому гідродинамічному поверсі Дніпровського артезіанського басейну суттєво відрізняється від описаного вище. Він обумовлюється наявністю «гідрогеологічних вікон» розвантаження, які приурочені до соляних куполів, тектонічних розломів (рис. 2.2). Рух підземних вод в межах цього поверху здійснюється дуже повільно під впливом високих тисків, що перевищують гідростатичні. В зонах розуцільнених розломів відносні висхідні швидкості зростають.

Рух підземних вод суттєво ускладнений проявами солянокупольної і розривної тектоніки, і відбувається шляхом складного багатосхідчастого переливу вод з більш глибоких водоносних горизонтів у вище розташовані горизонти. Найактивніше розвантаження приурочене до вузлів перетину регіональних розривних порушень з глибоко врізаними долинами рік Дніпра, Сів.Донця, Ворскли, Самари, Псла та інших [30, 41].

Ступінь водообміну в межах солянокупольних структур неоднакова і залежить від багатьох факторів: геологічної будови, тектоніки, наскільки водотривкі породи прорвані соляним ядром, ступеню порушення надсольових порід куполу тощо. Так, наприклад, на території опорної ділянки Миргородського родовища мінеральних

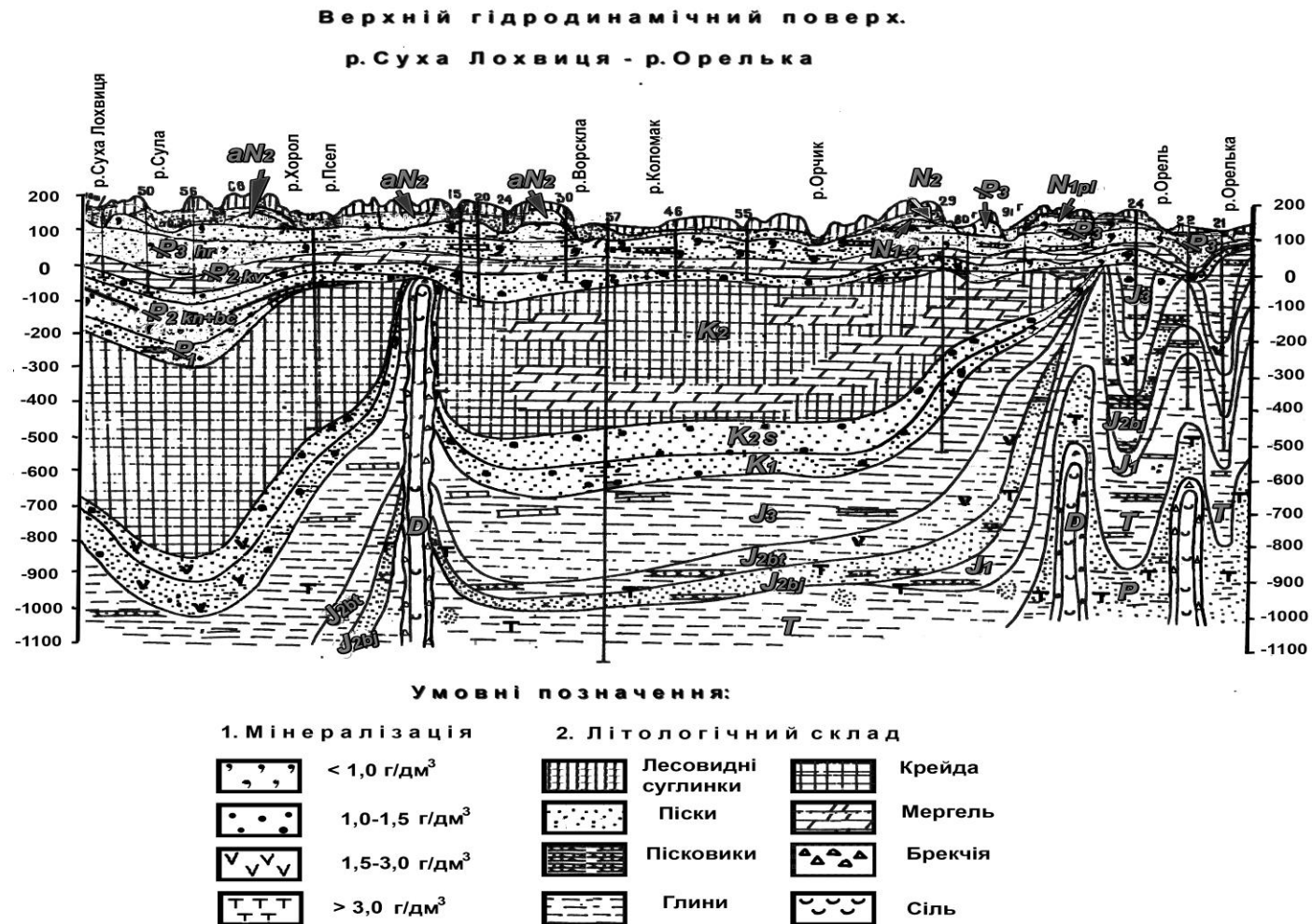
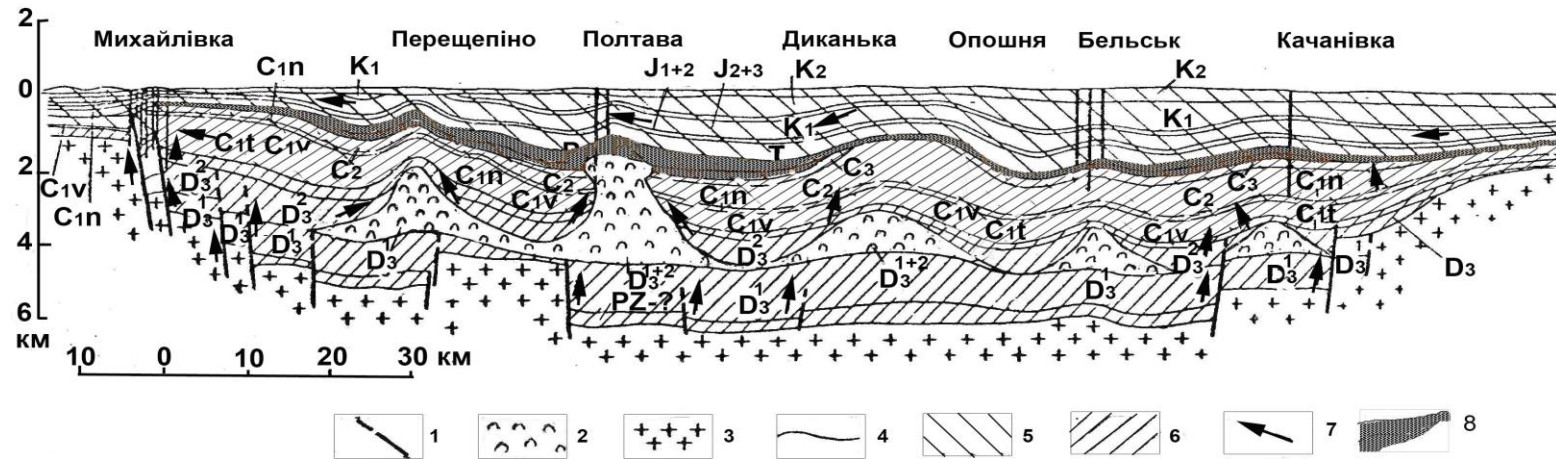


Рисунок 2.1 Поперечний гідрогеологічний профіль верхнього гідродинамічного поверху Дніпровського басейну між річками Суха Лохвиця та Орелька (матеріали відділу гідрогеологічних проблем ІГН НАНУ)



Поперечний гідрогеологічний профіль Дніпровського артезіанського басейну

Умовні позначення: 1 - розломи; 2 - соленосна формація верхнього девону;  
 3 - докембрійський кристалічний фундамент;  
 4 - межі розповсюдження стратиграфічних комплексів;  
 5 - гідродинамічний поверх переважно латерального руху підземних вод  
 6 - гідродинамічний поверх переважно вертикального руху підземних вод  
 7 - напрямок руху підземних вод  
 8 - пермський водотрив

) у водоносних  
горизонтах

Рисунок 2.2 Гідрогеологічний розріз Дніпровського артезіанського басейну по лінії с.Михайлівка- с.Качанівка  
 (матеріали відділу гідрогеологічних проблем ІГН НАНУ)

вод (клас А15) виділені Л.П.Шваєм [42] місцеві області живлення, приурочені до відкритих соляних куполів (Ромоданівського, Ісачківського, Кибінцевського та ін.), поблизу яких, навіть у девонських відкладах, розвинені води хлоридного натрієвого типу, що не мають ознак метаморфізації та інших ознак, які б свідчили про їх довготривале перебування в надрах. Родовище хлоридної натрієвої (клас А15) мінеральної води «Сосновий Бор» (с.Власівка) відкрите у водоносному горизонті верхньої юри (глибина 1106-1206 м) має подібні умови формування.

Отже, найсприятливіші умови для водообміну в глибоких відкладах палеозою Дніпровського артезіанського басейну існують в структурах з соляними штоками, що проривають всю осадову товщу, включаючи мезозойські і кайнозойські відклади і виходять в зону активного водообміну.

В зонах *утрудненого та значно утрудненого водообміну* Дніпровського артезіанського басейну формуються міцні хлоридні натрієві, кальцієво-натрієві та хлоридні кальцієві розсоли. В центральній частині Дніпровсько-Донецької западини мінералізація їх місцями перевищує  $300 \text{ г/дм}^3$ . Вважається, що розсоли зони утрудненого водообміну Дніпровського басейну досягають найбільших значень мінералізації серед всіх інших розсільних мінеральних вод платформних структур України [28].

В центральній частині Дніпровського басейну, в місцях глибокого занурення юрських порід у зону утрудненого водообміну, формуються мінеральні води хлоридного натрієвого складу, мінералізація – від  $20 \text{ г/дм}^3$  і до  $50\text{--}96 \text{ г/дм}^3$  у межах окремих солянокупольних структур. За хімічним складом підземні води тріасових та пермських відкладів також переважно хлоридні натрієві, мінералізація у центральній частині басейну складає відповідно  $50\text{--}135 \text{ г/дм}^3$  та  $200\text{--}275 \text{ г/дм}^3$ . Мінеральні води у відкладах карбону набувають хлоридного кальцієво-натрієвого складу, мінералізація сягає  $260 \text{ г/дм}^3$ . В центральній та південно-східній найбільш занурених частинах (глибини 3000–3500 м) мінералізація вод у відкладах карбону часто менша ніж у розташованих вище горизонтах, і складає  $52\text{--}130 \text{ г/дм}^3$ . Води характеризуються підвищеним вмістом гідрокарбонатів, бору, та зниженим – бромом [43]. Підземні води, приурочені до девонських відкладів, зазвичай, хлоридні натрієві

та кальцієво-натрієві (хлоркальцієвого типу за С.А.Суліним) [41] з мінералізацією 131–308 г/дм<sup>3</sup>. Мінералізація підземних вод від юрських до девонських відкладів збільшується в бік центральної частини западини. Мінімальна мінералізація вод девонських відкладів зафіксована у бортовій північно-західній частині западини і на окремих гідрогеологічно відкритих солянокупольних структурах (Кибінцевська, Роменська, Омбишська). Водоносні горизонти карбонівих та девонських відкладів розташовані головним чином в зоні значно утрудненого водообміну. Ступінь метаморфізації цих вод завжди вища, ніж в водах, розвинених на ділянках соляних штоків, які порушують природне залягання порід, змінюючи гідрогеологічні умови (Ісачки, Ромни, Слов'янськ, Калайдинці, Олішівка). Мінеральні води нижнього гідродинамічного поверху часто збагачені на йод, бром та інші мікрокомпоненти [28, 44].

Оскільки геологічна та гідрогеологічна будова Дніпровського артезіанського басейну [1, 12, 19, 28, 30, 45, 46 та ін.] зумовлюють достатню кількість виходів мінеральних вод з глибин у зону активного водообміну, видобування їх в умовах зони утрудненого водообміну практично не відбувається (в «Державному балансі» значиться тільки одне родовище, але і воно не експлуатується – див. табл.2.3).

Основними факторами, що впливають на формування хімічного складу мінеральних вод з підвищеною мінералізацією *верхнього гідродинамічного поверху* Дніпровського артезіанського басейну, є наступні:

#### 1. Літологічний склад порід

Переважа теригенних та карбонатно-теригенних порід у геологічному розрізі зони активного водообміну Дніпровського басейну: піски, пісковики та глини харківського та канівсько-бучакського горизонтів, мергельно-крейдіяна товща крейдіяного віку, кварцево-глауконітові піски та пісковики сеноман-альбу, вапняки та пісковики юрського віку, подекуди тріасові піски та пісковики (якщо входять до верхнього гідродинамічного поверху). Розчинення карбонатного цементу порід, десорбція натрію з глинистих відкладів, дифузійне вилуговування глин, в порових розчинах яких присутні іони натрію, – процеси, які відбуваються в товщі порід такого складу, зумовлюють формування головним чином гідрокарбонатних,

гідрокарбонатно-хлоридних, хлоридно-гідрокарбонатних, хлоридних мінеральних вод (класи А1, А10, А11, А15). Серед катіонів переважають натрій та кальцій. Мінералізація вод переважно не перевищує 10 г/дм<sup>3</sup>.

На півдні Дніпровського артезіанського басейну, на межі з Донецькою складчастою структурою, у складі мінеральних вод з підвищеною мінералізацією з'являються сульфати. Накопичення сульфатів пов'язане з вилуговуванням загіпсованих порід нижньої пермі, широко розвинених на околицях Донбасу, де місцями вони виходять на денну поверхню. В цьому районі формуються мінеральні води гідрокарбонатно-сульфатні, сульфатно-гідрокарбонатні, трикомпонентні за аніонами, хлоридно-сульфатні та сульфатно-хлоридні (класи А2–А9, А13–А14), переважно, мало- та середньомінералізовані.

Охарактеризовані гідрогеологічні умови Дніпровського артезіанського басейну можна вважати значною мірою сприятливими для формування «содових» мінеральних вод. Прісні гідрокарбонатні натрієві води зустрічаються в центральній частині басейну, в Полтавській, Черкаській областях. Перспективні площі знаходження мінеральних содових вод знаходяться головним чином в центральній частині басейну (дещо зрушені на північ), мають схожі риси з Волино-Подільським артезіанським басейном, де в західній частині басейну мінералізація вод мергельно-крейдянної товщі верхньокрейдяного віку з глибиною зростає від 0,4–0,8 г/дм<sup>3</sup> до 4,0–5,0 г/дм<sup>3</sup>, а склад змінюється з гідрокарбонатного кальцієвого (натрієво-кальцієвого) на гідрокарбонатний натрієвий [28, с.207]. Потужність мергельно-крейдянної товщі максимальна в центральній частині Дніпровсько-Донецької западини та на її північному борті. Отже, є всі підстави очікувати тут знаходження мінеральних «содових» вод.

Формування гідрокарбонатних натрієвих вод з мінералізацією 0,5–2,0 г/дм<sup>3</sup> в межах Дніпровсько-Донецького авлакогену на глибинах 900–1200 м В.Г.Суярко [47, с.64], окрім вже розглянутих вище процесів, пояснює ще дегідратацією та розкристалізацією мінералів на цих глибинах з вивільненням великих кількостей молекулярної води, але більш детально суть механізму не аналізує.

## 2. Літологічний та геолого-структурний фактори

Накопичення відкладів солі у девоні та, пов'язана з ними соляна тектоніка, що розвинена на значних площах Дніпровського артезіанського басейну, спрямовують процеси утворення переважно хлоридних мінеральних вод. Соленосні пласти девонського віку, в межах яких формуються хлоридні натрієві води, складаються переважно із хлористого натрію (галіту), інші солі або відсутні, або присутні у незначній кількості [48]. Величини коефіцієнтів  $Na/Cl=0,9-1,0$  і  $Cl/Br>300$  свідчать, що хлоридні натрієві води Дніпровського артезіанського басейну є водами розчинення і вилуговування. Про це свідчить також пропорційна схожість складу кам'яної солі і підземної води. Хлоридні натрієві води простежуються до кайнозойських відкладів, що головним чином пов'язане з фільтрацією внаслідок структурних порушень, властивих для соляної тектоніки. З такими умовами пов'язане змішування вод різного походження та формування родовищ різної мінералізації. Склад мінеральних вод переважно хлоридний, гідрокарбонатно-хлоридний та хлоридно-гідрокарбонатний натрієвий.

### 3. *Геолого-структурний фактор*

Велика область розвантаження в південній частині південно-західного крила Дніпровського артезіанського басейну охоплює досить великі площі в долині р. Дніпро та його приток, і проникає на значні глибини. Тут водоносні відклади еоцену залягають на розмитій поверхні сеноманських відкладів. Висхідна фільтрація, властива долинам річок, охоплює водоносну товщу від еоценових, сеноманських до юрських, тріасових і карбонових утворень, тісно пов'язуючи їх гідродинамічно. Потужність зони прісних вод зменшується до 300–100м. Мінеральні води змішаного походження, переважно гідрокарбонатно-хлоридного та хлоридно-гідрокарбонатного складу, відомі вже в еоцені, де їх мінералізація може сягати  $15 \text{ г/дм}^3$  (при такій мінералізації склад найчастіше змінюється на хлоридний натрієвий). Склад і мінералізація мінеральних вод змінюються як з глибиною, так і в

Таблиця 2.3

## Схема умов розповсюдження мінеральних вод з підвищеною мінералізацією у Дніпровському артезіанському басейні [1]

| Гідродинамічний<br>поверх, або<br>гідродинамічна зона                             | Розповсюдження мінеральних вод                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | Приклади                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |
|-----------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1                                                                                 | 2                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | 3                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |
| Верхній<br>гідродинамічний<br>поверх.<br>Зони активного та<br>значного водообміну | «Содові» води (клас А1)<br><i>Основні умови, що впливають на формування гідрохімічного складу:</i><br>1) Гідродинамічні умови зони значного водообміну;<br>2) Літологічний склад порід – карбонатно-теригенні відклади;                                                                                                                                                                                                                                                            | Прогнозні мінеральні води у відкладах крейдового віку                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |
|                                                                                   | Гідрокарбонатно-хлоридні, хлоридно-гідрокарбонатні, хлоридні мінеральні води мало-, середньо- та високо-мінералізовані (класи А10, А11, А15)<br><i>Основні умови, що впливають на формування гідрохімічного складу:</i><br>3) Гідродинамічні умови зони активного водообміну;<br>4) Особливі гідродинамічні умови у місцях розвитку солянокупольної тектоніки;<br>5) Літологічний склад порід (поширення гранулярних колекторів);<br>6) Вплив складу пермських та девонських солей | - Березнянське родовище (Чернігівська обл.) хлоридно-гідрокарбонатних натрієвих вод, мінералізація 3,0-5,0 г/дм <sup>3</sup> , водовмісний горизонт - піски юрського віку, глибина 762,0-800,0 м [27];<br>- Миргородське родовище (Полтавська обл.) хлоридно-гідрокарбонатних натрієвих вод, мінералізація 2,86-3,7 г/дм <sup>3</sup> , водовмісний горизонт - піски нижньокрейдного-сеноманського віку, глибина 653,0-698,0 м [27];<br>Зінківське родовище (Полтавська область) хлоридних натрієвих вод, мінералізація 3,37-3,48 г/дм <sup>3</sup> , водовмісний горизонт - піски середньоярського віку, глибина 1138,0-1165,0 м [27]; |
|                                                                                   | Вихід в зону активного водообміну та розповсюдження МВ, сформованих в інших гідродинамічних зонах<br><i>Основні умови, що впливають на формування гідрохімічного складу:</i><br>1) Дренуюча дія річок<br>2) Тектонічні порушення, в т.ч. пов'язані з соляними куполами                                                                                                                                                                                                             | - Демидівське родовище (Полтавська обл.) хлоридних натрієвих вод, мінералізація 6,8-8,5 г/дм <sup>3</sup> , водовмісний горизонт - піски палеогенового віку, глибина 74,0-115,0 м [27];<br>- Демидівське-1 родовище (Полтавська обл.) хлоридних натрієвих вод з підвищеним вмістом бромиду, мінералізація 19,8-31,5 г/дм <sup>3</sup> , водовмісний горизонт - гравій тріасового віку, глибина 123,0-176,0 м [27];                                                                                                                                                                                                                      |

## Продовження таблиці 2.3

|                                                                                                               |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |                                                                                                                                                                                                                 |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <p>Нижній<br/>гідродинамічний<br/>поверх</p> <p>Зони утрудненого та<br/>значно утрудненого<br/>водообміну</p> | <p>Хлоридні натрієві, натрієво-кальцієві, кальцієво-натрієві, кальцієві води від високомінералізованих до розсільних (Категорія I, клас A15);</p> <p><i>Основні умови, що впливають на формування гідрохімічного складу:</i></p> <p>1) Гідродинамічні умови зон утрудненого та значно утрудненого водообміну</p> | <p>- Родовище Новосанжарське (Полтавська обл.) – хлоридна натрієва мінеральна вода, мінералізація 75,0-78,0 г/дм<sup>3</sup>, водовмісний горизонт – пісковики середнього карбону, глибина 860-1000 м [27].</p> |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|

просторовому плані (з наближенням до долин річок), закономірно: від гідрокарбонатно-хлоридних натрієво-кальцієвих (кальцієво-натрієвих) в бік хлоридно-гідрокарбонатних та хлоридних, переважно, натрієвих. Мінералізація вод при цьому зростає, сягаючи розсільних величин у водоносних горизонтах відкладів карбону.

### Висновки до підрозділу 2.1.3

1. Переважання карбонатно-теригенних порід у складі геологічного розрізу Дніпровського артезіанського басейну, значний вплив соляної тектоніки зумовили формування переважно гідрокарбонатно-хлоридних, хлоридно-гідрокарбонатних та хлоридних, головним чином, натрієвих, мінеральних вод (класи A10-A11, A15) різної мінералізації (від малої – до міцних розсолів).
2. 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 частки, або переважання, сульфатного іону у складі; формуються гідрокарбонатно-сульфатні (сульфатно-гідрокарбонатні), сульфатні, сульфатно-хлоридні (хлоридно-сульфатні), трикомпонентні за аніонами різного складу катіонів, переважно малої та середньої мінералізації мінеральні води (класи A2–A9), із зростанням мінералізації води в бік наближення до виходів пермських солей.
3. Аналіз геологічного складу та гідродинамічних умов Дніпровського басейну дозволяє застосувати метод аналогії, і передбачати знаходження гідрокарбонатних натрієвих вод з мінералізацією до 5-6 г/дм<sup>3</sup> у відкладах крейдяного віку в центральній частині басейну.

#### 2.1.4 Донецький артезіанський басейн

В Донецькому артезіанському басейні виділяють два гідрогеологічних поверхи [1, 12]:

- 1) Водоносні комплекси карбону, тріасу, юри та нижньої частини крейди (нижня крейда та сеноманські відклади) - *нижній гідродинамічний поверх*.
- 2) Водоносні горизонти у відкладах від верхньої частини крейди до четвертинних включно - *верхній гідродинамічний поверх*.

Верхній та нижній гідродинамічні поверхи відокремлені слабопроникними відкладами сантонського ярусу – потужною товщею майже монолітної крейди.

На відміну від Волино-Подільського та Дніпровського артезіанських басейнів, завдяки щільній, майже водонепроникній крейді сантону, в Донецькому артезіанському басейні зони утрудненого та значно утрудненого водообміну з'являються на відносно невеликих глибинах. У нижньому гідрогеологічному поверсі формуються високомінералізовані та розсільні хлоридні натрієві води. Ці води сильно збагачені на бром та йод, тому їх віднесено до мінеральних вод із специфічними компонентами.

Приклад: родовище «Весела гора» (м. Луганськ) – хлоридна натрієва вода з мінералізацією 45,0-47,0 г/дм<sup>3</sup>, водоносний горизонт у вапняках карбону, глибина 445,0-517,0 м; вода збагачена на бром (Br - 130–145 мг/дм<sup>3</sup>).

Із зменшенням глибини залягання водоносних комплексів нижнього поверху спостерігається зменшення мінералізації та вмісту броду.

Приклад: родовище «Лиманське» (Луганська область) хлоридних натрієвих вод, мінералізація 20,0-30,0 г/дм<sup>3</sup>, водовмісний горизонт – пісковики карбону, глибина 341,0-446,0 м, вміст броду 45,0–80,0 мг/дм<sup>3</sup>.

У водоносних відкладах тріасу формуються подібні води з мінералізацією 10-30 г/дм<sup>3</sup> та високим вмістом броду та йоду [12, 28]. В даний час мінеральні води у відкладах тріасового віку не використовуються.

Північна частина Донецького басейну наближена до Воронежської антеклізи, яку традиційно називають джерелом живлення водоносних горизонтів Донецького басейну, особливо це стосується карбонового водоносного комплексу [12]. Від Воронежської антеклізи на південь Донецького басейну збільшується мінералізація підземних вод карбонового горизонту, що можна простежити за нижче наведеними прикладами:

Приклад: родовище «Новопсковське» (Луганська область); родовище має дві ділянки, гідрогеологічні умови яких майже однакові, і мінеральна вода має однаковий хлоридний натрієвий склад та мінералізацію від 3,3 до 4,4 г/дм<sup>3</sup>, водоносний горизонт – пісковики середнього карбону, глибини 288,0-322,0 та 299,0-336,0 м;

Приклад: родовище «Біловодське» (Луганська область) – хлоридна натрієва вода, мінералізація 23,5 г/дм<sup>3</sup>, вміст бромів – 65,8 мг/дм<sup>3</sup>, водоносний горизонт у відкладах середньокарбонового віку, глибини від 211,0 до 508,0м.

Водоносні горизонти верхнього гідродинамічного поверху гідравлічно пов'язані між собою, інтенсивно дренуються яружно-балковою мережею [12]. В західній частині Донецького басейну, в районі м. Харків водоносні горизонти у відкладах юрського віку - невеликої мінералізації, прісні у великому діапазоні [28]. Тобто, за умовами водообміну ця частина басейну відрізняється від східної. Однак, є свідчення, що тут, з глибиною, у водоносному горизонті верхньо-середньоюрських відкладів з'являються маломінералізовані хлоридно-гідрокарбонатні мінеральні води, наприклад у с. Дачне Зміївського району на території санаторію ім. Орджонікідзе, глибина свердловини №1 -1500 м, фільтр встановлений на глибині 1030 м:



Хімічний склад та мінералізація вод дещо аномальні для таких глибин. Отже, за відсутності власних досліджень, можна припустити, що у розрізі присутні великі потужності піщаних, грубоуламкових порід з добрими фільтраційними властивостями, що забезпечує інтенсивне живлення та «промیتість» водоносних

горизонтів. Можна припустити також вплив Шебелінської газової структури, оскільки мінеральна вода – гідрокарбонатно-натрієвого типу за Суліним В.О.

Донецький артезіанський басейн знаходиться в кліматичній зоні недостатнього зволоження. Водоносні горизонти зони активного водообміну (тріщинувата мергельно-крейдяна товща крейдяного віку та піщано-глинисті відклади палеогену) часто перекриті товщею загіпсованих четвертинних суглинків [1, 12, 28, 50-54]. З цими чинниками пов'язане формування в верхньому гідрогеологічному поверсі маломінералізованих мінеральних вод, переважно, гідрокарбонатно-сульфатних, сульфатно-гідрокарбонатних та, іноді, сульфатних.

Оскільки в Донецькому артезіанському басейні вивченість водоносних горизонтів крейдяних та юрських відкладів недостатня [12], перехід від гідрокарбонатних, сульфатно-гідрокарбонатних вод верхнього гідрогеологічного поверху до хлоридних вод нижнього чітко не визначений. Він може бути і стрибкоподібним, а можуть існувати і перехідні хлоридно-сульфатні, сульфатно-хлоридно-гідрокарбонатні (і т.д.) класи мінеральних вод. Таке припущення підтверджується численними джерелами маломінералізованих вод подібного складу в яружно-балковій системі, прив'язаній до зони розвантаження в долині р. Сів. Донець [21] (табл. 2.4).

#### Висновки до пірозділу 2.1.4

1. На основі викладеного, в нижньому поверсі водообміну основним фактором формування мінеральних вод слід визнати *гідродинамічний*. В цих умовах формуються хлоридні натрієві води від маломінералізованих (водоносні комплекси карбонівих відкладів, наближені до Воронезької антеклізи) до розсільних (клас А15).

2. В умовах верхнього поверху водообміну до гідродинамічних умов додається *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

Таблиця 2.4

Схема умов розповсюдження мінеральних вод з підвищеною мінералізацією у Донецькому артезіанському басейні [1]

| Гідродинамічний<br>поверх, або<br>гідродинамічна зона | Розповсюдження мінеральних вод                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | Приклади                                                                                                                                                                                                                          |
|-------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1                                                     | 2                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | 3                                                                                                                                                                                                                                 |
| Верхній<br>гідродинамічний<br>поверх.                 | Маломінералізовані гідрокарбонатно-сульфатні, сульфатно-гідрокарбонатні мінеральні води (класи А2-А3);<br><i>Основні умови, що впливають на формування гідрохімічного складу:</i><br>1) Загіпсованість відкладів четвертинного віку;<br>2) Кліматична зона недостатнього зволоження                                                        | Прояви таких вод у відкладах палеогену зафіксовані, наприклад, у «Кадастрах підземних вод»                                                                                                                                        |
|                                                       | Гідрокарбонатно-хлоридні, хлоридно-гідрокарбонатні води (клас А10-А11)<br><i>Основні умови, що впливають на формування гідрохімічного складу:</i><br>1) Умови верхнього гідродинамічного поверху;<br>2) Розвиток великих потужностей порід з високими коефіцієнтами фільтрації – у західній частині басейну                                | с. Дачне Зміївського р-ну (Харківська обл.), водоносний горизонт верхньо-середньоюрських відкладів, глибина 1030 м – гідрокарбонатно-хлоридна мінеральна вода, мінералізація 2,82 г/дм <sup>3</sup>                               |
|                                                       | Мінеральні води різного складу, перехідного від гідрокарбонатного та гідрокарбонатно-сульфатного, специфічного для верхнього гідродинамічного поверху, до хлоридного, властивого для нижнього поверху водообміну<br><i>Основні умови, що впливають на формування гідрохімічного складу:</i><br>1) Дренуюча дія річок, зокрема р.Сів.Донець | Існують джерела вод такого складу, приурочені до яружно-балкової системи в долині р.Сів.Донець [21, с.114];                                                                                                                       |
|                                                       | Формування хлоридних натрієвих вод (клас А15) малої та середньої мінералізації<br><i>Основні умови, що впливають на формування гідрохімічного складу:</i><br>1) Гідродинамічні умови верхнього поверху водообміну<br>2) Палеогідрогеологічні умови, які склались у зв'язку з живленням карбонових водоносних горизонтів                    | -- Родовище Новопсковське (Луганська обл.) - хлоридні натрієві води з мінералізацією від 3,3 до 4,4 г/дм <sup>3</sup> , водоносний горизонт – пісковики середнього карбону, глибини 288,0-336,0 м [27]                            |
| Нижній<br>гідродинамічний<br>поверх                   | Хлоридні натрієві води (клас А15) високомінералізовані та розсільні.<br><i>Основні умови, що впливають на формування гідрохімічного складу:</i><br>1) Гідродинамічні умови зон утрудненого та значно утрудненого водообміну                                                                                                                | – Родовище Біловодське (Луганська обл.) – хлоридна натрієва вода, мінералізація 23,5 г/дм <sup>3</sup> , вміст броміду – 65,8 мг/дм <sup>3</sup> , водоносний горизонт середньокарбонового віку, глибини від 211,0 до 508,0м [27] |

сприяє формуванню в зоні активного водообміну сульфат-вмісних маломінералізованих мінеральних вод (класів А2–А3).

3. Специфічні умови властиві юрському водоносному комплексу на заході Донецького басейну. Є дані про формування тут маломінералізованих гідрокарбонатно-хлоридних вод (клас А10–А11).

4 У Державному балансі родовища мінеральних вод з підвищеною мінералізацією Донецького артезіанського басейну не значаться. Але, перспективи їх відкриття та використання є.

### 2.1.5 Причорноморський артезіанський басейн

Північна частина Причорноморського артезіанського басейну [1] знаходиться в межах докембрійської платформи, південна – залягає на більш молодих складчастих утвореннях, і частково занурюється в акваторію Чорного та Азовського морів. Поверхня фундаменту похилена на південь та південний захід, має східчасту будову, ускладнену субширотними розломами.

Відклади палеозою в Причорноморському артезіанському басейні виявлені тільки в Одеській області та у Степовому Криму на глибинах 2,7 – 3,2 км [55]. Основний розріз осадових порід у Причорноморському артезіанському басейні представлений породами мезо-кайнозою. В розрізі переважають мергелі, вапняки, вапняковисті пісковики, перешаровані глинами, рідше пісковиками. В Нікопольському районі у відкладах палеогену зустрінуті марганцеві руди (окисні та карбонатні) невеликої потужності (2-5 м).

В цілому, гідрогеологічні умови Причорномор'я є доволі складними, в зв'язку з великою мінливістю гідродинамічних умов та строкатістю літологічного складу осадових утворень [28]. По багатьох показниках гідрогеологічні умови більшої частини Причорноморського артезіанського басейну близькі до басейнів передгірських прогинів та западин [30]. Отже, розташування зон водообміну тут пов'язані не тільки з вертикальною геологічною будовою, а із просторовою

мінливістю в заляганні водонасичених та слабопроникних порід. Формування характерних для зон водообміну видів та класів мінеральних вод відбувається відповідно до самих зон.

Часто формується зворотна гідрохімічна зональність в водоносних горизонтах від четвертинних до верхньосарматських [28]. Ще одна характерна риса, загальна для басейну та важлива для ходу процесів формування мінеральних вод, – з наближенням до морів, з півночі на південь, та з заходу на схід потужність зони активного водообміну скорочується від приблизно 300 м до 50 м та менше в районах, прилеглих до Сивашу.

За специфічними рисами умов водообміну в зоні *активного водообміну* Причорноморський артезіанський басейн звичайно поділяють на:

1) Північне крило, яке в свою чергу поділяється на:

1а) Міжріччя Дунай-Дніпро;

1б) Міжріччя Дніпро-Молочна, що продовжується на схід до м. Таганрога (Росія) та

2) Південне, або Кримське крило басейну.

Водообмін у міжріччі Дунай-Дніпро має свої специфічні риси, які впливають на процеси формування та розповсюдження мінеральних вод. В зоні активного водообміну (до глибин 100,0–300,0м) розповсюджені водоносні горизонти четвертинних, середньо-верхньопліоценових, понтічних, меотичних та сарматських відкладів [12, 56]. В геологічному розрізі переважають гранулярні фації, відклади понту, меотісу та сармату збагачені на вапняки. На складний характер живлення та взаємозв'язку водоносних горизонтів вказують різкі зміни мінералізації та переважання зворотної гідрохімічної зональності [12, 28, 43] у всіх верхніх водоносних горизонтах до верхньосарматського включно. Нижче гідрохімічна зональність приймає закономірний характер. Хімічний склад підземних вод зони активного водообміну відзначається великою строкатістю, зустрічаються води майже усіх класів категорії I.

Зона активного водообміну міжріччя Дніпро-Молочна не потужна, до 50–200,0 м [12], скорочується в південному напрямку. Виділяють водоносні горизонти у

тріщинуватій зоні фундаменту, в породах крейдяного, палеогенового, неогенового віку, в четвертинних утвореннях. До зони активного водообміну відносяться всі горизонти на півночі району, в центральній частині вплив активного водообміну прослідковується до палеогенового водоносного горизонту, на півдні – до тортонського горизонту. Для півночі території міжріччя більш характерний сульфатний, гідрокарбонатно-сульфатний, хлоридно-сульфатний та ін. (класи А2–А9, А12–А14) підземних вод. Поступово на південь кількість хлоридного іону в складі вод збільшується.

В Кримському крилі басейну до зони активного водообміну включають водоносні горизонти та комплекси від четвертинного до неогенового віку (включно). На водообмін і процеси формування мінеральних вод, окрім вище означених загальних чинників, тут суттєво впливає широке розповсюдження глинистих відкладів у всіх комплексах та вміст вапняків, характерний для відкладів неогенового віку. Аналіз водообмінних процесів доводить [12], що рівнинний Крим знаходиться на більш пізній стадії інфільтраційного циклу у порівнянні з іншими частинами артезіанського басейну. Відносно короткий термін інфільтраційного циклу, зміна палеогідрогеологічних умов та уповільнений характер вертикальної фільтрації в водоносних пластах сприяли формуванню добре вираженої вертикальної гідрохімічної зональності в зоні активного водообміну Рівнинного Криму. Виділяються дві гідрохімічні зони: верхня – солонуватих та солоних хлоридних порових розчинів в четвертинних та пліоценових відкладах, та нижня – прісних гідрокарбонатних підземних вод та порових розчинів сарматсько-понтичних відкладів [12].

Практично на всій території Причорноморського артезіанського басейну розвинені відклади майкопської свити палеогену, представлені головним чином піщано-глинистими відкладами. Товща глин майкопської свити має регіонально витриманий характер, вважається регіональним водотривом. Гідродинамічна обстановка у підмайкопській товщі відрізняється утрудненим водообміном.

Як вже було сказано, потужність зони активного водообміну у Причорноморському басейні в цілому невелика. На півночі басейну це пов'язане з

поступовим зменшенням потужності осадових відкладів у міру наближення до Українського щита, південніше – з формуванням регіонального майкопського водотриву.

Формування мінеральних вод в Причорноморському артезіанському басейні починається вже у четвертинних відкладах і відбувається у всіх водоносних горизонтах. В цілому для басейну характерна розмаїтість складу підземних, зокрема, мінеральних вод, але суттєво переважають води хлоридні [28 ].

В нижньому поверсі водообміну, в горизонтах від архей-протерозойського (виявлені в районі м. Одеса) до крейдяного віку скрізь по всьому басейну формуються хлоридні натрієві та натрієво-кальцієві високомінералізовані та розсільні води, часто збагачені на йод та бром. Мінералізація вод, зазвичай, залежить від глибини залягання горизонту [57 – 61].

В Криму, з нафтогазовими проявами часто пов'язані гідрогеохімічні аномалії, які розрізняють «за типом» та «величиною мінералізації» підземних вод [55]. Перший вид аномалій фіксується, коли поблизу проявів нафти або газу фонові води, зазвичай хлор-кальцієвого типу (за Суліним), змінюють (найчастіше зменшують) коефіцієнт метаморфізації ( $\text{Na/Cl}$ ), або змінюють тип на гідрокарбонатно-натрієвий (за Суліним). Найчастіше із зміною типу пов'язане і зменшення мінералізації вод, що інколи може давати картину інверсійної гідрохімії підземних вод. Так, наприклад, в південній частині Тарханкутського півострову (Октябрська структура) в нижньокрейдяних відкладах на глибині 3162–3202 виявлені мінеральні води гідрокарбонатно-натрієвого типу (за Суліним) з мінералізацією від 7,7 до 11 г/дм<sup>3</sup>. В північній частині півострову, в тих самих відкладах на глибині 1291–1378 м знаходяться термальні мінеральні води хлор-кальцієвого типу, з мінералізацією до 38 г/дм<sup>3</sup>. На тій же Октябрській структурі у верхньокрейдяних відкладах мінералізація збільшується до 28–50 г/дм<sup>3</sup>, а тип вод знову стає хлор-кальцієвим.

У верхньому гідродинамічному поверсі Причорноморського артезіанського басейну області розповсюдження мінеральних вод певного складу виділяються «субширотно» (див. карту). Головним чином це пов'язане з будовою та характером

занурення кристалічного фундаменту, і, також, із зміною кліматичних умов з наближенням до морів в південному напрямку.

На півночі артезіанського басейну, в області початкового занурення фундаменту, кути його похилу невеликі  $\approx 30'$ . Тут зона активного водообміну охоплює всю осадову товщу від крейдових до четвертинних відкладів. В хімічному складі підземних вод переважає сульфатний аніон, походження якого пов'язують з поширенням загіпсованих лесів по всій території Причорномор'я та з окисленням сульфідних мінералів у водонасичених товщах. Опробування в свердловинах свідчать про прояви маломінералізованих мінеральних вод гідрокарбонатно-сульфатних, сульфатно-гідрокарбонатних, територіально прив'язаних до річкових долин.

Зі збільшенням кута занурення фундаменту до  $2^0$ , збільшується потужність осадових відкладів. В потужній осадовій товщі створюються умови для формування «нормальної» гідродинамічної та гідрохімічної зональності. Посушливі умови степової географічної зони «зсовують» нормальну гідрохімічну зональність в бік збільшення сульфатного іону у водах. Строкатість геологічних нашарувань, властива Причорноморській западині, зумовлює формування різноманітних переходів складу мінеральних вод від гідрокарбонатно-сульфатних до сульфатно-хлоридних, сульфатно-гідрокарбонатно-хлоридних поєднань основних аніонів, іноді до хлоридних в умовах, де водообмін уповільнюється (класи – від А2 до А15). В зоні активного водообміну переважають мінеральні води з підвищеною мінералізацією. В долинах річок, які дреновують достатньо заглиблені водоносні горизонти, створюються найперспективніші умови для закладення свердловин на мінеральні води.

За принципом одноманітності складу мінеральних вод з підвищеною мінералізацією (на стадії вивченості) об'єднані території Причорноморської западини, прилеглі до Чорного моря, та центральна і західна частина Кримського півострова. Потужність осадових відкладів тут досягає 2000 м і більше. В цілому для цієї об'єднаної території характерне стрімке ускладнення умов водообміну з глибиною та відповідне зростання мінералізації підземних вод. Близькість моря та

невелика потужність зони активного водообміну, якому перешкоджає розвиток водонепроникних шарів у геологічному розрізі та регіонального водотриву (майкопські глини), створюють умови для формування переважно хлоридних натрієвих мінеральних вод (клас А15) та вод «перехідного» складу – маломінералізованих хлоридно-гідрокарбонатних, гідрокарбонатно-хлоридних (класи А10-А11), мало- та середньо мінералізованих хлоридно-сульфатних та сульфатно-хлоридних, трикомпонентних за аніонами (А13-А14), з переважанням натрію у складі катіонів.

У південній частині Одеської області, яка об'єднує частини Переддобруджинського прогину та північного схилу Добруджі, найбільш інтенсивний водообмін не перевищує глибин 100-300 м. Підземні води майже всіх горизонтів мають підвищену мінералізацію. Вже в середньосарматських відкладах зустрічаються поховані морські води високої та розсільної мінералізації. Мінливість літологічного складу, часте чергування водовмісних та водонепроникних шарів, невитриманість відкладів у розрізі, які в цілому характерні для Причорноморської западини, сприяли формуванню великої кількості водоносних горизонтів та шарів. Мінеральні води мають строкатий склад – гідрокарбонатно-сульфатні, сульфатно-гідрокарбонатні, сульфатно-гідрокарбонатно-хлоридні, сульфатні та інші. Є дані про прояви малосульфідних мінеральних вод. Серед катіонів переважають натрій та магній [28].

Східна частина Кримського півострова, прилегла до Сивашу, характеризується найбільш несприятливим режимом водообміну. Підземні води, переважно хлоридного натрієвого складу мають підвищену мінералізацію, починаючи з четвертинного горизонту .

Північно-східна частина Керченського півострова складена породами меотісу, пліоцену та четвертинної системи. Розріз представлений глинами, пісковиками, черепашниками з прошарками мергелів, детритусових вапняків, оолітових залізняків, та суглинками, супісками та пісками. На потужній – до декількох тисяч метрів водотривкій товщі майкопської серії, водоносні горизонти у відкладах міоцену та пліоцену утворюють ряд малих артезіанських басейнів, режим в яких

часто ускладнений діяльністю грязьових вулканів. Для цієї частини Керченського півострову характерний інверсійний гідрохімічний розріз [62]. В товщі майкопу мінералізація підземних вод сягає  $25 \text{ г/дм}^3$ , в більш глибоко розташованих крейдових відкладах мінералізація вод не перевищує  $10 \text{ г/дм}^3$ . Інверсію пояснюють впливом скупчень вуглеводнів [62]. Мінеральні води з підвищеною мінералізацією району цієї частини Керченського півострову переважно гідрокарбонатно-хлоридні, хлоридно-гідрокарбонатні, хлоридні (класи A10-A11, A15), часто збагачені на різні мікрокомпоненти, в тому числі на бром. Води, приурочені до районів дії грязьових вулканів мають змішаний генезис: седиментаційний, інфільтраційний та води глибинних геохімічних зон [62]. Перша складова формує загальний іонно-сольовий та мікрокомпонентний склад. Склад вод, відібраних з грифонів, свідчить про їх інфільтраційне походження. Води, відібрані у фазі виверження, безсумнівно глибинного походження [62].

#### Висновки до підрозділу 2.1.5

1. Гідрогеологічні та гідродинамічні умови Причорноморського артезіанського басейну відзначаються складністю. В межах як верхнього, так і нижнього гідродинамічних поверхів часто формується зворотна гідрохімічна зональність.

2. 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 A2-A3), сульфатно-гідрокарбонатно-хлоридних та інших варіацій трьох аніонів (класи A4-A9), сульфатних (A12) та хлоридно-сульфатних (A13-A14) різного катіонного складу і, закінчуючи хлоридно-гідрокарбонатними та гідрокарбонатно-хлоридними (класи A10-A11) та хлоридними (A15), головним чином, натрієвими.

Фактична їх вивченість знаходиться на досить низькому рівні, але перспективи їх пошуку та широкого використання дуже обнадійливі (табл. 2.5).

Таблиця 2.5

Схема умов розповсюдження мінеральних вод з підвищеною мінералізацією у Причорноморському  
артезіанському басейні [1]

| Гідродина-<br>мічний поверх            | Розповсюдження мінеральних вод                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | Приклади                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |
|----------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1                                      | 2                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      | 3                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |
| Верхній<br>гідродина-<br>мічний поверх | Гідрокарбонатні, гідрокарбонатно-сульфатні, сульфатні мінеральні води (класи А2, А3, А12) різного складу катіонів малої мінералізації<br><i>Основні умови, що впливають на формування гідрохімічного складу:</i><br>1) Гідродинамічні умови верхнього поверху водообміну;<br>2) Кліматичні умови недостатнього зволоження;<br>3) Поширення загіпсованих лесів                                                                                                                                                          | - «Скифська» мінеральна вода (АРК) – сульфатно-гідрокарбонатна натрієва, мінералізація 1,0-1,5 г/дм <sup>3</sup> [63].                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |
|                                        | Хлоридно-сульфатні, сульфатно-хлоридні, трикомпонентні за аніонами мінеральні води різного складу катіонів різної мінералізації (класи А4-А9, А13, А14)<br><i>Основні умови, що впливають на формування гідрохімічного складу:</i><br>1) Гідродинамічні умови верхнього поверху водообміну;<br>2) Кліматичні умови недостатнього зволоження;<br>3) Поширення загіпсованих лесів;<br>4) Територіальне наближення водоносних горизонтів до морів                                                                         | - Родовище Снігурівське (Миколаївська область) – маломінералізована (3,1-3,7 г/дм <sup>3</sup> ) сульфатно-хлоридна кальцієво-магнієво-натрієва вода, водовмісний горизонт - вапняки неогенового віку, глибина залягання 15-24 м [27];<br>- Родовище Азовське – сульфатно-хлоридно-гідрокарбонатна кальцієво-натрієво-магнієва вода, мінералізація –2,1-2,5 г/дм <sup>3</sup> , водоносний горизонт у пісковицях неогену, глибина – 44,0-62,0 м [27];<br>-Родовище Вознесенське (Миколаївська область)– хлоридно-сульфатно-гідрокарбонатна натрієва вода, мінералізація 1,0-2,0 г/дм <sup>3</sup> , водоносний горизонт у київських пісковицях палеогену, глибина –27,0 - 48,5 м [27]. |
|                                        | Гідрокарбонатно-хлоридні, хлоридно-гідрокарбонатні мінеральні води (класи А10-А11 малої та середньої мінералізації)<br><i>Основні умови, що впливають на формування гідрохімічного складу:</i><br>1) Гідродинамічні умови верхнього поверху водообміну;<br>2) Відсутність загіпсованих лесів та поширення піщано-глинистих відкладів балтської свити (північ Одеської області);<br>3) Поширення піщано-глинистих відкладів на Керченському півострові; збагачення вуглекислим газом в результаті грязьового вулканізму | -Горностаївська вода (Сент-Єлінські джерела) - хлоридно-гідрокарбонатна натрієва мінеральна вода, мінералізація 8,5-14,0 г/дм <sup>3</sup> , вміст вуглекислого газу – 60 мг/дм <sup>3</sup> (Автономна Республіка Крим) [2];                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |

Продовження таблиці 2.5

|                                        |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |
|----------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Верхній<br>гідродина-<br>мічний поверх | Хлоридні, головним чином, натрієві мінеральні води малої та середньої мінералізації (клас А15)<br><i>Основні умови, що впливають на формування гідрохімічного складу:</i><br>1) Гідродинамічні умови верхнього поверху водообміну;<br>2) Територіальне наближення до морів<br>3) Сповільнення темпів водообміну з наближенням до морів | - Євпаторійське родовище (АРК) середньо мінералізованих хлоридних натрієвих мінеральних вод, водовмісний горизонт - черепашикові вапняки неогену, глибина 3,0 - 110,0м [27]:<br>- Приклад - Сергіївське родовище (Одеська обл.) хлоридних натрієвих вод, мінералізація 3,4-4,0 г/дм <sup>3</sup> , водоносний горизонт – вапняки сарматського віку неогену, глибина 250-280 м [27]. |
| Нижній<br>гідродина-<br>мічний поверх  | Хлоридні натрієві води високомінералізовані та розсільні (Категорія І клас А15)<br><i>Основні умови, що впливають на формування гідрохімічного складу:</i><br>1) Гідродинамічні умови нижнього поверху водообміну                                                                                                                      | Очаківське родовище (Миколаївська область) високомінералізованих хлоридних натрієвих вод (мінералізація - 32,0 -34,0 г/дм <sup>3</sup> , водовмісний горизонт - піщані відклади палеогену, глибина 360,0 м [2]                                                                                                                                                                      |

### 2.1.6 Гідрогеологічний мегарегіон Донецької складчастої структури

Умовно територія Донецької складчастої структури поділяється [1] на західну та східну. Такий поділ пов'язаний з тим, що геологічне середовище східної території є одним з найбільш промислово освоєних та навантажених, природний режим середовища та підземних вод якого істотно порушений. Відомо, що східний район має суттєві екологічні проблеми. Порушений режим природних вод і несприятлива екологічна ситуація перешкоджають видобутку мінеральних вод з додержанням всіх необхідних, зокрема санітарно-гігієнічних, умов. В зв'язку з цим, нижче охарактеризований, головним чином, західний Донбас.

Геологічні історії розвитку східного та західного Донбасу також відрізняються. Палеозойська структура Донбасу, закладена в середньому девоні, плавно і глибоко занурювалась в східній своїй частині, і переривчасто – у західній. Отже, для західної частини характерні перерви осадконакопичення та внутрішні стратиграфічні неузгодженості [64, 72].

Гідрогеологічний розріз західного Донбасу представлений водоносними горизонтами у відкладах девону, карбону, пермі, мезо-кайнозою, які утворюють три структурні поверхи – палеозойський, мезозойський та кайнозойський, відокремлені поверхнями неузгодження [65]. Потужна пермська товща в західному Донбасі є регіональним водотривом, який утруднює гідравлічний зв'язок між водоносними комплексами карбонових та мезо-кайнозойських відкладів, навіть в зонах тектонічних розломів [66].

Перешарування у розрізі осадової товщі великої кількості водопроникних та водотривких порід привело до утворення численних водоносних горизонтів різного ступеню витриманості. Загальний характер спрямованості руху підземних вод – від вододілів до долин річок, ускладнений вертикальними перетоками між водоносними горизонтами та комплексами.

Нижній структурний поверх Донецької складчастої структури представлений докембрійськими метаморфічними та магматичними породами, які залягають на великих глибинах.

Нижче регіонального пермського водотриву водообмін утруднений. В зоні утрудненого водообміну Донецької складчастої структури формуються високомінералізовані та розсільні хлоридні води, збагачені на бром та йод. Мінералізація хлоридних натрієвих та кальцієво-натрієвих розсолів досягає 250 г/дм<sup>3</sup>. Вважається, що кількість йоду в підземних водах Донбасу має промислове значення [66].

Верхній гідрогеологічний поверх обіймає водоносні горизонти та комплекси у відкладах тріасу (піщано-глинисті континентальні утворення), юри (пісковики, конгломерати, глини, сидерити, вапняки, часто з прошарками вугілля), крейди (переважно карбонатні породи), палеогену (піски, пісковики, глини, опоки, мергелі, лінзи вугілля), неогену (піщано-глинисті відклади, прошарки вугілля) та четвертинного віку (суглинки, супіски, глини).

Особливістю західного Донбасу є наявність соленосних формацій та соляних штоків, які в північно-західній частині підіймаються у зону активного водообміну. В місцях розвитку пермських галітів, збагачених на гіпси та ангідрити, у складі аніонів підземних вод переважають сульфат та хлорид, серед катіонів – натрій. Поблизу соляних куполів (Слов'янська структура) на глибині 450 м зустрінуті хлоридні натрієві води з мінералізацією 315 г/дм<sup>3</sup> [65, 67].

В цій частині Донбасу значну роль в формуванні різноманітності мінеральних відіграє дренуюча дія р. Сіверський Донець, долина якого субшироко перетинає весь район. Висхідна фільтрація забезпечує надходження підземних вод, збагачених на іони хлору [12, 68].

На формування мінеральних вод в палеогенових та верхньокрейдяних відкладах значний вплив здійснюють кліматичні фактори (кліматичної зони недостатнього зволоження).

Сумарною дією всіх цих факторів є формування родовищ мінеральних вод переважно гідрокарбонатно-сульфатного, сульфатно-гідрокарбонатного, сульфатно-

гідрокарбонатно-хлоридного та іншого трикомпонентного (класи А2–А9), хлоридно-сульфатного, сульфатно-хлоридного, сульфатного складу аніонів (класи А12–А14), кальцієво-натрієвих та натрієвих, переважно. Мінеральні води мало- та середньомінералізовані; в місцях, наближених до соляних відкладів і куполів, мінералізація суттєво зростає, склад вод змінюється на хлоридний натрієвий (табл. 2.6).

Найбільш визначальний вплив на інтенсивність водообміну, формування підземних вод та їх гідрохімічної зональності в Донбасі мають геолого-структурні умови [69]. Численні розривні порушення, особливо ті, що мають регіональний характер, іноді на невеликих відстанях по території різко змінюють гідрохімічну картину. Так, наприклад, на північ від Лисичанського надвигу, вже на невеликих глибинах (80,0-200,0 м) залягають хлоридні натрієві води середньо- та високомінералізовані. На протилежному від надвигу боці до глибин >500,0м залягають сульфатно-гідрокарбонатні та сульфатні маломінералізовані води [66, 70, 71]. Є дані про прояви «содових» мінеральних вод у відкладах карбону на глибинах 300-500 м [66], та у відкладах нижньої крейди, юри та нижнього тріасу [65].

#### Висновки до підрозділу 2.1.6

1. Основним фактором розповсюдження різноманітних мінеральних вод гідрогеологічного мегарегіону Донецької складчастої структури, як і в розглянутих вище платформних структурах, є гідродинамічний (вертикальна гідрохімічна зональність).

2. Географічні умови континентального клімату з виразними посушливими явищами, та вихід в зону активного водообміну збагачених на гіпси, ангідрити та галіт осадових відкладів пермі, сприяють формуванню вод класів А2–А9, А12–А14 (від гідрокарбонатно-сульфатних до хлоридно-сульфатних) різного складу катіонів, переважно 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.

Таблиця 2.6

Схема умов розповсюдження мінеральних вод з підвищеною мінералізацією у Донецькій складчастій структурі [1]

| Гідродинамічний<br>поверх, або<br>гідродинамічна зона                             | Розповсюдження мінеральних вод                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | Приклади                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |
|-----------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1                                                                                 | 2                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | 3                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |
| Верхній<br>гідродинамічний<br>поверх.<br>Зони активного та<br>значного водообміну | <p>Гідрокарбонатні, гідрокарбонатно-сульфатні, сульфатні, хлоридно-сульфатні та трикомпонентні мінеральні води кальцієво-натрієвого, натрієвого складу катіонів різної мінералізації (класи А1-А9, А12-А14 )</p> <p><i>Основні умови, що впливають на формування гідрохімічного складу:</i></p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1) Гідродинамічні умови верхнього поверху водообміну;</li> <li>2) Континентальний клімат з посушливими явищами;</li> <li>3) Присутність гіпсів та загіпсованих порід у розрізі;</li> <li>4) Надходження вод з глибоких зон водообміну по складних тектонічних порушеннях та змішування їх з водами зони активного водообміну;</li> <li>5) Розвантаження глибинних вод у долинах річок Самари, Сів.Донець</li> </ol> | <p>- Родовище Кудлинське сульфатно-хлоридних магнієво-кальцієво-натрієвих вод, мінералізація 2,2-2,6 г/дм<sup>3</sup>, водовмісний горизонт – пісковики нижнього тріасу, глибина 35,0-64,4 м [27];</p> <p>- Родовище Золотий Колодязь - сульфатно-гідрокарбонатно-хлоридна магнієво-кальцієво-натрієва вода, мінералізація 1,5-1,9 г/дм<sup>3</sup>, водоносний горизонт - у щільних пісковиках карбону, глибини від 2,7 до 34,0 м [27];</p> <p>- Родовище Слов'яногірське - сульфатно-хлоридна магнієво-кальцієво-натрієва мінеральна вода, мінералізація 3,6 -5,2 г/дм<sup>3</sup>, водоносний горизонт у гіпсових відкладах слов'янського горизонту нижньої пермі на глибині 51,0-180,0 м[27];</p> <p>- Родовище Ханжонківське – хлоридно-сульфатно-гідрокарбонатна натрієво-кальцієво-магнієва вода з мінералізацією 2,5-4,0 г/дм<sup>3</sup>, водоносний горизонт у пісковиках карбону, глибина - від 575,0 до 727,0 м[27].</p> |

Продовження табл. 2.6

|                                                                                                        |                                                                                                                                                                                                                                              |                                                                                                                  |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <p>Нижній<br/>гідродинамічний поверх<br/>Зони утрудненого та<br/>значно утрудненого<br/>водообміну</p> | <p>Хлоридні натрієві, кальцієво-натрієві води<br/>високомінералізовані та розсільні (клас А15);<br/><i>Основні умови, що впливають на формування<br/>гідрохімічного складу:</i><br/>Гідродинамічні умови нижнього поверху<br/>водообміну</p> | <p>Мінеральні води з підвищеною мінералізацією<br/>нижнього гідродинамічного поверху не<br/>використовуються</p> |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|

3. 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.

4. Дренуюча дія долини р. Сіверський Донець у північній частині Донбасу є додатковим фактором формування різноманітності мінеральних вод з підвищеною мінералізацією.

#### 2.1.7 Гідрогеологічний мегарегіон складчастого Гірського Криму

Головна гряда Гірського Криму складена дислокованими відкладами тріасу, юри та нижньої крейди. Відклади верхнього тріасу та нижньої юри (цоколя Кримських гір) таврійської серії, представлені сильно дислокованими аргілітами, алевролітами, сланцями та пісковиками, які ритмічно чергуються. Кора вивітрювання сланцевої товщі збагачена на гіпси та колчедани [73, 74, 75]. Середньоюрські відклади з неузгодженням залягають та породах таврійської серії. Складаються з перешарувань пісковиків, аргілітів та інтрузивних порід. Верхньоюрські відклади, якими складена Головна гряда Кримських гір, представлені головним чином вапняковими відкладами, пісковиками та конгломератами, збагаченими на сидерит [73, 76].

Суттєвою особливістю гідрогеологічних умов Гірського Криму є відсутність типових водоносних горизонтів як у товщі карбонатних порід верхньої юри, де рух підземних вод відбувається по тріщинах, карстових порожнинах та ходам, так і в товщі четвертинних відкладів на схилах гряди, де рух відбувається у вигляді окремих струмків [77]. Алевролітово-аргілітові відклади тріасу обводнені дуже мало і практично є водотривом для підземних вод верхньоюрських відкладів. Тріщинні

води вивержених порід вивчені недостатньо, тому відомості про їх водоносність практично відсутні.

Зони *утрудненого* та значно *утрудненого* водообміну вивчені невеликою кількістю опорних свердловин. Мінеральні води цих зон – високомінералізовані хлоридні натрієві та кальцієво-натрієві, містять переважно мікрокомпоненти морського походження (йод, бром та інші). Відмічається присутність метану, діоксиду вуглецю, сірководню.

В верхньому гідрогеологічному поверсі, завдяки переважно вапняковому складу юрських порід, створюються сприятливі умови для інтенсивних карстових процесів [77, 78, 79]. Гіпсометрично підняте положення викликає вимивання солей та винос їх з центральної частини до окраїн, де формуються маломінералізовані гідрокарбонатно-сульфатні, сульфатно-гідрокарбонатні, сульфатні магнієво-кальцієві, трикомпонентні за катіонами (класи А2–А3, А12), та хлоридно-сульфатні (сульфатно-хлоридні) кальцієво-натрієві, натрієві (класи А10–А11) мінеральні води низької та середньої мінералізації.

Мінеральні води виходять на поверхню у вигляді численних джерел, більшість яких прив'язана до зони контакту водопроникних відкладів верхньої юри та водотривкої покрівлі таврійської серії [73, 80]. Гіпсометричне розташування джерел також варіює в широких межах (від 500 до 1000 м).

Хімічний склад мінеральних вод та джерел, приурочених до пісковиків та алевролітів таврійської серії головним чином гідрокарбонатно-хлоридний натрієво-магнієвий (клас А10). Великий вміст гідрокарбонатів вказує на живлення джерел водами яйли, а невелика кількість кальцію свідчить про заміну його натрієм впродовж руху по волосяним тріщинам [77]. Джерело Аджи-Су, яке приурочено до цих відкладів, різко відрізняється своїм складом (хлоридним натрієвим). Очевидно, область живлення цих вод пов'язана з тектонічно порушеною зоною та глибинними водами [73, 77].

Хімічний склад мінеральних вод та джерел з глинисто-мергельних відкладів нижньої крейди та кимеріджу також переважно гідрокарбонатно-хлоридний, склад

катіонів – переважно кальцієво - магнієвий. Зустрічаються води із збільшенням кількості сульфатів (в районі с. Мраморне).

Слід відмітити, що є суттєва риса, яка стосується цих численних джерел – їх дебіти суттєво мінливі в залежності від пору року. Прояви багатьох джерел мають періодичний характер, що свідчить про суттєвий вплив атмосферних опадів на їх формування і відносно великі швидкості руху від ділянок живлення до місць розвантаження [73, 81].

Інші джерела, приурочені до водоносних відкладів різного віку та інших літологічних різновидів, головним чином гідрокарбонатного кальцієвого складу з мінералізацією менше 1 г/дм<sup>3</sup>, тобто до мінеральних вод не відносяться (табл. 2.7).

#### Висновки до підрозділу 2.1.7

1. Розповсюдження мінеральних вод з підвищеною мінералізацією в гідрогеологічному мегарегіоні складчастого Гірського Криму визначається, головним чином, геологічною структурою складчастої області. Головною причиною виникнення та спрямування процесів, що призводять до формування складу мінеральних вод, є високе гіпсометричне положення осадових відкладів, та інтенсивні карстові процеси і вимивання солей.

2. Збагачення кори вивітрювання порід сланцевої товщі на гіпси і колчедани, вміст сидериту у карбонатних відкладах верхньої юри сприяють розповсюдженню збільшеного на сульфат-іон складу мінеральних вод з підвищеною мінералізацією(класи А2-А5).

3. 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.

Таблиця 2.7

Схема умов розповсюдження мінеральних вод з підвищеною мінералізацією у складчастій структурі Гірського Криму [1]

| Гідродинамічний<br>поверх, або<br>гідродинамічна<br>зона                             | Розповсюдження мінеральних вод                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | Приклади                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |
|--------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1                                                                                    | 2                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | 3                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |
| Верхній<br>гідродинамічний<br>поверх.<br>Зони активного та<br>значного<br>водообміну | <p>Гідрокарбонатно-сульфатні, сульфатно-гідрокарбонатні, сульфатні, хлоридно-сульфатні та сульфатно-хлоридні, трикомпонентні за аніонами різного складу катіонів мінеральних вод (класів А2-А9, А12) мало та середньомінералізованих</p> <p><i>Основні умови, що впливають на формування гідрохімічного складу:</i></p> <p>1) Гідродинамічні – зони активного і значного водообміну;</p> <p>2) Літологічні – збагачення осадової товщі на гіпси, колчедани, сидерит;</p> <p>3) Інтенсивний винос солей в результаті карстових процесів</p> | <p>- Джерело «Меллас» (Крим)– гідрокарбонатно-сульфатна магнієво-кальцієва мінеральна вода, мінералізація 1,9-2,1 г/дм<sup>3</sup>, водоносний прошарок в породах таврійської серії [21];</p> <p>- Численні джерела гідрокарбонатно-сульфатного складу, з мінералізацією до 2,5-2,8 г/дм<sup>3</sup>, приурочені до відкладів різного віку [73]</p> <p>- Джерела в Білогірському районі: сульфатний склад, мінералізація 3,6-4,2 г/дм<sup>3</sup>, водоносні відклади – аргіліти альбського віку [21];</p> <p>- Феодосійське родовище – сульфатна кальцієво-натрієва вода, мінералізація 3,2-4,2 г/дм<sup>3</sup> [21];</p> <p>- Родовище Феодосійське хлоридно-сульфатних натрієвих вод, мінералізація 3,7-4,5 г/дм<sup>3</sup>, водовмісний горизонт - вапняки палеоген-крейдового віку, глибини 58,0-64,0 м - на ділянці «Західна», глибини від 12,4 до 130, м та мінералізація 4,6-5,3 г/дм<sup>3</sup> –на ділянці «Східна» [27];</p> |

## Продовження таблиці 2.7

|                                                                                                                |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <p>Верхній<br/>гідродинамічний<br/>поверх.<br/>Зони активного та<br/>значного<br/>водообміну</p>               | <p>Гідрокарбонатно-хлоридні, хлоридно-гідрокарбонатні кальцієво-натрієві, натрієві води малої та середньої мінералізації (класи A13-A14), хлоридні натрієві (клас A15), переважно малої мінералізації (до 5 г/дм<sup>3</sup>)<br/><i>Основні умови, що впливають на формування гідрохімічного складу:</i><br/>1) Гідродинамічні – зони активного і значного водообміну;<br/>2) Літологічні – піщаники, алевроліти таврійської серії, глинисто-мергельні відклади нижньої крейди та кімеріджу;<br/>3) Змішування вод різного генезису та складу, надходження до верхнього поверху водообміну глибинних вод по тектонічних порушеннях</p> | <p>- Численні джерела від гідрокарбонатно-хлоридного, хлоридно-гідрокарбонатного кальцієво-натрієвого складу до хлоридного натрієвого з мінералізацією до 2,5-2,8 г/дм<sup>3</sup>, приурочені до відкладів різного віку [73];<br/>- Родовище Аджи-Су – хлоридна кальцієво-натрієва мінеральна вода, мінералізація 3,3-3,8 г/дм<sup>3</sup>, водовмісний прошарок у сланцях тавричної серії, глибина 0,8-6,0 м [27];</p> |
| <p>Нижній<br/>гідродинамічний<br/>поверх<br/>Зони утрудненого<br/>та значно<br/>утрудненого<br/>водообміну</p> | <p>Хлоридні натрієві, кальцієво-натрієві води високомінералізованих та розсільних (клас A15), часто збагачених на різні мікрокомпоненти<br/><i>Основні умови, що впливають на формування гідрохімічного складу:</i><br/>1) Гідродинамічні – нижнього поверху водообміну</p>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | <p>Мінеральні води зони утрудненого водообміну не використовуються</p>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |

3. Формування хлоридних, переважно, натрієвих (клас А15). мінеральних вод пов'язане з надходженням глибинних підземних вод по тріщинах та розломах.

4. 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.

#### 2.1.8 Гідрогеологічний мегарегіон складчастих Карпат

Карпатська складчаста структура [1] складається з трьох основних структурних елементів: Передкарпатського крайового прогину, області складчастих Карпат та Закарпатського внутрішнього прогину [82, 83].

В гідрогеологічному мегарегіоні складчастих Карпат виділяють Передкарпатський і Закарпатський артезіанські басейни.

Гідрогеологічна область складчастих Карпат за умовами формування мінеральних вод поділена на дві частини [12, 28, 30]. Перша – Скибова зона Карпат, широка крайова зона розвинення насувів (скиб), насунутих один на другий в напрямку з південного заходу на північний схід. Скиби побудовані головним чином верхньокрейдяним та палеогеновим флішем. В окремих місцях відомі виходи нижньокрейдяних порід.

В другу частину поєднані Кросненська, Дуклянська, Дусинська. Магурська, Чорногорська, Рахівська, Мармарошська та Стрімчакова зони. Ці зони внутрішніх Карпат складені різними породами крейди або палеогену (пісковики, крейда, мергелі), зім'яті в складки. У Стрімчаковій зоні зустрічаються виходи на поверхню вапняків юрського віку.

Потужність верхнього гідродинамічного поверху у внутрішніх Карпатах суттєво зростає у порівнянні з Передкарпатським прогином [28, 84]. Під впливом глибокого ерозійного розмиву більшість структур Карпат стають розкритими, складаються умови для активного витискання древніх вод різного генезису

новітніми інфільтраційними. Для всієї гірсько-складчастої області Карпат характерні прісні (мінералізація до  $0,5 \text{ г/дм}^3$ ) гідрокарбонатні, іноді гідрокарбонатно-сульфатні, переважно кальцієві води. Формування мінеральних вод не характерне для зони активного водообміну складчастих Карпат.

В Закарпатському артезіанському басейні, який складається з Чоп-Мукачівського і Солотвинського басейнів, зона активного водообміну має потужність в середньому біля 100–300м, зменшуючись в східній частині Чоп-Мукачівського басейну, та в зоні розвинення солянокупольних структур Солотвинського басейну місцями до декількох метрів [28, 84 та ін.].

Гідрогеологічні умови формування мінеральних вод з підвищеною мінералізацією в артезіанських басейнах Карпат, гірському районі, в районі вулканічної гряди різні. Однак наявність основних зон водообміну та послідовність їх у вертикальному розрізі, в цілому, характерні для цього регіону [12, 30].

Велика різноманітність геолого-структурних умов, пов'язана із складною тектонікою Передкарпатського прогину, та розвитком у складі порід гіпсів, ангідритів та калійних солей, обумовлює різноманітність складу мінеральних вод з підвищеною мінералізацією [28, 84]. В Передкарпатському артезіанському басейні розвинені хлоридні, хлоридно-сульфатні, сульфатно-хлоридні, сульфатні натрієві, кальцієво-натрієві, магнієво-натрієві мінеральні води різної мінералізації, аж до міцних розсолів, хлоридно-гідрокарбонатні та гідрокарбонатно-хлоридні мінеральні води різного катіонного складу та мінералізації (класи А10–А15).

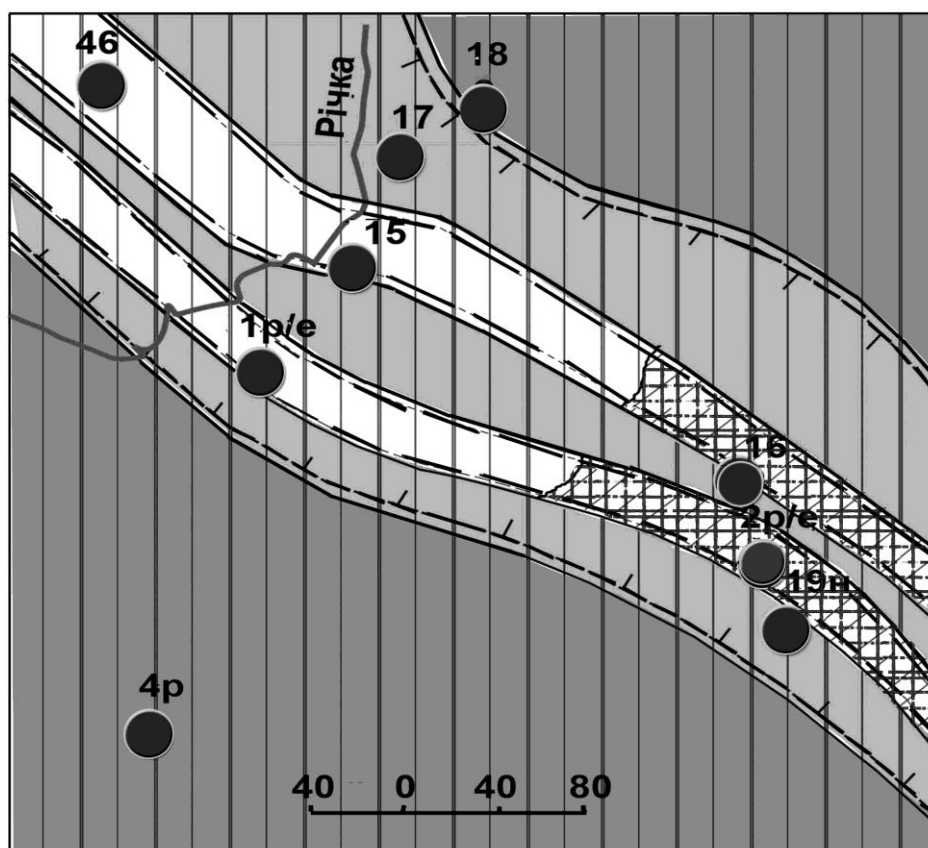
Хоча основні закономірності формування складу підземних вод відомі, генезис окремих родовищ мінеральних вод може бути досить складним, або навіть унікальним [39, 85, 86, 87 та ін.]. Це стосується, наприклад, Моршинського родовища у Передкарпатті. Унікальне це родовище перш за все завдяки високому вмісту калія в мінеральній воді, яке часто досягає майже 20 %-екв, тобто, згідно прийнятим в бальнеології нормам, він повинен враховуватись як окремий лікувальний компонент. До того ж ці мінеральні води унікальні ще і своєю високою мінералізацією, яка досягає  $300\text{--}400 \text{ г/дм}^3$  (це означає, що вміст калію дуже значний). Сульфатні натрієво-калієві, сульфатно-хлоридні натрієві та хлоридні

натрієві розсоли високої мінералізації Передкарпаття часто мають подібні риси походження. Розповсюджені вони в межах вузької смуги (1-6 км) вздовж північно-східного схилу Карпат [34]. Водовмісні породи представлені брекчіями, глинами, галітами воротищенківської та баличської свит нижнього міоцену. Породи сильно дислоковані в круто поставлені, іноді перекинуті складки, часто порушені поперечними розломами, тобто район розповсюдження має складчасто-блокову будову. Внаслідок крутого залягання порід потужність кам'яних і калійних солей досягає багатьох сотень метрів. До особливих умов формування розсолів Передкарпаття слід віднести формування безпосередньо над родовищем так званої «гіпсо-глинистої шляпи», що щільно відокремлює розсоли від поверхні, створюючи умови для їх локального накопичення. Потужність гіпсо-глинистої шляпи досягає 50–100 м, в залежності від часу і умов формування родовища. Мінеральні сульфатні води залягають в зоні так званого «дзеркала» – зоні безпосереднього контакту гіпсо-глинистої шляпи з корінними солевмісними породами. Нижче залягають сульфатно-хлоридні та хлоридні розсоли (див. рис. 2.3). Складність умов формування та залягання мінеральних вод тягне за собою складнощі в експлуатації таких родовищ: щоб уникнути підтягування розсолів іншого складу, або прісних вод, режим експлуатації потребує точних розрахунків. Зони тектонічних порушень часто не є непроникними, і родовища мінеральних вод мають безпосередній гідравлічний зв'язок з більш прісними водами. Мінеральні води – напірні, знаходяться на різних глибинах в різних зонах водообміну, від активного до утрудненого на невеликих відстанях. Живлення – інфільтраційне, через товщу гіпсо-глинистої шляпи. Розвантаження мінеральних вод відбувається в долинах річок.

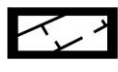
Для потужної зони активного водообміну гірсько-складчастої області Карпат, як вже було відмічено вище, формування мінеральних вод не характерне. В глибоких зонах із утрудненим водообміном формуються високомінералізовані та розсільні переважно хлоридні натрієві води збагачені йодом, бромом, вуглекислотою, сірководнем. Локальне надходження їх у зону активного водообміну пов'язане з тектонічними порушеннями. В цій області Карпат найбільший інтерес викликають вуглекислі та сірководневі води, отже, імовірні родовища мінеральних

вод з підвищеною мінералізацією досі не використовуються. Оскільки формування мінеральних вод відбувається переважно на великих глибинах, при надходженні їх по розломах в зону активного водообміну (з врахуванням інфільтраційних процесів та складу мінеральних вод із специфічними компонентами) склад мінеральних вод з підвищеною мінералізацією передбачається гідрокарбонатно-хлоридний, хлоридно-

**Схематична гідрохімічна карта південно-східної частини  
Моршинського родовища мінеральних вод**



**УМОВНІ ПОЗНАЧЕННЯ**

-  Контур виходу шарів калійних солей під мірабіліт-глазеритову шляпу
-  Контур розповсюдження мірабіліт-глазеритової шляпи
-  Гідрохімічні межі розповсюдження мінеральних вод різного складу

**Класи мінеральної води**

-  Хлоридні (A15)
-  Сульфатно-хлоридні та хлоридно-сульфатні (A13, A14)
-  Сульфатні (A12)

**Підкласи**

-  Натрієвий (Ko)
-  Магнієво-натрієвий (Kk)

**Рисунок 2.3 Схематична гідрохімічна карта південно-східної частини  
Моршинського родовища мінеральних вод**

гідрокарбонатний та хлоридний. Серед катіонів, очевидно, найрозповсюдженіші кальцій та натрій.

Серед мінеральних вод з підвищеною мінералізацією Закарпатського артезіанського басейну найвідоміші води гідрокарбонатно-хлоридного, хлоридно-гідрокарбонатного та хлоридного натрієвого та натрієво-кальцієвого складу (класів А10–11, А15). В Чоп-Мукачівському та Солотвинському басейнах солоні хлоридні води з мінералізацією 13–27 г/дм<sup>3</sup> зустрінуті на глибинах від 35 до 150 м. Поблизу відкладів галіту, теж на невеликих глибинах – до 100 м, мінералізація хлоридних натрієвих вод сягає 372 г/дм<sup>3</sup> [28]. Величина хлор-бромного коефіцієнта ( $Cl/Br=11000-30000$ ) свідчить, що за походженням ці води – типові води вилуговування [28]. В зонах утрудненого та значно утрудненого водообміну, в сарматських відкладах, формуються розсільні мінеральні води хлоридного натрієвого та натрієво-кальцієвого складу з відносно невеликим вмістом бром та йоду ( $Br - 20-25$  мг/дм<sup>3</sup>,  $I - 2-10$  мг/дм<sup>3</sup>). Величина відношення натрію до хлору ( $\frac{rNa}{rCl} = 0,86-0,96$ ) свідчить про їх походження в результаті реакцій обміну, в той же час величина хлор-бромного коефіцієнту ( $Cl/Br=1827-3277$ ) свідчить про процеси вилуговування [28]. Склад газів вод переважно метановий, але характерним є підвищений вміст аргону. Аналіз всіх цих фактів приводить до висновку: формування (принаймні, частини) цих мінеральних вод змішане – метаморфізовані води можуть змішуватися з більш напірними водами вилуговування. У відкладах тортону [28] на глибині 1960-1980 м були опробувані хлоридні натрієво-кальцієві мінеральні води розсільні (до 240 г/дм<sup>3</sup>), характеристики яких свідчить про їх формування в результаті процесів вилуговування (табл. 2.8).

### Висновки до підрозділу 2.1.8

1. Розповсюдження мінеральних вод з підвищеною мінералізацією у гідрогеологічному мегарегіоні складчастих Карпат визначається складною геологічною будовою, структурною різноманітністю, наявністю численних

тектонічних порушень, великими перепадами рельєфу, які сприяють формуванню напорів і висхідному рухові підземних вод в долинах річок.

Загальною рисою у формуванні родовищ мінеральних вод з підвищеною мінералізацією для всіх структур Карпат є важлива роль тектонічних порушень.

2. 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 складчастих Карпат.

- Збагачення осадових відкладів Передкарпатського артезіанського басейну 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 складчастих 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 (класи A10, A11, A15). 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.

Таблиця 2.8

Схема умов розповсюдження мінеральних вод з підвищеною мінералізацією у гідрогеологічному регіоні  
складчастих Карпат [1]

| Гідродинамічний<br>поверх, або<br>гідродинамічна<br>зона                             | Розповсюдження мінеральних<br>вод                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            | Приклади                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |
|--------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1                                                                                    | 2                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            | 3                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |
| Верхній<br>гідродинамічний<br>поверх.<br>Зони активного та<br>значного<br>водообміну | Хлоридні, сульфатні,<br>сульфатно-хлоридні та ін.<br>мінеральні води різної<br>мінералізації (класи А12-А15 )<br><i>Основні умови, що впливають<br/>на формування гідрохімічного<br/>складу:</i><br>1) Умови різних зон<br>водообміну;<br>2) Гідрогеологічні, геологічні,<br>геолого-структурні умови<br>Передкарпатського прогину;<br>3) Літологічні умови - прояви<br>солянокупольної тектоніки –<br>збагачення порід на гіпси,<br>ангідрити, калійні солі | Родовище Моршинське (Львівська область) [27]<br>- Ділянка «Боніфай» – хлоридна натрієва мінеральна вода, мінералізація 250,0-330,0 г/дм <sup>3</sup> , водоносний горизонт – гіпси неоген-четвертинного віку, глибина 75,0-95,0 м;<br>- Ділянка «Баня 1» – хлоридна натрієва мінеральна вода, мінералізація 313,0-330,0 г/дм <sup>3</sup> , водоносний горизонт – гіпси неогенового віку, глибина 39,7-63,2 м;<br>- Ділянка «Баня 2» – хлоридно-сульфатна натрієво-магнієва мінеральна вода, мінералізація 180,0-260,0 г/дм <sup>3</sup> , водоносний горизонт – гіпси неогенового віку, глибина 24,9-47,3 м;<br>- Ділянка «Баня 3» – сульфатна натрієва мінеральна вода, мінералізація 100,0-120,0 г/дм <sup>3</sup> , водоносний горизонт – гіпси неогенового віку, глибина 31,8-43,0 м;<br>Родовище Трускавецьке (Львівська область) [27]<br>- Ділянка «Юзя» – хлоридно-сульфатна натрієва мінеральна вода, мінералізація 4,0-20,0 г/дм <sup>3</sup> , водоносний горизонт – піски неогенового віку, глибина 100,0-263,0 м;<br>- Ділянка «Липки 1» – сульфатна кальцієво-натрієва мінеральна вода, мінералізація 4,5 г/дм <sup>3</sup> , водоносний горизонт – піски неогенового віку, глибина 35,0-126,7 м;<br>- Ділянка «Липки 2» – сульфатно-хлоридна магнієво-натрієва мінеральна вода, мінералізація 300,0 г/дм <sup>3</sup> , водоносний горизонт – піски неогенового віку, глибина 50,0-85,0 м;<br>- Ділянка «Помірки» – хлоридна натрієва мінеральна вода, мінералізація 340,0 г/дм <sup>3</sup> , водоносний горизонт – піски неогенового віку, глибина 57,0-91,0 м;<br>- Ділянка «Воротище» – хлоридна натрієва мінеральна вода, мінералізація 120,0 – 360,0 г/дм <sup>3</sup> , водоносний горизонт – піски неогенового віку, глибина 58,6-224,0 м; |

Продовження табл. 2.8

| 1                                                                                                 | 2                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      | 3                                                                                                                                                                                                                              |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Верхній<br>гідродинамічний<br>поверх.<br>Зони активного та<br>значного<br>водообміну              | <p>Хлоридно-гідрокарбонатні, гідрокарбонатно-хлоридні, хлоридні кальцієво-натрієві, натрієво-кальцієві, натрієві мінеральні води різної мінералізації (класи А10-11, А15)</p> <p><i>Основні умови, що впливають на формування гідрохімічного складу:</i></p> <p>1) Умови зони активного водообміну;</p> <p>2) Гідрогеологічні, геологічні, геолого-структурні умови зони Внутрішніх Карпат;</p>                                                                                                                                                        | <p>Мінеральні води з підвищеною мінералізацією не відомі, але на основі аналізу складу вуглекислих мінеральних вод, можна зробити висновок про можливості їх відкриття</p>                                                     |
|                                                                                                   | <p>Хлоридно-гідрокарбонатні, гідрокарбонатно-хлоридні, хлоридні кальцієво-натрієві, натрієво-кальцієві, натрієві мінеральні води різної мінералізації до розсільних поблизу сольових відкладів (класи А10-11, А 15)</p> <p><i>Основні умови, що впливають на формування гідрохімічного складу:</i></p> <p>1) Умови водообміну верхнього гідродинамічного поверху;</p> <p>2) Гідрогеологічні, геологічні, геолого-структурні умови зони Закарпатського прогину;</p> <p>3) Наявність сольових відкладів ;</p> <p>4) Прояви солянокупольної тектоніки</p> | <p>- Мінеральні води гідрокарбонатно-хлоридні та хлоридно-гідрокарбонатні натрієві широко розповсюджені у відкладах чопської, гутинської свит, сарматських відкладах; глибини – від 62 м (м. Чоп) до 233 м (с.Попове) [21]</p> |
| Нижній<br>гідродинамічний<br>поверх<br>Зони утрудненого<br>та значно<br>утрудненого<br>водообміну | <p>Високомінералізовані хлоридні води (клас А15);</p> <p><i>Основні умови, що впливають на формування гідрохімічного складу:</i></p> <p>Умови зон водообміну нижнього гідродинамічного поверху</p>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | <p>Берегівське родовище хлоридних натрієвих вод, мінералізація - 21,0-27,0 г/дм<sup>3</sup>, водовмісні породи - туфи нижнього неогену, глибина 844,0-993,0 [27]</p>                                                           |

## 2.2 Карта мінеральних вод без специфічних компонентів (з підвищеною мінералізацією) масштабу 1:1 000 000

Карта мінеральних вод [1] без специфічних компонентів (рис. 2.4) масштабу 1:1000000 побудована згідно нових принципів районування (див. розділ 1).

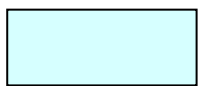
На карті відображені мінеральні води з підвищеною мінералізацією згідно «Класифікації мінеральних вод України», тобто хімічного складу їх основних аніонів (*гідрохімічні класи*);

Карта відображає мінеральні води:

- вже відомі в межах території,
- мінеральні води, які згідно аналізу з високою вірогідністю повинні зустрічатись на даній території в зонах *активного та значного водообміну*,
- мінеральні води, які в разі відсутності умов виходу до зони активного водообміну, достовірно відомі на даній території в зонах повільного та утрудненого водообміну.

### 2.2.1 Умовні позначення до карти [1]

#### Області поширення мінеральних вод



Відсутність відомостей про виявлення мінеральних вод з підвищеною мінералізацією



Області, перспективні на виявлення содових мінеральних вод



Рисунок 2.4 Масштабована копія карти мінеральних вод без специфічних компонентів (з підвищеною мінералізацією).  
 Автори: Шестопапов В.М., Негода Г.М., Овчиннікова Н.Б.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Шестопапов В. М., Негода Г. М., Овчиннікова Н. Б. Карта мінеральних вод без специфічних компонентів України / Національний Атлас України. НАН України, Інститут географії. К. : Академперіодика, 2007. 408 с.

## Український щит



Область розвитку сульфатно-хлоридних (хлоридно-сульфатних), трикомпонентних за аніонами та катіонами мало- та середньомінералізованих мінеральних вод та маломінералізованих хлоридних трикомпонентних за катіонами мінеральних вод.



Область проявів мінеральних вод гідрокарбонатно-хлоридних (хлоридно-гідрокарбонатних), хлоридних та хлоридно-сульфатних (сульфатно-хлоридних), переважно, натрієвих вод мало- та середньомінералізованих.

## Волино-Подільський артезіанський басейн



Область розвитку маломінералізованих мінеральних вод гідрокарбонатних, гідрокарбонатно-сульфатних, хлоридно-сульфатно-гідрокарбонатних (та інших трикомпонентних за аніонами) натрієвих, сульфатно-гідрокарбонатно-хлоридних (та ін. трикомпонентних за аніонами) змішаного катіонного складу, сульфатних різного катіонного складу, хлоридно-сульфатних (сульфатно-хлоридних) натрієво-кальцієвих (кальцієво-натрієвих), хлоридно-сульфатних (сульфатно-хлоридних) натрієвих мало-та середньомінералізованих, маломінералізованих гідрокарбонатно-хлоридних (хлоридно-гідрокарбонатних) натрієвих та хлоридних натрієвих вод середньої мінералізації.

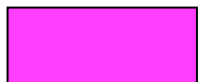


Область розвитку маломінералізованих мінеральних вод гідрокарбонатно-хлоридних (хлоридно-гідрокарбонатних), хлоридних натрієвих та сульфатно-хлоридних і хлоридних натрієвих вод середньої та високої мінералізації. Передбачається виявлення мінеральних вод з підвищеною мінералізацією гідрокарбонатного натрієвого складу (“содових” вод).

### Дніпровський артезіанський басейн



Область розвитку маломінералізованих мінеральних вод гідрокарбонатного кальцієво-натрієвого складу, хлоридно-гідрокарбонатних (гідрокарбонатно-хлоридних) трикомпонентних за катіонами, хлоридних натрієвих.



Область розвитку маломінералізованих мінеральних вод гідрокарбонатно-хлоридних (хлоридно-гідрокарбонатних) натрієвих, хлоридних натрієвих малої та середньої мінералізації. Передбачається виявлення мінеральних вод з підвищеною мінералізацією гідрокарбонатного натрієвого складу (“содових” вод).

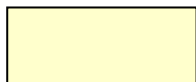


Область розвитку мінеральних вод переважно хлоридних натрієвих різної мінералізації та хлоридних натрієво-кальцієвих (кальцієвих) високомінералізованих мінеральних вод.



Область розвитку переважно гідрокарбонатно-сульфатних (сульфатно-гідрокарбонатних) кальцієво-натрієвих (натрієво-кальцієвих), сульфатних натрієво-кальцієвих, змішаних (трикомпонентних) за аніонами та катіонами мало- та середньомінералізованих мінеральних вод

### Донецький артезіанський басейн



Область розвитку гідрокарбонатно-сульфатних (сульфатно-гідрокарбонатних) кальцієво-натрієвих (натрієво-кальцієвих), хлоридно-сульфатно-гідрокарбонатних (та ін. трикомпонентних за аніонами) натрієво-магнієвих (натрієво-кальцієво-магнієвих), сульфатних трикомпонентних за катіонами, гідрокарбонатно-хлоридних (хлоридно-гідрокарбонатних) натрієвих та хлоридних натрієвих маломінералізованих мінеральних вод.

### Донецька складчаста структура



Область розвитку маломінералізованих гідрокарбонатно-сульфатних (сульфатно-гідрокарбонатних) кальцієво-натрієвих (натрієво-кальцієвих), сульфатних трикомпонентних за катіонами, хлоридно-сульфатних (сульфатно-хлоридних) натрієвих мало- та середньомінералізованих, маломінералізованих гідрокарбонатно-хлоридних (хлоридно-гідрокарбонатних) натрієвих, хлоридних натрієвих різної мінералізації та хлоридних натрієво-кальцієвих розсільних мінеральних вод.



Область виявлення маломінералізованих хлоридно-сульфатно-гідрокарбонатних (та ін. трикомпонентних за аніонами) натрієво-магнієвих (натрієво-кальцієво-магнієвих) та змішаного катіонного (трикомпонентного) складу.

### Причорноморський артезіанський басейн

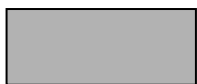


Область виявлення маломінералізованих хлоридно-сульфатно-гідрокарбонатних (та інших трикомпонентних за аніонами) натрієвих, натрієво-магнієвих (натрієво-кальцієво-магнієвих) та змішаного катіонного (трикомпонентного) складу, сульфатно-хлоридних (хлоридно-сульфатних) трикомпонентних за катіонами мінеральних вод.



Область виявлення маломінералізованих хлоридно-сульфатно-гідрокарбонатних (та інших трикомпонентних за аніонами) натрієвих, натрієво-магнієвих (натрієво-кальцієво-магнієвих) та змішаного катіонного (трёхкомпонентного) складу, гідрокарбонатно-хлоридних (хлоридно-гідрокарбонатних) натрієвих,

хлоридних натрієвих різної мінералізації та хлоридних натрієво-кальцієвих високомінералізованих та розсільних мінеральних вод.



Керченський півострів - область виявлення гідрокарбонатно-хлоридних (хлоридно-гідрокарбонатних) натрієвих, переважно, середньої мінералізації мінеральних вод.

#### Кримська складчаста структура



Область проявів хлоридно-сульфатних (сульфатно-хлоридних) натрієвих мало- та середньомінералізованих, маломінералізованих хлоридно-сульфатних (сульфатно-хлоридних) натрієво-кальцієвих (кальцієво-натрієвих), сульфатно-хлоридних (хлоридно-сульфатних) трикомпонентних за катіонами та сульфатно-хлоридних (хлоридно-сульфатних) трикомпонентних за катіонами середньомінералізованих мінеральних вод

#### Карпатська складчаста структура



Область розвитку мінеральних вод переважно хлоридних натрієвих різної мінералізації та хлоридних натрієво-кальцієвих високомінералізованих мінеральних вод .



Область розвитку високомінералізованих та розсільних хлоридних натрієвих та натрієво-кальцієвих мінеральних вод .



Область розвитку хлоридних натрієвих вод від мало- до високомінералізованих та розсільних, та мінеральних вод гідрокарбонатно-хлоридного (хлоридно-гідрокарбонатного), переважно, натрієвого складу.



Область розвитку маломінералізованих мінеральних вод гідрокарбонатних натрієвих, гідрокарбонатно-сульфатних натрієвих,

сульфатно-гідрокарбонатно-хлоридних (та інших трикомпонентних за аніонами) змішаного катіонного складу, хлоридно-сульфатних (сульфатно-хлоридних) натрієвих мало- та середньомінералізованих, високомінералізованих хлоридних натрієво-кальцієвих, розсільних та міцно розсільних сульфатних (хлоридно-сульфатних) натрієвих (натрієво-магнієвих), хлоридних натрієвих мінеральних вод .

## Висновки до розділу 2

1. В категорію I –«Мінеральні води з підвищеною мінералізацією» об'єднана велика група різноманітних за складом та мінералізацією мінеральних вод. Теоретично може існувати 225 різних класів та підкласів мінеральних вод, фактично відомі 76 класів та підкласів.
2. Існують мінеральні води, формування яких пов'язане виключно із зоною активного водообміну. Зона активного водообміну є зоною особливого господарчого інтересу, що пояснюється багатством, різноманітністю та геологічною вивченістю підземних вод у цій зоні, найбільшою забезпеченістю їх ресурсів при умові раціонального використання, а також суто економічними причинами.
3. Хімічний склад багатьох видів мінеральних вод формується в зонах *утрудненого* та значно *утрудненого* водообміну на протязі тривалого геологічного часу.
4. Інtruзія таких мінеральних вод в зони *активного і значного* водообміну пов'язана з різними причинами, головним чином аномальними для виділеного району. Причини висхідного надходження глибинних мінеральних вод є фактором формування родовищ мінеральних вод на невеликих глибинах і, більшою мірою, пов'язані з розривними тектонічними порушеннями і дренажною дією річок. Серед аномальних факторів формування мінеральних вод можна відмітити також наявність соляних штоків, літолого-фаціальних та тектонічних вікон, які забезпечують посилене вертикальне висхідне перетікання підземних вод.

*Результати досліджень даного розділу наведено в таких публікаціях:*

1. Овчиннікова Н.Б. Мінеральні води без специфічних компонентів / Формування мінеральних вод України: моногр. / В. М. Шестопапов, Г. М. Негода, Н. П. Моїсєєва, М. О. Дружина, А. О. Сухоребрий, І. П. Онищенко, В. В. Гудзенко, Н. Б. Овчиннікова, В. Ю. Усов, Г. П. Ясевич Київ: Наук. Думка, 2009. С. 40–85. (Підготовлена особисто).
2. Шестопапов В. М., Негода Г. М., Овчиннікова Н. Б. Районування території України за умовами формування і розповсюдження мінеральних вод / Формування мінеральних вод України: моногр. / В. М. Шестопапов, Г. М. Негода, Н. П. Моїсєєва, М. О. Дружина, А. О. Сухоребрий, І. П. Онищенко, В. В. Гудзенко, Н. Б. Овчиннікова, В. Ю. Усов, Г. П. Ясевич. Київ: Наук. Думка, 2009. С. 365–392. (Особистий внесок – збір та систематизація матеріалу, участь у аналізі та узагальненні, підготовка матеріалів до публікації).
3. Шестопапов 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. (Особистий внесок – збір та систематизація матеріалів, участь в узагальненні та аналізі результатів, участь у розробці концепції карти).
4. Овчиннікова Н. Б., Шестопапов В. М. Розповсюдження мінеральних вод з підвищеною мінералізацією у межах України. *Геологічний журнал*, №3, 2019. С. 24–36. (Особистий внесок – збір та систематизація матеріалів, участь у плануванні експерименту та в узагальненні результатів, підготовка до публікації).

## РОЗДІЛ 3

### ДОСЛІДЖЕННЯ РІВНОВАЖНОГО СТАНУ МІНЕРАЛЬНИХ ВОД З ПІДВИЩЕНОЮ МІНЕРАЛІЗАЦІЄЮ. АНАЛІЗ РЕЗУЛЬТАТІВ ТЕРМОДИНАМІЧНОГО МОДЕЛЮВАННЯ ЇХ ХІМІЧНОГО СКЛАДУ (Огляд літератури)

3.1 Короткий історичний огляд розвитку уявлень про хімічний склад води. Обґрунтування необхідності нових підходів до визначення хімічного складу мінеральних вод

З'ясування розповсюдження мінеральних вод з підвищеною мінералізацією та їх картографічне відображення на основі останніх класифікацій мінеральних вод та гідрогеологічного районування території України доводить наявність браку сучасних знань про хімічний склад мінеральних вод. Стало зрозумілим, що багатство і різноманітність мінеральних вод з підвищеною мінералізацією не стануть більш доступними для бальнеологічного застосування, якщо не поглибити вивчення їх хімічного складу тими засобами, які доступні на наш час.

Проблемами вивчення хімічного складу природних вод, застосування різних експериментальних методів вивчення природних вод та штучних розчинів, в тому числі методу термодинамічного моделювання, займались Гаррелс Р., Габуда С.П., Галль Л.Н., Галль Н.Р., Гіббс Дж., Гричук Д.В., Davydov A.S., Драйвер Дж., Жуковський А.П., Колябіна І.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 І.С., Самаріна В.С., Синицин В.О., Соловей А.Б., Шваров Ю.В., Шестопапов В.М. та ін.

Питаннями здоров'я людей у зв'язку з природними питними та мінеральними водами та їх аналогами<sup>2</sup> займалися Алексеєнко Н.А., Бабенко Г.О., Бабов К.Д.,

---

<sup>2</sup> Тут маються на увазі погляди лікарів-гомеопатів про подібність дії деяких мінеральних вод та гомеопатичних препаратів.

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 Э.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.

Відлік сучасного етапу того напрямку хімії, який безпосередньо стосується визначення хімічного складу мінеральних вод, можна почати приблизно з 30-х років XIX сторіччя, коли Майкл Фарадей теоретично передбачив існування іонів. Сам механізм іонізації ще довго залишався незрозумілим. Пояснення явищу першим надав С. Арреніус у своїй докторській дисертації. Теорія отримала назву «теорія електролітичної дисоціації» і була доопрацьована у співпраці з німецьким вченим В. Оствальдом у 1887 р. 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.

Як правило, звичайний хімічний аналіз мінеральної питної води складається з визначення вмісту основних (макро-) іонів –  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ; додатково встановлюються залізо ( $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ), різноманітні мікрокомпоненти ( $\text{Mn}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{HBO}_2^-$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  тощо), токсичні домішки (переважно  $\text{Cd}$ ,  $\text{Pb}$ ,  $\text{Hg}$  та ін.). Показників може бути багато, і тому здається, що нам відомий склад даної води практично повністю. Власне саме такий аналіз щодо мінеральних вод загальноприйнятий до цього часу у більшості країн світу (наприклад, [88]).

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 термодинаміки.

Практично одночасно з теорією електролітичної дисоціації, у 1878 р. з'явилась робота Дж.У. Гіббса «Про рівновагу гетерогенних речовин» [89], в якій були

закладені основи класичної термодинаміки. До речі, ця праця Д.У. Гіббса була також підтримана В. Оствальдом.

Застосування методів термодинаміки дозволяє вирішити багато різних завдань [90, 91] у майже всіх областях природних явищ і людської діяльності. Основні принципи термодинаміки універсальні для живої і неживої природи. Ці методи можуть допомогти вирахувати «істинний», або, на сучасному етапі, більш повний склад води; всю різноманітність іонних форм і комплексів, наявність і склад усіх фаз, присутніх у воді.

Головна причина, з якої теорія електролітичної дисоціації швидко увійшла у практику досліджень, а методи термодинаміки входять в практику з майже сторічним запізненням – це складність та великий об'єм термодинамічних розрахунків, зокрема для з'ясування повного складу води.

На допомогу дослідникам у 60-ті роки ХХ ст. з'явилися роботи Р. Гаррелса та Ч.Л. Крайста [92, 93], в яких були запропоновані доволі прості та ефективні методи графічного відображення одночасних хімічних реакцій, зокрема рівноважних співвідношень між мінералами. Такі графічні методи знайшли застосування і у вітчизняній науці.

У 80-ті роки ХХ сторіччя програмування складних та об'ємних розрахунків у термодинамічних задачах швидко входило у практику в багатьох країнах, зокрема у США: у праці Дж. Дривера «Геохімія природних вод» [94, с. 359] наведено розбір і аналіз щонайменше 12 різних програм термодинамічних розрахунків, придатних для вирішення геохімічних задач. Доречно зазначити, що у Радянському Союзі цими роками тільки розпочиналась робота над подібними програмами.

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, в даному дослідженні використана можливість провести термодинамічне моделювання та розрахунки хімічного складу восьми мінеральних вод з підвищеною мінералізацією.

Методологічною підвалиною [95, 96] моделювання гідрогеохімічних явищ на підставі методів термодинаміки є положення про існування *часткових* або *локальних рівноваг* у гідрохімічній системі. Поняття *часткової рівноваги* означає, що у нерівноважній в цілому гідрогеохімічній системі, де відбувається велика кількість хімічних реакцій, може виконуватись хімічна рівновага для однієї чи декількох реакцій. *Локальна рівновага* в системі встановлюється тоді, коли фази (тверда, рідка, газова) зворотно взаємодіють одна з іншою (наприклад, локальна рівновага може встановлюватись по межах зернин).

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 достатньо швидко. Так, розчинені форми діоксиду вуглецю релаксують до рівноважного стану практично миттєво [95].

Для природних вод [95] можна розглядати два типи систем: 1) гомогенні – із взаємодією між різними компонентами вод; 2) гетерогенні – системи типу «порода-розчин», «порода-розчин-газ», «розчин-газ», «розчин-розчин» і т.д.

У гідрогеохімії *гомогенна система* – це найчастіше природний розчин, що був фізично відірваний (проба води) або подумки відокремлений від гетерогенної системи, що його вміщує [95].

Більшість гідрогеохімічних систем зазвичай відносяться до гетерогенних систем. Проба води – *це гомогенна гідрогеохімічна система*, яка швидко релаксує до стану рівноваги, що характеризується мінімальною енергією Гіббса.

Природна підземна вода, яку ми споживаємо, використовуємо для приготування їжі, для лікування, має складну структуру. До її складу входять неорганічні та органічні речовини, мікроорганізми (бактерії, мікроскопічні водорості, найпростіші, віруси). У воді знаходяться також продукти метаболізму бактерій (токсини, ферменти, антибіотики та ін.) [96]. Виявити та вивчити всі агенти впливу природної води на здоров'я – проблема, яку ще досі не вдалось вирішити.

Термодинаміка дає нам інструмент, здатний розвиватись і у майбутньому врахувати всю складність води.

Точність у визначенні хімічного складу мінеральних вод особливо важлива, адже справа безпосередньо стосується здоров'я людини. Організм людини реагує не просто на валовий склад елементів, що до нього надходять, а на кожну речовину безпосередньо. Наведемо простий приклад: припустимо, що до організму надходять дві речовини (солі), які містять натрій: кухонна сіль ( $\text{NaCl}$ ) та глауберова сіль ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ). 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, у великій кількості здатна викликати зневоднення організму.

Дослідження впливу складу води на здоров'я людини, що останні п'ять десятиріч проводились у різних країнах і підбиваються у періодичному виданні ВООЗ «Guidelines for Drinking-Water Quality»<sup>3</sup> [119], безперечно свідчать про зв'язок природних неорганічних складових води із здоров'ям населення.

Наприклад, багатьма дослідниками у різних країнах [97-102 та ін.] доводиться зворотний зв'язок між кардіоваскулярними захворюваннями і жорсткістю питної води, зворотний зв'язок між іншими захворюваннями (у тому числі й онкологічними) і жорсткістю води [103-106 та ін.].

Знайомство з цими дослідженнями підтверджує традиційний підхід до складу води, тобто аналізується вплив вмісту саме основних або інших окремих іонів ( $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}$ ,  $\text{Mn}$ ,  $\text{Fe}^-$  і т.д.) без урахування їх форм і сполук, що утворюються у воді. Такий самий підхід зберігається і до нашого часу.

Збільшена точність хімічного складу води, яка досягається за допомогою термодинамічних розрахунків (визначення усіх присутніх речовин, сполук, з'єднань, вільних іонів у мінеральній (питній) воді), дозволяє виявити нові кореляційні зв'язки між цими «новими» складовими частинами води та показниками здоров'я людини, як показує пілотне дослідження [107, с.32-33]. Отримані дані дозволяють

---

<sup>3</sup> «Guidelines for Drinking-Water Quality» доступний на офіційному сайті ВООЗ. Наприклад, адреса останньої четвертої редакції: [http://www.who.int/water\\_sanitation\\_health/publications/dwq-guidelines-4/en/](http://www.who.int/water_sanitation_health/publications/dwq-guidelines-4/en/)

вийти на новий рівень детальності аналізу впливу хімічних складових мінеральної води на здоров'я людини.

3.2 Метод моделювання хімічного складу мінеральних вод з підвищеною мінералізацією. Методика моделювання. Визначення уточненого хімічного складу методом рівноважної хімічної термодинаміки

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 розгорнутий хімічний склад моделі мінеральної води у стані рівноваги, який, згідно теоретичним викладкам хімічної термодинаміки [89, 92, 93, 94, 95], вірно характеризує хімічний склад мінеральної води, що була взята для моделювання.

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. Для отримання коефіцієнтів активності використовується одне з розширених рівнянь Дебая-Гюккеля [95]. Програма GEM-Selector v3.2. складена таким саме чином.

### 3.2.1 Методика моделювання

Щоб скласти коректну модель хімічного складу мінеральної води необхідні такі дані та дії:

- 1) Валовий хімічний склад мінеральної води – такі дані були взяті з відповідних звітів гідрогеологічних організацій, які проводили пошук, розвідку та підрахунок запасів на родовищах мінеральних вод;

- 2) На наступному етапі складається перелік *незалежних компонентів* валового хімічного складу мінеральної води. Наприклад: ми маємо у хімічному складі води, згідно з лабораторними даними (мг):  $x\text{HCO}_3^-$ ,  $y\text{SO}_4^{2-}$ ,  $z\text{Cl}^-$ ,  $a\text{Ca}^{2+}$ ,  $b\text{Mg}^{2+}$ ,  $c\text{Na}^+$ . Це означає, що у програму ми повинні занести такі незалежні компоненти: H, C, O, S, Cl, Ca, Mg, Na;
- 3) Далі необхідно перевірити базу термодинамічних даних, що додається до програми, на наявність усіх *залежних компонентів*: сполук, що можна скласти з таких незалежних компонентів. Наприклад (з частини наведених вище):  $\text{OH}^-$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{HS}^-$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{NaHSO}_4^-$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ....і т.д. – усі можливі поєднання, які реально існують як сполуки (іони, речовини);
- 4) Перевірити термодинамічну бази, яка додається до програми, на наявність термодинамічних даних щодо усіх можливих поєднань; поповнити базу, якщо є така 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 електронеутральності вихідних 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 [95]
- 7) Для пошуку коефіцієнтів активності треба вибрати відповідні рівняння (або певним чином вдосконалити запропоновані програмою). Для моделювання обраних мінеральних вод було вибране серед запропонованих програмою GEM-Selector рівняння Девіса як найбільш відповідне у даному діапазоні іонної сили [108].

На рис. 3.1 на основі карти мінеральних вод з підвищеною мінералізацією показане розташування родовищ мінеральних вод, хімічний склад яких був змодельований і оброблений у програмі GEM-Selector.



Рисунок 3.1 Географічне розташування родовищ, які розглядаються

### 3.2.1.1 Миргородське родовище мінеральних вод

Миргородське родовище мінеральних вод – одне із самих відомих родовищ мінеральних вод з підвищеною мінералізацією в Україні.

Родовище знаходиться в межах Дніпровського артезіанського басейну. Видобуток мінеральної води і в наш час ведеться із св. №1, яка була пробурена у 1914 році. Мінеральна вода надходить з глибини 636,6 м із сеноман-нижньокрейдового водоносного горизонту. Покрівлею водоносного горизонту слугують щільні крейдянні відклади сенон-туронського віку. У підшві залягає товща глин юрської системи. Потужність водоносного горизонту в районі м. Миргорода – 80-105 м [109]. Хімічний склад мінеральної води відзначається стабільністю (табл. 3.1).

Таблиця 3.1

Хімічний, газовий склад та формула Курлова Миргородської мінеральної води за звітом [109]. Свердловина № 1

| №<br>№<br>з/п | Компонент складу                | Вміст, в г/дм <sup>3</sup> | №№<br>з/п | Компонент складу                                                                                                   | Вміст, в мг/дм <sup>3</sup> |
|---------------|---------------------------------|----------------------------|-----------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------|
| 1             | Мінералізація                   | 2,8-3,5                    | 10        | HBO <sub>2</sub>                                                                                                   | сліди                       |
| 2             | pH                              | 7,6                        | 11        | F <sup>-</sup>                                                                                                     | 1,2 -1,5                    |
| 3             | Cl <sup>-</sup>                 | 1,122-1,532                | 12        | Fe <sub>сум</sub> *                                                                                                | 0,3-4,0                     |
| 4             | HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>   | 0,317-0,421                | 13        | Zn,Cu,Pb,Ni,Co                                                                                                     | <1                          |
| 5             | SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>   | 0,088-0,295                | 14        | Температура води                                                                                                   | 20 <sup>0</sup> C           |
| 6             | Na <sup>+</sup> +K <sup>+</sup> | 0,963-1,222                | 15        | Склад газу (в % до об'єму): N <sub>2</sub> - 86,5;<br>CH <sub>4</sub> - 0,71; CO <sub>2</sub> - 5,6; повітря - 7,2 |                             |
| 7             | Ca <sup>2+</sup>                | 0,024-0,036                |           |                                                                                                                    |                             |
| 8             | Mg <sup>2+</sup>                | 0,005-0,012                | 16        | $M_{2,9} \frac{Cl 84 HCO_3 11-12}{(Na + K) 95}$                                                                    |                             |
| 9             | H <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> | 0,022                      |           |                                                                                                                    |                             |

\*Примітка: коливання заліза у широких межах у звіті [109] пояснюють впливом самої води на обсадні труби.

У табл. 3.2. наведений доопрацьований (електронейтральний) хімічний аналіз мінеральної води «Миргородська», готовий до внесення у програму GEM-Selector.

Таблиця 3.2

Склад та формула Курлова мінеральної води «Миргородська», що відповідають валовому хімічному складу, розраховані згідно вимог до програмного комплексу GEM-Selector v3.2

| Компонент складу                | В г/дм <sup>3</sup> | Компонент складу   | В мг/дм <sup>3</sup>  |
|---------------------------------|---------------------|--------------------|-----------------------|
| Мінералізація                   | 2,87                | F <sup>-</sup>     | 1,5                   |
| Cl <sup>-</sup>                 | 1,38                | Fe <sub>сумм</sub> | 2,2                   |
| Компонент складу                | В г/дм <sup>3</sup> | Компонент складу   | В мг/дм <sup>3</sup>  |
| HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>   | 0,305               | t <sub>води</sub>  | 20 <sup>0</sup> C     |
| SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>   | 0,12                | Компонент складу   | В інших концентраціях |
| Na <sup>+</sup> +K <sup>+</sup> | 1,03                | Тиск, h= 637 м     | p=148,5 бар           |
| Ca <sup>2+</sup>                | 0,02                | N <sub>2</sub> *   | 0,000641              |
| Mg <sup>2+</sup>                | 0,006               | CH <sub>4</sub> *  | 0,0000113             |
| SiO <sub>2</sub>                | 0,017               | CO <sub>2</sub> *  | 0,0023                |

Примітка: \* - в моль/дм<sup>3</sup>

Відповідна формула Курлова  $M_{2,9} \frac{Cl_{84} HCO_3 11}{(Na + K) 96}$

Розрахунок газового складу Миргородської мінеральної води (для подальшого введення до програми GEMs) наводиться як приклад подібних розрахунків до інших мінеральних вод, де у звітах були наведені дані газового складу.

#### Обчислення газового складу Миргородської мінеральної води

Оскільки вміст повітря у газовому складі надається, віднімаємо його із складу:  $100\% - 7,2\% = 92,8\%$  (92,8% - припадає на вміст розчинених газів). Згідно методики [110] приймаємо вміст розчинених газів за 100%, підраховуємо процентний склад:

$$N_2 = \frac{86,5}{92,8} * 100 = 93,21\%; CH_4 = \frac{0,71}{92,8} * 100 = 0,77\%; CO_2 = \frac{5,6}{92,8} * 100 = 6,03\%$$

Обчислюємо парціальний тиск:  $N_2 = 760 * 93,21\% = 708,41$  (мм рт.ст);

$$CH_4 = 760 * 0,77\% = 5,85 \text{ (мм рт.ст);}$$

$$CO_2 = 760 * 6,03\% = 45,83 \text{ (мм рт.ст).}$$

Згідно таблиць [110] визначаємо розчинність газів у хлоридній натрієвій воді з вмістом NaCl ~2,0-2,5 г/дм<sup>3</sup>, t= 20<sup>0</sup>C:  $N_2 = 15,4 \text{ см}^3/\text{дм}^3$ ;  $CH_4 = 33 \text{ см}^3/\text{дм}^3$ ;  $CO_2 = 870 \text{ см}^3/\text{дм}^3$ .

Розраховуємо вміст компонентів газу в молях/дм<sup>3</sup>:

$$N_2 = \frac{15,4 * 708,41}{760} / 22400 = 0,000641 \text{ (моль/дм}^3\text{);}$$

$$CH_4 = \frac{33 * 5,85}{760} / 22400 = 0,0000113 \text{ (моль/дм}^3\text{);}$$

$$CO_2 = \frac{870 * 45,83}{760} / 22400 = 0,0023 \text{ (моль/дм}^3\text{)}$$

Останні величини заносяться для розрахунку у програму GEM-Selector.

Отримані у результаті розрахунку дані зібрані в узагальнену табл. 3.18 (підрозділ 3.3.2 «Аналіз отриманих даних»).

### 3.2.1.2 Родовище мінеральної води «Сосновий Бор» (санаторій «Сосновий Бор», с. Власівка Зеньківського р-ну Полтавської області).

Родовище знаходиться в Дніпровському артезіанському басейні. В межах розвіданої ділянки з пошуково-розвідувальною свердловиною №1004 Г водоносні горизонти та комплекси від четвертинних до сеноман-нижньокредяних (включно) містять прісні води. Фільтровальна колона встановлена на глибині 1106,75 -1206,03 м. На пошуковій ділянці опробувані води верхньоярського водоносного горизонту (табл. 3.3; 3.4).

Таблиця 3.3

Хімічний, газовий склад та формула Курлова мінеральної води санаторія «Сосновий Бор» за звітом [111]. Свердловина № 1004 Г.

| №№ з/п | Компонент складу                | Вміст, в г/дм <sup>3</sup> | №№ з/п | Компонент складу                                                                   | Вміст, в мг/дм <sup>3</sup> |
|--------|---------------------------------|----------------------------|--------|------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------|
| 1      | Мінералізація                   | 3,3-3,5                    | 11     | HBO <sub>2</sub>                                                                   | 0-5,6                       |
| 2      | pH                              | 7,1-8,2                    | 12     | F <sup>-</sup>                                                                     | 1,2 -1,5                    |
| 3      | Cl <sup>-</sup>                 | 1,43-1,54                  | 13     | Fe <sup>2+</sup>                                                                   | 0,14-3,5                    |
| 4      | HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>   | 0,26-0,31                  | 14     | Si <sup>2+</sup>                                                                   | 1,5-2,15                    |
| 5      | SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>   | 0,395-0,440                | 15     | Mn                                                                                 | 0,0013-0,35                 |
| 6      | Na <sup>+</sup> +K <sup>+</sup> | 1,158-1,228                | 16     | I                                                                                  | 0-1,06                      |
| 7      | Ca <sup>2+</sup>                | 0,04-0,047                 | 17     | Br                                                                                 | 1,132-4,27                  |
| 8      | Mg <sup>2+</sup>                | 0,07-0,016                 | 18     | NO <sub>3</sub>                                                                    | 0,01-2,0                    |
| 9      | H <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> | 0,0126-0,0149              | 19     | T <sup>0</sup> води                                                                | 21-22 <sup>0</sup> C        |
| 10     | H <sub>2</sub> S                | 0,0013-0,0016              | 20     | Формула Курлова:<br>$M_{3,3-3,6} \frac{Cl 75 - 85 HCO_3 8 - 10}{(Na + K) 90 - 95}$ |                             |

Таблиця 3.4

Склад та формула Курлова мінеральної води «Сосновий Бор», розраховані згідно вимог до програмного комплексу GEM-Selector v3.2

| №№ з/п | Компонент складу              | Вміст, в г/дм <sup>3</sup> | №№ з/п | Компонент складу | Вміст, в мг/дм <sup>3</sup> |
|--------|-------------------------------|----------------------------|--------|------------------|-----------------------------|
| 1      | Мінералізація                 | 3,366                      | 11     | HBO <sub>2</sub> | 2,12                        |
| 2      | Cl <sup>-</sup>               | 1,4678                     | 12     | F <sup>-</sup>   | 1,14                        |
| 3      | HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> | 0,268                      | 13     | Fe <sup>2+</sup> | 2,37                        |

## Продовження табл. 3.4

| №№<br>з/п | Компонент складу                                                             | Вміст, в г/дм <sup>3</sup> | №№<br>з/п | Компонент складу    | Вміст, в мг/дм <sup>3</sup>          |
|-----------|------------------------------------------------------------------------------|----------------------------|-----------|---------------------|--------------------------------------|
| 4         | SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>                                                | 0,395                      | 14        | Si <sup>2+</sup>    | 1,75                                 |
| 5         | Na <sup>+</sup> +K <sup>+</sup>                                              | 1,168                      | 15        | Mn                  | 0,32                                 |
| 6         | Ca <sup>2+</sup>                                                             | 0,046                      | 16        | I                   | 0,63                                 |
| 7         | Mg <sup>2+</sup>                                                             | 0,011                      | 17        | Br                  | 2,56                                 |
| 8         | H <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>                                              | 0,0126-0,0149              | 18        | NO <sub>3</sub>     | 1,86                                 |
| 9         | H <sub>2</sub> S                                                             | 0,0014                     | 19        | T <sup>0</sup> води | 21 <sup>0</sup> C; 20 <sup>0</sup> C |
| 10        | Відповідна формула Курлова: $M_{3.37} \frac{Cl\ 76\ HCO_3\ 8}{(Na + K)\ 94}$ |                            |           |                     |                                      |

Отримані у результаті розрахунку дані зібрані в узагальнену табл. 3.18 (підрозділ 3.3.2 «Аналіз отриманих даних»).

### 3.2.1.3 Куяльницьке родовище мінеральної води «Куяльник» (курорт Куяльник, Одеська область)

Територія Куяльницького родовища розташована на північному крилі Причорноморського артезіанського басейну, поблизу його осьової частини [112]. В геологічній будові родовища приймає участь потужна товща осадових утворень від протерозою до сучасного віку, що залягає на архейсько-протерозойському кристалічному фундаменті. Майже всі стратиграфічні комплекси є водоносними, за виключенням меотісу. Основну роль в практичному використанні грають підземні води від четвертинних по сарматський ярус включно.

Мінеральна питна вода «Куяльник» видобувається з верхньосарматського водоносного горизонту. Родовище має локальний характер. Заходом розливу мінеральних вод експлуатується свердловина № 6, курортом «Куяльник» - свердловини №№ 8,10. Всі три свердловини мають практично ідентичний склад води (табл. 3.5; 3.6).

Таблиця 3.5

## Хімічний аналіз мінеральної води свердловини № 6 («Куяльник»)[112]

| №№ з/П                                                                                                                    | Компонент складу   | Концентрація, г/дм <sup>3</sup> | №№ з/П | Компонент складу                | Концентрація, г/дм <sup>3</sup> |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------|---------------------------------|--------|---------------------------------|---------------------------------|
| 1                                                                                                                         | K <sup>+</sup>     | 0,016                           | 7      | Cl <sup>-</sup>                 | 1,418                           |
| 2                                                                                                                         | Na <sup>+</sup>    | 1,072                           | 8      | Br <sup>-</sup>                 | 0,0047                          |
| 3                                                                                                                         | Ca <sup>2+</sup>   | 0,056                           | 9      | I <sup>-</sup>                  | 0,00038                         |
| 4                                                                                                                         | Mg <sup>2+</sup>   | 0,049                           | 10     | SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>   | 0,310                           |
| 5                                                                                                                         | Fe <sub>сумм</sub> | 0,00088                         | 11     | HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>   | 0,451                           |
| 6                                                                                                                         | Zn <sup>2+</sup>   | 0,000005                        | 12     | H <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> | 0,013-0,015                     |
|                                                                                                                           |                    |                                 | 13     | HBO <sub>2</sub>                | 0,010-0,015                     |
| Глибина, з якої ведеться видобуток – 74,0-75,1 м                                                                          |                    |                                 |        |                                 |                                 |
| Газовий склад води – N <sub>2</sub> =82%; O <sub>2</sub> =9.2%; CO <sub>2</sub> =6.8%; CH <sub>4</sub> =2%                |                    |                                 |        |                                 |                                 |
| Формула Курлова $M_{3,4} \frac{Cl\ 74\ HCO_3\ 14\ SO_4\ 12}{Na\ 81 - 88}$ ; pH-7,2; T <sup>0</sup> води=14 <sup>0</sup> C |                    |                                 |        |                                 |                                 |

Таблиця 3.6

Склад та формула Курлова мінеральної води «Куяльник», розраховані згідно вимог до програмного комплексу GEM-Selector v3.2-Selector

| №№ з/П                                                               | Компонент складу              | Концентрація, г/дм <sup>3</sup> | №№ з/П | Компонент складу               | Концентрація, г/дм <sup>3</sup>    |
|----------------------------------------------------------------------|-------------------------------|---------------------------------|--------|--------------------------------|------------------------------------|
| 1                                                                    | Na <sup>+</sup>               | 1,0727                          | 9      | HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>  | 0,450                              |
| 2                                                                    | Ca <sup>2+</sup>              | 0,05671                         | 10     | SiO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> | 0,0137                             |
| 3                                                                    | Mg <sup>2+</sup>              | 0, 0498                         | 11     | BO <sub>2</sub> <sup>-</sup>   | 0,011                              |
| 4                                                                    | Fe <sub>сумм</sub>            | 0,00087                         |        | Компонент складу               | Концентрація, моль/дм <sup>3</sup> |
| 5                                                                    | Cl <sup>-</sup>               | 1,4146                          | 12     | N <sub>2</sub>                 | 0,000619                           |
| 6                                                                    | Br <sup>-</sup>               | 0,0047                          | 13     | O <sub>2</sub>                 | 0,000144                           |
| 7                                                                    | I <sup>-</sup>                | 0,00038                         | 14     | CO <sub>2</sub>                | 0,003096                           |
| 8                                                                    | SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | 0,301                           | 15     | CH <sub>4</sub>                | 0,000035                           |
| Тиск на глибині 74.5 м складає 17.4 бар                              |                               |                                 |        |                                |                                    |
| Формула Курлова $M_{3,4} \frac{Cl\ 74\ HCO_3\ 14\ SO_4\ 12}{Na\ 86}$ |                               |                                 |        |                                |                                    |

Отримані у результаті розрахунку дані зібрані в узагальнену табл. 3.18 (підрозділ 3.3.2 «Аналіз отриманих даних»).

### 3.2.1.4 Сергіївське родовище мінеральної води «Сергіївська»(с.Сергіївка, Одеська область)

Мінеральна вода «Сергіївська» видобувається в с. Сергіївка Одеської області, що знаходиться приблизно в 60 км на південь від родовища «Куяльник».

Родовище знаходиться у крайовій частині Причорноморського артезіанського басейну. Породами, що містять мінеральні води, є вапняки з прошарками мергелів, глин та пісків нижньосарматського водоносного горизонту [113]. Глибина залягання покрівлі горизонту – 250.0 м. Потужність водоносного горизонту – 35.0 м.

Характеристика мінеральних вод надається за даними опробування св. № 5М (табл. 3.7; 3.8).

Таблиця 3.7

Межі коливань вмісту компонентів складу мінеральної води «Сергіївська» за даними двох різних лабораторій [113]

| №№ з/п | Компонент складу                                                                                 | Лабораторія 1                    | Лабораторія 2                    | №№ з/п | Компонент складу            | Лабораторія 1                    | Лабораторія 2                    |
|--------|--------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|--------|-----------------------------|----------------------------------|----------------------------------|
|        |                                                                                                  | Концентрація, мг/дм <sup>3</sup> | Концентрація, мг/дм <sup>3</sup> |        |                             | Концентрація, мг/дм <sup>3</sup> | Концентрація, мг/дм <sup>3</sup> |
| 1      | H <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>                                                                  | 38,4-42,0                        | 20,3                             | 7      | Mn                          | 0,011-0,014                      | 0,011-0,016                      |
| 2      | HBO <sub>2</sub>                                                                                 | 6,77-10,9                        | 2,2-22,7                         | 8      | F                           | 0,94-2,4                         | 0,94-1,2                         |
| 3      | Fe <sub>сумм</sub>                                                                               | 0,35-0,4                         | 0,25-2,0                         | 9      | Ni, Co, Sr, Cr, Zn, Cu, Li* | < 1                              | < 1                              |
| 4      | Г                                                                                                | 0,18-1,1                         | 0,42-1,8                         | 10     | **CO <sub>2</sub>           | 6.6-8.8                          |                                  |
| 5      | Br <sup>-</sup>                                                                                  | 1,6-4,32                         | 4,51-11,87                       | 11     | **Т                         | 17-20 <sup>0</sup> С             |                                  |
| 6      | NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>                                                                     | 0.8-2.0                          |                                  | 12     | **H <sub>2</sub> S          | 1,27-2,38                        |                                  |
| 13     | pH -7,6-7,9**                                                                                    |                                  |                                  |        |                             |                                  |                                  |
| 14     | Формула Курлова $M_{3,7-4,0} \frac{Cl\ 79-84\ SO_4\ 11-14}{(Na + K)87-90\ Mg\ 8-9}$ ; pH=7,2-7,9 |                                  |                                  |        |                             |                                  |                                  |

Примітки: \*показники не враховуються через програмні обмеження

\*\* - дані оперативних аналізів в період відкачування.

Таблиця 3.8

Склад та формула Курлова мінеральної води «Сергіївка», розраховані згідно вимог до програмного комплексу GEM-Selector v3.2

| Компонент складу | Вміст, г/дм <sup>3</sup> | Компонент складу | Вміст, мг/дм <sup>3</sup> |
|------------------|--------------------------|------------------|---------------------------|
| Мінералізація    | 3,716                    | Mn               | 0,012                     |

Продовження табл. 3.8

| Компонент складу                                                                                               | Вміст, г/дм <sup>3</sup> | Компонент складу                | Вміст, мг/дм <sup>3</sup> |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------|---------------------------------|---------------------------|
| Cl <sup>-</sup>                                                                                                | 1,737                    | F <sup>-</sup>                  | 1,0                       |
| HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>                                                                                  | 0,183                    | Fe <sub>сумм</sub> <sup>*</sup> | 0,42                      |
| SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>                                                                                  | 0,432                    | HBO <sub>2</sub>                | 8,3                       |
| Na <sup>+</sup>                                                                                                | 1,246                    | I <sup>-</sup>                  | 1,3                       |
| Ca <sup>2+</sup>                                                                                               | 0,040                    | Br <sup>-</sup>                 | 4,0                       |
| Mg <sup>2+</sup>                                                                                               | 0,061                    | CO <sub>2</sub>                 | 7,0                       |
| H <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>                                                                                | 0,040                    | NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>    | 2,0                       |
| Тиск на глибині 250 м складає 58.3 бар                                                                         |                          |                                 |                           |
| Відповідна формула Курлова $M_{3,72} \frac{Cl 80 SO_4 15}{Na 88 Mg 8}$ ; T <sub>води</sub> = 20 <sup>0</sup> C |                          |                                 |                           |

Отримані у результаті розрахунку дані зібрані в узагальнену табл. 3.18 (підрозділ 3.3.2 «Аналіз отриманих даних»).

### 3.2.1.5 Мінеральна вода «Брусницька» (с.Брусниця, Кіцманський район, Чернівецька область)

Родовище мінеральних вод с. Брусниця розташоване у Волино-Подільському артезіанському басейні, на межі з Карпатською складчастою структурою. [114]. Мінеральні води спорадичного розповсюдження виявлені в піщаних лінзах косівської світи на глибині від 119 до 154 м свердловинами №33 та № 154. Склад мінеральної води свердловини № 33 близький до складу вод Миргородського типу, але є деякі відмінності: вода родовища с. Брусниця відповідає цьому типу за мінералізацією, показником рН та вмістом катіонів (вміст іону натрію >90%), але не відповідає за вмістом іону гідрокарбонату: згідно визначення типу його вміст повинен не перевищувати 20%-екв, а по факту складає 35 %-екв (табл. 3.9; 3.10). ). Оскільки дане дослідження складу рівноважних станів мінеральних вод є першим, умовно зараховуємо мінеральну воду «Брусницька» до мінеральних вод миргородського типу. В подальшому покажемо спільні риси та відмінності з мінеральними водами миргородського типу.

Таблиця 3.9

Хімічний аналіз мінеральної води «Брусницька», свердловина № 33 [114]

| №№ з/п                                                                                                                 | Компонент складу                | Концентрація, мг/дм <sup>3</sup> | №№ з/п | Компонент складу                | Концентрація, мг/дм <sup>3</sup> |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------|----------------------------------|--------|---------------------------------|----------------------------------|
| 1                                                                                                                      | Na <sup>+</sup> +K <sup>+</sup> | 1160,0-1287,3                    | 8      | NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>    | 1,9-2,0                          |
| 2                                                                                                                      | Mg <sup>2+</sup>                | 4,6-10,8                         | 9      | Li <sup>+</sup>                 | 0,345-2,220                      |
| 3                                                                                                                      | Ca <sup>2+</sup>                | 9,46-15,46                       | 10     | Sr <sup>2+</sup>                | 0,134-0,462                      |
| 4                                                                                                                      | Fe <sub>сумм</sub>              | 0-1,0                            | 11     | Br <sup>-</sup>                 | 1,161-3,857                      |
| 5                                                                                                                      | Cl <sup>-</sup>                 | 1150,0-1160,0                    | 12     | I <sup>-</sup>                  | 0,287-1,337                      |
| 6                                                                                                                      | SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>   | 64,18-91,2                       | 13     | H <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> | 8,84-30,8                        |
| 7                                                                                                                      | HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>   | 1149,8-1220,0                    | 14     | HBO <sub>2</sub>                | 19,44-26.32                      |
|                                                                                                                        |                                 |                                  | 15     | F <sup>-</sup>                  | 1,05-1,8                         |
| Формула Курлова: $M_{3,6-3,7} \frac{Cl\ 61\ HCO_3\ 35}{(Na + K)98}$ рН=7,4-8,8; Т <sub>води</sub> =5-10 <sup>0</sup> С |                                 |                                  |        |                                 |                                  |

Таблиця 3.10

Склад та формула Курлова мінеральної води «Брусницька», розраховані згідно вимог до програмного комплексу GEM-Selector v3.2

| №№ з/п                                                                                                                               | Компонент складу                | Концентрація, мг/дм <sup>3</sup> | №№ з/п | Компонент складу                | Концентрація, мг/дм <sup>3</sup> |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------|----------------------------------|--------|---------------------------------|----------------------------------|
| 1                                                                                                                                    | Na <sup>+</sup> +K <sup>+</sup> | 1200,6                           | 8      | NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>    | 1,8                              |
| 2                                                                                                                                    | Mg <sup>2+</sup>                | 5,22                             | 9      | Li <sup>+</sup>                 | 0,625                            |
| 3                                                                                                                                    | Ca <sup>2+</sup>                | 12,02                            | 10     | Sr <sup>2+</sup>                | 0,35                             |
| 4                                                                                                                                    | Fe <sub>сумм</sub>              | 0,83                             | 11     | Br <sup>-</sup>                 | 1,44                             |
| 5                                                                                                                                    | Cl <sup>-</sup>                 | 1152,2                           | 12     | I <sup>-</sup>                  | 0,888                            |
| 6                                                                                                                                    | SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>   | 86,45                            | 13     | H <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> | 8,84-30,8                        |
| 7                                                                                                                                    | HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>   | 1165,4                           | 14     | HBO <sub>2</sub>                | 19,44                            |
|                                                                                                                                      |                                 |                                  | 15     | F <sup>-</sup>                  | 1,06                             |
| Відповідна формула Курлова: $M_{3,6} \frac{Cl\ 61\ HCO_3\ 36}{(Na + K)98}$ ; T <sub>води</sub> =10 <sup>0</sup> C; 20 <sup>0</sup> C |                                 |                                  |        |                                 |                                  |

Отримані у результаті розрахунку дані зібрані в узагальнену табл. 3.18 (підрозділ 3.3.2 «Аналіз отриманих даних»).

3.2.1.6 Мінеральна вода «Степаньська»(с.Степань, Сарненський район, Рівненська область)

Родовище «Степаньське» знаходиться на західному схилі Українського щита, в його північно-західній окраїні [115]. Продуктивний водоносний горизонт, який

містить мінеральну воду – червоноколірні пісковики поліської серії верхнього протерозою. Глибина продуктивного пласта св. №1 – 582 м. Хімічний склад мінеральної води наведений у табл. 3.11; опрацьований склад – у табл. 3.12.

Таблиця 3.11

Хімічний аналіз мінеральної води «Степанська», свердловина № 1 [115]

| №№<br>з/п                                                                                              | Компонент складу                | Концентрація,<br>г/дм <sup>3</sup> | №№<br>з/п | Компонент складу                | Концентрація,<br>г/дм <sup>3</sup> |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------|------------------------------------|-----------|---------------------------------|------------------------------------|
| 1                                                                                                      | Na <sup>+</sup> +K <sup>+</sup> | 0,967                              | 8         | NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>    | 0,00005                            |
| 2                                                                                                      | Mg <sup>2+</sup>                | 0,03                               | 9         | Mn <sup>2+</sup>                | 0,00022                            |
| 3                                                                                                      | Ca <sup>2+</sup>                | 0,044                              | 10        | Sr <sup>2+</sup>                | 0,0002                             |
| 4                                                                                                      | Fe <sub>сумм</sub>              | 0,0-0,003                          | 11        | Br <sup>-</sup>                 | 0,0026                             |
| 5                                                                                                      | Cl <sup>-</sup>                 | 1,332                              | 12        | I <sup>-</sup>                  | 0,00006                            |
| 6                                                                                                      | SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>   | 0,097                              | 13        | H <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> | 0,01                               |
| 7                                                                                                      | HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>   | 0,411                              | 14        | F <sup>-</sup>                  | 0,0003                             |
| Формула Курлова: $M_{2,9} \frac{Cl\ 80\ HCO_3\ 14}{Na\ 90\ Ca\ 5} pH=7,4-7,6\ T_{води}=10-12^{\circ}C$ |                                 |                                    |           |                                 |                                    |

Таблиця 3.12

Склад та формула Курлова мінеральної води «Степанська», розраховані згідно вимог до програмного комплексу GEM-Selector v3.2

| №№<br>з/п                                                                                                        | Компонент складу                | Концентрація,<br>г/дм <sup>3</sup> | №№<br>з/п | Компонент складу                | Концентрація,<br>г/дм <sup>3</sup> |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------|------------------------------------|-----------|---------------------------------|------------------------------------|
| 1                                                                                                                | Na <sup>+</sup> +K <sup>+</sup> | 0,967                              | 8         | NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>    | 0,00006                            |
| 2                                                                                                                | Mg <sup>2+</sup>                | 0,03                               | 9         | Mn <sup>2+</sup>                | 0,00021                            |
| 3                                                                                                                | Ca <sup>2+</sup>                | 0,044                              | 10        | Sr <sup>2+</sup>                | 0,00021                            |
| 4                                                                                                                | Fe <sub>сумм</sub>              | 0,0022                             | 11        | Br <sup>-</sup>                 | 0,0026                             |
| 5                                                                                                                | Cl <sup>-</sup>                 | 1,333                              | 12        | I <sup>-</sup>                  | 0,00006                            |
| 6                                                                                                                | SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>   | 0,098                              | 13        | H <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> | 0,01                               |
| 7                                                                                                                | HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>   | 0,433                              | 14        | F <sup>-</sup>                  | 0,00028                            |
| Відповідна формула Курлова: $M_{2,9} \frac{Cl\ 80\ HCO_3\ 14}{Na\ 90\ Ca\ 5}; T_{води}=11^{\circ}C; 20^{\circ}C$ |                                 |                                    |           |                                 |                                    |

Отримані у результаті розрахунку дані зібрані в узагальнену табл. 3.18 (підрозділ 3.3.2 «Аналіз отриманих даних»).

### 3.2.1.7 Китроське родовище мінеральних вод (Кельменецький район Чернівецької області)

Китроське родовище мінеральних лікувально-столових вод [116] знаходиться в межах Прут-Дністровського вододілу на високому схилі долини р. Дністер. Джерело №1 «Китроське» приурочене до виходу відкладів альбського ярусу нижньої крейди на денну поверхню у підніжжі правого схилу струмка Кроква.

В геоструктурному відношенні родовище знаходиться в межах південно-західної окраїни Східно-Європейської плити та в межах Волино-Подільського артезіанського басейну. Хімічний склад мінеральної води та її моделі наведені у табл. 3.13 та 3.14.

Таблиця 3.13

#### Хімічний аналіз мінеральної води джерела № 1 [116]

| №№ з/п                                                                                                                                                                    | Компонент складу              | Концентрація, мг/дм <sup>3</sup> | №№ з/п | Компонент складу                | Концентрація, мг/дм <sup>3</sup> |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------|----------------------------------|--------|---------------------------------|----------------------------------|
| 1                                                                                                                                                                         | Na <sup>+</sup>               | 51,0-105,8                       | 9      | NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>    | 0,0-27,5                         |
| 2                                                                                                                                                                         | K <sup>+</sup>                | 7,0-14,7                         | 10     | F <sup>-</sup>                  | 0,12-0,62                        |
| 3                                                                                                                                                                         | Mg <sup>2+</sup>              | 43,8-68,1                        | 11     | Mn <sup>2+</sup>                | 0,0-0,053                        |
| 4                                                                                                                                                                         | Ca <sup>2+</sup>              | 160,3-180,1                      | 12     | Li <sup>+</sup>                 | 0,0-0,10                         |
| 5                                                                                                                                                                         | Fe <sub>сумм</sub>            | 0,0-2,3                          | 13     | Sr <sup>2+</sup>                | 0,65-13,18                       |
| 6                                                                                                                                                                         | Cl <sup>-</sup>               | 30,8-44,0                        | 14     | Br <sup>-</sup>                 | 0,12-0,30                        |
| 7                                                                                                                                                                         | SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | 302,15-411,5                     | 15     | H <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> | 10,75-33,08                      |
| 8                                                                                                                                                                         | HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> | 463,7-512,6                      | 16     | HBO <sub>2</sub>                | 0,0-2,5                          |
| Формула Курлова: $M_{1,1-1,28} \frac{HCO_3 \ 46 - 48 SO_4 \ 45 - 48 Cl \ 5 - 6 NO_3 \ 1}{Ca \ 54 - 58 (Na + K) 18 - 22 Mg \ 20 - 26} pH=6,9 - 7,5 T_{води}=9-12^{\circ}C$ |                               |                                  |        |                                 |                                  |

Таблиця 3.14

Склад та формула Курлова мінеральної води джерела «Китроське», що розраховані згідно вимог до програмного комплексу GEM-Selector v3.2

| №№ з/п | Компонент складу | Концентрація, мг/дм <sup>3</sup> | №№ з/п | Компонент складу             | Концентрація, мг/дм <sup>3</sup> |
|--------|------------------|----------------------------------|--------|------------------------------|----------------------------------|
| 1      | Na <sup>+</sup>  | 71,3                             | 9      | NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> | 19,2                             |
| 2      | K <sup>+</sup>   | 11,7                             | 10     | F <sup>-</sup>               | 0,41                             |

## Продовження табл. 3.14

| №№<br>з/п                                                                                                                                  | Компонент складу              | Концентрація,<br>мг/дм <sup>3</sup> | №№<br>з/п | Компонент складу                | Концентрація,<br>мг/дм <sup>3</sup> |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------|-------------------------------------|-----------|---------------------------------|-------------------------------------|
| 3                                                                                                                                          | Mg <sup>2+</sup>              | 54,2                                | 11        | Mn <sup>2+</sup>                | 0,04                                |
| 4                                                                                                                                          | Ca <sup>2+</sup>              | 178,4                               | 12        | Li <sup>+</sup>                 | 0,07                                |
| 5                                                                                                                                          | Fe <sub>сумм</sub>            | 1,4                                 | 13        | Sr <sup>2+</sup>                | 3,5                                 |
| 6                                                                                                                                          | Cl <sup>-</sup>               | 35,1                                | 14        | Br <sup>-</sup>                 | 0,24                                |
| 7                                                                                                                                          | SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | 368,3                               | 15        | H <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> | 15,0                                |
| 8                                                                                                                                          | HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> | 482,0                               | 16        | HBO <sub>2</sub>                | 0,08                                |
| Відповідна формула Курлова: $M_{1,24} \frac{HCO_3 47 SO_4 45 Cl 6 NO_3 2}{Ca 52 (Na + K) 24 Mg 26}$ ; T <sub>води</sub> =12 <sup>0</sup> C |                               |                                     |           |                                 |                                     |

Отримані у результаті розрахунку дані зібрані в узагальнену табл. 3.18 (підрозділ 3.3.2 «Аналіз отриманих даних»).

### 3.2.1.8 Мінеральна вода «Надбужанська» (с. Балучин Буського району Львівської області)

Балучинське родовище мінеральних вод розташоване в південно-західній частині Волино-Подільського артезіанського басейну. Продуктивна на маломінералізовані мінеральні води товща (не розчленована) – це тріщинуваті та інтенсивно-тріщинуваті мергелі сантонського та кампанського ярусів верхнього відділу крейдової системи, які залягають (по продуктивній свердловині № 380-Балучин) в інтервалах 14–28 та 115–135,5 м серед щільних та слаботріщинуватих мергелів та глин сенону.

Мінеральна вода утворюється в результаті інжекції сульфатних вод юрських водоносних горизонтів в пластову систему крейдових горизонтів, які зазвичай містять прісну гідрокарбонатну воду [117]. Хімічний склад мінеральної води та її моделі наведені у табл. 3.15 та 3.16.

Таблиця 3.15

Хімічний аналіз мінеральної води «Надбужанська», св. № 380-Балучин [117].

| №№<br>з/п | Компонент складу                 | Концентрація,<br>мг/дм <sup>3</sup> | №№<br>з/п | Компонент складу | Концентрація,<br>мг/дм <sup>3</sup> |
|-----------|----------------------------------|-------------------------------------|-----------|------------------|-------------------------------------|
| 1         | Na <sup>+</sup> + K <sup>+</sup> | 94,3                                | 9         | F <sup>-</sup>   | 2,57                                |

Продовження табл. 3.15

| №№<br>з/п                                                                                                                                     | Компонент складу              | Концентрація,<br>мг/дм <sup>3</sup> | №№<br>з/п | Компонент складу                | Концентрація,<br>мг/дм <sup>3</sup> |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------|-------------------------------------|-----------|---------------------------------|-------------------------------------|
| 2                                                                                                                                             | Ca <sup>2+</sup>              | 345,6                               | 10        | Mn <sup>2+</sup>                | 0,02                                |
| 3                                                                                                                                             | Mg <sup>2+</sup>              | 128,4                               | 11        | Mo <sup>4+</sup>                | 0,003                               |
| 4                                                                                                                                             | Cl <sup>-</sup>               | 24,8                                | 12        | Li <sup>+</sup>                 | 0,26                                |
| 5                                                                                                                                             | SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | 1255,4                              | 13        | Sr <sup>2+</sup>                | 21,6                                |
| 6                                                                                                                                             | HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> | 311,1                               | 14        | Γ                               | 0,04                                |
| 7                                                                                                                                             | NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>  | 0,1                                 | 15        | Br <sup>-</sup>                 | 0,11                                |
| 8                                                                                                                                             | H <sub>2</sub> S              | 3,3-4,5                             | 16        | H <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> | 15,1                                |
|                                                                                                                                               |                               |                                     | 17        | HBO <sub>2</sub>                | 6,49                                |
| Формула Курлова: M <sub>2,11</sub> $\frac{SO_4 \ 79 \ HCO_3 \ 16}{Ca \ 50 Mg \ 33 Na \ 17}$ pH=7,2-7,3 T <sub>води</sub> =18,4 <sup>0</sup> C |                               |                                     |           |                                 |                                     |

Таблиця 3.16

Склад води та формула Курлова мінеральної води «Надбужанська»,  
розраховані згідно вимог до програмного комплексу GEM-Selector v3.2

| №№<br>з/п                                                                                                                                             | Компонент складу                 | Концентрація,<br>мг/дм <sup>3</sup> | №№<br>з/п | Компонент складу                | Концентрація,<br>мг/дм <sup>3</sup> |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------|-------------------------------------|-----------|---------------------------------|-------------------------------------|
| 1                                                                                                                                                     | Na <sup>+</sup> + K <sup>+</sup> | 94,3                                | 9         | F <sup>-</sup>                  | 2,3                                 |
| 2                                                                                                                                                     | Ca <sup>2+</sup>                 | 346,7                               | 10        | Mn <sup>2+</sup>                | 0,02                                |
| 3                                                                                                                                                     | Mg <sup>2+</sup>                 | 112,4                               | 11        | Mo <sup>4+</sup>                | 0,003                               |
| 4                                                                                                                                                     | Cl <sup>-</sup>                  | 24,8                                | 12        | Li <sup>+</sup>                 | 0,2                                 |
| 5                                                                                                                                                     | SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>    | 1191,4                              | 13        | Sr <sup>2+</sup>                | 21,9                                |
| 6                                                                                                                                                     | HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>    | 311,2                               | 14        | Γ                               | 0,04                                |
| 7                                                                                                                                                     | NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>     | 0,09                                | 15        | Br <sup>-</sup>                 | 0,13                                |
| 8                                                                                                                                                     | H <sub>2</sub> S                 | 3,69                                | 16        | H <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> | 15,1                                |
|                                                                                                                                                       |                                  |                                     | 17        | HBO <sub>2</sub>                | 6,49                                |
| Формула Курлова: M <sub>2,11</sub> $\frac{SO_4 \ 80 \ HCO_3 \ 16}{Ca \ 55 Mg \ 30 Na \ 13}$ T <sub>води</sub> =18,4 <sup>0</sup> C; 20 <sup>0</sup> C |                                  |                                     |           |                                 |                                     |

Отримані у результаті розрахунку дані зібрані в узагальнену табл. 3.18  
(підрозділ 3.3.2 «Аналіз отриманих даних»).

### 3.3 Аналіз результатів комп'ютерного моделювання

#### 3.3.1 Загальні зауваження

Перший крок при інтерпретації даних комп'ютерного моделювання мінеральних вод – це *контроль якості термодинамічної моделі* [95, с.78]: в задачах, де присутні повні хімічні аналізи, які включають розчинену вуглекислоту, узгодженість розрахованого рН з виміряним (польовим) у межах  $\pm 0,1$  рН характеризує добру якість теоретичного опису кислотно-лужних рівноваг у системі. Всі аналізовані мінеральні води містять невелику кількість розчиненої вуглекислоти, згідно відповідних звітів [109, 111-117].

В результаті комп'ютерного моделювання були отримані достатньо добрі результати по узгодженості рН (табл. 3.17 ). В табл. 3.17 температура, при якій порівнювались водневі показники, однакова для усіх мінеральних вод та їх моделей.

Таблиця 3.17

#### Характеристики якості по рН

| №№ з/п | Назва родовища мінеральних вод | рН, згідно відповідних звітів Геологічного фонду | рН, отриманий в результаті розрахунків рівноважних станів програмою GEM-Selector |
|--------|--------------------------------|--------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------|
| 1      | Миргородське                   | 7,6                                              | 7,65                                                                             |
| 2      | Сосновий Бор                   | 7,1-7,8                                          | 7,5                                                                              |
| 3      | Куяльницьке                    | 7,2                                              | 7,2                                                                              |
| 4      | Сергіївське                    | 7,2-7,9                                          | 7,6                                                                              |
| 5      | Брусниця                       | 7,4-8,8                                          | 7,7                                                                              |
| 6      | Степанське                     | 7,4-7,6                                          | 7,4                                                                              |
| 7      | Китроське                      | 6,9-7,5                                          | 6,85                                                                             |
| 8      | Балучинське                    | 7,2-7,3                                          | 7,0                                                                              |
|        |                                |                                                  |                                                                                  |

Як видно з табл. 3.17, всі результати по рН, отримані в результаті моделювання добре відображають кислотно-лужні рівноваги у мінеральних водах. Виключенням є родовище Балучинське, де відхилення по рН  $> 0,1$  од., і складає  $\approx 0,2$  од.рН.

Найхарактерніші причини відхилень [95]: 1) Втрата розчиненої вуглекислоти між часом польових вимірювань рН і часом, коли проба надійшла та була проаналізована в лабораторії; 2) Другою причиною може бути невідповідність температури проби води, виміряної безпосередньо на родовищі, і температури, яку зафіксували у лабораторії<sup>4</sup>; 3) Третьою причиною може бути звичайна похибка при вимірюванні рН, яка теж теоретично складає  $\pm 0,1$  рН. Моделі мінеральних вод обраховуються програмою мінімізації енергії Гіббса вперше, а відхилення не є надто великим. Зауважимо, що для деяких інших вод польове вимірювання рН представлене набагато більшим діапазоном («Сергіївська», «Сосновий Бор»): у таблицях польових аналізів вище за текстом до  $\pm 1,1$  од.рН. Тому, Балучинське родовище буде розглянуте далі з усіма іншими родовищами.

### 3.3.2 Аналіз отриманих даних

Всі родовища, у хімічному аналізі яких згідно відповідних фондових звітів знаходились дані по газовому вмісту ( $N_2, O_2, CH_4$ ), були змодельовані у програмі GEM-Selector з врахуванням газів. Розрахунок вмісту газів, які надаються у звітах в об'ємних відсотках, наведений вище при короткому розгляді Миргородського родовища, як приклад.

Комп'ютерний розрахунок моделей проб мінеральних вод показав, що розрахований рН відповідає вмісту газів у водах на залишковому рівні, що дорівнює їх парціальному тиску у повітрі. Це означає, що виміри рН у лабораторних хімічних аналізах мінеральних вод, які були занотовані у відповідних звітах розвідувальних організацій, фактично відповідають дегазованому складу води.

В табл. 3.18<sup>5</sup> представлені дані вмісту та концентрацій усіх фаз (твердої, розчиненої, газової) та різних форм (іонні, молекулярні, комплексні) речовин,

<sup>4</sup> Це найбільш вірогідно, коли є велика різниця між температурою води родовища і температурою повітря на поверхні

<sup>5</sup> Таблиця № 3.18 складається з двох частин: 1) в першій частині представлені 6 родовищ мінеральних вод «миргородського» типу; 2) у другій частині, складеній дещо по-іншому для заощадження місця, представлені 2 родовища (Китроське та Балучинське) віднесені до умовного «сульфатного» типу

Таблиця 3.18

Рівноважні концентрації (моляльності) воднорозчинених іонів та з'єднань, а також рівноважні кількості твердих фаз в системах, що за складом відповідають 1 дм<sup>3</sup> одноіменних мінеральних вод за результатами моделювання. Температура розрахунку - +200 С. Дані сортовані у порядку зростання концентрацій.

| №<br>з/п | Миргородська<br>(Полтавська обл.)              |                              | Сосновий Бор<br>(Полтавська обл.)               |                              | Куяльник<br>(Одеська обл.)                      |                              | Сергіївська<br>(Одеська обл.)                  |                              | Степанська<br>(Рівненська обл.)                 |                              | Брусницька<br>(Чернівецька обл.)               |                              |
|----------|------------------------------------------------|------------------------------|-------------------------------------------------|------------------------------|-------------------------------------------------|------------------------------|------------------------------------------------|------------------------------|-------------------------------------------------|------------------------------|------------------------------------------------|------------------------------|
|          | Компо-<br>нент<br>складу                       | Моляль-<br>ність,<br>моль/кг | Компо-<br>нент<br>складу                        | Моляль-<br>ність,<br>моль/кг | Компо-<br>нент<br>складу                        | Моляль-<br>ність,<br>моль/кг | Компо-<br>нент<br>складу                       | Моляль-<br>ність,<br>моль/кг | Компо-<br>нент<br>складу                        | Моляль-<br>ність,<br>моль/кг | Компо-<br>нент<br>складу                       | Моляль-<br>ність,<br>моль/кг |
| 1        | 2                                              | 3                            | 4                                               | 5                            | 6                                               | 7                            | 8                                              | 9                            | 10                                              | 11                           | 12                                             | 13                           |
| 1        | Fe(HSO <sub>4</sub> ) <sup>+</sup>             | 2,79E-30                     | Fe <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> <sup>+4</sup> | 3,91E-34                     | Fe <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> <sup>+4</sup> | 6,55E-33                     | FeCl <sub>2</sub> <sup>+</sup>                 | 5,43E-34                     | CN <sup>-</sup>                                 | 8,30E-34                     | CN <sup>-</sup>                                | 2,68E-31                     |
| 2        | FeCl <sub>3</sub> <sup>0</sup>                 | 7,99E-28                     | FeHSO <sub>4</sub> <sup>+</sup>                 | 1,59E-29                     | FeHSO <sub>4</sub> <sup>+2</sup>                | 2,73E-28                     | Fe(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> <sup>-</sup> | 4,43E-33                     | Fe <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> <sup>+4</sup> | 3,24E-33                     | FeHSO <sub>4</sub> <sup>+2</sup>               | 1,08E-30                     |
| 3        | FeCl <sub>2</sub> <sup>+</sup>                 | 2,82E-25                     | FeHSO <sub>4</sub> <sup>+2</sup>                | 2,09E-29                     | FeCl <sub>3</sub> <sup>0</sup>                  | 1,33E-26                     | FeCl <sub>2</sub> <sup>+</sup>                 | 5,93E-33                     | HCN <sup>0</sup>                                | 7,58E-32                     | HCN <sup>0</sup>                               | 9,22E-30                     |
| 4        | Fe(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> <sup>-</sup> | 4,18E-25                     | FeCl <sub>3</sub> <sup>0</sup>                  | 1,68E-27                     | FeCl <sub>2</sub> <sup>+</sup>                  | 4,78E-24                     | FeF <sub>3</sub> <sup>0</sup>                  | 1,27E-32                     | FeHSO <sub>4</sub> <sup>+2</sup>                | 5,66E-29                     | FeCl <sub>3</sub> <sup>0</sup>                 | 2,84E-28                     |
| 5        | FeCl <sup>+2</sup>                             | 3,43E-24                     | FeF <sup>+</sup>                                | 8,54E-26                     | Fe(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> <sup>-</sup>  | 3,04E-23                     | Fe <sup>+3</sup>                               | 1,62E-32                     | SCN <sup>-</sup>                                | 1,36E-27                     | FeCl <sub>2</sub> <sup>+</sup>                 | 1,22E-25                     |
| 6        | Fe <sup>+3</sup>                               | 9,84E-24                     | FeCl <sub>2</sub> <sup>+</sup>                  | 5,85E-25                     | FeCl <sup>+2</sup>                              | 6,35E-23                     | FeSO <sub>4</sub> <sup>+</sup>                 | 7,14E-32                     | FeCl <sub>3</sub> <sup>0</sup>                  | 1,01E-26                     | Fe(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> <sup>-</sup> | 1,24E-25                     |
| 7        | FeSO <sub>4</sub> <sup>+</sup>                 | 1,92E-23                     | FeOH <sup>+2</sup>                              | 1,50E-24                     | S <sup>-2</sup>                                 | 1,57E-22                     | FeF <sub>2</sub> <sup>+</sup>                  | 2,21E-31                     | FeSO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>                 | 2,59E-24                     | SCN <sup>-</sup>                               | 2,94E-25                     |
| 8        | FeF <sub>3</sub> <sup>0</sup>                  | 4,14E-22                     | FeSO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>                 | 6,46E-24                     | Fe <sup>+3</sup>                                | 2,11E-22                     | FeF <sup>+2</sup>                              | 2,66E-31                     | FeF <sub>3</sub> <sup>0</sup>                   | 3,44E-24                     | FeCl <sup>+2</sup>                             | 1,88E-24                     |
| 9        | FeF <sup>+2</sup>                              | 6,46E-22                     | FeCl <sup>+</sup>                               | 7,62E-24                     | FeSO <sub>4</sub> <sup>+</sup>                  | 6,74E-22                     | CN <sup>-</sup>                                | 1,06E-29                     | FeCl <sub>2</sub> <sup>+</sup>                  | 3,50E-24                     | Fe <sup>+3</sup>                               | 7,04E-24                     |
| 10       | S <sup>-2</sup>                                | 1,09E-21                     | FeCl <sup>+</sup>                               | 8,59E-24                     | Si <sub>4</sub> O <sub>10</sub> <sup>-4</sup>   | 7,37E-22                     | FeHSiO <sub>3</sub> <sup>+2</sup>              | 1,99E-29                     | FeCl <sup>+2</sup>                              | 4,34E-23                     | FeSO <sub>4</sub> <sup>+</sup>                 | 8,32E-24                     |
| 11       | FeF <sub>2</sub> <sup>+</sup>                  | 2,03E-21                     | FeCO <sub>3</sub> <sup>0</sup>                  | 1,73E-23                     | FeHSiO <sub>3</sub> <sup>+2</sup>               | 1,15E-19                     | HCN <sup>0</sup>                               | 4,72E-28                     | Fe <sup>+3</sup>                                | 1,30E-22                     | FeF <sub>3</sub> <sup>0</sup>                  | 1,11E-23                     |
| 12       | FeHSiO <sub>3</sub> <sup>+2</sup>              | 1,59E-20                     | Fe <sup>+3</sup>                                | 2,51E-23                     | FeOH <sup>+2</sup>                              | 5,65E-18                     | FeOH <sup>+2</sup>                             | 9,75E-28                     | FeSO <sub>4</sub> <sup>+</sup>                  | 1,65E-22                     | FeF <sup>+2</sup>                              | 1,50E-22                     |
| 13       | Si <sub>4</sub> O <sub>10</sub> <sup>-4</sup>  | 1,96E-20                     | FeF <sub>3</sub> <sup>0</sup>                   | 3,72E-23                     | CH <sub>4</sub> <sup>0</sup>                    | 1,26E-16                     | FeO <sub>2</sub> <sup>-</sup>                  | 4,51E-25                     | FeF <sub>2</sub> <sup>+</sup>                   | 1,90E-22                     | FeF <sub>2</sub> <sup>+</sup>                  | 1,57E-22                     |
| 14       | FeOH <sup>+2</sup>                             | 7,79E-19                     | FeHCO <sub>3</sub> <sup>+</sup>                 | 6,64E-23                     | FeO <sub>2</sub> <sup>-</sup>                   | 2,30E-16                     | FeO <sup>+</sup>                               | 4,91E-24                     | S <sup>-2</sup>                                 | 2,03E-22                     | S <sup>-2</sup>                                | 1,64E-21                     |
| 15       | S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>-2</sup>    | 1,22E-16                     | FeSO <sub>4</sub> <sup>0</sup>                  | 7,06E-23                     | S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>-2</sup>     | 2,37E-16                     | FeO <sub>2</sub> H <sup>0</sup>                | 1,30E-23                     | FeF <sup>+2</sup>                               | 7,11E-22                     | FeHSiO <sub>3</sub> <sup>+2</sup>              | 1,23E-20                     |
| 16       | FeO <sub>2</sub> <sup>-</sup>                  | 5,74E-16                     | FeSO <sub>4</sub> <sup>+</sup>                  | 1,05E-22                     | HSO <sub>3</sub> <sup>-</sup>                   | 1,82E-15                     | FeHSO <sub>4</sub> <sup>+</sup>                | 2,29E-23                     | Si <sub>4</sub> O <sub>10</sub> <sup>-4</sup>   | 9,22E-22                     | Si <sub>4</sub> O <sub>10</sub> <sup>-4</sup>  | 4,64E-20                     |
| 17       | CH <sub>4</sub> <sup>0</sup>                   | 6,54E-16                     | Fe <sup>+2</sup>                                | 3,82E-22                     | SO <sub>3</sub> <sup>-2</sup>                   | 4,02E-15                     | Si <sub>4</sub> O <sub>10</sub> <sup>-4</sup>  | 1,90E-20                     | FeHSiO <sub>3</sub> <sup>+2</sup>               | 8,62E-20                     | FeOH <sup>+2</sup>                             | 6,02E-19                     |
| 18       | HSO <sub>3</sub> <sup>-</sup>                  | 6,76E-16                     | FeF <sup>+2</sup>                               | 5,03E-22                     | FeO <sup>+</sup>                                | 1,26E-14                     | SCN <sup>-</sup>                               | 7,29E-20                     | FeOH <sup>+2</sup>                              | 4,23E-18                     | S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>-2</sup>    | 9,21E-17                     |
| 19       | FeHSO <sub>4</sub> <sup>+</sup>                | 1,83E-15                     | FeF <sub>2</sub> <sup>+</sup>                   | 5,15E-22                     | FeO <sub>2</sub> H <sup>0</sup>                 | 1,50E-14                     | FeF <sup>+</sup>                               | 1,06E-19                     | S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>-2</sup>     | 8,49E-17                     | HSO <sub>3</sub> <sup>-</sup>                  | 4,80E-16                     |
| 20       | SO <sub>3</sub> <sup>-2</sup>                  | 3,47E-15                     | Si <sub>4</sub> O <sub>10</sub> <sup>-4</sup>   | 1,44E-20                     | FeHSO <sub>4</sub> <sup>+</sup>                 | 4,53E-14                     | FeOH <sup>+</sup>                              | 2,54E-18                     | FeO <sub>2</sub> <sup>-</sup>                   | 2,54E-16                     | FeO <sub>2</sub> <sup>-</sup>                  | 6,76E-16                     |
| 21       | FeO <sup>+</sup>                               | 4,86E-15                     | FeHSiO <sub>3</sub> <sup>+2</sup>               | 2,76E-20                     | SiO <sub>3</sub> <sup>-2</sup>                  | 4,62E-13                     | FeCl <sup>+</sup>                              | 1,57E-17                     | CH <sub>4</sub> <sup>0</sup>                    | 4,50E-16                     | FeHSO <sub>4</sub> <sup>+</sup>                | 8,67E-16                     |
| 22       | FeO <sub>2</sub> H <sup>0</sup>                | 1,50E-14                     | FeOH <sup>+2</sup>                              | 1,35E-18                     | H <sub>2</sub> <sup>0</sup>                     | 1,48E-12                     | FeCO <sub>3</sub> <sup>0</sup>                 | 1,83E-17                     | HSO <sub>3</sub> <sup>-</sup>                   | 7,89E-16                     | SO <sub>3</sub> <sup>-2</sup>                  | 3,02E-15                     |
| 23       | HF <sub>2</sub> <sup>-</sup>                   | 1,67E-12                     | MnCl <sub>3</sub> <sup>-</sup>                  | 2,66E-16                     | CaSiO <sub>3</sub> <sup>0</sup>                 | 5,65E-12                     | S <sup>-2</sup>                                | 5,94E-17                     | SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>                   | 1,86E-15                     | FeO <sup>+</sup>                               | 4,19E-15                     |
| 24       | NH <sub>3</sub> <sup>0</sup>                   | 2,53E-12                     | FeO <sub>2</sub> <sup>-</sup>                   | 4,76E-16                     | KOH <sup>0</sup>                                | 1,26E-11                     | FeHCO <sub>3</sub> <sup>+</sup>                | 6,49E-17                     | FeO <sup>+</sup>                                | 1,11E-14                     | CH <sub>4</sub> <sup>0</sup>                   | 4,32E-15                     |
| 25       | SiO <sub>3</sub> <sup>-2</sup>                 | 2,70E-12                     | MnF <sup>+</sup>                                | 4,35E-15                     | H <sub>2</sub> S <sup>0</sup>                   | 2,41E-11                     | FeSO <sub>4</sub> <sup>0</sup>                 | 1,10E-16                     | FeHSO <sub>4</sub> <sup>+</sup>                 | 1,31E-14                     | FeO <sub>2</sub> H <sup>0</sup>                | 1,50E-14                     |
| 26       | H <sub>2</sub> <sup>0</sup>                    | 2,97E-12                     | FeO <sup>+</sup>                                | 6,16E-15                     | HS <sup>-</sup>                                 | 4,54E-11                     | Fe <sup>+2</sup>                               | 5,84E-16                     | FeO <sub>2</sub> H <sup>0</sup>                 | 1,50E-14                     | HF <sub>2</sub> <sup>-</sup>                   | 1,76E-13                     |

## Продовження табл. 3.18

| 1  | 2                                | 3        | 4                                | 5        | 6                                | 7        | 8                                           | 9        | 11                               | 12       | 13                               |          |
|----|----------------------------------|----------|----------------------------------|----------|----------------------------------|----------|---------------------------------------------|----------|----------------------------------|----------|----------------------------------|----------|
| 27 | N <sub>2</sub> <sup>0</sup>      | 1,32E-11 | MnOH <sup>+</sup>                | 8,44E-15 | MgSiO <sub>3</sub> <sup>0</sup>  | 1,09E-10 | HSO <sub>3</sub> <sup>-</sup>               | 2,58E-14 | HF <sub>2</sub> <sup>-</sup>     | 3,04E-14 | H <sub>2</sub> <sup>0</sup>      | 3,56E-12 |
| 28 | CaSiO <sub>3</sub> <sup>0</sup>  | 1,95E-11 | FeO <sub>2</sub> H <sup>0</sup>  | 1,50E-14 | FeOH <sup>+</sup>                | 1,37E-09 | SO <sub>3</sub> <sup>-2</sup>               | 1,28E-13 | SiO <sub>3</sub> <sup>-2</sup>   | 5,49E-13 | SiO <sub>3</sub> <sup>-2</sup>   | 3,88E-12 |
| 29 | H <sub>2</sub> S <sup>0</sup>    | 2,86E-11 | MnCl <sub>2</sub> <sup>0</sup>   | 2,15E-14 | CaOH <sup>+</sup>                | 1,60E-09 | HF <sub>2</sub> <sup>-</sup>                | 1,63E-13 | SrOH <sup>+</sup>                | 1,37E-12 | SrOH <sup>+</sup>                | 5,39E-12 |
| 30 | FeF <sup>+</sup>                 | 9,49E-11 | I <sub>3</sub> <sup>-</sup>      | 2,02E-13 | NaOH <sup>0</sup>                | 2,88E-09 | SiO <sub>3</sub> <sup>-2</sup>              | 2,36E-12 | H <sub>2</sub> <sup>0</sup>      | 2,09E-12 | CaSiO <sub>3</sub> <sup>0</sup>  | 7,56E-12 |
| 31 | MgSiO <sub>3</sub> <sup>0</sup>  | 1,21E-10 | HF <sub>2</sub> <sup>-</sup>     | 2,77E-13 | CaHSiO <sub>3</sub> <sup>+</sup> | 5,05E-09 | MnCl <sub>3</sub> <sup>-</sup>              | 4,74E-12 | CaSiO <sub>3</sub> <sup>0</sup>  | 7,29E-12 | FeF <sup>+</sup>                 | 2,68E-11 |
| 32 | HS <sup>-</sup>                  | 1,35E-10 | HIO <sub>3</sub> <sup>0</sup>    | 3,88E-13 | HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>    | 1,22E-08 | CH <sub>4</sub> <sup>0</sup>                | 6,62E-12 | H <sub>2</sub> S <sup>0</sup>    | 2,62E-11 | H <sub>2</sub> S <sup>0</sup>    | 3,00E-11 |
| 33 | NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>     | 1,71E-10 | MnCl <sup>+</sup>                | 1,69E-12 | FeCl <sup>+</sup>                | 1,56E-08 | CaSiO <sub>3</sub> <sup>0</sup>             | 2,28E-11 | FeF <sup>+</sup>                 | 3,68E-11 | LiOH <sup>0</sup>                | 5,88E-11 |
| 34 | FeOH <sup>+</sup>                | 7,45E-10 | SiO <sub>3</sub> <sup>-2</sup>   | 2,00E-12 | MgHSiO <sub>3</sub> <sup>+</sup> | 1,60E-08 | S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>-2</sup> | 2,45E-11 | MnCl <sub>3</sub> <sup>-</sup>   | 4,51E-11 | MgSiO <sub>3</sub> <sup>0</sup>  | 7,79E-11 |
| 35 | CaOH <sup>+</sup>                | 2,12E-09 | O <sub>2</sub> <sup>0</sup>      | 2,54E-12 | FeCO <sub>3</sub> <sup>0</sup>   | 2,30E-08 | H <sub>2</sub> <sup>0</sup>                 | 3,39E-11 | HS <sup>-</sup>                  | 5,47E-11 | HS <sup>-</sup>                  | 1,66E-10 |
| 36 | HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>    | 2,27E-09 | MnHCO <sub>3</sub> <sup>+</sup>  | 4,18E-12 | MgOH <sup>+</sup>                | 5,97E-08 | MnF <sup>+</sup>                            | 3,80E-11 | NH <sub>3</sub> <sup>0</sup>     | 1,02E-10 | FeOH <sup>+</sup>                | 7,04E-10 |
| 37 | FeCl <sup>+</sup>                | 3,33E-09 | MnCO <sub>3</sub> <sup>0</sup>   | 4,20E-12 | H <sup>+</sup>                   | 7,15E-08 | MnOH <sup>+</sup>                           | 1,01E-10 | MgSiO <sub>3</sub> <sup>0</sup>  | 1,02E-10 | CaOH <sup>+</sup>                | 7,06E-10 |
| 38 | HF <sup>0</sup>                  | 3,91E-09 | MnSO <sub>4</sub> <sup>0</sup>   | 5,16E-12 | FeSO <sub>4</sub> <sup>0</sup>   | 9,78E-08 | MnCl <sub>2</sub> <sup>0</sup>              | 3,25E-10 | MnF <sup>+</sup>                 | 1,86E-10 | HF <sup>0</sup>                  | 1,17E-09 |
| 39 | CaHSiO <sub>3</sub> <sup>+</sup> | 6,71E-09 | SrOH <sup>+</sup>                | 1,69E-11 | OH <sup>-</sup>                  | 1,47E-07 | MgSiO <sub>3</sub> <sup>0</sup>             | 7,30E-10 | HF <sup>0</sup>                  | 7,92E-10 | HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>    | 1,34E-09 |
| 40 | MgHSiO <sub>3</sub> <sup>+</sup> | 6,80E-09 | CaSiO <sub>3</sub> <sup>0</sup>  | 2,32E-11 | FeHCO <sub>3</sub> <sup>+</sup>  | 1,82E-07 | HF <sup>0</sup>                             | 1,28E-09 | MnOH <sup>+</sup>                | 7,98E-10 | FeCl <sup>+</sup>                | 2,23E-09 |
| 41 | NaOH <sup>0</sup>                | 7,42E-09 | Mn <sup>2+</sup>                 | 2,79E-11 | HSiO <sub>3</sub> <sup>-</sup>   | 4,23E-07 | CaOH <sup>+</sup>                           | 2,89E-09 | FeOH <sup>+</sup>                | 1,43E-09 | CaHSiO <sub>3</sub> <sup>+</sup> | 2,24E-09 |
| 42 | FeSO <sub>4</sub> <sup>0</sup>   | 1,03E-08 | MgSiO <sub>3</sub> <sup>0</sup>  | 1,12E-10 | Fe <sup>+2</sup>                 | 7,08E-07 | HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>               | 7,58E-09 | CaOH <sup>+</sup>                | 1,81E-09 | MgHSiO <sub>3</sub> <sup>+</sup> | 3,78E-09 |
| 43 | FeCO <sub>3</sub> <sup>0</sup>   | 1,05E-08 | I <sub>2</sub> <sup>0</sup>      | 1,16E-10 | Пірит                            | 2,00E-06 | NaOH <sup>0</sup>                           | 7,69E-09 | NaOH <sup>0</sup>                | 2,97E-09 | FeSO <sub>4</sub> <sup>0</sup>   | 5,65E-09 |
| 44 | MgOH <sup>+</sup>                | 2,54E-08 | HF <sup>0</sup>                  | 1,75E-09 | BO <sub>2</sub> <sup>-</sup>     | 2,78E-06 | CaHSiO <sub>3</sub> <sup>+</sup>            | 9,17E-09 | MnCl <sub>2</sub> <sup>0</sup>   | 3,74E-09 | NH <sub>3</sub> <sup>0</sup>     | 6,45E-09 |
| 45 | H <sup>+</sup>                   | 2,75E-08 | CaOH <sup>+</sup>                | 3,18E-09 | I <sup>-</sup>                   | 3,00E-06 | MnCl <sup>+</sup>                           | 2,17E-08 | HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>    | 3,77E-09 | NaOH <sup>0</sup>                | 9,87E-09 |
| 46 | FeHCO <sub>3</sub> <sup>+</sup>  | 3,19E-08 | NaOH <sup>0</sup>                | 7,03E-09 | NaCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>   | 3,44E-06 | MnHCO <sub>3</sub> <sup>+</sup>             | 2,88E-08 | SrCO <sub>3</sub> <sup>0</sup>   | 4,34E-09 | MgOH <sup>+</sup>                | 1,41E-08 |
| 47 | Fe <sup>+2</sup>                 | 1,38E-07 | MgHSiO <sub>3</sub> <sup>+</sup> | 7,97E-09 | MgCO <sub>3</sub> <sup>0</sup>   | 3,58E-06 | MnCO <sub>3</sub> <sup>0</sup>              | 3,13E-08 | CaHSiO <sub>3</sub> <sup>+</sup> | 5,73E-09 | H <sup>+</sup>                   | 2,37E-08 |
| 48 | OH <sup>-</sup>                  | 3,67E-07 | HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>    | 8,13E-09 | CaCO <sub>3</sub> <sup>0</sup>   | 3,89E-06 | H <sup>+</sup>                              | 3,21E-08 | MgHSiO <sub>3</sub> <sup>+</sup> | 1,31E-08 | FeCO <sub>3</sub> <sup>0</sup>   | 3,66E-08 |
| 49 | CaF <sup>+</sup>                 | 5,28E-07 | CaHSiO <sub>3</sub> <sup>+</sup> | 1,01E-08 | KSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>    | 5,68E-06 | MgHSiO <sub>3</sub> <sup>+</sup>            | 4,80E-08 | FeCl <sup>+</sup>                | 1,49E-08 | SrCO <sub>3</sub> <sup>0</sup>   | 5,12E-08 |
| 50 | HSiO <sub>3</sub> <sup>-</sup>   | 1,06E-06 | MgOH <sup>+</sup>                | 2,98E-08 | CO <sub>3</sub> <sup>-2</sup>    | 8,44E-06 | MnSO <sub>4</sub> <sup>0</sup>              | 5,68E-08 | NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>     | 1,58E-08 | CaF <sup>+</sup>                 | 5,29E-08 |
| 51 | MgCO <sub>3</sub> <sup>0</sup>   | 1,28E-06 | H <sup>+</sup>                   | 3,48E-08 | CaCl <sup>+</sup>                | 1,46E-05 | MgOH <sup>+</sup>                           | 1,79E-07 | FeCO <sub>3</sub> <sup>0</sup>   | 2,49E-08 | FeHCO <sub>3</sub> <sup>+</sup>  | 9,56E-08 |
| 52 | MgF <sup>+</sup>                 | 2,04E-06 | SrCO <sub>3</sub> <sup>0</sup>   | 3,55E-08 | Гетит                            | 2,80E-05 | NH <sub>3</sub> <sup>0</sup>                | 1,85E-07 | FeSO <sub>4</sub> <sup>0</sup>   | 3,22E-08 | Fe <sup>+2</sup>                 | 1,17E-07 |
| 53 | NaF <sup>0</sup>                 | 2,69E-06 | OH <sup>-</sup>                  | 3,04E-07 | MgCl <sup>+</sup>                | 3,36E-05 | CaF <sup>+</sup>                            | 2,37E-07 | MgOH <sup>+</sup>                | 4,91E-08 | LiSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>   | 2,58E-07 |
| 54 | CaCO <sub>3</sub> <sup>0</sup>   | 4,34E-06 | CaF <sup>+</sup>                 | 3,56E-07 | Кварц                            | 3,62E-05 | Mn <sup>+2</sup>                            | 3,01E-07 | N <sub>2</sub> <sup>0</sup>      | 6,21E-08 | MgF <sup>+</sup>                 | 3,39E-07 |
| 55 | Пірит                            | 5,24E-06 | SrHCO <sub>3</sub> <sup>+</sup>  | 7,90E-07 | CaHCO <sub>3</sub> <sup>+</sup>  | 5,58E-05 | OH <sup>-</sup>                             | 3,33E-07 | H <sup>+</sup>                   | 6,28E-08 | SrSO <sub>4</sub> <sup>0</sup>   | 3,58E-07 |
| 56 | MgCl <sup>+</sup>                | 5,60E-06 | HSiO <sub>3</sub> <sup>-</sup>   | 8,76E-07 | Br <sup>-</sup>                  | 6,00E-05 | NaF <sup>0</sup>                            | 9,11E-07 | CaF <sup>+</sup>                 | 9,15E-08 | NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>     | 3,76E-07 |
| 57 | NaCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>   | 7,17E-06 | MgF <sup>+</sup>                 | 1,07E-06 | MgHCO <sub>3</sub> <sup>+</sup>  | 7,82E-05 | HSiO <sub>3</sub> <sup>-</sup>              | 9,60E-07 | OH <sup>-</sup>                  | 1,62E-07 | OH <sup>-</sup>                  | 4,31E-07 |
| 58 | CaCl <sup>+</sup>                | 7,59E-06 | BO <sub>2</sub> <sup>-</sup>     | 1,10E-06 | NaHCO <sub>3</sub> <sup>0</sup>  | 0,000097 | H <sub>2</sub> S <sup>0</sup>               | 0,000002 | FeHCO <sub>3</sub> <sup>+</sup>  | 1,72E-07 | SrHCO <sub>3</sub> <sup>+</sup>  | 7,75E-07 |
| 59 | MgHCO <sub>3</sub> <sup>+</sup>  | 1,08E-05 | NaF <sup>0</sup>                 | 1,14E-06 | SiO <sub>2</sub> <sup>0</sup>    | 0,000143 | CaCO <sub>3</sub> <sup>0</sup>              | 0,000003 | SrHCO <sub>3</sub> <sup>+</sup>  | 1,74E-07 | NaF <sup>0</sup>                 | 1,07E-06 |
| 60 | CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>    | 1,59E-05 | MgCO <sub>3</sub> <sup>0</sup>   | 1,22E-06 | NaCl <sup>0</sup>                | 0,000190 | NaCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>              | 0,000004 | NaF <sup>0</sup>                 | 2,17E-07 | HSiO <sub>3</sub> <sup>-</sup>   | 1,24E-06 |
| 61 | CaHCO <sub>3</sub> <sup>+</sup>  | 2,39E-05 | I <sup>-</sup>                   | 2,17E-06 | B(OH) <sub>3</sub> <sup>0</sup>  | 0,000247 | MgCO <sub>3</sub> <sup>0</sup>              | 0,000005 | MnSO <sub>4</sub> <sup>0</sup>   | 2,34E-07 | CaCl <sup>+</sup>                | 1,79E-06 |
| 62 | MgSO <sub>4</sub> <sup>0</sup>   | 4,32E-05 | IO <sub>3</sub> <sup>-</sup>     | 2,83E-06 | CaSO <sub>4</sub> <sup>0</sup>   | 0,000297 | MgF <sup>+</sup>                            | 0,000005 | SrSO <sub>4</sub> <sup>0</sup>   | 2,55E-07 | MgCl <sup>+</sup>                | 2,20E-06 |
| 63 | Гетит                            | 7,46E-05 | NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>     | 4,80E-06 | K <sup>+</sup>                   | 0,000404 | BO <sub>2</sub> <sup>-</sup>                | 0,000005 | MnCl <sup>+</sup>                | 2,91E-07 | MgCO <sub>3</sub> <sup>0</sup>   | 2,61E-06 |
| 64 | CaSO <sub>4</sub> <sup>0</sup>   | 7,60E-05 | CaCO <sub>3</sub> <sup>0</sup>   | 5,32E-06 | NaSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>   | 0,000456 | HS <sup>-</sup>                             | 0,000008 | HSiO <sub>3</sub> <sup>-</sup>   | 4,69E-07 | CaCO <sub>3</sub> <sup>0</sup>   | 5,33E-06 |

## Продовження табл. 3.18

| 1  | 2                               | 3        | 4                               | 5         | 6                              | 7        | 8                               | 9        | 10                              | 11       | 12                              | 13       |
|----|---------------------------------|----------|---------------------------------|-----------|--------------------------------|----------|---------------------------------|----------|---------------------------------|----------|---------------------------------|----------|
| 65 | NaHCO <sub>3</sub> <sup>0</sup> | 8,05E-05 | NaCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>  | 5,81E-06  | MgSO <sub>4</sub> <sup>0</sup> | 0,000527 | CO <sub>3</sub> <sup>-2</sup>   | 0,000008 | I <sup>-</sup>                  | 5,00E-07 | Sr <sup>+2</sup>                | 6,82E-06 |
| 66 | Кварц                           | 1,37E-04 | SrSO <sub>4</sub> <sup>0</sup>  | 6,57E-06  | Доломіт                        | 0,000592 | I <sup>-</sup>                  | 0,000010 | MnCO <sub>3</sub> <sup>0</sup>  | 6,00E-07 | I <sup>-</sup>                  | 7,00E-06 |
| 67 | SiO <sub>2</sub> <sup>0</sup>   | 1,44E-04 | MgCl <sup>+</sup>               | 8,41E-06  | CO <sub>2</sub> <sup>0</sup>   | 0,000649 | CaCl <sup>+</sup>               | 0,000014 | Fe <sup>+2</sup>                | 6,28E-07 | Гетит                           | 7,84E-06 |
| 68 | F <sup>-</sup>                  | 1,55E-04 | Піролюзит                       | 1,20E-05  | Ca <sup>+2</sup>               | 0,001867 | NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>    | 0,000015 | MgF <sup>+</sup>                | 7,98E-07 | MgSO <sub>4</sub> <sup>0</sup>  | 1,40E-05 |
| 69 | NaCl <sup>0</sup>               | 1,92E-04 | CO <sub>3</sub> <sup>-2</sup>   | 1,22E-05  | Mg <sup>+2</sup>               | 0,002866 | Пірит                           | 0,000015 | Родохрозит                      | 9,30E-07 | BO <sub>2</sub> <sup>-</sup>    | 1,45E-05 |
| 70 | CO <sub>2</sub> <sup>0</sup>    | 2,10E-04 | N <sub>2</sub> <sup>0</sup>     | 1,26E-05  | SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>  | 0,004980 | CaHCO <sub>3</sub> <sup>+</sup> | 0,000020 | MnHCO <sub>3</sub> <sup>+</sup> | 1,08E-06 | CaSO <sub>4</sub> <sup>0</sup>  | 1,48E-05 |
| 71 | NaSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>  | 2,18E-04 | MgHCO <sub>3</sub> <sup>+</sup> | 1,30E-05  | HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>  | 0,005798 | MgHCO <sub>3</sub> <sup>+</sup> | 0,000045 | MgCO <sub>3</sub> <sup>0</sup>  | 3,05E-06 | Br <sup>-</sup>                 | 1,80E-05 |
| 72 | Mg <sup>+2</sup>                | 4,37E-04 | CaCl <sup>+</sup>               | 1,46E-05  | Cl <sup>-</sup>                | 0,039661 | F <sup>-</sup>                  | 0,000046 | NaCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>  | 3,58E-06 | MgHCO <sub>3</sub> <sup>+</sup> | 1,89E-05 |
| 73 | Ca <sup>+2</sup>                | 8,88E-04 | Кальцит                         | 2,09E-05  | Na <sup>+</sup>                | 0,045914 | N <sub>2</sub> <sup>0</sup>     | 0,000048 | Mn <sup>+2</sup>                | 4,56E-06 | Пірит                           | 2,19E-05 |
| 74 | SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>   | 2,15E-03 | Br <sup>-</sup>                 | 3,20E-05  |                                |          | NaHCO <sub>3</sub> <sup>0</sup> | 0,000050 | Sr <sup>+2</sup>                | 4,57E-06 | CaHCO <sub>3</sub> <sup>+</sup> | 2,53E-05 |
| 75 | HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>   | 4,69E-03 | Sr <sup>+2</sup>                | 3,26E-05  |                                |          | Br <sup>-</sup>                 | 0,000050 | CaCO <sub>3</sub> <sup>0</sup>  | 4,57E-06 | NaCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>  | 3,56E-05 |
| 76 | Cl <sup>-</sup>                 | 3,88E-02 | CaHCO <sub>3</sub> <sup>+</sup> | 3,72E-05  |                                |          | MgCl <sup>+</sup>               | 0,000055 | Пірит                           | 5,23E-06 | N <sub>2</sub> <sup>0</sup>     | 4,98E-05 |
| 77 | Na <sup>+</sup>                 | 4,55E-02 | Кварц                           | 3,86E-05  |                                |          | Доломіт                         | 0,000110 | CO <sub>3</sub> <sup>-2</sup>   | 9,13E-06 | F <sup>-</sup>                  | 5,45E-05 |
| 78 |                                 |          | B(OH) <sub>3</sub> <sup>0</sup> | 4,74E-05  |                                |          | CO <sub>2</sub> <sup>0</sup>    | 0,000125 | F <sup>-</sup>                  | 1,39E-05 | CO <sub>3</sub> <sup>-2</sup>   | 7,26E-05 |
| 79 |                                 |          | F <sup>-</sup>                  | 5,74E-05  |                                |          | SiO <sub>2</sub> <sup>0</sup>   | 0,000144 | CaCl <sup>+</sup>               | 1,51E-05 | Li <sup>+</sup>                 | 8,97E-05 |
| 80 |                                 |          | NaHCO <sub>3</sub> <sup>0</sup> | 7,88E-05  |                                |          | B(OH) <sub>3</sub> <sup>0</sup> | 0,000185 | Кварц                           | 2,24E-05 | Кварц                           | 0,000105 |
| 81 |                                 |          | Гетит                           | 8,50E-05  |                                |          | NaCl <sup>0</sup>               | 0,000275 | MgCl <sup>+</sup>               | 2,52E-05 | Кальцит                         | 0,000113 |
| 82 |                                 |          | SiO <sub>2</sub> <sup>0</sup>   | 0,0001436 |                                |          | CaSO <sub>4</sub> <sup>0</sup>  | 0,000327 | Br <sup>-</sup>                 | 3,20E-05 | SiO <sub>2</sub> <sup>0</sup>   | 0,000144 |
| 83 |                                 |          | MgSO <sub>4</sub> <sup>0</sup>  | 0,0001729 |                                |          | Кварц                           | 0,000368 | CaHCO <sub>3</sub> <sup>+</sup> | 5,76E-05 | NaSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>  | 0,000171 |
| 84 |                                 |          | CO <sub>2</sub> <sup>0</sup>    | 0,0002166 |                                |          | NaSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>  | 0,000754 | MgHCO <sub>3</sub> <sup>+</sup> | 5,85E-05 | Доломіт                         | 0,000174 |
| 85 |                                 |          | NaCl <sup>0</sup>               | 0,0002329 |                                |          | MgSO <sub>4</sub> <sup>0</sup>  | 0,000959 | Гетит                           | 7,39E-05 | NaCl <sup>0</sup>               | 0,000181 |
| 86 |                                 |          | CaSO <sub>4</sub> <sup>0</sup>  | 0,00039   |                                |          | Ca <sup>+2</sup>                | 0,001505 | NaHCO <sub>3</sub> <sup>0</sup> | 9,07E-05 | Mg <sup>+2</sup>                | 0,000218 |
| 87 |                                 |          | Mg <sup>+2</sup>                | 0,0007033 |                                |          | HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>   | 0,002533 | CaSO <sub>4</sub> <sup>0</sup>  | 0,000106 | Ca <sup>+2</sup>                | 0,000266 |
| 88 |                                 |          | NaSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>  | 0,0007392 |                                |          | Mg <sup>+2</sup>                | 0,003823 | MgSO <sub>4</sub> <sup>0</sup>  | 0,000137 | NaHCO <sub>3</sub> <sup>0</sup> | 0,000340 |
| 89 |                                 |          | Ca <sup>+2</sup>                | 0,0018316 |                                |          | SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>   | 0,006920 | SiO <sub>2</sub> <sup>0</sup>   | 0,000144 | B(OH) <sub>3</sub> <sup>0</sup> | 0,000438 |
| 90 |                                 |          | HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>   | 0,0040082 |                                |          | Cl <sup>-</sup>                 | 0,048656 | NaSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>  | 0,000145 | CO <sub>2</sub> <sup>0</sup>    | 0,000665 |
| 91 |                                 |          | SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>   | 0,0069113 |                                |          | Na <sup>+</sup>                 | 0,055113 | NaCl <sup>0</sup>               | 0,000179 | SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>   | 0,001555 |
| 92 |                                 |          | Cl <sup>-</sup>                 | 0,0411441 |                                |          |                                 |          | Доломіт                         | 0,000216 | HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>   | 0,017473 |
| 93 |                                 |          | Na <sup>+</sup>                 | 0,0546352 |                                |          |                                 |          | CO <sub>2</sub> <sup>0</sup>    | 0,000591 | Cl <sup>-</sup>                 | 0,032315 |
| 94 |                                 |          |                                 |           |                                |          |                                 |          | SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>   | 0,001641 | Na <sup>+</sup>                 | 0,052227 |
| 95 |                                 |          |                                 |           |                                |          |                                 |          | Ca <sup>+2</sup>                | 0,001801 |                                 |          |
| 96 |                                 |          |                                 |           |                                |          |                                 |          | Mg <sup>+2</sup>                | 0,002005 |                                 |          |
| 97 |                                 |          |                                 |           |                                |          |                                 |          | HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>   | 0,005848 |                                 |          |
| 98 |                                 |          |                                 |           |                                |          |                                 |          | Cl <sup>-</sup>                 | 0,040078 |                                 |          |
| 99 |                                 |          |                                 |           |                                |          |                                 |          | Na <sup>+</sup>                 | 0,041632 |                                 |          |

## Продовження таблиці 3.18 (друга частина)

| №№ з/п | Китроське родовище                              |          | Балучинське родовище                          |          | №№ з/п | Китроське родовище               |          | Балучинське родовище            |          | №№ з/п | Китроське родовище.             |          | Балучинське родовище            |           |
|--------|-------------------------------------------------|----------|-----------------------------------------------|----------|--------|----------------------------------|----------|---------------------------------|----------|--------|---------------------------------|----------|---------------------------------|-----------|
|        | 14                                              | 15       | 16                                            | 17       |        | 18                               | 19       | 20                              | 21       |        | 22                              | 23       | 24                              | 25        |
| 1      | Fe <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> <sup>+4</sup> | 2,62E-31 | CN <sup>-</sup>                               | 1,07E-30 | 32     | MnCl <sup>+</sup>                | 2,10E-13 | MnHCO <sub>3</sub> <sup>+</sup> | 7,04E-08 | 63     | CO <sub>3</sub> <sup>-2</sup>   | 2,95E-06 | MgHCO <sub>3</sub> <sup>+</sup> | 0,0001009 |
| 2      | FeCl <sub>3</sub> <sup>0</sup>                  | 3,42E-29 | HCN <sup>0</sup>                              | 2,74E-28 | 33     | LiOH <sup>0</sup>                | 7,27E-13 | NaCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>  | 7,52E-08 | 64     | Br <sup>-</sup>                 | 3,00E-06 | NaSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>  | 0,000124  |
| 3      | FeHSO <sub>4</sub> <sup>+</sup>                 | 1,05E-27 | Si <sub>4</sub> O <sub>10</sub> <sup>-4</sup> | 1,89E-23 | 34     | CaSiO <sub>3</sub> <sup>0</sup>  | 1,87E-12 | N <sub>2</sub> <sup>0</sup>     | 9,52E-08 | 65     | SrHCO <sub>3</sub> <sup>+</sup> | 3,43E-06 | SiO <sub>2</sub> <sup>0</sup>   | 0,000144  |
| 4      | FeHSO <sub>4</sub> <sup>+2</sup>                | 2,72E-26 | SCN <sup>-</sup>                              | 9,13E-19 | 35     | KOH <sup>0</sup>                 | 3,10E-12 | HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>   | 9,83E-08 | 66     | N <sub>2</sub> <sup>0</sup>     | 5,30E-06 | B(OH) <sub>3</sub> <sup>0</sup> | 0,000145  |
| 5      | FeCl <sub>2</sub> <sup>+</sup>                  | 2,65E-25 | MnCl <sub>3</sub> <sup>-</sup>                | 2,34E-17 | 36     | MnCO <sub>3</sub> <sup>0</sup>   | 3,90E-12 | Тугаріновит                     | 9,92E-08 | 67     | CaCO <sub>3</sub> <sup>0</sup>  | 5,33E-06 | CaHCO <sub>3</sub> <sup>+</sup> | 0,000195  |
| 6      | FeF <sup>+</sup>                                | 3,17E-25 | S <sup>-2</sup>                               | 2,70E-16 | 37     | SrOH <sup>+</sup>                | 5,91E-12 | NaF <sup>0</sup>                | 1,33E-07 | 68     | KSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>   | 5,49E-06 | HS <sup>-</sup>                 | 0,000196  |
| 7      | FeOH <sup>+</sup>                               | 2,50E-24 | SiO <sub>3</sub> <sup>-2</sup>                | 7,28E-14 | 38     | MnSO <sub>4</sub> <sup>0</sup>   | 1,54E-11 | HSiO <sub>3</sub> <sup>-</sup>  | 1,67E-07 | 69     | NaHCO <sub>3</sub> <sup>0</sup> | 8,98E-06 | H <sub>2</sub> S <sup>0</sup>   | 0,000264  |
| 8      | Si <sub>4</sub> O <sub>10</sub> <sup>-4</sup>   | 3,46E-24 | MnCl <sub>2</sub> <sup>0</sup>                | 1,12E-13 | 39     | MgSiO <sub>3</sub> <sup>0</sup>  | 1,62E-11 | MnSO <sub>4</sub> <sup>0</sup>  | 2,15E-07 | 70     | Li <sup>+</sup>                 | 9,89E-06 | Целестин                        | 0,000363  |
| 9      | FeCl <sup>+</sup>                               | 3,90E-24 | SO <sub>3</sub> <sup>-2</sup>                 | 3,48E-13 | 40     | MnHCO <sub>3</sub> <sup>+</sup>  | 2,36E-11 | NaCl <sup>0</sup>               | 2,87E-07 | 71     | SrSO <sub>4</sub> <sup>0</sup>  | 1,51E-05 | Cl <sup>-</sup>                 | 0,000697  |
| 10     | FeCO <sub>3</sub> <sup>0</sup>                  | 5,87E-23 | HSO <sub>3</sub> <sup>-</sup>                 | 3,96E-13 | 41     | NaOH <sup>0</sup>                | 6,47E-11 | I <sup>-</sup>                  | 3,00E-07 | 72     | F <sup>-</sup>                  | 1,90E-05 | CO <sub>2</sub> <sup>0</sup>    | 0,001060  |
| 11     | FeCl <sup>+2</sup>                              | 6,80E-23 | LiOH <sup>0</sup>                             | 2,49E-12 | 42     | Mn <sup>+2</sup>                 | 6,84E-11 | Mn <sup>+2</sup>                | 5,01E-07 | 73     | NaSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>  | 4,02E-05 | Кальцит                         | 0,001773  |
| 12     | FeF <sub>3</sub> <sup>0</sup>                   | 4,11E-22 | HF <sub>2</sub> <sup>-</sup>                  | 3,78E-12 | 43     | O <sub>2</sub> <sup>0</sup>      | 4,50E-10 | BO <sub>2</sub> <sup>-</sup>    | 6,43E-07 | 74     | Гетит                           | 5,00E-05 | MgSO <sub>4</sub> <sup>0</sup>  | 0,003312  |
| 13     | FeSO <sub>4</sub> <sup>0</sup>                  | 7,69E-22 | CaSiO <sub>3</sub> <sup>0</sup>               | 4,74E-12 | 44     | CaOH <sup>+</sup>                | 1,56E-09 | LiSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>  | 8,01E-07 | 75     | Sr <sup>+2</sup>                | 6,15E-05 | HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>   | 0,003742  |
| 14     | FeHCO <sub>3</sub> <sup>+</sup>                 | 1,37E-21 | SrOH <sup>+</sup>                             | 9,10E-12 | 45     | HF <sup>0</sup>                  | 3,90E-09 | MgCl <sup>+</sup>               | 1,18E-06 | 76     | Кварц                           | 9,76E-05 | Na <sup>+</sup>                 | 0,003970  |
| 15     | Fe(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> <sup>-</sup>  | 1,52E-21 | MnOH <sup>+</sup>                             | 2,90E-11 | 46     | CaHSiO <sub>3</sub> <sup>+</sup> | 4,95E-09 | CaCl <sup>+</sup>               | 1,39E-06 | 77     | B(OH) <sub>3</sub> <sup>0</sup> | 1,14E-04 | CaSO <sub>4</sub> <sup>0</sup>  | 0,005056  |
| 16     | Fe <sup>+2</sup>                                | 3,42E-21 | MgSiO <sub>3</sub> <sup>0</sup>               | 3,39E-11 | 47     | MgHSiO <sub>3</sub> <sup>+</sup> | 7,00E-09 | Br <sup>-</sup>                 | 1,70E-06 | 78     | MgHCO <sub>3</sub> <sup>+</sup> | 1,42E-04 | Mg <sup>+2</sup>                | 0,005820  |
| 17     | Fe <sup>+3</sup>                                | 3,93E-21 | H <sub>2</sub> <sup>0</sup>                   | 4,02E-11 | 48     | NaF <sup>0</sup>                 | 2,33E-08 | MgCO <sub>3</sub> <sup>0</sup>  | 1,81E-06 | 79     | SiO <sub>2</sub> <sup>0</sup>   | 1,44E-04 | Ca <sup>+2</sup>                | 0,010259  |
| 18     | FeF <sub>2</sub> <sup>+</sup>                   | 1,55E-20 | NaOH <sup>0</sup>                             | 9,76E-11 | 49     | SrCO <sub>3</sub> <sup>0</sup>   | 2,54E-08 | Гіпс                            | 1,91E-06 | 80     | CaHCO <sub>3</sub> <sup>+</sup> | 0,000226 | SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>   | 0,015903  |
| 19     | FeSO <sub>4</sub> <sup>+</sup>                  | 2,54E-20 | CH <sub>4</sub> <sup>0</sup>                  | 1,11E-10 | 50     | MgOH <sup>+</sup>                | 2,61E-08 | SrHCO <sub>3</sub> <sup>+</sup> | 2,08E-06 | 81     | K <sup>+</sup>                  | 0,000295 |                                 |           |
| 20     | FeF <sup>+2</sup>                               | 3,66E-20 | MnF <sup>+</sup>                              | 1,26E-10 | 51     | HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>    | 4,80E-08 | CO <sub>3</sub> <sup>-2</sup>   | 2,17E-06 | 82     | NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>    | 0,000299 |                                 |           |
| 21     | MnCl <sub>3</sub> <sup>-</sup>                  | 6,05E-20 | MnCl <sup>+</sup>                             | 5,15E-10 | 52     | NaCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>   | 9,83E-08 | CaF <sup>+</sup>                | 3,22E-06 | 83     | MgSO <sub>4</sub> <sup>0</sup>  | 0,000994 |                                 |           |
| 22     | FeHSiO <sub>3</sub> <sup>+2</sup>               | 9,02E-19 | MoO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>                | 8,28E-10 | 53     | LiSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>   | 1,14E-07 | NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>    | 4,80E-06 | 84     | CaSO <sub>4</sub> <sup>0</sup>  | 0,001253 |                                 |           |
| 23     | FeOH <sup>+2</sup>                              | 4,42E-17 | CaOH <sup>+</sup>                             | 3,41E-09 | 54     | HSiO <sub>3</sub> <sup>-</sup>   | 1,30E-07 | Флюорит                         | 4,90E-06 | 85     | Cl <sup>-</sup>                 | 0,001668 |                                 |           |
| 24     | FeO <sub>2</sub> <sup>-</sup>                   | 7,06E-17 | S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>-2</sup>   | 8,27E-09 | 55     | CaF <sup>+</sup>                 | 3,89E-07 | CaCO <sub>3</sub> <sup>0</sup>  | 5,32E-06 | 86     | Кальцит                         | 0,002581 |                                 |           |
| 25     | MnCl <sub>2</sub> <sup>0</sup>                  | 1,21E-16 | NH <sub>3</sub> <sup>0</sup>                  | 1,07E-08 | 56     | BO <sub>2</sub> <sup>-</sup>     | 3,95E-07 | NaHCO <sub>3</sub> <sup>0</sup> | 5,35E-06 | 87     | CO <sub>2</sub> <sup>0</sup>    | 0,002684 |                                 |           |
| 26     | MnOH <sup>+</sup>                               | 3,85E-15 | CaHSiO <sub>3</sub> <sup>+</sup>              | 1,08E-08 | 57     | NaCl <sup>0</sup>                | 5,85E-07 | MgF <sup>+</sup>                | 1,43E-05 | 88     | Na <sup>+</sup>                 | 0,003051 |                                 |           |
| 27     | MnF <sup>+</sup>                                | 4,41E-15 | MgHSiO <sub>3</sub> <sup>+</sup>              | 1,26E-08 | 58     | Піролюзит                        | 1,50E-06 | Li <sup>+</sup>                 | 2,92E-05 | 89     | Mg <sup>+2</sup>                | 0,003318 |                                 |           |
| 28     | FeO <sub>2</sub> H <sup>0</sup>                 | 1,50E-14 | MnCO <sub>3</sub> <sup>0</sup>                | 1,35E-08 | 59     | CaCl <sup>+</sup>                | 1,96E-06 | SrSO <sub>4</sub> <sup>0</sup>  | 4,28E-05 | 90     | Ca <sup>+2</sup>                | 0,004833 |                                 |           |
| 29     | FeO <sup>+</sup>                                | 3,73E-14 | HF <sup>0</sup>                               | 1,48E-08 | 60     | MgCl <sup>+</sup>                | 2,01E-06 | Кварц                           | 4,77E-05 | 91     | SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>   | 0,005370 |                                 |           |
| 30     | SiO <sub>3</sub> <sup>-2</sup>                  | 3,92E-14 | SrCO <sub>3</sub> <sup>0</sup>                | 1,79E-08 | 61     | MgF <sup>+</sup>                 | 2,09E-06 | Sr <sup>+2</sup>                | 9,19E-05 | 92     | HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>   | 0,007377 |                                 |           |
| 31     | HF <sub>2</sub> <sup>-</sup>                    | 2,05E-13 | MgOH <sup>+</sup>                             | 4,72E-08 | 62     | MgCO <sub>3</sub> <sup>0</sup>   | 2,19E-06 | F <sup>-</sup>                  | 9,25E-05 |        |                                 |          |                                 |           |

визначених в результаті комп'ютерного моделювання і наступного розрахунку за методом мінімізації енергії Гіббса, у хімічному складі мінеральних вод.

Оскільки практика застосування мінеральних вод для лікування передбачає вживання мінеральної води часто підігрітою, у всякому разі не занадто холодною, в таблиці № 3.18 хімічний склад усіх мінеральних вод представлений у розрахунку на температуру  $+20^{\circ}\text{C}$  (з метою уніфікації умов для подальшого порівняння). Така температура є природною для «Миргородської» води. Окрім «Миргородської» субтермальними є також мінеральні води «Сосновий бор» ( $21-22^{\circ}\text{C}$ ), «Сергіївська» ( $17-20^{\circ}\text{C}$ ), «Надбужанська» ( $18,4^{\circ}\text{C}$ ). Інші мінеральні води є доволі прохолодними ( $12-14^{\circ}\text{C}$ ). Перерахунок не змінив основні показники достовірності моделювання (pH) мінеральних вод миргородського типу, незначним чином змінилися показники сульфатних вод Балучинського (pH=7,0) та гідрокарбонатно-сульфатних Китроського (6,85) родовищ (табл.3.17). При цьому склад усіх компонентних форм відповідних мінеральних вод в цілому не змінився: змінилися тільки деякі співвідношення між компонентами складу.

П'ять мінеральних вод – «Миргородська», «Сосновий Бор» (Дніпровський артезіанський басейн), «Куяльник», «Сергіївська» (Причорноморський артезіанський басейн) ) та «Степанська» (західний схил Українського щита) відносяться до миргородського типу мінеральних вод. Мінеральна вода с.Брусниця (Волино-Подільський артезіанський басейн) близька за своїм хімічним складом до миргородського типу за мінералізацією, складом катіонів, але трохи відхиляється від типу за складом аніонів: гідрокарбонат-іону у миргородському типі повинно бути у межах 20%-екв, а у воді с.Брусниця  $\approx 35\%$ -екв. Для зручності подальшого обговорення вода Брусницького родовища буде інколи поєднуватись з водами безперечного миргородського типу в «умовний» миргородський тип. Мінеральні води Китроського та Балучинського родовища (Волино-Подільський артезіанський басейн) відносяться до інших типів. Офіційно в Україні не має певних назв для цих типів вод. Мінеральну воду «Надбужанська» (Балучинського родовища) раніше порівнювали з подібною за складом російською мінеральною водою «Обухівською» та відносили до «обухівського» типу. Мінеральна вода Китроського джерела не має

аналогів серед родовищ офіційно зареєстрованих в Україні. Тут для зручності обговорення назвемо їх – води «сульфатного типу», тому що вони відрізняються від вод миргородського типу різким збільшенням концентрації сульфатного іону. Такі допущення ми робимо тому, що даний розгляд розгорнутого хімічного аналізу мінеральних вод проводиться вперше і часто виникає потреба не тільки показати різницю між водами, але і спільне між ними (тобто для зручності, щоб не переобтяжувати текст).

Розрахунок стану хімічної рівноваги 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). В табл. 3.18 представлений найбільш повний хімічний аналіз кожної мінеральної води, який в наш час цілком доступно та вигідно отримати з точки зору матеріальних витрат та витрат робочого часу, маючи відповідні вхідні дані та зручну технологію опрацювання (в даному випадку програму GEM-Selector).

В результаті комп'ютерного розрахунку в розглянутих моделях мінеральних вод було знайдено до 99 компонентів хімічного складу (табл.3.18). 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: 1) основні (макро-) іони та їх сполуки; 2) інші форми; 3) тверді фази (рис. 3.2).

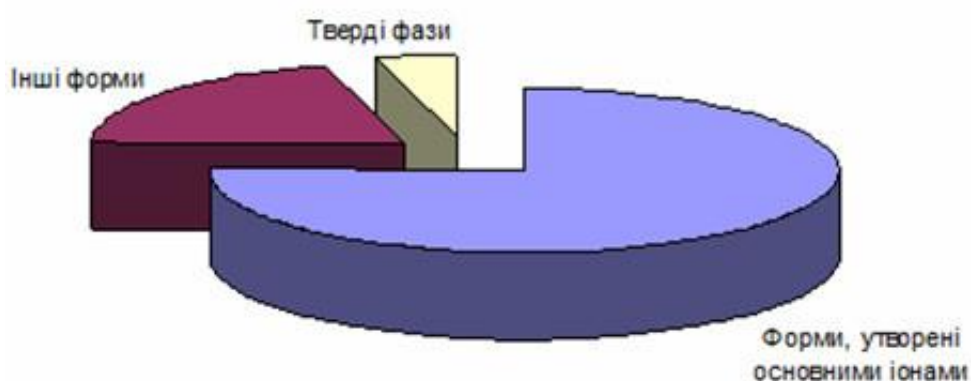


Рис. 3.2 Діаграма першого розподілу отриманих даних на групи. На прикладі мінеральної воді «Надбужанська» Балучинського родовища

Група «Форми, утворені основними іонами». За мінералізацією близькі між собою «Миргородська» та «Степанська» ( $M=2,9$  г/дм<sup>3</sup>), «Куяльник», «Сергіївська», «Сосновий Бор» та «Брусницька» ( $M=3,4-3,7$  г/дм<sup>3</sup>) мінеральні води. Близька за мінералізацією до «Миргородської» та «Степанської» вод мінеральна вода Балучинського родовища ( $M=2,1$  г/дм<sup>3</sup>), відрізняється від усіх мінеральна вода Китроського джерела ( $M=1,24$  г/дм<sup>3</sup>)

Миргородський тип визначається як маломінералізовані хлоридні натрієві води. Останні рядки відповідних кожному родовищу стовпчиків табл. 3.18 показують, що у водах цього типу у найбільшій концентрації знаходяться іони  $\text{Na}^+$  та  $\text{Cl}^-$ .

Основні іони ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ) утворюють різноманітні іонні сполуки, наприклад:  $\text{CaHCO}_3^+$ ,  $\text{NaHCO}_3^0$ ,  $\text{MgOH}^+$  і т.д. Мінеральні води одного типу відрізняються між собою концентраціями цих складових. Уточнений хімічний склад мінеральних вод, який ми отримуємо в результаті розрахунку їх рівноважного стану, зазнає змін щодо вмісту основних (макро-) іонів. Так, згідно польових досліджень в усіх водах миргородського типу іони хлору знаходяться в найбільшій концентрації. Але, за результатами моделювання виявилось в найбільшій концентрації знаходяться іони натрію (рис.3.3, 3.4, табл.3.18).

Розглянемо три найбільш близькі води – «Миргородську», «Сосновий Бор» та «Степанську»: «Миргородська» та «Сосновий Бор» близькі за географічним розташуванням, «Миргородська» та «Степанська» – однакові за мінералізацією. За результатами моделювання вони близькі за концентрацією основних іонів натрію та хлору; різняться – за концентраціями гідрокарбонат- та сульфат-іонів. У географічно наближеного до м. Миргород родовища «Сосновий Бор» концентрація сульфат-іону у мінеральній воді майже вдвічі перевищує вміст гідрокарбонат-іону (рис. 3.3). У «Миргородській» воді, навпаки, більше іонів  $\text{HCO}_3^-$  (рис.3.4). Серед перших основних іонів у мінеральній воді «Сосновий Бор» (рис. 3.3) у концентрації більший ніж концентрація іону  $\text{Mg}^{2+}$  знаходиться сульфатний іон натрію ( $\text{NaSO}_4^-$ ). Концентрація, наприклад, молекулярної форми  $\text{CaSO}_4^0$  у воді «Сосновий Бор» більше за концентрацію у «Миргородській» у 5 разів (рис.3.5). В той же час дані по

кальцію, що вводились у програму, практично однакові у водах «Сосновий Бор» та «Степанській», по сульфатному іону – дуже близькі у водах «Степанській» та «Миргородській», але більше – у воді «Сосновий Бор». З цього прикладу зрозуміло, що в результаті термодинамічних розрахунків відбувся перерозподіл компонентів у мінеральних водах, тобто утворились різноманітні сполуки між компонентами валового складу. Внаслідок цього можна зафіксувати більшу диференціацію між водами одного типу.

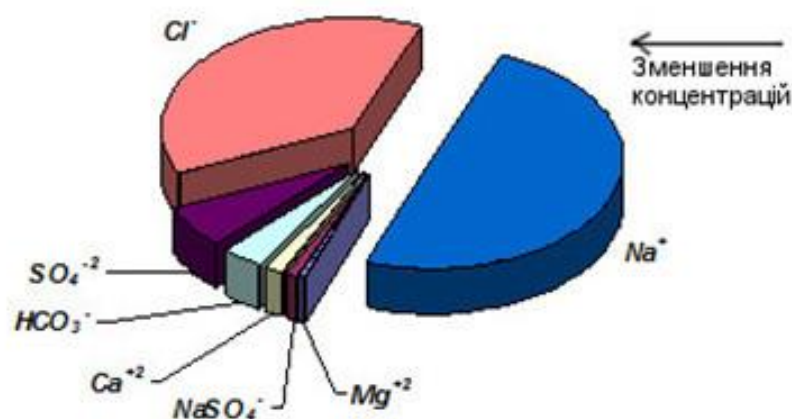


Рис. 3.3 Діаграма співвідношень між основними іонами та однією із сполук у мінеральній воді «Сосновий Бор». Дані ранжовані від більшого до меншого, починаючи з  $\text{Na}^+$  проти годинникової стрілки

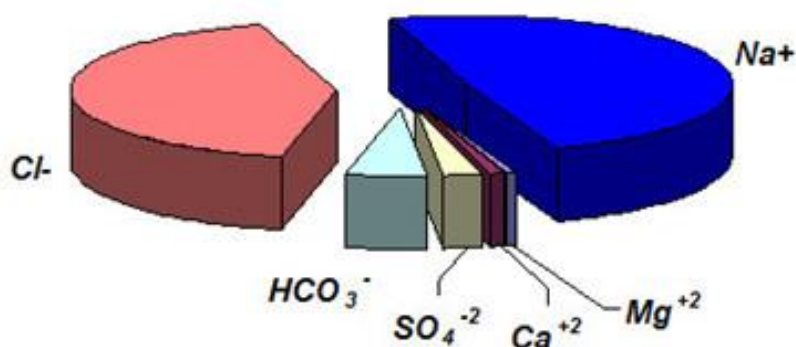


Рисунок 3.4 Діаграма співвідношень між концентраціями основних іонів у Миргородській мінеральній воді. Дані ранжовані від більшого до меншого, починаючи з  $\text{Na}^+$  проти годинникової стрілки

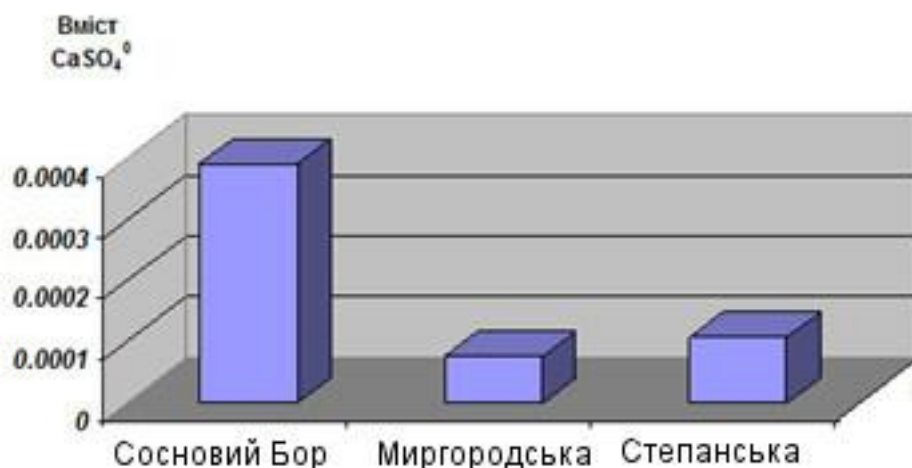


Рисунок 3.5 Діаграма утворення молекулярної форми сульфату кальцію у трьох водах одного типу з практично однаковими вхідними концентраціями кальцію

Ще більше відрізняються між собою води різних типів: тут це води миргородського типу та сульфатного типу. У водах миргородського типу після розрахунку в найбільшій концентрації знаходиться натрій (див. табл. 3.18, останній рядок кожного стовпчика), а у валовому складі тих самих вод в найбільшій концентрації присутній іон хлору ( $\text{Cl}^-$ ). У мінеральних водах сульфатного типу в обох випадках (до і після розрахунку) в найбільшій концентрації знаходиться не катіон, а аніони: гідрокарбонатний – у Китроському джерелі та сульфатний – у воді Балучинського родовища («Надбужанській»). На рис. 3.6 видно, що серед основних іонів<sup>6</sup> у мінеральній воді «Надбужанська» знаходяться молекулярні форми сульфатів магнію та кальцію, а, також, тверда фаза – мінерал кальцит і розчинений діоксид вуглецю. Серед катіонів у найбільшій концентрації в сульфатних водах знаходиться кальцій-іон. І, наприклад, вмістом молекулярної форми  $\text{CaSO}_4^0$  води сульфатного типу відрізняються від вод миргородського типу у багато разів в бік збільшення. Те ж саме стосується і сульфату магнію. В табл. 3.19 (нижче) показані вхідні кількості іонів магнію та сульфату у водах різних типів і співвідношення між ними та вихідними концентраціями розчиненого сульфату магнію ( $\text{MgSO}_4^0$ ) у водах

<sup>6</sup> Тут мається на увазі, що на діаграмі рис.3.6 ці молекулярні форми знаходяться між іонами  $\text{SO}_4^{2-}$  (найбільша концентрація) та  $\text{Cl}^-$  (найменша концентрація)

сульфатного типу по відношенню до концентрації  $\text{MgSO}_4^0$  у водах миргородського типу.

У табл. 3.19 показано, що утворена у сульфатних водах концентрація розчинної сполуки  $\text{MgSO}_4^0$  завжди переважає таку концентрацію у водах миргородського типу, хоча, наприклад, початкова концентрація (при польових лабораторних дослідженнях) іонів  $\text{Mg}^{2+}$  та  $\text{SO}_4^{2-}$  у мінеральних водах Куяльник та Сергіївській дуже близька до концентрації цих іонів у воді Китроського джерела (у воді Сергіївській навіть трохи вища).

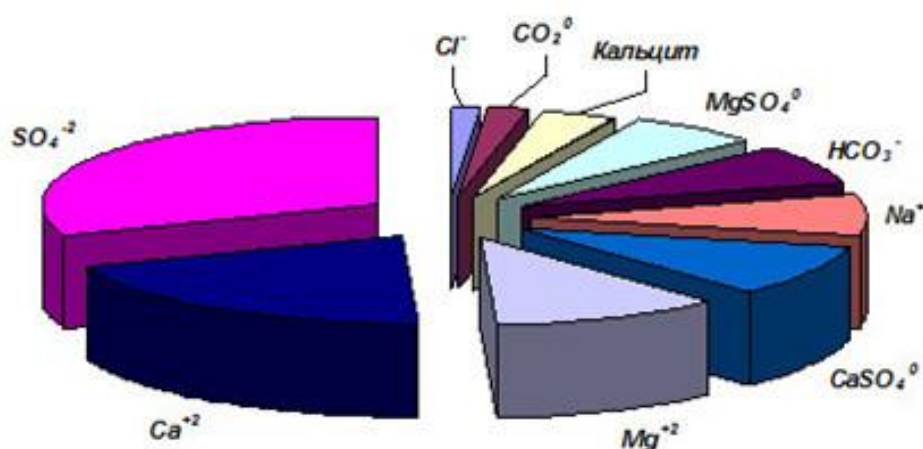


Рисунок 3.6 Діаграма співвідношень концентрацій основних іонів та частини їх сполук (з найбільшою концентрацією) у мінеральній воді «Надбужанська». Дані ранжовані від більшого до меншого, починаючи з  $\text{SO}_4^{2-}$  проти годинникової стрілки

Висновок: за концентрацією різних форм та сполук, які утворені основними іонами, мінеральні води одного (миргородського) типу відрізняються одна від одної; ще більша різниця у концентраціях сполук, утворених основними іонами, помітна між водами, які належать до різних типів – між миргородським та сульфатним типами. Це може бути основою як для уточнення типів вод, так і розуміння їх лікувальних властивостей. Адже, ми можемо з'ясувати які саме речовини і в якій концентрації знаходяться у мінеральній воді.

Таблиця 3.19

Вхідні концентрації іонів магнію та сульфату, вихідні – молекулярного магнію сульфату та співвідношення їх концентрацій у водах різних типів

| Родовище мінеральних вод | Вхідна кількість $Mg^{2+}$ , мг/дм <sup>3</sup> | Вхідна кількість $SO_4^{2-}$ , мг/дм <sup>3</sup> | Утворена концен-трація $MgSO_4^0$ , моль/кг | Співвідношення між концентраціями $MgSO_4^0$ в мінеральних водах сульфатного типу до таких у водах миргородського типу (рівноважний стан) |              |          |             |            |            |
|--------------------------|-------------------------------------------------|---------------------------------------------------|---------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------|----------|-------------|------------|------------|
|                          |                                                 |                                                   |                                             | Миргородська                                                                                                                              | Сосновий Бор | Куяльник | Сергіївська | Степанська | Брусницька |
| Китроське                | 54,2                                            | 368,3                                             | 0.0009940                                   | 23.01                                                                                                                                     | 5.75         | 1.89     | 1.04        | 7.26       | 71.00      |
| Балучинське              | 112,4                                           | 1191,4                                            | 0.0033120                                   | 76.67                                                                                                                                     | 19.16        | 6.28     | 3.45        | 24.18      | 236.57     |
| Миргородське             | 6,0                                             | 120,0                                             | 0.0000438                                   |                                                                                                                                           |              |          |             |            |            |
| Сосновий Бор             | 11,0                                            | 395,0                                             | 0.0001729                                   |                                                                                                                                           |              |          |             |            |            |
| Куяльник                 | 49,8                                            | 301,0                                             | 0.0005270                                   |                                                                                                                                           |              |          |             |            |            |
| Сергіївське              | 61,0                                            | 432,0                                             | 0.0009590                                   |                                                                                                                                           |              |          |             |            |            |
| Степанське               | 5,22                                            | 97,0                                              | 0.0001370                                   |                                                                                                                                           |              |          |             |            |            |
| Брусницьке               | 30,0                                            | 86,45                                             | 0.0000140                                   |                                                                                                                                           |              |          |             |            |            |

Наступний розподіл – групи «Інші форми» (рис.3.2) – показаний на прикладі мінеральної води «Миргородська» (рис. 3.7). У групу «Інші форми» увійшли усі хімічні сполуки, які не відносяться до двох інших груп (основні іони та тверді фази).



Рис. 3.7 Мінеральна вода Миргородська.  
Діаграма розподілу групи «Інші форми»

*Форми, утворені мікроелементами, та форми, утворені мікроелементами з основними іонами.* Найбільша різниця між мінеральними водами виникає внаслідок різного набору мікрокомпонентів, властивого для кожної води. Мікроелементи утворюють різні розчинні (та нерозчинні) іони та сполуки з основними іонами та іншими мікроелементами та мікрокомпонентами, наприклад:  $\text{MnCl}_3$ ,  $\text{KOH}^0$ ,  $\text{VO}_2^-$ ,  $\text{CaHSiO}_3^+$ ,  $\text{MoO}_2$ ,  $\text{LiSO}_4^-$ ,  $\text{MnF}^+$ .

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,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{S}^{2-}$  і т.д.), і який не входить до складу основних (макро-) компонентів (або макроелементів, якими власне є основні катіони);

«мікрокомпонент» – складний (комплексний) іон або речовина, що утворились на основі мікроелементу (наприклад,  $\text{FeSO}_4^+$ ,  $\text{SiO}_3^{-2}$ ,  $\text{MnF}^+$ ,  $\text{B(OH)}_3^0$  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.

Не для всіх мікро- елементів та компонентів, виявлених у водах, наявні термодинамічні властивості у термодинамічній базі Nagra Chemical Thermodynamic Database, яка використовується програмою GEM-Selector v3.2. В даній роботі розглянуті мікроелементи, для яких наявні термодинамічні властивості (табл. 3.20).

Кількість мікрокомпонентів, проаналізованих у складі вод, варіює від 3 (Миргородське) до 10 (Балучинське родовище). Усього по усім пробам вод проаналізовано 12 різних мікрокомпонентів.

В табл. 3.18 всі фази, іони та сполуки сортовані у порядку зростання кількісного вмісту (або концентрацій) у водах. Починається таблиця з величин порядку  $n \cdot 10^{-34}$  (моль/кг). Такі доволі малі величини викликають запитання – чи мають вони під собою дійсну (матеріальну) кількість речовини, або наявність таких величин є наслідком математичного наближення в пошуку мінімуму складної багатопараметричної поверхні, що описує хімічний склад проби води?<sup>7</sup> Чи є потреба якось обмежити для подальшого аналізу великий набір даних? Є два таких міркування з цього приводу. Перше: вміст мікрокомпонентів у мінеральних водах визначається згідно стандартних методів у межах до  $n \cdot 10^{-8}$ -  $n \cdot 10^{-10}$  моль/кг і, можливо, слід обмежити аналіз даних цими величинами. Але, виникає питання – чи правильним буде це обмеження, якщо при застосуванні більш точних методів аналізу складу води можна буде домогтись виявлення та визначення і більш дрібних одиниць складу? Друге: в гомеопатії матеріальної хімічної присутності речовини у ліках *практично немає* [118], або вона мінімальна. Гомеопатичні ліки готуються за десятковою або сотенною шкалою. До речі, київська школа гомеопатів практикує головним чином сотенні розведення гомеопатичних ліків. За сотенною шкалою приготування ліків здійснюється таким чином [118]: 1 г лікувальної речовини розчиняють в 99 г розчинника. В результаті отримують перше сотенне розведення

<sup>7</sup> Програма GEM-Selector реалізує за допомогою математичного апарату пошук мінімуму енергії Гіббса, яким характеризується стан хімічної рівноваги.

## Мікрокомпоненти у складі мінеральних вод з підвищеною мінералізацією

| Г і д р о г е о л о г і ч н і р е г і о н и |                           |                                 |                           |                                       |                           |                                 |                           |                                 |                           |                                         |                           |                                 |                           |                                 |                           |
|---------------------------------------------|---------------------------|---------------------------------|---------------------------|---------------------------------------|---------------------------|---------------------------------|---------------------------|---------------------------------|---------------------------|-----------------------------------------|---------------------------|---------------------------------|---------------------------|---------------------------------|---------------------------|
| Дніпровський артезіанський басейн           |                           |                                 |                           | Причорноморський артезіанський басейн |                           |                                 |                           | Західний схил Українського щита |                           | Волино-Подільський артезіанський басейн |                           |                                 |                           |                                 |                           |
| М і н е р а л ь н і в о д и                 |                           |                                 |                           |                                       |                           |                                 |                           |                                 |                           |                                         |                           |                                 |                           |                                 |                           |
| “Миргородська”                              |                           | «Сосновий бір»                  |                           | «Куяльник»                            |                           | «Сергіївська»                   |                           | «Степанська»                    |                           | «Брусницька»                            |                           | «Китроське джерело»             |                           | «Надбужанська»                  |                           |
| Компонент                                   | Вміст, мг/дм <sup>3</sup> | Компонент                       | Вміст, мг/дм <sup>3</sup> | Компонент                             | Вміст, мг/дм <sup>3</sup> | Компонент                       | Вміст, мг/дм <sup>3</sup> | Компонент                       | Вміст, мг/дм <sup>3</sup> | Компонент                               | Вміст, мг/дм <sup>3</sup> | Компонент                       | Вміст, мг/дм <sup>3</sup> | Компонент                       | Вміст, мг/дм <sup>3</sup> |
| HBO <sub>2</sub>                            | Сл.                       | HBO <sub>2</sub>                | 0-5,6                     | Br <sup>-</sup>                       | 4,7                       | H <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> | 38,4-42,0                 | NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>    | 0,00005                   | NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>            | 1,9-2,0                   | NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>    | 0,0-27,5                  | F <sup>-</sup>                  | 2,57                      |
| F <sup>-</sup>                              | 1.2 - 1.5                 | F <sup>-</sup>                  | 1,2 -1,5                  | Γ                                     | 0,38                      | HBO <sub>2</sub>                | 6,77-10,9                 | Mn <sup>2+</sup>                | 0,00022                   | Br <sup>-</sup>                         | 1,161-3,857               | F <sup>-</sup>                  | 0,12-0,62                 | Mn <sup>2+</sup>                | 0,02                      |
| Fe <sub>сум</sub>                           | 0.3-4.0                   | Fe <sup>2+</sup>                | 0,14-3,5                  | Fe <sub>сум</sub>                     | 0,088                     | Fe <sub>сум</sub>               | 0,35-0,4                  | Fe <sub>сум</sub>               | 0,0-0,003                 | Γ                                       | 0,287-1,337               | Mn <sup>2+</sup>                | 0,0-0,053                 | Mo <sup>4+</sup>                | 0,003                     |
| Zn,Cu, Pb,Ni,Co                             | <1                        | Mn                              | 0,0013-0,35               | Zn <sup>2+</sup>                      | 0,005                     | Γ                               | 0,18-1,1                  | Br <sup>-</sup>                 | 0,0026                    | Li <sup>+</sup>                         | 0,345-2,220               | Li <sup>+</sup>                 | 0,0-0,10                  | Li <sup>+</sup>                 | 0,26                      |
| H <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>             | 22                        | Sr <sup>2+</sup>                | 1,5-2,15                  | H <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>       | 13-15                     | Br <sup>-</sup>                 | 1,6-4,32                  | Sr <sup>2+</sup>                | 0,0002                    | Sr <sup>2+</sup>                        | 0,134-0,462               | Sr <sup>2+</sup>                | 0,65-13,18                | Sr <sup>2+</sup>                | 21,6                      |
|                                             |                           | I                               | 0-1,06                    | HBO <sub>2</sub>                      | 0,010-0,015               | NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>    | 0,8-2,0                   | Γ                               | 0,00006                   | H <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>         | 8,84-30,8                 | Br <sup>-</sup>                 | 0,12-0,30                 | Γ                               | 0,04                      |
|                                             |                           | Br                              | 1,132-4,27                |                                       |                           | Mn                              | 0,011-0,014               | H <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> | 0,01                      | HBO <sub>2</sub>                        | 19,44-26.32               | H <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> | 10,75-33,08               | Br <sup>-</sup>                 | 0,11                      |
|                                             |                           | NO <sub>3</sub>                 | 0,01-2,0                  |                                       |                           | F                               | 0,94-2,4                  | F <sup>-</sup>                  | 0,0003                    | F <sup>-</sup>                          | 1,05-1,8                  | HBO <sub>2</sub>                | 0,0-2,5                   | H <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> | 15,1                      |
|                                             |                           | H <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> | 12,6-14,9                 |                                       |                           | Ni, Co,Sr, Cr,Zn, Cu,Li         | <1                        |                                 |                           | Fe <sub>сум</sub>                       | 0-1,0                     | Fe <sub>сум</sub>               | 0,0-2,3                   | HBO <sub>2</sub>                | 6,49                      |
|                                             |                           |                                 |                           |                                       |                           |                                 |                           |                                 |                           |                                         |                           |                                 |                           | NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>    | 0,1                       |

гомеопатичного препарату, яке позначається цифрою 1, і містить 1/100 частину вихідної речовини. З нього готують друге сотенне розведення: 1 г першого сотенного розведення розчиняють у 99 г розчинника. Отримують друге сотенне розведення, що позначається цифрою 2, і яке містить 1/10000 частину активної речовини. Таким же чином готують наступні сотенні розведення. Найменше стандартне сотенне розведення, яке можна купити в київських аптеках – це 6 (шосте). Тобто, ліки містять 1/100/100/100/100/100/100 г, або  $1 \cdot 10^{-12}$  г вихідної речовини. Якщо цей результат представити у вигляді моль/кг, то він зменшиться ще приблизно у 10-100 разів (в залежності від молекулярної ваги активної речовини). Використовуються такі стандартні розведення: 30, 50, 200 і 1000. Чим більше розведення ( $1000 > 200 > 50 > 30$ ) – тим менше у ньому лікувальної речовини, тим рідше треба приймати ліки: вважається, що чим більше розведення, тим більше пролонгована їх (ліків) дія. Тобто, мінімальну кількість діючої речовини у гомеопатичних препаратах можна використати як деяку зачіпку, щоб припустити, що дуже мала концентрація ( $n \cdot 10^{-34}$  моль/кг) речовини у мінеральній воді може бути суттєвою для здоров'я. Оскільки даний аналіз моделювання мінеральних вод та розрахунку їх складу у стані хімічної рівноваги є першою такою спробою, то логічним буде не поспішати і не відкидати нічого з того, про що в наш час існує мало відомостей.

В мінеральних водах «Сергіївській», «Степанській», «Брусницькій» та «Надбужанській» в малих концентраціях ( $\approx 10^{-29}$ – $10^{-34}$  моль/кг) присутні іони *ціаніду*  $\text{CN}^-$  (іон синільної кислоти) та *синільна кислота* молекулярна ( $\text{HCN}^0$ ). Також присутні ( $\approx 10^{-19}$ – $10^{-26}$  моль/кг) іони *тіоціаніду* або роданіду  $\text{SCN}^-$  (іон тіоціанової або роданістоводневої кислоти). На відміну від ціанідів – тіоціаніди малотоксичні і присутні у живих організмах (слині та шлунковому соку тварин, у деяких рослинах). У названих мінеральних водах серед даних, які вводились у програму розрахунку GEM-Selector v3.2, присутні або іони амонію, або нітрату чи нітриту, які були зафіксовані в хіманалізах у відповідних звітах. Натомість у інших мінеральних водах, де іони синільної кислоти чи роданіду відсутні (згідно розрахункам), присутність сполук азоту не була зафіксована у звітах або наводилось стисле

зауваження, що кількісний вміст сполук азоту не досягає граничних санітарних норм для мінеральних вод. І в такому випадку сполуки азоту не включались до моделі (оскільки їх концентрація невідома). Виключеннями є мінеральні води «Сосновий Бор» та «Китроська», де сполуки азоту є, але утворення тіоціанідів та ціанідів не спостерігається. Нижче розглянуті обидві ситуації.

Наявність сполук азоту у підземних водах першого гідрогеологічного поверху скоріше більш вірогідна, ніж повна їх відсутність.

Для з'ясування умов утворення ціанідів був змодельований такий експеримент: була використана як базова модельна система мінеральної води «Куяльник» (відсутні сполуки зв'язаного азоту згідно польових досліджень). До базової моделі додатково внесено усереднені по іншим водам кількості іонів амонію та нітрату. В отриманому за результатами імітаційного експерименту хімічному складі води присутні і ціанід, і синільна кислота, і йон роданістоводневої кислоти. Подібний експеримент був проведений і для мінеральної води «Сосновий Бор» (у базовій моделі присутні сполуки азоту в невеликій концентрації). Незначне збільшення концентрацій сполук азоту, «добавлених» у базову модель, показало утворення ціанідів та тіоціанідів.

Особливим є дослід з мінеральною водою Китроського джерела. Це єдина підземна мінеральна вода, яка видобувається не свердловиною, а природним чином виходить на денну поверхню. Польовий хімічний аналіз показав присутність у воді іонів  $\text{NO}_3^-$  у доволі великій кількості. Серед усіх вод, що аналізуються, вміст азотистих сполук найбільший саме у воді Китроського джерела. Розрахунок рівноважного складу показав відсутність у воді іонів ціаніду та роданіду і синільної кислоти. Вода Китроського джерела відрізняється від інших мінеральних вод тим, що знаходиться у більш окислювальних умовах, а також найнижчою мінералізацією. У найбільш подібній за хімічним складом мінеральній воді «Надбужанська» (Балучинське родовище) вміст азотних сполук суттєво менший, але ціаніди та роданіди утворюються. Був проведений віртуальний експеримент, аналогічний двом описаним вище: у базову модель води Китроського джерела вводились кількості азотних сполук, що поступово збільшувались. Ціаніди та роданіди з'явилися у

«воді», коли загальна кількість азотних сполук почала перевищувати допустиму для питних вод норму у перерахунку на  $\text{NO}_3^-$  ( $45 \text{ мг/дм}^3$ ).

Отже, цілком вірогідно, що присутність іонів ціаніду, тіоціаніду та синільної кислоти у малих кількостях є природним явищем, і залежить від наявності у водах нітрат- або нітрит-іонів, або амонію, тобто зв'язаного азоту. Утворення іонів синільної кислоти та роданістоводневої кислоти у водах залежить не тільки від присутності азотних сполук, але є ще якийсь фактор, або декілька факторів, які сприяють їх утворенню, за результатами імітаційних експериментів з трьома мінеральними водами («Куяльник», «Сосновий Бор», «Китроська»). З'ясування всіх необхідних умов потребує окремого дослідження.

У директивних матеріалах ВООЗ щодо питної води (Guidelines for Drinking-Water Quality) пропонується обмежувальний поріг *приблизно* [119] у  $0,07 \text{ мг/л}$  ціанідів у воді. Найбільшу тривогу ВООЗ викликають ціаніди не у воді, а досить велика кількість ціанідів у коренях маніоки, яку вживають у їжу в багатьох країнах. Ціанід може бути визначений [119] у воді за допомогою титриметричних і фотометричних методів, з межею виявлення  $2 \text{ мкг/л}$  ( $=2 \cdot 10^{-3} \text{ мг/дм}^3$ ,  $=2 \cdot 10^{-6} \text{ г/дм}^3$ ). ВООЗ відмічає, що ціаніди надходять у воду переважно з промислових відходів. Основними джерелами появи ціанідів у воді є скиди з металообробних заводів, металургійних комбінатів та заводів хімічної органічної промисловості. Поява у ґрунті пов'язана в першу чергу з утилізацією відходів ціаніду на звалищах та використанням ціановмісних дорожніх солей. Хлорування забруднених вод може породжувати ціаніди як побічний продукт [119].

На основі цього дослідження можна припустити, що ціаніди можуть утворюватись *природним* шляхом у підземній воді, яка містить зв'язані сполуки азоту у певній кількості за відповідних умов.

П'ять мінеральних вод («Сосновий Бор», «Степаньська», «Брусницька», «Надбужанська» та Китроське джерело) мають у своєму складі мікроелемент *стронцій*. Концентрація його у водах варіює від  $0,2 \text{ мг/дм}^3$  (Степаньське родовище) до  $21,9 \text{ мг/дм}^3$  (Балучинське родовище). В природі стронцій зустрічається головним чином у поєднанні з сульфатом (целестин) та карбонатом (стронціаніт). Тільки у

мінеральній воді «Надбужанській» Балучинського родовища, де вміст стронцію найбільший, утворюється тверда фаза – целестин. За концентрацією целестин займає місце практично одразу за основними іонами – після іонів  $\text{Cl}^-$  (див. табл. 3.18, рис.3.8). У всіх інших мінеральних водах присутні тільки розчинні іонні форми стронцію:  $\text{SrOH}^+$ ,  $\text{SrHCO}_3^+$ ,  $\text{SrCO}_3^0$ ,  $\text{SrSO}_4^0$  та вільний іон  $\text{Sr}^{+2}$ , концентрація якого найбільша серед розчинних форм.

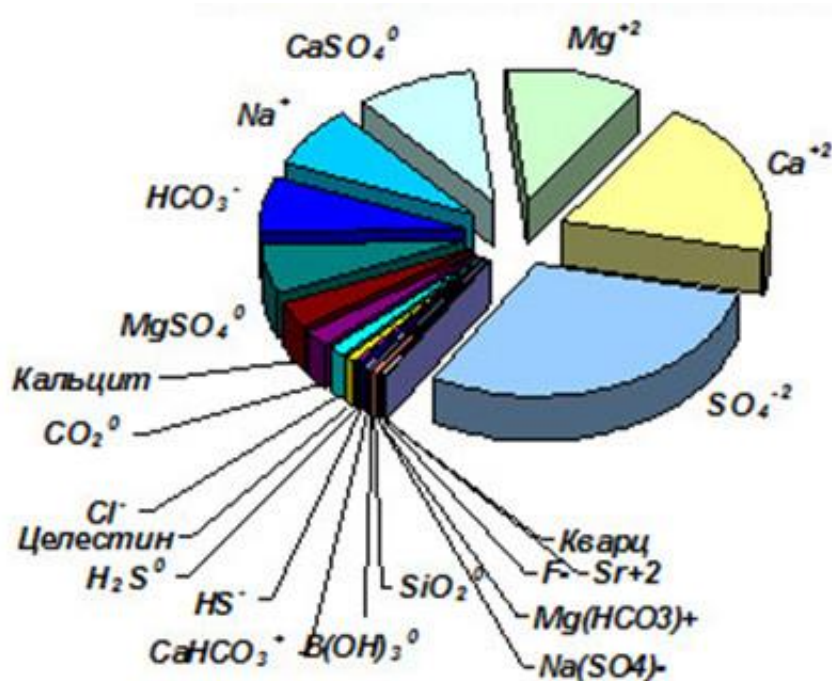


Рис. 3.8 Перші двадцять речовин, концентрація яких найбільша, у мінеральній воді «Надбужанська». Дані ранжовані від більшого до меншого, починаючи з  $\text{SO}_4^{2-}$  проти годинникової стрілки

Був проведений імітаційний експеримент на основі моделі мінеральної води «Надбужанська», в якому поступово знижувались кількості стронцію, що вводились у програму. Експеримент показав, що целестин не утворюється, коли концентрація стронцію стає меншою за  $6,1 \text{ мг/дм}^3$  (рис. 3.9). На графіку рис. 3.9 відмічені точки: перша за концентрацією  $\text{Sr} \sim 21,9 \text{ мг/дм}^3$ ; друга –  $\text{Sr} \sim 10,9 \text{ мг/дм}^3$  ...  $\text{Sr} \sim 7,0 \text{ мг/дм}^3$  (тобто, нижня межа для питних вод) і т.д., доки целестин не зникає з розчину. Початкова точка – дійсний вміст целестину (за розрахунком), останні дві точки – вміст целестину дорівнює 0, тобто при концентрації  $< 0,0061 \text{ г/дм}^3$  целестин у даній воді не утворюється. Слід зауважити, що ГДК<sup>8</sup> стронцію для питної води складає 7

<sup>8</sup> Гранична допустима концентрація

мг/дм<sup>3</sup>. Тобто, на основі цього імітаційного експерименту ми можемо припустити, що ГДК стронцію (або його негативна дія) пов'язана з утворенням твердої фази целестину, коли концентрація стронцію наближається до 7 мг/дм<sup>3</sup>.

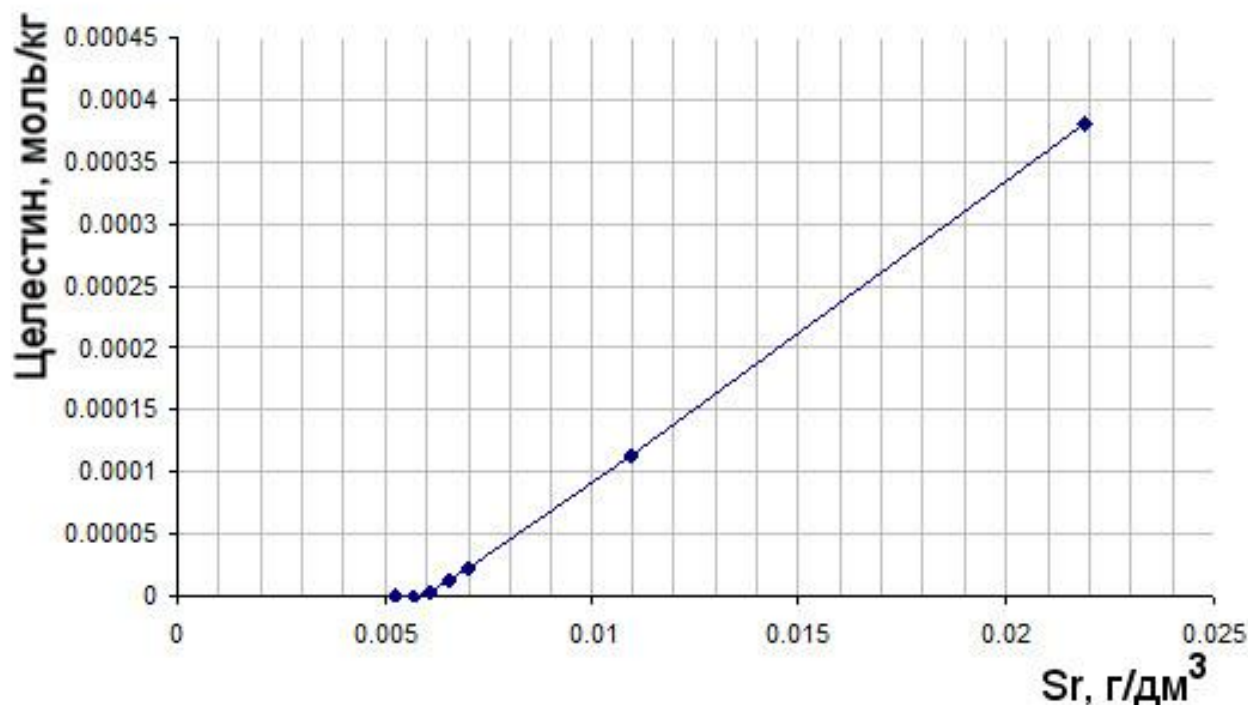


Рис. 3.9 Графік залежності утворення целестину від концентрації стронцію у моделі мінеральної води «Надбужанська»

*Борна кислота*  $\text{H}_3\text{BO}_3$  або  $\text{B}(\text{OH})_3$  відноситься до головних природних сполук бору. Вона присутня у мінеральних водах: «Сосновий Бор», «Куяльник», «Сергіївська», «Брусницька», «Надбужанська» та у джерелі Китроське. Хімічні лабораторії найчастіше визначають присутній у воді бор як іон метаборної кислоти  $\text{BO}_2^-$  або метаборну кислоту  $\text{HBO}_2$ . Діапазон вхідних концентрацій мікрокомпоненту великий – від 0,08 мг/дм<sup>3</sup> (Китроське джерело) до 19,44 мг/дм<sup>3</sup> (родовище Брусницьке – рис.3.10). У стані хімічної рівноваги бор представлений в дуже незначній кількості іоном  $\text{BO}_2^-$  і, переважно, розчиненою ортоборною кислотою (позначена у табл. 3.18 як  $\text{B}(\text{OH})_3$ )<sup>9</sup>. За даними дослідження виявилось, що концентрація ортоборної кислоти зазвичай досить близька до концентрацій основних іонів або їх сполук (рис. 3.10 та 3.11 – з найбільшою та найменшою

<sup>9</sup> Ортоборна кислота має подвійне написання:  $\text{H}_3\text{BO}_3$  та  $\text{B}(\text{OH})_3$

концентрацією борної кислоти в мінеральних водах). А в мінеральній воді «Брусницька» навіть перевищує концентрації двох основних іонів – кальцію та магнію.

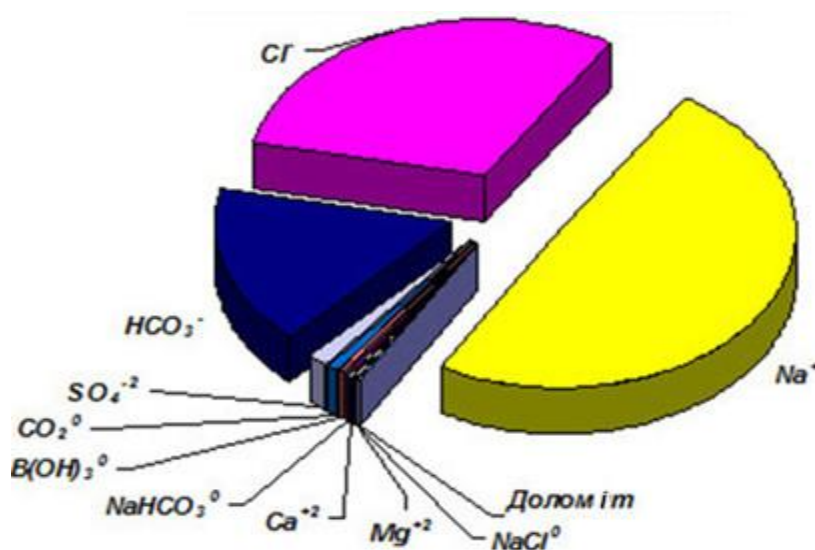


Рис. 3.10 Діаграма співвідношень між концентраціями перших (за концентрацією) одинадцяти речовин у мінеральній воді «Брусницька». Дані ранжовані від більшого до меншого, починаючи з  $\text{Na}^+$  проти годинникової стрілки. Концентрація борної кислоти найбільша

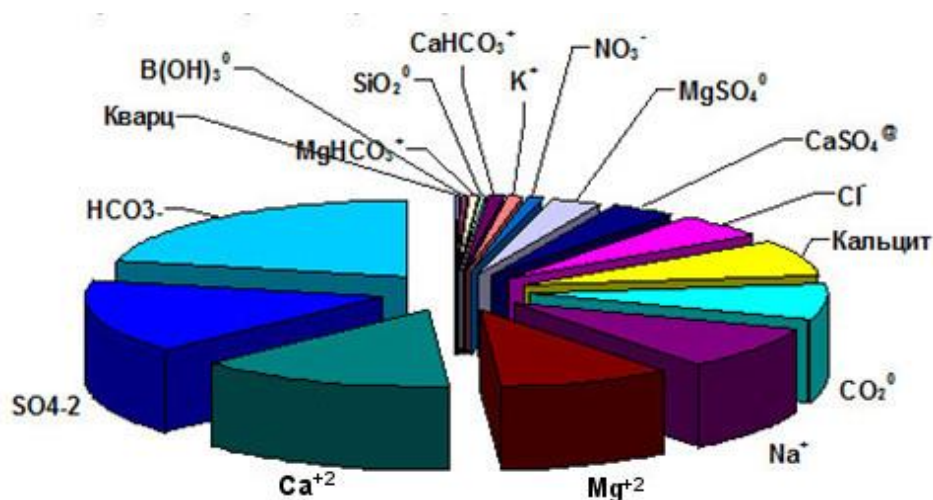


Рисунок 3.11 Діаграма співвідношень між концентраціями перших за концентрацією сімнадцяти речовин у мінеральній воді Китроського джерела. Дані ранжовані від більшого до меншого, починаючи з  $\text{HCO}_3^-$  проти годинникової стрілки. Концентрація борної кислоти найменша

Така ситуація складається тому, що кальцій та магній з початкового (валового) хімічного аналізу мінеральної води «Брусницька» утворили багато інших сполук –

молекулярних та іонних (наприклад:  $\text{CaHCO}_3^+$ ,  $\text{CaF}^+$ ,  $\text{CaHSiO}_3^+$ ,  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{MgSO}_4^0$ ,  $\text{MgCl}^+$  і т.д.).

Слід нагадати, що ГДК стронцію у питній воді – 7 мг/дм<sup>3</sup>, бору – 2,4 мг/дм<sup>3</sup> – за останньою редакцією ВООЗ, або від 3,0 до 5,0 мг/дм<sup>3</sup> – за різними вітчизняними регламентними документами. Для мінеральних вод нижня межа присутності бору складає 35 мг/дм<sup>3</sup>, стронцію – 10 мг/дм<sup>3</sup>. Отже, мінеральна вода «Брусницька» має підвищений вміст бору (19,44-26,32 мг/дм<sup>3</sup> метаборної кислоти згідно звіту), але все ж відноситься до мінеральних вод з підвищеною мінералізацією. Мінеральна вода «Надбужанська» (Балучинське родовище) за вмістом стронцію (21,9 мг/дм<sup>3</sup>) може бути названа «стронцієвою» мінеральною водою.

Усі мінеральні води, окрім «Надбужанської», містять у своєму складі залізо. П'ять мінеральних вод – «Брусницька», «Сосновий Бор», «Миргородська», «Сергіївська», «Куяльник» містять переважно іони двовалентного заліза – Fe (II). Мінеральна вода Китроського джерела містить переважно іони та іонні сполуки тривалентного заліза. Для води, що надходить на денну поверхню, така перевага окислених форм заліза (Fe (III)) над формами закисного заліза (Fe (II)) є цілком очікуваною.

У мінеральних водах, які містять залізо, спостерігається утворення твердих фаз заліза Fe (III) – гетита та Fe (II) – піриту. У мінеральній воді «Сергіївська» утворюється тільки пірит, у інших водах обидві фази, що свідчить про різні окисно-відновні умови в мінеральних водах.

В кожній з мінеральних вод міститься до 25 різних розчинних іонів та сполук із залізом. Серед них є сполуки з основними аніонами (наприклад,  $\text{FeHCO}_3^+$ ,  $\text{FeSO}_4^0$ ) і з мікрокомпонентами – фтором (наприклад,  $\text{FeF}_2^+$ ,  $\text{FeF}_3^0$ ), аніоном кремнієвої кислоти (наприклад,  $\text{FeHSiO}_3^{+2}$ ), з киснем ( $\text{FeO}_2^-$ ), з гідроксидним аніоном ( $\text{FeOH}^{+2}$ ) та інші.

Присутність *кремнієвої (силікатної) кислоти* у підземних водах практично повсюдна. У всіх мінеральних водах в хімічних аналізах було визначено вміст  $\text{H}_2\text{SiO}_3$  у кількості від 8,0 до 40,0 мг/дм<sup>3</sup>. Розрахунок рівноважних станів показав, що характерною для всіх мінеральних вод є обов'язкова присутність певної кількості

твердої фази – кварца ( $\text{SiO}_2$ ). Серед інших характерних форм – розчинені молекули  $\text{SiO}_2^0$ , іонні з'єднання  $\text{CaHSiO}_3^+$ ,  $\text{MgHSiO}_3^+$ ,  $\text{FeHSiO}_3^{+2}$ , дисоційовані залишки  $\text{SiO}_3^{-2}$  та  $\text{HSiO}_3^-$ , іон  $\text{Si}_4\text{O}_{10}^{-4}$ , характерний для глинистих та силікатних мінералів (галуазит, пірофіліт). У найбільшій кількості присутній кварц, усі інші форми знаходяться в досить малих концентраціях.

Манган був знайдений у п'яти мінеральних водах: «Сосновий Бор», «Сергіївська», «Степаньська», «Китроська», «Надбужанська». Вміст мангану від 0,012 («Сергіївська») до 0,32 мг/дм<sup>3</sup> («Сосновий Бор»). У мінеральній воді «Степаньська» в стані хімічної рівноваги фіксується певна кількість родохрозиту або манганового шпату ( $\text{MnCO}_3$ ), у мінеральній воді «Сосновий Бор» та Китроського джерела «утворився» піролюзит ( $\text{MnO}_2$ ), що свідчить про різні окисно-відновні умови в мінеральних водах. За результатами розрахунків програмою GEM-Selector у водах присутні до 10 іонів та іонних сполук, які містять манган: сполуки з основними аніонами, фтором та гідроксильним іоном. ГДК мангану для питних вод – 0,1 мг/дм<sup>3</sup>, максимально допустима концентрація згідно норм ВООЗ – 0,5 мг/дм<sup>3</sup>.

У всіх мінеральних водах, окрім «Миргородської» мінеральної води, виявлені йод та бром; у Китроському джерелі – тільки бром. У мінеральних водах, що аналізуються, і йод, і бром представлені у формі вільних іонів  $\text{I}^-$  та  $\text{Br}^-$ . Тільки в мінеральній воді «Сосновий Бор» йод представлений різними іонами та сполуками:  $\text{IO}_3^-$ ,  $\text{I}_2^0$ ,  $\text{HIO}_3^0$ ,  $\text{I}_3^-$ . Концентрації обох мікрокомпонентів (йоду та броду) низькі, набагато менші за норму зарахування вод до мінеральних йодних або бромних.

У всіх водах, окрім «Куяльника», присутній фтор. У лікувальних питних мінеральних водах допустима норма фтору – 10,0 мг/дм<sup>3</sup>. Оптимальним вмістом фтору у природних питних водах вважають концентрації 0,7-1,1 мг/дм<sup>3</sup>. При цьому спостерігається знижена захворюваність ясен та періодонту. Частота серцево-судинних та ревматичних захворювань також нижче середньої. Вміст фтору менше за 0,7 мг/дм<sup>3</sup> є підставою для фторування питної води. Концентрація у 1,1-1,5 мг/дм<sup>3</sup> фтору вважається достатньо безпечною і прийнятною для централізованого водопостачання в умовах помірного або холодного клімату при відсутності інших

джерел водозабезпечення<sup>10</sup>. Граничною нормою є вміст фтору у питних водах на рівні 2,0 мг/дм<sup>3</sup>, при якій рекомендують дефторування або розбавлення води, призначеної для централізованого постачання. У мінеральних водах «Миргородська», «Сергіївська», «Сосновий Бор», «Брусницька» вміст фтору знаходиться у оптимальних межах. У Китроському джерелі фтору менше – 0,41 мг/дм<sup>3</sup>, у мінеральній воді Балучинського родовища вміст фтору підвищений – 2,3 мг/дм<sup>3</sup>, але знаходиться в межах, рекомендованих для мінеральних вод, які споживають в обмежених кількостях [2].

У розрахованих моделях мінеральних вод фтор в найбільшій концентрації перебуває у формі вільного іону F<sup>-</sup>, в суттєво менших концентраціях утворює іонні та молекулярні сполуки з натрієм (NaF<sup>0</sup>), кальцієм (CaF<sup>+</sup>), магнієм (MgF<sup>+</sup>) залізом (FeF<sup>+</sup> та інші), манганом (MnF<sup>+</sup>), воднем – фтористоводневу кислоту (HF<sup>0</sup>) та іон HF<sub>2</sub><sup>-</sup>. У Балучинській мінеральній воді, де вміст фтору найбільший, утворилась тверда фаза – флюорит (CaF<sub>2</sub>).

У трьох мінеральних водах, родовища яких розташовані на окраїні Східно-Європейської платформи в межах Волино-Подільського артезіанського басейну, виявлена присутність літію. Це родовища с.Брусниця, Балучинське та Китроське. Найбільший вміст літію – до 2,2 мг/дм<sup>3</sup> зафіксований у мінеральній воді Брусницького родовища. Літій знаходиться переважно у формі вільного іону (Li<sup>+</sup>) у всіх водах, а також утворює одну іонну (LiSO<sub>4</sub><sup>-</sup>) і одну молекулярну (LiOH<sup>0</sup>) форми. Слід зазначити, що сульфат солі літію Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, дисоційований іон якої LiSO<sub>4</sub><sup>-</sup> виявлений у водах, входить у склад ліків для лікування біполярних розладів (маніакально-депресивних психозів).

У мінеральній воді «Надбужанська» (Балучинське родовище) виявлений молібден. В результатах розрахунку рівноважного складу «Надбужанської» води присутні дві форми молібдену – іонна MoO<sub>4</sub><sup>-2</sup> та тверда фаза – мінерал тугаріновит MoO<sub>2</sub>. Найстійкішими є сполуки молібдену (VI)<sup>11</sup>, серед яких найбільш поширеними

<sup>10</sup> ДсанПін «Вода питна.Гігієнічні вимоги до якості води централізованого господарсько-питного водопостачання». Наказ № 383 від 23.12.96 МОЗ України; ГСанПиН 2.2.4-171-10 (Приказ МЗ № 400 от 12.05.2010)

<sup>11</sup> Валентність дорівнює 6 (VI)

вважаються солі молібденової кислоти  $\text{H}_2\text{MoO}_4$  (молібдати) [120]. Одним з таких поширених мінералів молібдену, аніон якого присутній в «Надбужанській» мінеральній воді, є повеллит -  $\text{CaMoO}_4$ . Тверду фазу сформував тугаріновит, який був відкритий відносно недавно (1980 р.) і названий на честь геолога Тугаринова О.І. Формування тугаріновіта, в якому валентність молібдену дорівнює чотирьом (Mo (IV)), обумовлено окисно-відновними умовами води «Надбужанська».

*Тверді фази.* Всі аналізовані мінеральні води містять тверді фази – від двох («Миргородська») до п'яти (у більшості інших вод). Кожна мінеральна вода має свій унікальний набір твердих фаз, які займають помітне місце у складі води. На рис. 3.2 видно, що кількісний вміст мінералів можна порівнювати з вмістом різноманітних розчинних форм, що утворюють основні іони та мікрокомпоненти.

Тільки кальцит ( $\text{CaCO}_3$ ) та доломіт ( $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ) можна віднести до твердих фаз, сформованих основними іонами. Результати термодинамічного розрахунку показали, що за вмістом таких мікроелементів, як Si, Fe, Mn, F, Sr, Mo, досліджені мінеральні води є насиченими відносно деяких мінеральних фаз. А саме: у стані хімічної рівноваги утворюються мінерали кварц ( $\text{SiO}_2$ ), гетит ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), пірит ( $\text{FeS}_2$ ), родохрозит ( $\text{MnCO}_3$ ), піролюзит ( $\text{MnO}_2$ ), флюорит ( $\text{CaF}_2$ ), целестин ( $\text{SrSO}_4$ ), тугаріновит ( $\text{MoO}_2$ ). 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.

Мінеральні води миргородського типу Дніпровського артезіанського басейну відрізняються тим, що в них не утворюється доломіт. В аналогічних водах інших артезіанських басейнів відмічено утворення доломіту. У мінеральних водах «сульфатного» типу доломіт не утворився.

Кожна з вод одного «миргородського» типу завдяки утворенню різних мінералів (твердих фаз) 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 «Степаньська» (1), утворюється тверда фаза доломіту, в мінеральній воді «Миргородська» (2) – доломіт не утворюється, хоча їх важко відрізнити одну від іншої за формулами:

$$M_{2,9} \frac{Cl80 HCO_3 14}{Na 90 Ca 5} \quad (1) - (1) \text{ «Степаньська»}$$

$$M_{2,9} \frac{Cl84 HCO_3 11-12}{(Na + K) 95} \quad (2) - \text{«Миргородська»}$$

Відомим є факт, що хімічні речовини 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 розраховує хімічний склад води у стані повної хімічної рівноваги, який характеризується мінімумом енергії Гіббса. Такий стан 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 ці 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.

## ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 3

1. Метод термодинамічного моделювання (розрахунок хімічного складу системи у стані термодинамічної рівноваги) дозволяє виявити повний склад води, в якому окрім основних іонів та мікрокомпонентів присутні іонні форми, іонні сполуки, утворені як основними іонами, так і мікрокомпонентами; форми та сполуки, утворені основними іонами та мікрокомпонентами між собою; виявити присутність мінералів (твердих фаз) та визначити їх. Такий підхід дозволяє суттєво розширити знання щодо складу мінеральних вод, який визначають звичайним хімічним аналізом.
2. На першому етапі моделювання мінеральних вод з врахуванням у складі моделей газового складу стало зрозумілим, що результати лабораторних хімічних аналізів мінеральних вод, які були наведені у відповідних звітах розвідувальних організацій, фактично відповідають дегазованому складу води.
3. Аналіз моделей мінеральних вод одного типу доводить, що в результаті розподілу початкового основного хімічного складу на форми іонні та іонних сполук, мінеральні води одного (миргородського) типу набувають багато особливих рис, що може допомогти у більш обґрунтованому диференціюванні таких вод на типи (за хімічним складом), а також кращому розумінню різниці лікувальних властивостей цих вод.
4. Мінеральні води з підвищеною мінералізацією насправді містять численні мікрокомпоненти. Аналіз показав, що їх концентраційний вміст порівняний з вмістом багатьох форм, утворених основними іонами, а іноді і перевищує їх концентрації. Вплив на здоров'я мікрокомпонентів мінеральних вод з підвищеною мінералізацією, найімовірніше, недооцінений.
5. Орієнтуючись на вміст речовин у гомеопатичних ліках, де лікувальної речовини у розведенні 6C знаходиться  $10^{-12}$  г, у розведенні 30C –  $10^{-60}$  г і т.д., слід припустити, що речовини, найменший концентраційний вміст яких у

рівноважному стані складає  $n \cdot 10^{-34}$  моль/кг, можуть суттєво впливати на здоров'я людини.

6. Найпомітніші відмінності у складі вод одного типу (і тим більш, різних типів) виникають завдяки різноманітним індивідуальним наборам мікрокомпонентів, характерним для кожної води.
7. Кожній з мінеральних вод властивий свій унікальний набір твердих фаз – мінералів, утворення яких пов'язане із станом хімічної рівноваги.
8. Складні іонні форми, утворені деякими мікрокомпонентами, деякі тверді фази (мінерали) входять до першої двадцятки найбільш кількісно (концентраційно) представлених форм та сполук, що свідчить про їх більш важливу роль у мінеральних водах, ніж досі вважалось.
9. У мінеральних водах, де у початкових хімічних аналізах наявні сполуки зв'язаного азоту, у рівноважному стані були виявлені іони ціаніду, тіоціаніду та синільної кислоти. Імітаційні експерименти, проведені з моделями мінеральних вод «Куяльник», «Сосновий Бор» та «Китроська», довели, що поява ціанідів та тіоціанідів у водах є природним явищем і пов'язана із присутністю у воді певної кількості сполук зв'язаного азоту.
10. Імітаційний експеримент на основі моделі мінеральної води «Надбужанська» (Балучинське родовище), в якому поступово знижувались концентрації стронцію, що вводились у програму, показав, що целестин перестає утворюватись, коли концентрація стронцію стає меншою за  $6,1 \text{ мг/дм}^3$ .
11. Проведене імітаційне моделювання питних мінеральних вод з підвищеною мінералізацією дає підставу для більш обґрунтованого визначення гранично допустимих концентрацій (ГДК) сполук і елементів.
12. В цілому проведений аналіз рівноважних станів мінеральних вод доводить унікальність кожної води, що можна пояснити особливостями геологічної будови та умов формування кожного з родовищ.

*Результати досліджень даного розділу наведено в таких публікаціях:*

1. Шестопапов В. М., Голубчиков М. В., Овчинникова Н. Б. Анализ влияния подземных питьевых вод на здоровье населения (на примере Одесской области). *Геологічний журнал*, №1, 2002, С. 7–14. (Особистий внесок – збір та систематизація матеріалів, участь у узагальненні результатів, підготовка до публікації).
2. Шестопапов В. М., Овчинникова Н. Б. Дослідження рівноважного стану води та проблема впливу питної та мінеральної вод на здоров'я людини. *Геологічний журнал*, №1, 2017. С. 23–6. (Особистий внесок – збір та систематизація матеріалів, участь у плануванні експерименту та в узагальненні результатів, підготовка до публікації).
3. Овчинникова Н. Б. Розрахунок рівноважного хімічного складу мінеральних вод методом мінімізації енергії Гіббса. / *Ресурси природних вод Карпатського регіону*: зб. наук. стат. XVI Міжнародн. наук.-практ. конф. Львів. 2017. С.173–177.
4. Шестопапов В. М., Овчинникова Н. Б. Термодинамічний аналіз хімічного складу води та перспективи вивчення впливу хімічного складу води на здоров'я населення / *Гідрогеологія: наука, освіта, практика*: зб. наук. стат. IV наук. конф. Харків. 2017. С.147–153.
5. В. М. Шестопапов, Н. Б. Овчинникова Н.Б. Для чого потрібен термодинамічний аналіз хімічного складу води? / *Ресурси природних вод Карпатського регіону*: зб. наук. стат. XVII Міжнародн. наук.-практ. конф. Львів. 2018. С.183–186.
6. Овчинникова Н. Б. Термодинаміка на службі геохімії. Огляд англомовних статей / *Гідрогеологія: наука, освіта, практика*:зб. наук. стат. V наук. конф. з міжнародн. участ. Харків. 2018. С.52–55.

## РОЗДІЛ 4

### ІНТЕПРЕТАЦІЯ СКЛАДУ МІНЕРАЛЬНИХ ПИТНИХ ВОД, ОТРИМАНОГО ПІСЛЯ ТЕРМОДИНАМІЧНОГО РОЗРАХУНКУ: СПІЛЬНІ РИСИ З ГОМЕОПАТИЧНИМИ ЛІКАМИ ТА З РЕЗУЛЬТАТАМИ СУЧАСНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ ВЛАСТИВОСТЕЙ СИЛЬНО РОЗВЕДЕНИХ РОЗЧИНІВ

Лікувальний ефект мінеральних вод стає відомим за результатом двох фундаментальних напрямів досліджень: *натурних* [121-123 та ін.] та *лабораторних* [124-126 та ін.]. Дослідження мають свої особливості та відмінності, доповнюють одне іншого. Зазвичай про оздоровчий ефект природної води стає відомо з відгуків людей, лікарів, з багаторічних спостережень за здоров'ям населення, яке мешкає поблизу лікувального джерела, з екологічних та гідрогеологічних обстежень регіону [123, 127, 128 та ін.]. Лабораторні експерименти найчастіше здійснюються безпосередньо на курорті з мінеральною водою, дослідження спрямовані переважно на удосконалення методів застосування даної води для лікування пацієнтів [129 та ін.].

Сприятлива дія мінеральної води, зазвичай, позначається на усьому організмі людини. Наприклад, хлоридні натрієві мінеральні води типу миргородської застосовуються для лікування хвороб шлунку із зниженою секрецією та кислотністю шлункового соку, виразкової хвороби шлунку та дванадцятипалої кишки, хронічних захворювань печінки та жовчовивідних шляхів. Часта присутність в цих водах йоду та броміду дозволяє їх використовувати і для лікування інших захворювань: бром нормалізує діяльність нервової системи, відновлюючи функцію печінки та жовчного міхура; йод сприяє зниженню запальних процесів [2].

Води сульфатного типу є переважно жовчогінними та проносними. Їх застосовують при захворюваннях печінки та жовчовивідних шляхів, для поліпшення обміну речовин, при ожирінні та діабеті [2].

У двох різних джерелах гомеопатичних *Materia Medica* (гомеопатичні фармакологічні довідники) були зустрінуті згадки про мінеральні води. У Е. Фаррінгтона [130] в лекції № 61, зокрема про гомеопатичну дію препарату *Lithium carbonica*, сказано (пер. наш. – *Н.О.*): «Вода Геттісберзького джерела

(*Gettusborg spring water*), яка містить вуглекислий літій, дуже дієва для золотушних<sup>12</sup> дітей, що страждають виразками в області суглобів ... та при захворюванні тазостегнового суглоба ...». Тобто, Е. Фаррингтон знаходить дію *Lithium carbonica* і дію мінеральної води Геттісберзького джерела подібними.

Згідно з [<http://homeopat-sam.com/>]<sup>13</sup>, мінеральна вода джерел Кіссингена в Баварії, а саме джерела *Rakoczy*, міститься серед лікувальних препаратів *Materia Medica* під назвою *Kissingen aqua*. Опис скорочено (пер. наш. – Н.О.): «Води Кіссингена випробувані Carl Preu, і ... були проведені спостереження за їх загальною дією. Склад вод дуже складний, але основним компонентом є *Natrium muriaticum*<sup>14</sup> ... Constantin James надав блискучий звіт про їх дію ... Стани, при яких *Kissingen aqua* особливо корисна, – порушення діяльності шлунково-кишкового тракту, передусім катаральні процеси; атонія кишечника; період реконвалесценції після черевного тифу або холери... А також ті випадки подагри...коли причина ... криється, мабуть, в органах черевної порожнини».

Наведені дані привертають увагу до напрацювань гомеопатії. Ось деякі факти, які стосуються сучасного стану лікування гомеопатичними ліками у різних країнах ЄС, наведені у Вікіпедії англійською (переклад – наш) [[https://en.wikipedia.org/wiki/Regulation\\_and\\_prevalence\\_of\\_homeopathy](https://en.wikipedia.org/wiki/Regulation_and_prevalence_of_homeopathy)]:

«У Бельгії 81% консультацій в галузі альтернативної медицини припадають на гомеопатію, або самостійно, або в поєднанні з іншими формами альтернативної медицини. Бельгія має три гомеопатичні організації для лікарів і фармацевтів та дві для пацієнтів.

Гомеопатія - найпопулярніша форма альтернативної медицини у Франції. Її використання зросло з 16% населення в 1982 році до 29% в 1987 році та 36% в 1992 році.

<sup>12</sup> Золотуха (скрофулез) – застаріла назва, що відповідає ексудативному діатезу (конституціональне захворювання дітей, обумовлене в тому числі atopічним дерматитом) і/або зовнішньому туберкульозу (шкіри, слизових оболонок, лімфовузлів) [Інтернет-джерело <https://ru.wikipedia.org/>]

<sup>13</sup> Інтернет-джерело, найімовірніше, користується книгою німецького гомеопата XIX – початку XX ст., але автора не вказує.

<sup>14</sup> Хлоридний натрій (NaCl)

Телефонне опитування дорослих німців у 2008 році показало, що 11,5% з них використовували гомеопатію у лікуванні. Гомеопатія становить 27,4% контактів пацієнтів в галузі альтернативної медицини. У 2017 році гомеопатичні засоби складали 2,74% реалізованих одиниць у фармацевтичній галузі (0,90% від обсягу бізнесу); 0,14% рецептів, які покриваються державним медичним страхуванням, стосувалися гомеопатичних засобів.

Опитування, проведене в Італії, показало, що близько 4,7 мільйона осіб (8,2% населення) використовували гомеопатію з 1997 по 1999 рік, в тому числі 7,7% дітей у віці до 14 років. Використання гомеопатії збільшилось з 2,5% в 1991 році до 8,2% в 1999 році, але, не дивлячись на збільшення, ці цифри як і раніше вважаються невеликими в порівнянні з іншими країнами .

У Нідерландах в 1991 році 40% лікарів загальної практики використовували гомеопатію.

У вересні 2011 року ...Вищий адміністративний суд Швеції постановив, що «лікарі можуть рекомендувати гомеопатію»

Останніми роками в багатьох європейських країнах офіційне медичне законодавство стає більш жорстким по відношенню до гомеопатичного лікування. Наприклад, у липні 2019 року міністерство охорони здоров'я Франції оголосило, що більше не буде відшкодовувати гомеопатичні препарати починаючи з 2021 року. З 12 травня 2014 р. гомеопатія в Бельгії законом дозволена для призначення «тільки медичними працівниками ..та її слід застосовувати лише за тими показаннями, для яких дія виявляється ефективною відповідно до медицини, заснованої на доказах» (там же).<sup>15</sup>

З одного боку, в Україні з успіхом використовуються у лікуванні такі гомеопатичні ліки, як Анаферон, Афлубін, Траумель та інші, а з іншого – часто спостерігається тенденційна, але недостатньо аргументована критика гомеопатичного способу лікування. В будь-якому разі очевидно, що крапка у дискусіях ще не поставлена. Тому тут можна звернути увагу на викладені факти, а також на те, що у гомеопатичній практиці застосовують багато речовин, аналоги

<sup>15</sup> [[https://en.wikipedia.org/wiki/Regulation\\_and\\_prevalence\\_of\\_homeopathy](https://en.wikipedia.org/wiki/Regulation_and_prevalence_of_homeopathy)]

яких знайдені у мінеральних водах при розрахунках рівноважного складу (більш конкретно нижче). Концентрації речовин у гомеопатичних ліках малі, подібні до концентрацій, отриманих після термодинамічних розрахунків мінеральних вод з підвищеною мінералізацією.

Для вод миргородського типу близьким аналогом слід вважати гомеопатичний препарат натріум муріатікум (*Natrium muriaticum*) або натріум хлоратум (*Natrium chloratum*), дія яких вважається ідентичною, за аналогією з мінеральною водою *Kissingen aqua*. Натріум хлоратум у просторіччі – це кухонна сіль (NaCl). Нагадаємо, що у процесі приготування гомеопатичних ліків, зокрема і *Natrium muriaticum*, застосовується процеси *потенціювання* та *динамізації*: гомеопатичні розведення готуються не одномоментним розчиненням лікувальної речовини у великому об'ємі розчинника, а кожне наступне розведення готується з попереднього, і кожна така процедура супроводжується інтенсивним струшуванням. Таких процедур можуть бути десятки, сотні і навіть тисячі поступово та послідовно.

Про гомеопатичний препарат йдеться у Д.Г.Кларка<sup>16</sup>: «За силою та широтою впливу *Natrium muriaticum* стоїть у першому ряду гомеопатичних ліків; але, окрім цього, він може слугувати найяскравішою демонстрацією можливостей потенціювання ліків ... Деяким людям важко зрозуміти, що потенційована сіль діє зовсім інакше, ніж сіль у звичайних дозах, яку ми вживаємо повсякденно... На перший погляд це неможливо, здається замала кількість речовини ... не може нічого змінити, тим не менше препарат має потужну дію, якої немає у самої солі» (пер. наш. – Н.О.).

Опис дії гомеопатичного препарату зазвичай охоплює всі системи організму – від психічних характеристик, рис характеру до найдрібніших проявів у конкретних органах, які у гомеопатії найчастіше описуються у термінах відчуттів людиною, а не у термінах діагнозів. Такий опис означає, що гомеопатичний препарат діє як допомога при тих симптомах, які відчуває хвора людина, за основоположним

---

<sup>16</sup> Кларк Джон Генри. Словарь практической Materia Medica. Москва: Гомеопат. медицина. 2007. 1685 с.

принципом гомеопатії – «подібне лікується подібним»<sup>17</sup>. Комплекс хворобливих симптомів охоплює практично усі органи і системи у людини, але є характерним і специфічним для кожного гомеопатичного лікувального препарату.

У цьому сенсі опис гомеопатичного використання *Natrium chloratum* має багато спільного із лікувальним призначенням вод миргородського типу (наведеному вище).

Основною складовою у мінеральних водах сульфатного типу «Надбужанська» та Китроського джерела є сульфат кальцію, або *Calcarea Sulphurica* у гомеопатії, або гіпс у геології.

Ознайомившись з описом симптомів препарату *Calcarea Sulphurica*, можна знайти багато спільного у дії гомеопатичного препарату та сульфатних мінеральних вод.

Гомеопатичні ліки, хімічні аналоги яких знайдені у мінеральних водах в результаті розрахунку рівноважного стану, наведені у табл. 4.1.

В гомеопатії використовують для лікування титан, ванадій, хром, кобальт, нікель, мідь, цинк, арсеніум, селен, бром, золото, молібден, загалом практично усі відомі мікроелементи та їх сполуки. У природних водах теж присутнє все це різноманіття. У людському організмі, як свідчить численна література, у малій кількості теж присутні майже всі хімічні елементи.

Таблиця 4.1

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

| № з/п | Назва гомеопатичного препарату | Склад гомеопатичного препарату            | Джерело відомостей         | Знайдено у мінеральних водах (див. табл. 1) |
|-------|--------------------------------|-------------------------------------------|----------------------------|---------------------------------------------|
| 1     | <i>Magnesium muriaticum</i>    | $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | (Кент, 2006) <sup>18</sup> | $\text{Mg}^{2+}, \text{Cl}^-$               |
| 2     | <i>Manganum sulphuricum</i>    | $\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ | "                          | $\text{MnSO}_4^0$                           |

<sup>17</sup> Цей принцип означає, що якщо здоровій людині дати препарат, про який йде мова, він викличе в неї такі подібні симптоми. В гомеопатії всі ліки випробувані на людях, точніше, ліки випробували лікарі-добровольці. В процесі випробувань траплялись випадки загибелі випробувачів. Тому, для кожного препарату у гомеопатії існує «антидот» – протиотрута.

<sup>18</sup> Кент Дж. Т. Лекции по гомеопатической Materia Medica : в 2 т. Москва : Гомеопатическая медицина, 2006.

## Продовження таблиці 4.1

| № з/п | Назва гомеопатичного препарату   | Склад гомеопатичного препарату                                              | Джерело відомостей              | Знайдені у мінеральних водах (див. табл. 1)                   |
|-------|----------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------|---------------------------------|---------------------------------------------------------------|
| 3     | <i>Manganum oxydatum nativum</i> | MnO <sub>2</sub>                                                            | "                               | Піролюзит                                                     |
| 4     | <i>Magnesium carbonicum</i>      | (MgCO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · Mg(OH) <sub>2</sub> x 3H <sub>2</sub> O | "                               | MgCO <sub>3</sub> , MgOH <sup>+</sup>                         |
| 5     | <i>Magnesium sulphuricum</i>     | MgSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O                                        | "                               | MgSO <sub>4</sub> <sup>0</sup>                                |
| 6     | <i>Bromium</i>                   | Br                                                                          | "                               | Br <sup>-</sup>                                               |
| 7     | <i>Natrum sulphuricum</i>        | Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>                                             | "                               | NaSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>                                |
| 8     | <i>Fluoricum acidum</i>          | HF <sup>0</sup>                                                             | "                               | HF <sup>0</sup> , HF <sub>2</sub> <sup>-</sup>                |
| 9     | <i>Iodium</i>                    | I                                                                           | "                               | I <sup>-</sup>                                                |
| 10    | <i>Kali sulphuricum</i>          | K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>                                              | "                               | KSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>                                 |
| 11    | <i>Magnesia carbonica</i>        | (MgCO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · Mg(OH) <sub>2</sub> x 3H <sub>2</sub> O | "                               | MgCO <sub>3</sub> <sup>0</sup> , MgOH <sup>+</sup>            |
| 12    | <i>Sulphuricum acidum</i>        | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>                                              | "                               | HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup> |
| 13    | <i>Manganum carbonicum</i>       | MnCO <sub>3</sub>                                                           | [http://homeopat-sam.com/]      | MnCO <sub>3</sub> <sup>0</sup>                                |
| 14    | <i>Lithium sulphuricum</i>       | Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>                                             | [http://www.polykhrest.o d.ua/] | LiSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>                                |
| 15    | <i>Strontiana carbonica</i>      | SrCO <sub>3</sub>                                                           | (Фаррингтон, 1992)              | SrCO <sub>3</sub> <sup>0</sup>                                |
| 16    | <i>Calcarea fluorica</i>         | CaF <sub>2</sub>                                                            | (Кент, 2006)                    | Флюорит, CaF <sup>+</sup>                                     |
| 17    | <i>Calcarea carbonica</i>        | CaCO <sub>3</sub>                                                           | "                               | Кальцит, CaCO <sub>3</sub> <sup>0</sup>                       |
| 18    | <i>Kali cyanatum</i>             | KCN                                                                         | [http://homeopat-sam.com/]      | K <sup>+</sup> , CN <sup>-</sup>                              |
| 19    | <i>Acidum hydrocyanicum</i>      | HCN                                                                         | (Фаррингтон, 1992)              | H <sup>+</sup> , CN <sup>-</sup>                              |
| 20    | <i>Ferrum metallicum</i>         | Fe                                                                          | "                               | Fe <sup>2+</sup> , Fe <sup>3+</sup>                           |
| 21    | <i>Natrium chloratum</i>         | NaCl                                                                        | (Кент, 2006)                    |                                                               |

## 4.1 Порівняння дозувань

Гомеопатичні розчини та розведення (*Solutiones et delutiones homeopathicae*) для внутрішнього застосування є рідкою однорідною (гомогенною) системою лікувальних речовин у відповідному розчиннику. Для внутрішнього одноразового вживання рідкі препарати призначаються по 5–8 крапель у чайній ложці води (або без води). Кількість діючої речовини в 1 краплі залежить від ступеня розведення (5 крапель D1<sup>19</sup> відповідає приблизно 0,025 г, D2 – 0,0025 г, D3 – 0,00025 г і т.д.) [118].

У мінеральній воді «Миргородська» сумарно іонів Na<sup>+</sup> + Cl<sup>-</sup> за розрахунками міститься приблизно 2,4 г/дм<sup>3</sup>. Якщо припустити, що одна доза прийому мінеральної

<sup>19</sup> Перше десятичне розведення. D – десятичне розведення. C – сотенне.

води, це – 100 г, то пацієнт отримує 0,24 г NaCl за один раз. Ця доза приблизно у 10 разів більше за дозу у найменшому першому десятинному розведенні D1 (0,025 г).

Отже, точної відповідності між одноразовими дозами гомеопатичного препарату *Natrium chloratum* і мінеральної води «Миргородська» не спостерігається.

Але, якщо самі гомеопати вважають дію мінеральних вод, наприклад *Kissingen aqua*, близькою за впливом до гомеопатичного препарату *Natrium chloratum*, то ми можемо висунути гіпотезу, що більш дієвими можуть бути речовини, концентрація яких у мінеральних водах ближча до гомеопатичних доз, наприклад NaOH<sup>0</sup>, який є у мінеральній воді «Миргородська» і у гомеопатичних ліках *Natrium chloratum*. Про це свідчить термодинамічний розрахунок їх рівноважного стану (табл. 4.2). Адже утворення подібних форм у гомеопатичному розчині досі ніхто не розглядав, як, власне, і у гідрогеології щодо мінеральних вод, це з одного боку. З іншого – у гомеопатії дієвішими вважаються ліки, розведення яких найбільше. Згідно з розрахунком рівноважного стану мінеральної води «Миргородська», вона містить 0,0000002916 г/дм<sup>3</sup> NaOH<sup>0</sup> ( $\sim 2,9 \cdot 10^{-7}$  г/дм<sup>3</sup>). Розрахунок рівноважного стану системи, яка містить 1 г NaCl у 10 г H<sub>2</sub>O (це розведення D1), дає результат<sup>20</sup>  $4,02 \cdot 10^{-8}$  г/дм<sup>3</sup> NaOH<sup>0</sup>. Це, приблизно у 7 разів менше за вміст у мінеральній воді, але сам вміст NaOH<sup>0</sup> настільки замалий, що виникає питання щодо ефекту дії: чи будуть помітно відрізнятись ефекти дії NaOH<sup>0</sup> у мінеральній воді та у ліках, якщо різниця в їх вмісті така мікроскопічна?

Тут ми стикаємось із загадковою дією замалих доз гомеопатичних ліків, які і є предметом як сучасних наукових дискусій, так і сучасних наукових досліджень.

Гомеопати вважають, що лікувальний ефект знаходиться в зворотно пропорційному відношенні до розведення: найменші десятинні розведення треба приймати частіше – 2, 3 і більше разів на день; сотенні розведення – раз на день чи раз на декілька днів, іноді – ще рідше. Яке саме розведення призначить лікар, залежить від гостроти хвороби, конституції пацієнта, його віку і т.д. – від багатьох факторів, включаючи досвід лікаря.

<sup>20</sup> Результат у моль/кг з табл. 4.2 перерахований у г/дм<sup>3</sup>, що є традиційним для мінеральних вод

Таблиця 4.2

Розрахунок рівноважного стану гомеопатичного препарату *Natrium chloratum* першого десятинного розведення (D1)

| Компонент              | Концентрація, моль/кг |
|------------------------|-----------------------|
| $\text{Na}^+$          | 0,024999              |
| $\text{NaOH}^0$        | 1,00E-09              |
| $\text{Cl}^-$          | 0,025                 |
| $\text{H}_2^0$         | 1,80E-16              |
| $\text{OH}^-$          | 3,40E-10              |
| $\text{H}^+$           | 1,35E-09              |
| $\text{H}_2\text{O}^0$ | 0,499575              |

В цьому сенсі прийом мінеральних вод «вписується» у концепцію: лікувальна доза у мінеральних водах ще більша за найнасиченіше гомеопатичне розведення D1 – отже, мінеральні води треба приймати ще більше і частіше, ніж ліки в розведенні D1. (Звичайно, це не доведено, а просто – логічне припущення на основі існуючих відомостей.)

Ще один факт – хоча різні гомеопатичні розведення одного препарату діють не зовсім однаково, проте це не стосується правильності їх призначення. Тобто дія препарату в разі точного призначення не залежить від способу його приготування: і в десятинному, і в сотовому розведеннях препарат подіє, і за певний час хворий одужає.

#### 4.2 Домішки у гомеопатичних ліках та мікрокомпоненти у мінеральних водах

У гомеопатії використовуються *природні* речовини. Десь близько 75% гомеопатичних препаратів складають ліки, виготовлені з рослин, приблизно 20% – це природні хімічні речовини (в тому числі мінерали) і 5% – природні отрути різного походження.

В даному випадку нас цікавлять природні мінерали, а саме той аспект, що природні мінерали завжди містять якісь мікродомішки. Тому і ліки, виготовлені з таких мінералів, повинні їх містити. Наприклад, широко відомо, що домішки йоду і

броду властиві галіту («кухонній солі») та, очевидно, і гомеопатичному препарату *Natrium chloratum*, виготовленому з цієї природної солі.

Якщо зробити термодинамічний розрахунок хімічного складу *Natrium chloratum* з мікродомішками (треба знати їх кількість), то ми отримаємо розширений хімічний склад, схожий на мінеральну воду.

Отже, висловлене вище припущення про те, що дія гомеопатичних ліків може бути пов'язана не тільки з тією основною речовиною, яка дала назву лікам (наприклад, *Natrium muriaticum*), а і з тими сполуками, що завжди утворюються у процесі розчинення цієї речовини згідно з термодинамічними розрахунками, можна природним чином розширити, тобто врахувати, що домішки при приготуванні гомеопатичних ліків аналогічні мікрокомпонентам у мінеральних водах.

Концентраційний вміст мікрокомпонентів, їх різноманітних сполук в мінеральних водах з підвищеною мінералізацією (аналіз – у розділі 3) практично аналогічний гомеопатичним розведенням схожих ліків (табл. 4.1). Це може означати, що мікрокомпоненти відіграють більш важливу роль, чим це вважалося, у лікуванні як мінеральними водами з підвищеною мінералізацією, так і гомеопатичними ліками.

На підставі викладеного можна стверджувати наступне:

- Поряд із методами дослідження мінеральних вод традиційною медициною, існують дослідження дії мінеральних вод на здоров'я лікарями-гомеопатами, де вони знаходять подібність між мінеральними водами та гомеопатичними ліками;
- До спільних рис мінеральних вод і гомеопатичних ліків слід віднести, по-перше, широкий спектр лікувальної дії; по-друге, хоча дози прийому мінеральних вод перевищують дози прийому гомеопатичних ліків, однак вони «вписуються» у логіку прийому гомеопатичних ліків різного ступеня розведення: чим більше розведення, тим «активніші» ліки, тим рідше їх потрібно приймати, і навпаки: чим менше розведення – тим частіше необхідний прийом ліків;
- Термодинамічний аналіз стану хімічної рівноваги гомеопатичного препарату показує, що, окрім основної речовини, яка дає назву цьому препарату (наприклад, *Natrium muriaticum*), при розчиненні у воді в гомеопатичних ліках повинні існувати

інші речовини (наприклад,  $\text{NaOH}^0$ ), концентраційний вміст яких суттєво менший, а отже, за гомеопатичними принципами, така речовина може бути дієвішою:

- Домішки у природних мінералах, які використовує гомеопатія при приготуванні (потенціюванні) препаратів, подібні мікрокомпонентам у мінеральних водах. Концентраційний вміст мікрокомпонентів порівнюваний з гомеопатичними розведеннями ліків, аналоги яких знайдені у повних аналізах мінеральних вод (табл. 3.18, 4.1, 4.2).

#### 4.3 Фізичні аномалії сильно розбавлених розчинів. Аналогії з процесами формування мінеральних вод

Сучасні лікарі та дослідники, які безпосередньо пов'язані з гомеопатичними ліками, шукають шляхи для пояснення їх дії. Зокрема, того, чому найбільш інтенсивно дієвими є ті препарати, розведення яких досягає C30 і більше (де розрахунок показує фактичну відсутність лікувальної речовини, а що там є – невідомо), в чому секрет процесу *потенціювання* при приготуванні ліків, адже просте одномоментне розведення лікувальної речовини до замалих концентрацій не дає жодного лікувального ефекту. Висуваються та розглядаються численні гіпотези [118]. Умовно ці гіпотези можна поділити на два основних блоки: гіпотези, які намагаються пояснити, 1) які фізичні, хімічні процеси відбуваються із самими гомеопатичними ліками в процесі їх приготування; які властивості набуває кінцевий продукт розведення; 2) як, за допомогою яких механізмів, відбувається взаємодія таких ліків та живої субстанції – що, власне, збігається із основними напрямками досліджень і у медицині, і у фармакології, і в біології та в інших суміжних областях досліджень.

Останніми роками отримує наукове підтвердження гіпотеза про те, що лікувальна дія гомеопатичних ліків заснована не стільки на хімічних, скільки на фізичних властивостях сильно розбавленого розчину. Інакше кажучи, вчені

шукають особливості лікувальної дії в особливостях фізичної структури таких розчинів, зокрема мінеральної води [1, 131].

Нещодавні дослідження (2013–2015 роки) поведінки біологічно активних речовин у сильно розбавлених *водних* розчинах, проведені ІОіФХ ім. Арбузова РАН [132, 133], виявили аномальні фізико-хімічні властивості таких розчинів.

Експериментальні дослідження [133] комплексу найважливіших фізико-хімічних параметрів (електропровідність, поверхневий натяг, дзета-потенціал) сильно розбавлених водних розчинів десятків сполук різної хімічної природи концентрацій  $10^{-2} - 10^{-20}$  М виявили<sup>21</sup>, що при *послідовному*<sup>22</sup> 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. Вони навели низку гіпотез для пояснення природи асоціатів та взаємодії таких розчинів з живими клітинами, а також запропонували своє бачення цієї природи. Так, автори [133] вважають, що природа утворених асоціатів у зонах «високих» ( $10^{-3} - 10^{-7}$  М) та «низьких» ( $10^{-9} - 10^{-20}$  М) концентрацій різна; ці зони можна назвати «нормальною» та «аномальною», відповідно. При розведенні до  $10^{-7}$  М молекули усіх досліджених речовин у водних розчинах утворюють області, які при динамічному світлорозсіюванні сприймаються як «асоціати», мабуть, за рахунок явища «мікророзшарування» [134, 135]. При цьому розчин, макроскопічно гомогенний, на мікроскопічному рівні являє собою області чистої води, в яких знаходяться мікрообласті, складені з молекул розчиненої речовини. А.П. Жуковський та його співавтори [135] запропонували пояснення механізмом «мікророзшарування» та обґрунтували його експериментально і теоретично на основі неоднаковості гідрофобних та гідрофільних взаємодій молекул води з розчиненими молекулами. Збільшення «жорсткості» водневих зв'язків з

---

<sup>21</sup> Даний діапазон концентрацій властивий як мінеральним водам, так і гомеопатичним лікам.

<sup>22</sup> Послідовне розведення характерне для приготування ліків у гомеопатії.

гідрофобного боку молекул порівняно з їх гідрофільним боком призводить до різниці тисків на молекулу – до «гідрофобного стискання».

В зоні концентрацій  $10^{-7} - 10^{-20}$  М [133] асоціати деяких речовин, названих авторами «класичними», не спостерігаються, а асоціати інших «некласичних» молекул, навпаки, достатньо великі. Вони утворюються за рахунок об'єднання первинних МВ-структур<sup>23</sup>, фрактальні квазікристали яких зростають на гідрофільних центрах цих молекул за рахунок енергії, яка надходить до них від молекул (солітонів). Відповідно, такі наноасоціати – це області, заповнені водними квазікристалічними структурами з оболонкою з молекул розчинених речовин. Різниця у розподілі розмірів наноасоціатів для різних речовин, яка спостерігається в експериментах, є результатом двох факторів: 1) відмінностей у здатності відповідних молекул перетворювати некогерентну енергію у солітони<sup>24</sup> [136] 2) відмінностей у розмірах і розташуванні на молекулі гідрофільних та гідрофобних центрів та поверхонь.

Проведені експерименти [132, 137, 138] свідчать про вірогідну важливу роль магнітного поля Землі у процесі формування наноасоціатів. У серії експериментів виявилось, що для утворення наноасоціатів необхідні зовнішні електромагнітні поля [132]. Представлені у роботі [139] структури фрактальних квазікристалів води показують, що ці об'єкти можуть мати парамагнітні властивості, які можуть бути суттєвими для процесів, що вивчаються.

Вплив магнітного поля Землі, зовнішніх електромагнітних полів – важливий фактор у процесах формування мінеральних вод [1, 131]. 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. У монографії [1] наводяться приклади вод, широко відому цілющу ефективність яких можна пояснити тільки їх аномальними фізичними

<sup>23</sup> Молекулярно-водних структур.

<sup>24</sup> «Солітони Давидова» – кванти енергії, що рухаються по ланцюгах біополімерів у живих системах.

властивостями (тобто такі води формально за вмістом хімічних речовин не відносять до мінеральних).

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 процеси, як вже було сказано, виникають і в процесі формування хімічного складу мінеральних вод.

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.

## Висновки до розділу 4

1. Оскільки у хімічному складі досліджуваних мінеральних вод з підвищеною мінералізацією після термодинамічного розрахунку налічується до 99 різних сполук, вміст яких дуже замалий, цілком можливо для подальшого аналізу цілющої дії мінеральних вод скористатись напрацюваннями гомеопатії, яка оперує приблизно такими ж дозами лікувальної речовини у препаратах. Такий підхід підсилюється думкою самих відомих гомеопатів про схожість дії деяких мінеральних вод з гомеопатичними ліками подібного складу.

2. Порівняння дії мінеральних вод миргородського типу з дією гомеопатичного препарату *Natrium chloratum*, вод сульфатного типу з дією *Calcarea Sulphurica* виявляє схожість між ними. Порівняння утруднене тим, що дія гомеопатичних препаратів описана в термінах відчуттів хворих, а дія мінеральних вод – у термінах діагнозів.

3. У доступних літературних джерелах було знайдено 21 близьких аналоги гомеопатичних ліків з компонентами хімічного складу мінеральних вод розглянутих типів, отриманих в результаті дослідження їх рівноважного стану за допомогою програми GEM-Selector. Домішки у гомеопатичних ліках, які приготовлені із натуральної сировини, можна трактувати як аналогію присутності мікроелементів у мінеральних водах.

4. Наукові експерименти виявили аномальні фізичні властивості сильно розбавлених розчинів при їх поступовому розведенні, а також важливу роль магнітного поля Землі і зовнішніх електромагнітних полів у набутті особливої структури цих розчинів. Отримані дані мають близькі аналогії як з процесом приготування гомеопатичних ліків – потенціюванням та динамізацією, так і з природними процесами формування мінеральних вод.

*Результати досліджень даного розділу наведено в таких публікаціях:*

1. Шестопапов В. М., Овчинникова Н. Б. О новом подходе к интерпретации лечебного воздействия минеральных вод. *Доповіді національної академії наук України*. №8, 1999, С.115–118. (Особистий внесок – участь у розробці ідеї та підготовці статті).
2. 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. (Особистий внесок – участь у розробці ідеї та підготовці статті).

## ВИСНОВКИ

1. Розповсюдження родовищ мінеральних вод з підвищеною мінералізацією на невеликих глибинах головним чином 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, переважно 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 порівнювані 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 ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Формування мінеральних вод України: моногр. / В. М. Шестопапов та ін. Київ: Наук. Думка, 2009. 311 с.
2. Классификация минеральных вод Украины: моногр. / В. М. Шестопапов и др. Киев: Макком, 2003. 121 с.
3. Куликов Г. В. Жевлаков А. В., Бондаренко С. С. Минеральные лечебные воды СССР: Справочник. Москва: Недра, 1991. 400 с.
4. Иванов В. В, Овчинников А. М., Яроцкий Л. А. Карта подземных минеральных вод СССР масштаба 1: 7 500 000. Москва: Госгеолтехиздат. 1960.
5. Схематическая карта природных минеральных вод СССР / Ком. по делам геологии при СНК СССР, ВСЕГЕИ / ред.: А. И. Дзенс-Литовский, Н. И. Толстухин. Москва : Гос. изд-во геол. лит., 1946.
6. Алексеева А. С. и др. Составление карты минеральных вод УССР масштаба 1:1 000 000. (УССР). Киев, 1986 г. / Державне науково-виробниче підприємство (ДНВП) «Геоінформ».
7. Посохов Е. В., Толстухин Н. И. Минеральные воды (лечебные, промышленные, энергетические). Ленинград: Недра, 1977. 240 с.
8. Лозинский А. А. Бальнеология практического врача : Руководство для врачей: в 2 т. Петроград: Практ. медицина, 1916. 654 с.
9. Иванов В. В., Невраев Г. А. Классификация подземных минеральных вод. Москва: Недра, 1964. 168 с.
10. Иванов В. В. Основные критерии оценки химического состава минеральных вод. Москва: Центросоветкурорт, 1982. 93 с.
11. Овчинников А. М. Минеральные воды (Учение о месторождениях минеральных вод с основами гидрогеохимии и радиогидрогеологии). Москва: Госгеолтехиздат, 1963 г., 375 с.
12. Водобмен в гидрогеологических структурах Украины: Водобмен в естественных условиях / В. М. Шестопапов и др. ; АН УССР. Ин-т геологических наук. Киев: Наук.думка, 1989. 288 с.

13. Гатальский М. А. Подземные воды и газы палеозоя северной половины Русской платформы. Ленинград : *Труды ВНИИГРИ*. Спец. серия ; 1954. вып. 9. 172 с.
14. Маков К. И. Основные принципы теории формирования подземных вод. *Вестник АН УССР*, № 4(122), 1946. С. 63–69.
15. Маков К. І. Гідрогеологічні умови Українського кристалічного масиву. *Геологічний журнал*. 1948. №3. С. 65–69.
16. Маков К. И. О методе структурно-гидрогеологического анализа. Москва: Изд-во АН СССР, т. III, 1949. С. 16–18.
17. Вартанян Г. С. Поиски и разведка месторождений минеральных вод в трещинных массивах. Москва: Недра, 1973. 96 с.
18. Руденко Ф. А. Гидрогеология Украинского кристаллического массива. Москва: Госгеолтехиздат, 1958. 216 с.
19. Руденко Ф. А., Попов О. Є. Гідрогеологія. Київ: Вища школа., 1975. 232 с.
20. Бабинец А. Е. Подземные воды юго-запада Русской платформы. Киев: изд-во АН УССР, 1961. 380 с.
21. Курортні ресурси України / М. В. Лобода та ін. Київ: ЗАТ «Укрпрофоздоровниця», «ТАМЕД», 1999. 340 с.
22. Маков К. І. Гідрогеологічні умови Українського кристалічного масиву. *Геологічний журнал*. 1948. №3. С.65–69.
23. Вовк И. Ф. Рассолы кристаллического фундамента щитов. Киев: Наук. думка, 1982. 164 с.
24. Нотаров В. Д. Умови формування хлоридно-натрійових вод Кривбасу. – *Геологічний журнал*. 1956. №3. С.276–277.
25. Приходько В. С., Гудзенко В. В. До питання про формування підземних вод розломних порушень на прикладі Словечансько-Овручської структури. – *Геологічний журнал*. 1976. №2, С.130–135.
26. Гуревич М.С. Типы и палеохимические условия образования подземных вод хлоридного и кальциевого состава / В кн.: Химия земной коры: в 2 т. М.: Наука, 1964. Т.2, С.489–507.

27. Державний баланс запасів України на 1 січня 2005 року. Мінеральні підземні води / Державне науково-виробниче підприємство «Геоінформ».
28. Гидрогеология СССР. Том V. Украинская ССР / ред. Месяц И. А., Руденко Ф. А., Соляков И. П.; М.: Недра, 1971. 614 с.
29. Самарина В. С. Гидрогеохимия. Учебное пособие. Ленинград: Изд-во Ленинг. Ун-та, 1977. 360 с.
30. Шестопапов В. М. Естественные ресурсы подземных платформенных артезианских бассейнов Украины. Киев.: Наук.думка, 1981. 196 с.
31. Огняник М. С. Мінеральні води України: Підручник. Київ: ВПЦ «Київський університет», 2000. 220 с.
32. Посохов Е. В. Происхождение содовых вод в природе. Ленинград: Гидрометеиздат, 1969. 334 с.
33. Перельман А. И. Геохимия природных вод. Москва: Изд-во Наука, 1982. 152 с.
34. Жексембаев Ю. М. Ресурсы основных типов минеральных вод северо- западной части Карпатского региона: автореф. дис... канд. геол.-минерал. наук: 04.00.06 / АН УССР, Ин-т геол. наук, К., 1991. 18 с.
35. Курорты. Энциклопедический словарь / гл. ред. Е. И. Чазов. Москва: Сов. энцикл. 1983. 591 с.
36. Бровко Г. І., Залеський І. І Ресурсний потенціал мінеральних підземних вод північно-західного регіону України / *Вісник ЧДТУ: Технічні науки*. 2 (82). 2018. С. 90–100.
37. Бабинец А. Е., Гордиенко Е. Е., Денисова В. Р. Лечебные минеральные воды и курорты Украины. Киев: Изд-во АН УССР, 1963. 167 с.
38. Бабинец А. Е., Шестопапов В. М, Моисеева Н. П. и др. Лечебные минеральные воды типа «Нафтуся». Киев: Наук. думка, 1986. 192 с.
39. Лечебные минеральные воды типа «Нафтуся» Украинских Карпат и Подолья: моногр. / ред. В. М. Шестопапов. Черновцы : Букрек, 2013. 600 с.
40. Гавриш В. К. Заложение, развитие Днепровско-Донецкой впадины и проблема ее крупномасштабного тектонического районирования *Геологический Журнал*. 1986. №4. С. 3–16.

41. Варава К. Н., Негода Г. Н. Подземные воды палеогеновых и меловых отложений Днепровско-Донецкой впадины. Киев: Наукова думка, 1968. 107 с.
42. Швай Л. П. Подземные воды Днепровско-Донецкой впадины в связи с нефтегазоносностью. Москва: Недра, 1973. 105 с
43. Лагунова И. А. Глубинные подземные воды пониженной минерализации и их роль в формировании инверсионной гидрогеохимической зональности нефтегазоносных бассейнов / Маломинерализованные воды глубоких горизонтов нефтегазоносных провинций: Сб. науч. тр. / АН УССР, Ин-т геологии и геохимии горючих ископаемых; отв. ред. В. В. Колодий. Киев: Наук. думка, 1985. 280 с.
44. Гуцало Л. К., Кривошей В. А. Общие региональные геохимические особенности подземных вод Днепровско-Донецкой впадины / *Геология и геохимия горючих ископаемых*. 1969. Вып. 19. С. 75–86.
45. Маков К. И. К вопросу о путях формирования подземных вод в Днепровско-Донецкой впадине. *ДАН СССР*, 1944. т. 44. № 9. С. 415–417.
46. Чирвинская М. В., Соллогуб В. Б. Глубинная структура Днепровско-Донецкого авлакогена по геофизическим данным. Київ: Наукова думка, 1980. 178 с.
47. Суярко В. Г. Геохимия подземных вод восточной части Днепровско-Донецкого авлакогена. Харьков : ХНУ имени В.Н.Каразина, 2006. 225 с.
48. Шехунова С., Яремчук Я., Шевченко О., Кочубей В. Особливості асоціацій глинистих мінералів соленосних формацій Дніпровсько-Донецької западини. *Мінералогічний збірник*. 2010. №1. С. 92–112.
49. Комбінування гідродинамічного та баласово-гідрохімічного методів для з'ясування умов формування мінеральних вод (на прикладі Миргородського родовища) / Шевченко О. Л., Яценко М. О., Фролов М. В., Заверталюк Т. Ю. *Вісник ХНУ ім. В.Н.Каразіна. Серія: Геологія-Географія- Екологія*. Вип. 34. № 956. 2011. С. 84–91.
50. Прибилова В. М. Характеристика мікрокомпонентного складу підземних питних вод Харківського регіону. *Вісник ХНУ ім. В.Н.Каразіна: Геологія-географія-екологія*. 2010. № 924 . С. 176–181.

51. Прибилова В. М. Геохімічний склад порід зон інтенсивного та значного водообміну Харківської області. *Вісник ХНУ ім. В.Н.Каразіна: Геологія-географія-екологія*. 2010. № 909. С. 46–50.
52. Прибилова В. М. Оцінка якісного складу питних підземних вод водоносного горизонту бучацько-канівських відкладів на території Харківської області. *Вісник ХНУ імені В. Н. Каразіна: Геологія-Географія-Екологія*. 2014. Вип. 40. С. 42–45.
53. Прибилова В. М. Оцінка якісного складу питних підземних вод сеноман-нижньокрейдяного водоносного комплексу на території Харківської області. *Вісник ХНУ імені В. Н. Каразіна: Геологія-Географія-Екологія*. 2015. Вип. 43. С. 75–82.
54. Прибилова В. М. Мікрокомпонентний склад питних підземних вод водозаборів малих міст Харківщини: автореф. дис. ... канд. геол. наук : 04.00.06. НАН України / Ін-т геол. наук. К., 2011. 20 с.
55. Штогрин О. Д., Тердовидов О. С., Нечина С. В. Геохімія підземних вод Степового Криму та її нафтогазорозшукове значення. Київ: Наук.думка. 1973. 175 с.
56. Сухоребрий А. А. К вопросу о формировании химического состава поровых растворов грунтов зоны аэрации на орошаемых массивах присивашской низменности. *Геологический Журнал*. 1979, № 4, с. 131–137.
57. Бурксер Є. С. Солоні озера та лимани України: гідрохім. нарис. *Тр. фіз. -мат. відділу Всеукр. Акад. наук*. 1928. Т. 7. Вип. 1. 341 с.
58. Бурксер Е. С. Химический анализ лечебной грязи. *Химико-фармацевт. вест. УССР*. 1926. № 1–2. С. 4 – 7.
59. Бурксер Е. С., Комар Н. В., Бурксер В. В. Гідрохімічні дослідження Куяльницького лимана влітку 1931р. *Бюл. бальнеофізіотерапевт. ін-ту*. 1932. № 3–4. С. 30–31.
60. Красинцева В. В. Гидрогеохимия хлора и брома. Москва: Наука, 1968. 194 с.
61. Бунеев А. Н. Основы гидрогеохимии минеральных вод осадочных отложений. Москва: Госгеолтехиздат, 1956. 226 с.

62. Доленко И. Н., Шарун А. В. Слабоминерализованные воды Керченского полуострова / Маломинерализованные воды глубоких горизонтов нефтегазоносных провинций: Сб. науч. тр. / АН УССР, Ин-т геологии и геохимии горючих ископаемых; отв. ред. В. В. Колодий. Киев: Наук. думка, 1985. 280 с.
63. ДСТУ 878-93 «Води мінеральні питні. Технічні умови» [Чинний від 01.07.1994, втратив чинність наказом Державного комітету України з питань технічного регулювання та споживчої політики № 358 від 18.12.2006]. Вид. офіц. Київ: Держспоживстандарт України, 1994. 474 с.
64. Антипов В. И. Развитие структуры земной коры Большого Донбасского прогиба и сопряженных регионов. Киев: Наукова думка, 1977. 212 с.
65. Бут Ю. С., Решетов И. К., Дробноход Н. И. Малые артезианские бассейны Северо-Западного Донбасса. Киев: Наук. думка, 1987. 200 с.
66. Гидрогеология СССР. Том VI. Донбасс / ред. Попов В. С., Соляков И. П., Щеголев Д. И.; М.: Недра. 1971. Т. 6. 480 с.
67. Суярко В. Г. Особливості формування газогеохімічної зональності у Північно-Західному Донбасі. *Вісник ХНУ*. 2006. № 736. С. 67–72.
68. Белоконь В. Г. Бассейн р. Северский Донец как геодинамическая система, отражающая процессы больших глубин. *Геол. журнал*. 1984. Т. 44. № 1. С. 1–13.
69. Суярко А. В., Суярко В. Г. Роль структурно-тектонического фактора в формировании химического состава подземных вод Донбасса / Проблемы региональной гидрогеохимии. Ленинград: Изд-во геогр. об-ва СССР, 1979. С. 108-109.
70. Суярко В. Г. Геохимия подземных вод восточной части Днепровско-Донецкого авлакогена. Харьков: ХНУ им. В. Н. Каразина, 2006. 225 с.
71. Вовк Н. Ф., Николаенко Т. С. Сульфаты в подземных водах нижних гидродинамических зон Днепровско-Донецкой впадины и их связь с радиоактивностью горных пород. *Геол. журнал*. 1975. Т. 35. № 5. С. 139–144.
72. Антипов В. И. Развитие структуры земной коры Большого Донбасского прогиба и сопряженных регионов. Киев: Наукова думка, 1977. 212 с.

73. Гидрогеология СССР. Том VIII. Крым / Гл.ред. А.В.Сидоренко; Москва: Недра, 1971. 364 с.
74. Добровольская Т. И., Сапронова З. Д., Родионова Т. В. Геохимия позднеюрской коры выветривания Горного Крыма / Геохимия осадочных пород и прогноз полезных ископаемых: Материалы II респ. литол. совещ. / отв.ред. Л.Г. Ткачук: Киев: Наукова думка, 1978. С. 128–137.
75. Добровольский В. В. Коры выветривания и этапы гипергенеза Южного Крыма / Бюлл. МОИП, отд.геол. Москва. 1965. № 3. С. 153–154.
76. Муратов М. В. Краткий очерк геологического строения Крымского полуострова. Москва, 1960. 207 с.
77. Чуринов М.В., Цыпина И.М., Лазарева В.П. Краткая инженерногеологическая характеристика территории Восточных Карпат и Горного Крыма. *Труды ВСЕГИНГЕО*. 1976. вып. 109. с.71–78.
78. Чуринов М. В., Цыпина И. М. К вопросу о роли новейших тектонических движений в развитии оползневых процессов на Южном берегу Крыма / *Вопросы гидрогеологии и инженерной геологии*. сб.18. М.: Госгеолтехиздат, 1959. С. 83–92.
79. Климчук О. Б. Прояви гіпогенного карсту у глинистих відкладах південно-західній частини Передгірного Криму / О. Б. Климчук, Є. І. Тимохіна, Г. М. Амелічев / *Спелеологія і карстологія*. 2013. № 11. С. 21–27.
80. Альбов С.В. Минеральные источники Крыма. Симферополь : Крымиздат, 1956. 30 с.
81. Моделирование ресурсов подземных вод юго-западной части Горного Крыма / В. М. Шестопапов и др. *Геология и полезные ископаемые Мирового океана*. 2008. № 4. С. 5–28.
82. Глубинное строение, развитие и нефтегазоносность Украинских Карпат / Г.Н. Доленко и др.; отв. ред. Г.Н. Доленко. Киев: Наук. думка, 1980. 148 с.
83. Медведев А. П., Варичев О. С. Пра-Карпати (конструкція і деструкція) / НАН України. Ін-т геології і геохімії горюч. копалин. Львів, 2000. 116 с.

84. Радько Н. Й. Підземні води Закарпатського внутрішнього прогину. Київ: Наукова думка, 1975. 180 с.
85. Бабинец А. Е., Радько Н. И. Микроэлементы в минеральных водах южного склона Украинских Карпат / *Геол. журн.* 1956. Т.16, вып. 2. С. 21–29.
86. Бабинец А. Е., Марус В. И., Койнов И. М. Минеральные и термальные воды Советских Карпат. К.: Наукова думка, 1978. 154 с.
87. Билак С. П. Минеральные воды Закарпатья. Львов: Вища школа, Изд-во при Льв. ун-те, 1986. 168 с.
88. Quattrini S., Pampaloni B., Brandi M. L. Natural mineral waters: chemical characteristics and health effects / *Clin. Cases Miner. Bone Metab.* 2016 Sep–Dec; 13(3). P. 173–180.
89. Гиббс Дж. Термодинамика. Статистическая механика. Москва : Наука, 1982. 584 с.
90. Колябіна І. Л., Синицин В. О., Шурпач Н. О. Глинисті мінерали в технологіях ізоляції відходів: моделювання розчинності природних глин та верифікація термодинамічних моделей твердих розчинів іліту і монтморілоніту. *Геохімія та рудоутворення*. 2009. № 27. С. 124-127.
91. Бондаренко Г.Н., Колябина И.Л., Маринич О.В. Химические формы сероводорода в глубинных водах Черного моря. / *Екологічна безпека: проблеми і шляхи вирішення*: II міжнар. наук.-практ. конф.: зб. наук. ст. УкрНДІЕП. 2008. Т2. С.346-350.
92. Гаррелс Р. Минеральные равновесия при низких температурах и давлениях. Москва : Иностр. лит., 1962. 306 с.
93. Гаррелс Р. М. Растворы, минералы, равновесия / Гаррелс Р. М., Крайст Ч. Л.; пер. с англ. Москва: Мир, 1968. 368 с.
94. Дривер Дж. Геохимия природных вод / Пер. с англ. Л. Н. Барабанова, Г. А. Соломина. Москва: Мир, 1985. 440 с.
95. Крайнов С. Р. Методы геохимического моделирования и прогнозирования в гидрогеологии / Крайнов С. Р. и др. Москва : Недра, 1988. 254 с.

96. Крайнов С. Р. Геохимия подземных вод хозяйственно-питьевого назначения / Крайнов С. Р., Швец В. М. Москва : Недра, 1987. 237 с.
97. Anderson T. W. et al. Ischemic heart disease, water hardness and myocardial magnesium / *Canadian Medical Association journal*. 1975. Vol. 113. P. 119–203.
98. Dzik A. J. Cerebrovascular disease mortality rates and water hardness in North Dakota / *South Dakota journal of medicine*. 1989. Vol. 42 (4). P. 5–7.
99. Leoni V., Fabiani L., Ticchiarelli L. Water hardness and cardiovascular mortality rate in Abruzzo, Italy / *Archives of environmental health*. 1985. Vol. 40 (5). P. 274–278.
100. Masironi R., Pisa Z., Clayton D. Myocardial infarction and water hardness in the WHO myocardial infarction registry network / *Bulletin of the World Health Organization*. 1979. Vol. 57. P. 291–299.
101. Smith W.C., Crombie I.K. Coronary heart disease and water hardness in Scotland—is there a relationship? / *Journal of epidemiology and community health*. 1987. Vol. 41. P. 227–228.
102. Zeighami E. A. et al. Drinking water inorganics and cardiovascular disease: a case-control study among Wisconsin farmers / Calabrese E. J., Tuthill R. W., Condie L., eds. *Advances in modern toxicology – Inorganics in drinking water and cardiovascular disease*. Princeton, NJ, Princeton Scientific Publishing, 1985.
103. Bound J. P. et al. The incidence of anencephalus in the Fylde Peninsula 1956–1976 and changes in water hardness / *Journal of epidemiology and community health*. 1981. Vol. 35 (2). P. 102–105.
104. Crawford M. D., Gardner M. J., Sedgwick P. A. Infant mortality and hardness of local water supplies / *Lancet*. 1972. Vol. 1 (758). P. 988–992.
105. Wigle D. T. et al. Contaminants in drinking water and cancer risks in Canadian cities / *Canadian journal of public health*. 1986. Vol. 77 (5). P. 335–342.
106. Zemla B. Geographical incidence of gastric carcinoma in relation to hardness of water for drinking and household needs / *Wiadomosci lekarskie*. 1980. Vol. 33 (13). P. 1027–1031.

107. 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.
108. D. Kulik and T. Wagner, with contribution by U. Berner & F. Hingerl. Part 4. Calculation of activity coefficients in built-in TSolMod library functions of the GEM-Selektor code [Електронний ресурс] / URL: <http://gems.web.psi.ch/TSolMod/doc/pdf/Activity-Coeffs.pdf> (дата звернення 21.11.2019). Назва з екрану.
109. Асташенок А. Н., Сингур В. Н. Отчет о результатах гидрогеологических работ, выполненных в 1957-64 годах и подсчет запасов минеральных вод Миргородского месторождения (Миргородский район Полтавской области УССР), 1965 г. / Державне науково-виробниче підприємство (ДНВП) «Геоінформ». Ф.25450.
110. Самарина В. С. Гидрохимическое опробование подземных вод. Изд-во Ленинградского ун-та, 1958. 257 с.
111. Микитчук Л. А. (отв.исп.). Отчет о предварительной разведке минеральных вод для санатория «Сосновый бор» в с. Власовка Зеньковского района Полтавской области, проведенной Кременчугской ГРЭ в 1989-1991 гг. Днепропетровск, 1991 г. / ДНВП «Геоінформ». Ф.53541.
112. Сергиенко Б. А. и др. Отчет о гидрогеологических разведочных и опытных работах и подсчет запасов минеральных вод Куяльницкого месторождения Одесской области УССР (Одесская об., УССР), Львов, 1975. / ДНВП «Геоінформ». Ф.38317.
113. Липецкая Э. Ф. Отчет о результатах детальной разведки минеральных вод для курорта «Сергеевка», г. Комрат, 1979 г. / ДНВП «Геоінформ». Ф.49864.
114. Соколов В. Г. Отчет о результатах детальной разведки минеральных вод, проведенной в районе с.Брусница Черновицкой области в 1976-1978 гг с подсчетом запасов по состоянию на 9.VI.1978 г. Львов, 1978 г. / ДНВП «Геоінформ». Ф.40638.

115. Гончаров О. Д., Сергиенко Б. А., Струкова Н. Е. Отчет о гидрогеологических разведочных и опытных работах и подсчет запасов минеральных вод Степаньского месторождения Ровенской области УССР (по состоянию на 1 ноября 1971 г.). / ДНВП «Геоінформ». Ф.34029.
116. Ходаков В. (відп. викон.) Геолого-економічна оцінка експлуатаційних запасів Китроського родовища мінеральних природних лікувально-столових вод в Кельменецькому районі Чернівецької області (проведене в 2009-2012 рр). Підрахунок експлуатаційних запасів виконано станом на 1.06.2012 р. Львів, 2012 р. / ДНВП «Геоінформ». Ф.63627.
117. Полонський Б. Звіт про результати гідрогеологічних робіт з оцінкою запасів мінеральної лікувально-столової води «Надбужанська» водозабірної ділянки свердловини № 380 Балучинського родовища Львівської області (станом на 01.04.2003 р.). Львів, 2003 р. / ДНВП «Геоінформ». Ф.59164.
118. Варшавский В. И. Практическая гомеопатия / М.: изд-во «Ирма», 1996. С. 80.
119. Guidelines for Drinking-water Quality. Fourth edition. WHO. [Електронний ресурс] / URL: /<https://apublica.org/wp-content/uploads/2014/03/Guidelines-OMS-2011.pdf> (дата звернення 21.11.2019). Назва з екрану.
120. Глинка Н. Л. Общая химия: учеб. пособие для вузов / под ред. А.И.Ермакова. М.: Интеграл-Пресс, 2003. 727 с.
121. Цапко В. В. Гигиеническая характеристика бучакского водоносного горизонта в пределах Днепровско-Донецкой впадины, ее использование и санитарная защита: автореф. дис. ... канд. мед. наук. Киев, 1960. 13 с.
122. Бабенко Г. Екологічна патологія Прикарпаття / *Екологія Карпатського регіону*: Зб. наук. пр. Івано-Франківськ: Вид-во Івано-Франків. мед. ін-ту. 1992. 97 с.
123. Лечебные минеральные воды типа «Нафтуса» Украинских Карпат и Подолья / Шестопалов В. М. и др.; гл. ред. В. М. Шестопалов; Киев; Черновцы: Букрек, 2013. 508 с.

124. Ужва Н. Ф. Гигиеническое значение длительного поступления в организм воды с различной степенью минерализации в проблеме нормирования ее состава: автореф. дис. ... канд. мед. наук. Киев, 1981. 23 с.
125. Омельянец Н. И., Набока М. В. Всасывание воды и ионов в пищевом канале как один из критериев регламентации ее химического состава: Тез. докл. XIV Всесоюз. конф. по физиологии пищеварения и всасывания. Тернополь; Львов. 1986. С. 215.
126. Фадеева В. К. Влияние питьевой воды с различным содержанием хлоридов на организм экспериментальных животных. *Гигиена и санитария*. 1971. №. 6. С. 11–15.
127. Особливості хімічного складу проявів питних мінеральних вод Прикарпаття / В. М. Шестопапов, Н. П. Моїсєєва, А. Ю. Моїсєєв, Г. В. Лєсюк. *Геологічний журнал*. 2011. № 2 (335). С. 81–89.
128. Селен у природних мінеральних водах західних регіонів України / В. М. Шестопапов, О. М. Пономаренко, А. Ю. Моїсєєв, А. І. Самчук, Н. П. Моїсєєва, Е. С. Попенко *Мінералогічний журнал*. 2011. Т. 33, № 2. С. 89–95.
129. Борохова О. А. Оптимизация санаторно-курортного лечения с использованием минеральной воды «Берёзовская» больных с хронической сердечной недостаточностью: дис. ... канд. мед. наук / Харьк. мед. акад. последиплом. образования. Харьков, 2010. 145 с.
130. Фаррингтон Эрнст А. Гомеопатическая клиническая фармакология. Москва: Колос, 1992. 600 с.
131. Про структуру мінеральних вод / В. М. Шестопапов, М. І. Синицин, В. О. Єлкін, Н. П. Моїсєєва, А. Ю. Моїсєєв, О. В. Бецький. *Геологічний журнал*. 2012. № 1 (338). С. 78–90.
132. Коновалов А.И. Образование наноразмерных молекулярных ансамблей в высокоразбавленных водных растворах. *Вестн. РАН*. 2013. Т. 83, № 12. С. 1076–1082.

133. Галль Л.Н., Галль Н.Р. К вопросу о природе аномальных физико-химических свойств сильноразбавленных водных растворов. *Докл. РАН*, 2015. Т. 461, № 6. С. 673–676.
134. Корсунский В.И., Наберухин Ю.И. Микрогетерогенное строение водных растворов неэлектролитов. Исследование методом дифракции рентгеновских лучей. *Журнал структурной химии*. 1977. Т. 18. С. 587–603.
135. Исследование структуры водных растворов метилсульфоксида методом ИК-спектроскопии / А. П. Жуковский, И. В. Ровнов, Л. Н. Петров, С. В. Сорвин, Е. М. Вукс. *Журнал структурной химии*. 1992. Т. 33, № 4. С. 100–104.
136. Davydov A.S. Solitons in One-Dimensional Chains. *Phys. status solidi (b)*. 1976. Vol. 75. P. 735–742.
137. Рыжкина И.С., Киселева Ю.В., Муртазина Л.И. Действие внешнего электромагнитного поля – условие образования наноассоциатов в высокоразбавленных водных растворах. *Докл. РАН*. 2011. Т. 440, № 6. С. 778–781.
138. Эффект ультранизких концентраций и электромагнитных полей / И. С. Рыжкина, Ю. В. Киселева, Л. И. Муртазина, А. И. Коновалов *Докл. РАН*. 2012. Т. 446, № 3. С. 303–307.
139. Марченко А.О., Соловей А.Б., Лобышев В.И. Компьютерное моделирование параметрических структур воды. *Биофизика*. 2013. Т. 58, № 2. С. 27–35.

## Додаток А

### Список публікацій здобувача

1. Классификация минеральных вод Украины: моногр. / В. М. Шестопапов, Г. Н. Негода, Н. Б. Овчинникова, М. В. Набока, Н. П. Моисеева, С. П. Сулейманов, П. В. Блинов, О. А. Бобылева, Г. Ф. Бурлак, Г. И. Великий, В. В. Ковальская, Г. Г. Лютый, В. А. Прокопов. К.:Маком, 2003. 121 с. (Особистий внесок – збір та систематизація матеріалу, участь у аналізі та узагальненні, підготовка матеріалів до публікації).
2. Овчиннікова Н.Б. Мінеральні води без специфічних компонентів / Формування мінеральних вод України: моногр. / В. М. Шестопапов, Г. М. Негода, Н. П. Моисеева, М. О. Дружина, А. О. Сухоребрий, І. П. Онищенко, В. В. Гудзенко, Н. Б. Овчиннікова, В. Ю. Усов, Г. П. Ясевич Київ: Наук. Думка, 2009. С. 40–85. (Підготовлена особисто).
3. Овчиннікова Н.Б. Крем'янисті мінеральні води / Формування мінеральних вод України: моногр. / В. М. Шестопапов, Г. М. Негода, Н. П. Моисеева, М. О. Дружина, А. О. Сухоребрий, І. П. Онищенко, В. В. Гудзенко, Н. Б. Овчиннікова, В. Ю. Усов, Г. П. Ясевич. Київ: Наук. Думка, 2009. С. 175–184. (Підготовлена особисто).
4. Шестопапов В. М., Негода Г. М., Овчиннікова Н. Б. Районування території України за умовами формування і розповсюдження мінеральних вод / Формування мінеральних вод України: моногр. / В. М. Шестопапов, Г. М. Негода, Н. П. Моисеева, М. О. Дружина, А. О. Сухоребрий, І. П. Онищенко, В. В. Гудзенко, Н. Б. Овчиннікова, В. Ю. Усов, Г. П. Ясевич. Київ: Наук. Думка, 2009. С. 365–392. (Особистий внесок – збір та систематизація матеріалу, участь у аналізі та узагальненні, підготовка матеріалів до публікації).
5. Минеральные воды Украины, их классификация, применение и стандартизация / В. М. Шестопапов, Н. П. Моисеева, В. Д. Короленко, Н. Б. Овчинникова. *Химия и технология воды*. т. 23, № 4, 2001. С. 439–447. (Особистий внесок – збір, участь у систематизації та аналізі матеріалу, підготовка до публікації).

6. Шестопапов В. М., Овчинникова Н. Б. Новая классификация минеральных вод в Украине. *Вісник фармакології та фармацевції*. Київ, № 11, 2003. С. 25–34. (Особистий внесок – систематизація та участь у аналізі матеріалу, підготовка до публікації).

7. Шестопапов В. М., Овчинникова Н. Б. О новом подходе к интерпретации лечебного воздействия минеральных вод. *Доповіді національної академії наук України*. №8, 1999, С.115–118. (Особистий внесок – участь у розробці ідеї та підготовці статті).

8. 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. (Особистий внесок – участь у розробці ідеї та підготовці статті).

9. Шестопапов В. М., Негода Г. М., Овчинникова Н. Б. Карта мінеральних вод без специфічних компонентів / Національний Атлас України. НАН України, Інститут географії. К. : Академперіодика, 2007. 408 с. (Особистий внесок – збір та систематизація матеріалів, участь в узагальненні та аналізі результатів, участь у розробці концепції карти).

10. Шестопапов В. М., Негода Г. М., Овчинникова Н. Б. Карта мінеральних вод із специфічними компонентами / Національний Атлас України. НАН України, Інститут географії. К. : Академперіодика, 2007. 408 с. (Особистий внесок – збір та систематизація матеріалів, участь в узагальненні та аналізі результатів, участь у розробці концепції карти).

11. Шестопапов В. М., Голубчиков М. В., Овчинникова Н. Б. Анализ влияния подземных питьевых вод на здоровье населения (на примере Одесской области). *Геологічний журнал*, №1, 2002, С. 7–14. (Особистий внесок – збір та систематизація матеріалів, участь у узагальненні результатів, підготовка до публікації).

12. Шестопапов В. М., Овчинникова Н. Б. Дослідження рівноважного стану води та проблема впливу питної та мінеральної вод на здоров'я людини. *Геологічний журнал*, №1, 2017. С. 23–6. (Особистий внесок – збір та систематизація матеріалів,

участь у плануванні експерименту та в узагальненні результатів, підготовка до публікації).

13. Овчиннікова Н. Б. Про хімічний склад мінеральних вод: хімічні аналогії та фізичні властивості. *Геологічний журнал*, №2, 2017. С. 80-92. (Підготовлена особисто).

14. Овчиннікова Н. Б., Шестопапов В. М. Розповсюдження мінеральних вод з підвищеною мінералізацією у межах України. *Геологічний журнал*, №3, 2019. С. 24–36. (Особистий внесок – збір та систематизація матеріалів, участь у плануванні експерименту та в узагальненні результатів, підготовка до публікації).

15. Шестопапов В. М., Овчиннікова Н. Б. Перша українська класифікація мінеральних вод. Матеріали міжнародного водного форуму «АКВА УКРАЇНА-2003». (Особистий внесок – участь у підготовці доповіді).

16. Овчиннікова Н. Б. Розрахунок рівноважного хімічного складу мінеральних вод методом мінімізації енергії Гіббса. / *Ресурси природних вод Карпатського регіону*: зб. наук. стат. XVI Міжнародн. наук.-практ. конф. Львів. 2017. С.173–177.

17. Шестопапов 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*: зб. наук. стат. IV наук. конф. Харків. 2017. С.147–153.

18. Шестопапов В. М., Овчиннікова Н.Б. Для чого потрібен термодинамічний аналіз хімічного складу води? / *Ресурси природних вод Карпатського регіону*: зб. наук. стат. XVII Міжнародн. наук.-практ. конф. Львів. 2018. С.183–186.

19. Овчиннікова Н. Б. Термодинаміка на службі геохімії. Огляд англомовних статей / *Гідрогеологія: наука, освіта, практика*: зб. наук. стат. V наук. конф. з міжнародн. участ. Харків. 2018. С.52–55.

Продовж. дод. А

### **Апробація результатів дисертації**

Основні положення роботи викладено та обговорено на науково-практичних конференціях різного рівня:

1. XXIX Congress of International Association Of Hydrogeologists, Hydrogeology and land use management, Bratislava, Slovak Republic 6–10 September 1999; (Форма участі: Публікація тез).
2. Міжнародна науково-практична конференція «Ресурси природних вод Карпатського регіону» (Львів, 25-26 травня 2017 р., форма участі – публікація тез).
3. Наукова конференція «Гідрогеологія: наука, освіта, практика» (Харків, 1-3 листопада 2017 р., форма участі – публікація тез).
4. Міжнародна науково-практична конференція «Ресурси природних вод Карпатського регіону» (Львів, 24-25 травня 2018 р., форма участі – публікація тез).
5. Наукова конференція з міжнародною участю «Гідрогеологія: наука, освіта, практика» (Харків, 1-3 листопада 2018 р., форма участі – публікація тез).