

ДОСЛІДЖЕННЯ РІВНОВАЖНОГО СТАНУ ВОДИ ТА ПРОБЛЕМА ВПЛИВУ ПИТНОЇ ТА МІНЕРАЛЬНОЇ ВОДИ НА ЗДОРОВ'Я ЛЮДИНИ

В.М. Шестопапов¹, Н.Б. Овчиннікова²

¹ *Інститут геологічних наук НАН України, Київ, Україна, E-mail: vsh@hydrosafe.kiev.ua
Академік НАН України, доктор геолого-мінералогічних наук.*

² *Інститут геологічних наук НАН України, Київ, Україна, E-mail: nbvch@ukr.net
Молодший науковий співробітник.*

Розглянуті усталені погляди на те, що саме відображає звичайний аналітичний хімічний аналіз основного іонного складу води, як можна збільшити інформативність аналізу, використовуючи сучасні можливості у застосуванні термодинамічного аналізу для розрахунку «усіх» компонентних форм та фаз, присутніх у воді, як це може вплинути на вивчення оздоровчої ролі питної та мінеральної води.

Ключові слова: хімічний аналіз, термодинамічний аналіз, питна вода, мінеральна вода.

INVESTIGATION OF WATER EQUILIBRIUM STATE AND PROBLEM OF DRINKING AND MINERAL WATER'S EFFECT ON HUMAN HEALTH

V.M. Shestopalov¹, N.B. Ovchinnikova²

¹ *Institute of Geological Sciences of NAS of Ukraine, Kyiv, Ukraine, E-mail: vsh@hydrosafe.kiev.ua
Academician of NAS of Ukraine, doctor of geological-mineralogical sciences.*

² *Institute of Geological Sciences of NAS of Ukraine, Kyiv, Ukraine, E-mail: nbvch@ukr.net
Research worker.*

The article deals with entrenched ideas of what it expresses the usual analytical chemical analysis of the main ionic composition of water, and how it possible to increase the information content of chemical analyzes, using modern possibilities of thermodynamic analysis to calculate the «all» component forms and phases present in the water, and what could be the effect of this calculation on the study of the health-improving role of drinking and mineral water.

Key words: chemical analysis, thermodynamic analysis, drinking water, mineral water.

ИССЛЕДОВАНИЕ РАВНОВЕСНОГО СОСТОЯНИЯ ВОДЫ И ПРОБЛЕМА ВЛИЯНИЯ ПИТЬЕВОЙ И МИНЕРАЛЬНОЙ ВОДЫ НА ЗДОРОВЬЕ ЧЕЛОВЕКА

В.М. Шестопапов¹, Н.Б. Овчиннікова²

¹ *Інститут геологічних наук НАН України, Київ, Україна, E-mail: vsh@hydrosafe.kiev.ua
Академік НАН України, доктор геолого-мінералогічних наук.*

² *Інститут геологічних наук НАН України, Київ, Україна, E-mail: nbvch@ukr.net
Младший научный сотрудник.*

Рассматриваются устоявшиеся взгляды на то, что именно выражает привычный химический анализ основного ионного состава воды, как можно увеличить информативность анализа, пользуясь современными возможностями применения термодинамического анализа для расчета «всех» компонентных форм и фаз, присутствующих в воде, как это может отразиться на изучении оздоровительной роли питьевой и минеральной воды.

Ключевые слова: химический анализ, термодинамический анализ, питьевая вода, минеральная вода.

Вступ

Історія вивчення води як оздоровчого в усіх сенсах засобу нараховує вже понад 25 віків. Початковий її етап – від Геродота (V в. до н. е.) і до початку XIX ст. – висвітлений у різних першоджерелах (зокрема, у Вікіпедії).

Ми зосередимось на сучасному етапі. Почався він приблизно у 30-ті роки XIX ст., 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 електrolітичної 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 цілком математичними методами при вирішенні проблеми невідповідності лабораторних вимірів розрахунковим показникам при дослідженні так званих колігативних властивостей (осмотичний тиск, температура замерзання та ін.) розчинів електrolітів. Власне, як і відкриття існування електрона у ці роки (Д. Томпсон, 1897 р.), що також було обґрунтоване за допомогою математичних розрахунків.

Долю теорії електrolітичної дисоціації у гідрогеохімії можна назвати щасливою. На довгі десятиріччя уявлення про склад природних вод сформовані певним чином (з визнанням дисоціації іонів) і викладені практично однаково в усіх наукових і науково-навчальних посібниках (наприклад, у одному з найновіших навчальних посібників [Никаноров, 2001]):

- 1) природна вода налічує **основні іони** – HCO_3^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , Cl^- , $\text{Na}^+(\text{+K}^+)$, Ca^{2+} , Mg^{2+} ;
- 2) розчинені гази – кисень, азот, діоксид вуглецю, сірководень тощо;
- 3) біогенні речовини;
- 4) органічні речовини;
- 5) мікроелементи (у тому числі радіоактивні компоненти);
- 6) забруднюючі речовини.

Найбільш відомі і вживані у практиці гідрогеології та гідрохімії класифікації О.А. Альокіна, В.А. Суліна та М.Г. Валяшка засновані на основному іонно-сольовому складі вод (складі основних іонів). У колишньому СРСР найбільш відомою була класифікація мінеральних вод В.В. Іванова і Г.А. Невраєва (1964), яка класифікувала мінеральні води спочатку за основними аніонами, потім за катіонами і визначала

окремі групи лікувальних мінеральних вод за підвищеним вмістом мікрокомпонентів та мікроелементів.

Існує багато способів наочного представлення основного складу вод – графічні (трикутники, кола Толстихіна, діаграми-рози тощо) та аналітичні – різні форми вираження хімічного складу води, серед яких найбільшого розповсюдження отримала відома формула Курлова. Склад води, виражений через формулу Курлова, – класичний приклад відображення вкоріненого представлення води, зрозумілий фахівцям з різних країн і достатньо інформативний для різних цілей протягом десятиліть.

Що саме відображає формула Курлова (або інший із згаданих способів представлення складу води)? Багато спеціалістів вважають, що це представлення і є та сама вода, про яку йде мова. На наш погляд, відбулось «злиття» поняття іонної моделі і реальної води, чому сприяла успішна практика застосування такої моделі. А що є насправді?

Коли фахівці хімічної лабораторії «чаклюють» над колбами та пробірками з пробами води, яку привезли у пробовідбірнику із свердловини, то вони застосовують «засоби виявлення» того чи іншого елемента у складі води. Що мається на увазі? Існують типові реакції, які викликають осадження елемента із розчину, наприклад реакція утворення оксалату кальцію може слугувати не тільки для якісного, але і для кількісного виявлення іонів кальцію. В результаті досліду ми отримуємо кількість особливої речовини (наприклад, щавлевої кислоти), яка пішла на повне проходження реакції по осадженню елемента (кальцію). За кількістю особливої речовини вираховується кількість шуканої величини (кальцію у воді). Аналогічним чином виявляють знаходження у воді також і аніонів. Наприклад, метод виявлення іонів хлору (Cl^-) базується на реакції взаємодії іонів срібла (Ag^+) з іонами хлору з утворенням малорозчинного осаду хлориду срібла (AgCl).

Що ми намагаємось показати цим прикладом? Це те, що ми не побачили своїми очима шукані іони і не підраховували під мікроскопом їх кількість. А що саме ми отримали? Ми отримали ті дані, на які, власне, і були націлені наші лабораторні дослідження. Хоча аналітичні хімічні методи є доволі точним інструментом, але ми застосували їх не зовсім відповідно до нашої кінцевої мети – виявлення повного складу води, а дещо

іншої мети – визначення загального вмісту у воді заделегідь позначених окремих її компонентів (іонів). Виявлення цих компонентів також не було зовсім прямим – ми розрахунковими методами вираховували їх кількість, виходячи з кількості іншої, «реактивної» речовини, кількість якої була відома. Ми отримали так званий *валовий хімічний склад* тієї води, що потрапила у лабораторію. Такий склад води – це тільки одне з притаманних нашому часу наближень до визначення «істинного» складу води, яке є справою майбутнього.

Розвиток науки багато в чому визначається поставленими суспільством цілями і задачами. Якщо, наприклад, метою є встановити, чи придатне знайдене родовище води для тепломереж, то часто вистачить і одного параметра води – мінералізації: якщо вона досить низька, подальше дослідження води можна і не робити. Якщо мета – визначити, чи придатна вода для поливу рослин, то найчастіше, окрім мінералізації, треба з'ясувати і склад основних іонів. Але, щоб зробити достатньо довгостроковий прогноз щодо наслідків поливу, валового аналітичного складу води виявляється вже недостатньо.

А якщо стоїть задача, наприклад, з'ясувати чому концентрація мангану у поровій воді морського осаду спочатку збільшується з глибиною [Драйвер, 1985, с. 346], а потім перестає зростати і «застигає» на певному рівні? Або, чому однакові за класифікацією мінеральні води впливають на хворих по-різному? Виявляється, ці задачі потребують більш детального представлення хімічного складу води.

У 1878 р. з'явилась робота Дж.У. Гіббса «Про рівновагу гетерогенних речовин» [Гіббс, 1982, с. 61], 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 у майже всіх областях природних явищ і людської діяльності. Основні принципи термодинаміки універсальні для живої і неживої природи. Ці методи можуть допомогти вирахувати істинний склад води, тобто всю різноманітність іонних форм і комплексів, наявність і склад усіх фаз, присутніх у воді.

Вважати, що природна вода налічує основні іони (плюс газу, плюс мікроелементи і т.д.) – це і вірно, і не зовсім. Або, говорячи інакше, – вірно, але для певного етапу технічного прогресу: краще, ніж алхімічні уявлення середньовіччя, але недостатні для нашого часу. Вода містить основні

іони, але значна їх кількість утворює різноманітні комплекси та фази (наприклад, CaHCO_3^- , CaCl^- , MgHSO_4^- , NaCl^0 , CaOH^- і т.д.); те ж саме стосується і мікроелементів, і газів – вони формують різні комплексні речовини, до складу яких входять ті ж самі основні іони (наприклад, MgHSiO_3^- , CaMnO_4^+ , CaF^+). Кількісно визначити всі форми та комплекси, що утворюються у воді, за допомогою класичних прийомів хімії – дуже трудомістка (і тому коштовна) задача.

Але повільне входження термодинамічних методів у практику також було пов'язане з великим об'ємом рутинних розрахунків складного хімічного складу природних вод.

У 60-ті роки ХХ ст. з'явилися роботи Р. Гаррелса [Гаррелс, 1962] та Р.М. Гаррелса і Ч.Л. Крайста [Гаррелс, Крайст, 1968], в яких на допомогу дослідникам були запропоновані найбільш прості та ефективні методи графічного відображення одночасних хімічних реакцій, особливо рівноважних відношень між мінералами. Такі графічні методи знайшли застосування і у вітчизняній науці.

В цей період, 60-70-ті роки ХХ ст., у СРСР розпочалась «хрущовська відлига», припинилось переслідування кібернетики та генетики як «імперіалістичних наук», але відставання в цих галузях вже стало відчутним.

Тому не дивно, що у праці Дж. Драйвера «Геохімія природних вод» [Драйвер, 1985, с. 359] наведено розбір і аналіз щонайменше 12 різних термодинамічних програм, придатних для вирішення геохімічних задач. Доречно зазначити, що у Радянському Союзі цими роками тільки розпочиналась робота над подібними програмами.

Дослідження рівноважного стану води

Чому ми, власне, хочемо запровадити методи рівноважної термодинаміки у повсякденну практику гідрогеології? І чому це цілком можливо у наш час?

На перше запитання можна дати різні багатообіцяючі відповіді. По-перше, тому, що практика застосування термодинамічних методів у сучасному світі дуже поширена у багатьох сферах фізики і хімії, хімічної технології, аерокосмічної техніки, машинобудування, клітинної біології, біомедицинської інженерії, матеріалознавства; по-друге, вона задіяна навіть в таких областях, як економіка; по-третє, термодинамічне моделювання давно вже використовується у геохімії, гідрогеохімії. Але, загалом, можна відповісти так: аналітичні концентрації розчинених у воді речовин, навіть і

представлені в іонному вигляді, – це тільки самий початок аналізу складу води. Ми це знаємо, і наш обов'язок – постаратися виправити ситуацію.

Друге запитання вичерпно висвітлює Дж. Драйвер [Драйвер, 1985, с. 25] (переклад наш. – *Авт.*): «Більшість суджень, що наводяться у цій книзі, базуються на рівноважній термодинаміці, тобто на підставі розрахунків передбачається, якою буде дана система при досягненні повної хімічної рівноваги. У природних системах така рівновага настає рідко, особливо при наявності біологічних процесів. Тим не менше, підхід, при якому в системі передбачається рівновага, має низку переваг. По-перше, нерідко досягається добре *наближення до реального стану систем*. По-друге, вказується *напрям*, у якому можуть відбуватись зміни: якщо енергія іззовні не надходить, системи (у тому числі і біологічні) можуть змінюватись тільки у напрямі досягнення рівноваги. По-третє, за рівноважним станом можна оцінити *швидкості* природних процесів, тобто, чим далі система від рівноважного стану, тим швидше вона прагне його досягнути; однак вирахувати швидкості реакцій за термодинамічними даними можна лише в окремих випадках».

Наведена цитата охоплює доволі широке коло геологічних і гідрогеологічних проблем. Задача, на якій ми зараз зосередили свою увагу – отримання результатів аналізу води, найбільш наближених до «істинного» складу, – значно вужча.

Методологічною підвалиною [Крайнов и др., 1988] 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 [Крайнов и др., 1988].

Для природних вод [Крайнов и др., 1988] 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 [Крайнов и др., 1988].

Більшість гідрогеохімічних систем зазвичай відносяться до гетерогенних систем.

Отже, коротко підбиваючи, відповідь на друге запитання (чому в наш час можливо перейти до більш повної і більш вірної характеристики хімічного складу води?) така: тому, що теоретичні засади повністю це дозволяють. Проба води – *це гомогенна гідрогеохімічна система*, яка швидко релаксує до стану рівноваги, що характеризується мінімальною енергією Гіббса.

І ще один аспект відповіді на друге запитання – тому, що завдяки праці міжнародної команди фахівців – математиків, хіміків, геологів (серед яких і українські вчені), а також завдяки доступності персональних комп'ютерів ми маємо можливість скористатись програмою розрахунку рівноважного стану води за допомогою математичних методів мінімізації енергії Гіббса – GEMs-Selector (<http://gems.web.psi.ch/>), яка скорочує час складних розрахунків до зовсім малого проміжку часу.

Термодинамічна база, що додається до програми (PSI/Nagra Chemical Thermodynamic Database), має міжнародний статус і дозволяє застосувати термодинамічні розрахунки для вирішення великого кола проблем.

Природна підземна вода, яку ми споживаємо, використовуємо для приготування їжі, для лікування, має складну структуру. До її структурного складу входять неорганічні та органічні речовини, мікроорганізми (бактерії, мікроскопічні водорості, найпростіші, віруси). У воді знаходяться також продукти метаболізму бактерій (токсини, ферменти, антибіотики та ін.) [Крайнов, Швец, 1987]. 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. Важливо тільки розпочати.

Діяльність людини в основному зосереджена на денній поверхні. Навіть, якщо ми видобуємо артезіанську воду з великої глибини, ми все одно застосовуємо її на поверхні. Чим більше часу минуло з моменту підняття води на поверхню, тим більше її стан наближається до рівноважного, і тим більше її характеристики починають відрізнятися від складу тієї води, що знаходилась в умовах водоносного пласта.

Оскільки програма розрахунку рівноважного стану здатна «імітувати геостатичний тиск», ми маємо змогу навести приклад розрахунків складу однієї і тієї ж води «на поверхні» і «в природних умовах». (Ліпки поставлені, щоб нагадати, що дані розрахунки – це імітаційний дослід, або комп'ютерне моделювання природного стану на прикладі зразка води.)

Візьмемо залістисту мінеральну воду Слов'яногірська (табл. 1). Підвищений вміст заліза взагалі характерний для підземних вод в Україні, зокрема в наш час це є проблемою для постачальників і споживачів питної води.

Результати хімічних аналізів підземних вод, як правило, не повністю відповідають вимогам до вихідних даних для термодинамічних розрахунків, які здійснюються комп'ютерними про-

Таблиця 1. Склад мінеральної води Слов'яногірська. Результати повних польових хімічних аналізів св. 7939 (мг/дм³) [Шварцман, Беседа, 1972]

Table 1. Composition of Slavyanogorska mineral water. The results of the fieldwork water chemical analysis from bore hole 7939 (mg/dm³) [Шварцман, Беседа, 1972]

№ з/п	Компонент складу	Вміст
1	Cl ⁻	17-23
2	SO ₄ ²⁻	60-65
3	HCO ₃ ⁻	85-91
4	Fe ²⁺	26-28
5	Fe ³⁺	0,3
6	Ca ²⁺	28-32
7	Mg ²⁺	5-8
8	Na ⁺	12-17,2
9	CO ₂ вільний	81,3-82,8
10	Сухий залишок	250-260
pH 6,5		

Примітка. У звіті [Шварцман, Беседа, 1972] є зауваження, що це усереднені дані, але сезонно трапляються доволі значні відхилення.

Note. The report [Шварцман, Беседа, 1972] notes that it is averaged data. But there are significant seasonal variations in data.

грамами. Вони повинні бути перероблені і доопрацьовані, що є самостійною, іноді доволі складною задачею [Крайнов и др., 1988].

Основна формальна вимога до цього – електронейтральність отриманого результату. Оскільки хімічний склад мінеральної води Слов'яногірська не дуже складний (вона практично не містить мікрокомпонентів [Шварцман, Беседа, 1972]) та оскільки результати хімічних аналізів виражені через деякий невеликий діапазон (наприклад, у табл. 1: Cl⁻ = 17-23 мг/дм³), така формальна вимога у даному випадку може бути виконана без особливих проблем.

Результати розрахунків рівноважного стану мінеральної води Слов'яногірська за допомогою програми GEMs-Selector наведені у табл. 2.

У задачах, де використовують повні хімічні аналізи, що включають розчинену вуглекислоту, узгодженість розрахованого pH з виміряним pH у межах ±0,1 од. pH характеризує добру якість теоретичного опису кислотно-лужних рівноваг у системі [Крайнов и др., 1988].

Як показав досвід застосування розрахунків складу води за допомогою програмного комплексу GEMs (<http://gems.web.psi.ch/>), остаточний склад води (тобто ті дані, що ми отримуємо з хімічної лабораторії) відповідає умовам повного звільнення води від вуглекислого газу. Що саме і стверджується у теоретичних засадах, згаданих вище – вуглекислий газ випаровується майже миттєво. Навіть польові виміри водневого показника здебільшого відомих з практики випадків відповідають практично дегазованій воді. Отже, розрахунок, наведений у табл. 2 (стовпчики 6-11), зроблено для дегазованої води.

Водневий показник мінеральної води Слов'яногірська на поверхні, виміряний у польових умовах, становить pH 6,5; такий, розрахований для умов тиску p = 1 атм, сягає pH 6,4. Згідно з теоретичними засадами [Крайнов и др., 1988], комп'ютерна модель (табл. 2, стовпчики 6-11) забезпечує адекватний опис кислотно-лужних рівноваг у воді, що аналізується.

Водневий показник мінеральної води, яка знаходиться під тиском гірських порід, сягає pH 6,12 (табл. 2). Отже, можна сказати, що мінеральна вода Слов'яногірська під тиском і на поверхні – це дещо різні води: вода на поверхні – ближче до нейтральної за водневим показником, вода на глибині – кисла. Відповідно, є відмінності у складі фаз та іонних комплексів. Це добре видно на прикладі заліза (табл. 2):

■ рядок 10 (стовпчики 2, 7) – вміст Fe^{2+} у пластових умовах приблизно у 10 разів більше, ніж на поверхні;

■ відповідно вміст «твердої фази» – гетиту та піриту збільшується на поверхні;

■ вміст іонних комплексів двовалентного заліза Fe^{2+} зменшується на поверхні (рядки 6-13, стов-

пчики 2, 7), вміст тривалентного заліза, навпаки, збільшується (рядки 14-24, стовпчики 2, 7); хоча, загалом, у мінеральній воді Слов'яногірська залізо знаходиться переважно у двовалентній формі.

Зазначимо, що рівноважний стан у *гомогенній* (див. вище визначення) пробі води настає швидко, але все ж не миттєво. Досвід показує,

Таблиця 2. Рівноважні концентрації (моляльності) водорозчинених іонів та комплексів, а також рівноважні кількості твердих фаз у системі, що за хімічним складом відповідає 1 dm^3 мінеральної залізистої води Слов'яногірська за результатами розрахунку методом мінімізації вільної енергії Гіббса (програмний комплекс GEMs (<http://gems.web.psi.ch/>))

Table 2. The equilibrium concentrations (molality) water-soluble ions and complexes, and the equilibrium quantity of solid phase in the system, which chemical composition corresponds to 1 dm^3 Slavyanogorsk ferrous mineral water according to the results of the calculation method of minimizing the Gibbs free energy (software package GEMs (<http://gems.web.psi.ch/>))

Хімічний склад води у пластових умовах: $p = 8,3 \text{ бар}; t = 7^\circ\text{C}$ з CO_2						Хімічний склад води, піднятої на поверхню: $p = 1,0 \text{ атм}; t = 7^\circ\text{C}$					
№ з/п	Компонент	Моляльність, моль/кг води	№ з/п	Компонент	Моляльність, моль/кг води	№ з/п	Компонент	Моляльність, моль/кг води	№ з/п	Компонент	Моляльність, моль/кг води
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
1	CaCO_3^0	5,84E-08	26	MgHCO_3^+	4,61E-06	1	CaCO_3^0	9,81E-08	26	MgHCO_3^+	4,21E-06
2	CaHCO_3^+	1,87E-05	27	Mg^{+2}	0,000356	2	CaHCO_3^+	1,71E-05	27	Mg^{+2}	0,000356
3	CaSO_4^0	0,000131	28	MgOH^+	2,68E-10	3	CaSO_4^0	0,000132	28	MgOH^+	5,00E-10
4	Ca^{+2}	0,001301	29	MgSO_4^0	3,94E-05	4	Ca^{+2}	0,001301	29	MgSO_4^0	3,97E-05
5	CaOH^+	2,91E-11	30	NaCO_3	1,12E-09	5	CaOH^+	5,41E-11	30	NaCO_3^-	1,86E-09
6	FeCO_3^0	9,72E-08	31	NaHCO_3^0	4,21E-07	6	FeCO_3^0	5,56E-08	31	NaHCO_3^0	3,84E-07
7	FeHCO_3^+	1,73E-05	32	NaSO_4^-	2,09E-06	7	FeHCO_3^-	5,37E-06	32	NaSO_4^-	2,09E-06
8	$\text{Fe}(\text{HSO}_4)^+$	4,97E-11	33	Na^+	0,000568	8	$\text{Fe}(\text{HSO}_4)^+$	9,26E-12	33	Na^+	0,000568
9	FeSO_4^0	8,90E-06	34	NaOH^0	1,03E-12	9	FeSO_4^0	3,05E-06	34	NaOH_0	1,90E-12
10	Fe^{+2}	0,000109	35	CO_2^0	0,003345	10	Fe^{+2}	3,73E-05	35	CO_2^0	0,001654
11	FeCl^+	5,16E-08	36	CO_3^{-2}	7,83E-08	11	FeCl^+	1,77E-08	36	CO_3^{-2}	1,30E-07
12	FeOH^+	9,07E-09	37	HCO_3^-	0,001521	12	FeOH^+	5,72E-09	37	HCO_3^-	0,001379
13	FeHSO_4^{+2}	9,28E-24	38	CH_4^0	9,27E-19	13	FeHSO_4^{+2}	7,88E-25	38	CH_4^0	1,68E-18
14	FeSO_4^+	1,08E-18	39	Cl^-	0,00047	14	FeSO_4^+	1,71E-19	39	Cl^-	0,00047
15	$\text{Fe}(\text{SO}_4)_2^-$	2,00E-20	40	H_2^0	9,91E-14	15	$\text{Fe}(\text{SO}_4)_2^-$	3,17E-21	40	H_2	1,38E-13
16	Fe^{+3}	3,86E-19	41	$\text{S}_2\text{O}_3^{-2}$	6,95E-18	16	Fe^{+3}	5,99E-20	41	$\text{S}_2\text{O}_3^{-2}$	7,51E-18
17	$\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{+4}$	5,52E-29	42	HSO_3^-	5,51E-16	17	$\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{+4}$	4,61E-30	42	HSO_3^-	4,14E-16
18	FeCl^{+2}	3,10E-21	43	SO_3^{-2}	6,74E-17	18	FeCl^{+2}	4,84E-22	43	SO_3^{-2}	9,24E-17
19	FeCl_2^+	5,95E-24	44	HSO_4^-	3,87E-08	19	FeCl_2^+	9,38E-25	44	HSO_4^-	2,10E-08
20	FeCl_3^0	3,33E-28	45	SO_4^{-2}	0,001074	20	FeCl_3^0	5,28E-29	45	SO_4^{-2}	0,001066
21	FeO^+	8,43E-14	46	H_2S^0	4,28E-12	21	FeO^+	4,49E-14	46	H_2S^0	4,66E-12
22	FeO_2^-	1,33E-18	47	HS^-	3,24E-13	22	FeO_2^-	2,43E-18	47	HS^-	6,49E-13
23	FeO_2H^0	2,61E-15	48	S^{-2}	5,55E-26	23	FeO_2H^0	2,60E-15	48	S^{-2}	2,03E-25
24	FeOH_2^+	6,97E-16	49	Гетит	0,000807	24	FeOH_2^+	2,01E-16	49	Гетит	0,000891
25	MgCO_3^0	1,10E-08	50	Пірит	5,76E-05	25	MgCO_3^0	1,85E-08	50	Пірит	6,36E-05
pH 6,12						pH 6,38					

що, можливо, найчастіше повна стабілізація хімічних реакцій у відчуженій з природного середовища пробі води настає приблизно через декілька десятків хвилин або декілька годин. Але точний час встановлення рівноваги для кожної води ніколи не визначався. Хоча ми знаємо, що відмінності у лікувальних властивостях мінеральної води, спожитої безпосередньо на курорті і згодом, існують. При порівнянні розрахованих програмою GEMs двох складів Слов'яногірської води (табл. 2) – перший – в умовах тиску, в присутності визначеного у польових умовах вмісту CO₂, другий – в поверхневих умовах з «дегазацією» – виявляються відмінності у цих двох практично «різних» складах однієї води. З позицій звичайного споживача – це факт, отриманий з безпосереднього досвіду споживання.

Час настання зміни компонентного складу мінеральної води та досягнення нею рівноважного стану можна виміряти, наприклад, точними замірами рН води або її окисно-відновного потенціалу *Eh* протягом деякого часу до встановлення стабілізації показників.

Розглянемо результати розрахунку рівноважного стану мінеральної води Слов'яногірська, представленого у табл. 2 (стовпчики 6-11). Він

відповідає хімічному складу води, охарактеризованому лабораторними аналізами і наведеному у табл. 1. Власне, можна сказати, що у табл. 2 представлений той самий аналіз води, який у табл. 1 нараховує дев'ять позицій, але у більш розширеному вигляді, що налічує 50 позицій.

У табл. 2 результати розраховані у дещо інших одиницях – не у мг/дм³, а у моль/кг. У цих одиницях кількість речовини приблизно $n \times (10^{-8} - 10^{-10})$ моль/кг відповідає вмісту більшості мікроелементів, що найчастіше визначаються для питних та мінеральних вод.

Отже, відносно речовин, вміст яких малий ($< 1 \times 10^{-10}$ моль/кг), ми можемо зробити два припущення: 1) вони дійсно присутні у воді, на сучасному рівні перевірити це можливо, технології існують, але основна проблема – це, напевно, відсутність запиту на вирішення проблеми; 2) їх присутність (особливо це стосується тих компонентів, яких дуже мало, 1×10^{-20} моль/кг) пояснюється суто математичними розрахунками – особливостями математичного наближення до розрахунку складного багатовимірного простору, який формує формалізований багатоконпонентний склад води.

Виділимо в окрему табл. 3 всі компоненти складу, вміст яких понад 1×10^{-10} моль/кг.

Таблиця 3. Компоненти складу води, кількісний вміст або концентрація понад 1×10^{-10} моль/кг (виділені з табл. 2)

Table 3. The components of the water's composition, whose quantity or concentration greater than 1×10^{-10} mol/kg (extracted from the table 2)

№ з/п	Компонент	Молярність, моль/кг	№ з/п	Компонент	Молярність, моль/кг
1	2	3	4	5	6
1	CaCO ₃ ⁰	9,81E-08	14	MgOH ⁺	5,00E-10
2	CaHCO ₃ ⁺	1,71E-05	15	MgSO ₄ ⁰	3,97E-05
3	CaSO ₄ ⁰	0,000132	16	NaCO ₃ ⁻	1,86E-09
4	Ca ⁺²	0,001301	17	NaHCO ₃ ⁰	3,84E-07
5	FeCO ₃ ⁰	5,56E-08	18	NaSO ₄ ⁻	2,09E-06
6	FeHCO ₃ ⁺	5,37E-06	19	Na ⁺	0,000568
7	FeSO ₄ ⁰	3,05E-06	20	CO ₂ ⁰	0,001654
8	Fe ⁺²	3,73E-05	21	CO ₃ ⁻²	1,30E-07
9	FeCl ⁺	1,77E-08	22	HCO ₃ ⁻	0,001379
10	FeOH ⁺	5,72E-09	23	Cl ⁻	0,00047
11	MgCO ₃ ⁰	1,85E-08	24	HSO ₄ ⁻	2,10E-08
12	MgHCO ₃ ⁺	4,21E-06	25	SO ₄ ⁻²	0,001066
13	Mg ⁺²	0,000356	26	Гетит	0,000891
			27	Пірит	6,36E-05

З табл. 3 випливає, що навіть після усіх внесених обмежень найпростіший склад води, лабораторний аналіз якої встановив дев'ять наявних компонентів складу, представлений щонайменше 27 різними компонентними формами складу.

Найбільш несподіваною виявляється присутність так званої «твердої фази» – мінералів гетиту та піриту. Хоча усі відомі джерела з гідрогеологічних питань свідчать про те, що хімічні елементи можуть мігрувати у вигляді суспензії, в колоїдній та розчиненій формах, звичайний хімічний аналіз і вкорінене уявлення «іонного складу» води якось «завуальовують» той факт, що частина виявленого у хімічній лабораторії валового складу води насправді належить не катіонам і аніонам, а сформованим молекулам мінералів.

Як видно з табл. 2 та 3, кількісний вміст гетиту (особливо) і піриту не такий вже і малий, практично на рівні вмісту основних іонів.

Присутність «твердої фази» у водах, як питних, так і мінеральних, та її можливий вплив на здоров'я досі ніяк не фіксувалися і не вивчалися. Хоча є багато навколонукових відомостей, які стверджують про явний вплив різних мінералів на стан здоров'я людини.

Розглянемо «дегазований» зразок мінеральної води Слов'яногірська (табл. 3). Встановлено, що у воді є надлишок гідрокарбонатів, визначених за лабораторними аналізами. Тому у представленому в табл. 3 розрахунковому аналізі дегазованої води перше місце за концентраційним вмістом посідає (несподівано?) розчинений вуглекислий газ CO_2^0 – 0,00165 моль/кг.

Повернемось до табл. 2. В умовах водоносного пласта під тиском увесь наявний вуглекислий газ Слов'яногірської води також представлений у розчиненому стані (рядок 10, стовпчик 5). Саме тому рН води у пластових умовах більш низький: вода кисліша.

Спрощена формула Курлова мінеральної води Слов'яногірська:



тобто, згідно з існуючими правилами, її називають сульфатно-гідрокарбонатною кальцієво-залізистою водою. Але, якщо проаналізувати дані табл. 3 за найбільшим кількісним вмістом розчинених компонентів та фаз, то «формально» воду Слов'яногірська слід назвати гідро-

карбонатно-сульфатною кальцієво-гетитовою водою. Тобто головні аніони (сульфат- та гідрокарбонат-іони) помінялися рангами, а серед катіонів на місці іону заліза (Fe^{+2}) стоїть зв'язана форма тривалентного (Fe^{+3}) заліза – гетит (FeOOH).

Концентрації основних іонів, зрозуміло, не відповідають тим, що вказані у початковому лабораторному аналізі, а перерозподілились між різними фазами та компонентними формами.

Серед знайомих іонних форм основного складу у табл. 3 ми бачимо: розчинені мінерали, наприклад кальцит (CaCO_3^0), магнезит (MgCO_3^0), сформовані молекули «нерозчинного» ангідриту CaSO_4^0 (можливо, уламки гіпсу або гіпс – $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), сульфату магнею MgSO_4^0 (вірогідно, уламки кізериту або сам кізерит – $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$), а також не зовсім звичні більш складні іони (катіони та аніони), наприклад MgHCO_3^+ , NaSO_4^- , FeHCO_3^+ , HSO_3^- і т.д.

Вивчення можливого впливу на здоров'я цих компонентів – справа майбутнього.

Проблема впливу якості питної та мінеральної води на здоров'я людини

Що саме означає питна вода для організму людини, як позначається на стані здоров'я людини хімічний склад природної води? Ці запитання можуть здатись несуттєвими, адже усі знають, що людина не може жити без води. Вода може бути смачною і не зовсім, але без неї жити не можна. Людина сприймає смаковими рецепторами концентрацію речовин у воді приблизно на рівні 0,1 г/л, тобто дуже малу кількість речовин. Але вичерпну науково обгрунтовану відповідь на запитання про вплив хоча б тієї частини складу води, яка представлена неорганічними речовинами природного походження (які ми тут обговорюємо), в наш час ми не отримуємо. Зовсім нещодавно (70-90-ті роки ХХ ст.) у багатьох вітчизняних підручниках із санітарної гігієни та екології людини висвітлювалась думка, що вмісту кальцію, магнею та інших природних інгредієнтів складу у воді дуже мало порівняно з їх вмістом у їжі, що такі кількості ніяк не можуть вплинути на стан організму. (Власне, такі порівняння – вмісту іонів у воді та іонів, які надходять до організму з їжею, – є і у сучасних джерелах.)

Цей приклад наведено для того, щоб було зрозуміло, наскільки проблема виявлення істинного складу води далека від вирішення. І саме в

силу того, що деякі усталені погляди на воду, зокрема її хімічний склад, що сформувались як серед гідрогеохіміків, так і серед медиків, гігієністів, заважають по-іншому поглянути на дійсний стан речей.

Одну з перешкод, яка є у гідрогеохімії, ми тут розглядаємо.

Що ж стосується малих кількостей речовин у воді, то ми можемо навести такий приклад: добова потреба у калії для організму дорослої людини становить приблизно 1,5-2 г; з їжею калій надходить у організм у формі органічних сполук (цитратів, фумаратів, глюконатів); але неорганічна сполука калію – всім відомий ціанід калію – може смертельно нашкодити організму у дозі всього-навсього 0,01 г.

Неорганічні природні речовини, які знаходяться у воді ще й у більш активному дисоційованому стані, можуть впливати (і впливають) на біологічний організм дуже помітно.

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»*, безперечно свідчать про зв'язок складу природних неорганічних складових води і здоров'я населення.

Наприклад, багатьма дослідниками у різних країнах [Anderson et al., 1975; Dzik, 1989; Leoni et al., 1985; Mazironi et al., 1979; Smith, Cromble, 1987; Zeighami et al., 1985] 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 [Bound et al., 1981; Crawford et al., 1972; Wigle et al., 1986; Zemla, 1980]. Жодного зв'язку не було знайдено іншими вченими [MacKinnon, Taylor, 1980; Sonneborn et al., 1983].

Протиріччя між різними дослідженнями стосуються і впливу деяких інших основних компонентів природного складу води на здоров'я людини.

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

Звичайно, задача виявити вплив на здоров'я одного з іонів складу, коли у воді завжди є й інші складові і дія їх комплексна, – дуже складна і в будь-якому випадку потребує певних зусиль для правильної постановки досліду та його інтерпретації.

Така задача не розв'язана, і, навіть, можна констатувати, що на даний час більшість дослідників над нею не працюють. Очевидно, що нині дослідження уперлися в «глухий кут».

Звичайно, тому є багато причин. На наш погляд, однією з причин є те, що склад води був представлений обмеженим, далеко не таким, яким він є насправді, і не таким, яким може бути поданий у наш час, коли є доступні засоби для його розширення та уточнення. Всім відомий очевидний факт, що живі організми специфічним чином відгукуються на хімічний склад кожної речовини, яка потрапляє у внутрішній обмін (приклад відносно форм вживання калію був наведений вище).

Тому, якщо ми хочемо зрозуміти, як впливає питна або мінеральна вода на організм, які ризики та наслідки очікують здоров'я населення та наступних поколінь при тривалому споживанні води якогось визначеного складу, ми повинні розглядати склад води якомога точніше, а не приблизно. Приблизні результати, здається, вже досягнуті.

В свій час нами було проведено вивчення зв'язків між складом води та здоров'ям населення (на прикладі онкозахворюваності) декількох областей України [Шестопапов и др., 2002; Шестопапов, Овчинникова, 2003].

Це пілотні дослідження. Їх потенційні можливості вже були розглянуті у відповідних публікаціях. У цій статті наша основна увага спрямована на необхідність застосування термодинамічних розрахунків для більш адекватного відображення складу води. Щоб ще раз продемонструвати таку необхідність, наведемо результати статистичних розрахунків, які не увійшли до згаданих робіт. Використані ті ж самі дані. У статті [Шестопапов, Овчинникова, 2003] кореляції показників здоров'я (онкозахворюваності) і складу основних іонів води розглядалися окремо по кожній з областей. В даному випадку (просто для ілюстрації) ми розглянемо кореляції, об'єднавши разом всі досліджувані області (Київську, Одеську, Полтавську, Рівненську та Харківську).

* Всі чотири редакції «Guidelines for Drinking-Water Quality» доступні на сайті ВООЗ.

В табл. 4 наведені кореляції у випадку, коли ми застосовуємо звичайне (застаріле) вираження складу води (через основні іони).

В табл. 5 подані результати з тими ж самими початковими аналізами, але з урахуванням більшості форм основних іонів, які були отримані після додаткових розрахунків рівноважних станів зразків води.

У табл. 5 з'явилися статистично значущі коефіцієнти кореляції ще з чотирма компонентами іонного складу. Це може свідчити про вже згаданий в тексті раніше (а відомий ще з давніх-давен) факт, що організм людини реагує не просто на валовий вміст якогось іона, а строго на вміст певної речовини.

В даному випадку ми розглядаємо ці результати як просту демонстрацію перспективності пропонованого нового підходу до вираження складу води.

Варто зазначити, що кореляційний зв'язок між основним складом води і здоров'ям людини, що її споживає, доволі складний. Так, зв'язок між онкологічною захворюваністю і мінералізацією питної води [Шестопапов и др., 2002; Шестопапов, Овчиннікова, 2003], представлений графічно, наочно демонструє дві різні області впливу – область прямого та область зворотного впливу мінералізації на кількість онкозахворюваних (на 100 000 населення), з існуванням максимуму (піку) між цими двома областями (рис. 1).

Таблиця 4. Коефіцієнти кореляції між онкозахворюваністю (осіб/100 000 населення) та іонним складом води (моль/кг). Вибірка з N=69 випадків. Виділено статистично значущий результат (рівень значущості $p < 0,05$)

Table 4. Correlation coefficients between cancer incidence (persons/100,000 population) and ionic composition of water (mol/kg). The sample is of N=69 cases. Statistically significant result (significance level of $p < 0.05$) highlighted

Показники складу	Мінералізація води	Іонна сила води	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻
Коефіцієнт кореляції	0,12	-0,07	0,07	-0,13	-0,15	0,05	-0,18	0,27

Таблиця 5. Коефіцієнти кореляції між онкозахворюваністю (осіб/100 000 населення) і вмістом основних іонів та іонних комплексів води (моль/кг). Вибірка з N=69 випадків. Виділено статистично значущий результат (рівень значущості $p < 0,05$)

Table 5. Correlation coefficients between cancer incidence (persons/100,000 population) and the content of basic ions and ionic complexes in water (mol/kg). The sample is of N=69 cases. Statistically significant result (significance level of $p < 0.05$) highlighted

Показники складу	Коефіцієнт кореляції	Показники складу	Коефіцієнт кореляції
Мінералізація води	0,12	Na ⁺	0,07
Мінімальна енергія Гіббса води	0,01	NaOH ⁰	0,24
Іонна сила води	-0,07	CO ₂ ⁰	0,11
pH	-0,14	CO ₃ ²⁻	0,19
Кальцит (тверда фаза)	0,09	HCO ₃ ⁻	0,27
CaCO ₃ ⁰	0,29	CH ₄ ⁰	-0,05
CaHCO ₃ ⁻	0,05	ClO ₄ ⁻	0,09
CaSO ₄ ⁰	-0,22	Cl ⁻	0,05
Ca ²⁺	-0,13	S ₂ O ₃ ²⁻	-0,17
CaOH ⁻	-0,30	HSO ₃ ⁻	-0,09
MgCO ₃ ⁰	0,05	SO ₃ ²⁻	-0,01
MgHCO ₃ ⁻	-0,01	HSO ₄ ⁻	-0,19
Mg ²⁺	-0,15	SO ₄ ²⁻	-0,18
MgOH ⁻	-0,17	H ₂ S ⁰	-0,09
MgSO ₄ ⁰	-0,26	HS ⁻	-0,04
NaCO ₃ ⁻	0,24	S ²⁻	0,10
NaHCO ₃ ⁰	0,04	HS ⁻	-0,04
NaSO ₄ ⁻	-0,15	S ²⁻	0,10

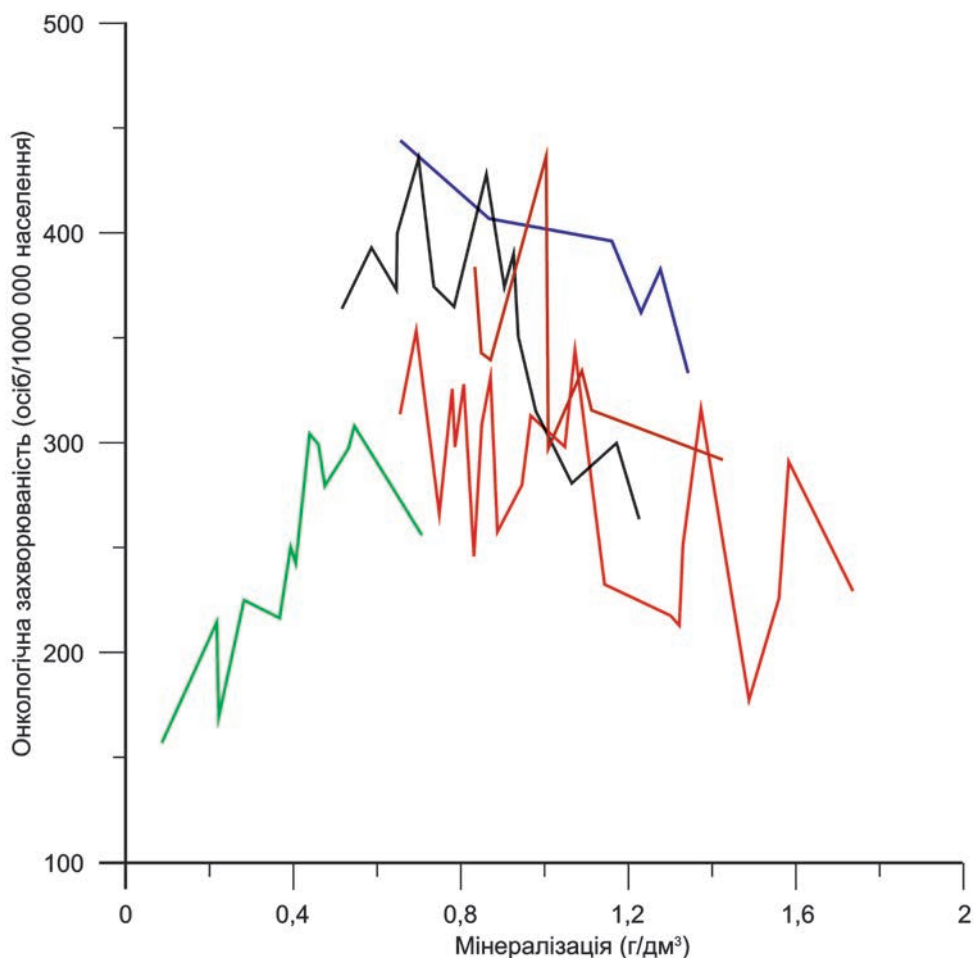


Рис. 1. Графіки залежності онкозахворюваності від мінералізації води:
чорна лінія – Київська, червона – Полтавська, синя – Одеська, рожева – Харківська,
зелена – Рівненська області

Fig. 1. Dependency graph of cancer incidence versus water salinity:
black line – Kyiv, red – Poltava, blue – Odesa, pink – Kharkiv, green – Rivne regions

Рис. 1 демонструє п'ять різних областей України (західна і східна її частини). Вони різні за географічним положенням, рівнем онкологічної захворюваності, хімічним складом і мінералізацією питних вод, за соціальними мірками. Єдине, що спільне у них, – це те, що досліджувались дані тільки по сільському населенню, яке більш залежне від місцевих джерел питної води.

Тим не менше, чітко видно, що є область графіку, де всі п'ять різних ліній наближаються до максимуму, а саме в інтервалі мінералізації $\sim 0,8-1,1$ г/дм³. У Рівненській області (зелена лінія) – мінералізація питних вод низька, наближається, але не дотягує до інтервалу максимуму захворюваності. В Одеській області (синя лінія) – навпаки, мінералізація вод дуже велика $\sim 1,0$ г/дм³ та більше. На рис. 1 є область зростання захворюваності (прямого впливу мінералізації)

і падіння захворюваності після досягнення максимуму (зворотного впливу сумарного складу води).

По-перше, такий характер графіків можна пояснити особливостями розчинності кальцію у воді. Наприклад, розчинність карбонату кальцію доволі мала, але вона зростає у присутності вуглекислого газу (з утворенням більш розчинних бікарбонатів) та збільшується у присутності сульфатного іона, калійного іона, іона амонію. У природних умовах із зростанням мінералізації водного розчину відбувається закономірна зміна у міграційній активності основних іонів – на міграційних кривих [Самарина, 1977] доволі різке зменшення вмісту гідрокарбонат- і кальцій-іонів та збільшення сульфат- і натрій-іонів у складі підземних вод помітне в інтервалі мінералізації $\sim 0,5-1,0$ г/дм³ (рис. 2).

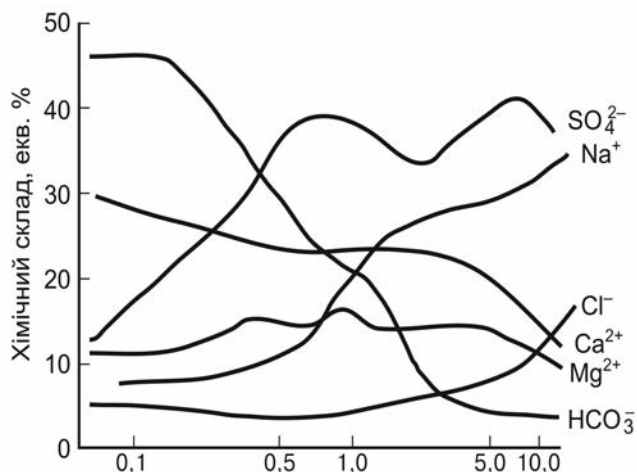


Рис. 2. Міграційні криві (за Є.В. Часовниковою, 1971). Поведінка макрокомпонентів у підземних водах [Самарина, 1977]

Fig. 2. Migration curves (by E.V. Chasovnykova, 1971). The behavior of main components in groundwater [Самарина, 1977]

По-друге, криволінійний характер графіків з існуванням максимуму можна спробувати пояснити і законами *принципу лімітуючих факторів* (закон мінімуму Лібіха, закон толерантності Шелфорда). Як відомо, цей **принцип** формулюється так: якщо хоч один екологічний фактор виходить за межі діапазону толерантності, то він стає обмежувальним. Коли значення такого фактора ще не досягло летальної границі, але вже вийшло із зони оптимуму, організм відчуває фізіологічний стрес. Діапазон (межі) толерантності чітко видно на рис. 3.

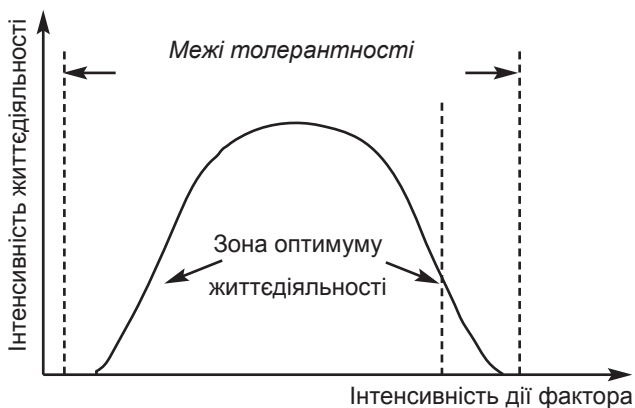


Рис. 3. Крива толерантності Шелфорда

Fig. 3. Shelford tolerance curve

Якщо проаналізувати разом закон толерантності та залежність захворюваності від інтегрального складу води, представленого на графіку (рис. 1), то можна зробити такий висновок: в інтервалі мінералізації ~ 1 г/дм³ невідомий

поки що фактор (або фактори) складу води наближається (наближаються) до границі зони толерантності. В результаті захворюваність зростає і досягає свого максимуму. Потім, за межами інтервалу (~ 1 г/дм³) дія негативного фактора або припиняється, або нейтралізується, або негативний фактор зникає, або збільшується вплив якогось позитивного фактора. Це належить з'ясувати.

Дані по міграції основних іонів у підземних водах (рис. 2) не протирічать таким міркуванням, скоріше їх підтверджують.

Якщо такі припущення з часом виявляться вірними, то, очевидно, можна бути знайти і засіб, що може нейтралізувати негативний ефект або збільшити вплив позитивного фактора (факторів).

З усього наведеного випливає таке: вивчення впливу питних та мінеральних вод на здоров'я людини потребує перш за все залучення усіх доступних на наш час знань про воду. Термодинамічний аналіз рівноважного стану води, вивчення докладного аналізу компонентних форм хімічного складу – це необхідний перший етап.

Висновки

У нашій країні використання термодинамічних методів є недостатнім, а повільне входження в повсякдення природничих наук (зокрема, геохімії та гідрогеохімії) термодинамічних розрахунків відбувається з різних причин, серед яких були навіть політичні (у колишньому СРСР).

Проблеми, що безпосередньо торкаються вивчення впливу хімічного складу питної та мінеральної води на здоров'я людини, назріли не тільки у нашій країні, а є актуальними у всьому світі. В багатьох країнах в цій галузі після прориву у дослідженнях у 60-80-х роках ХХ ст., які зафіксували, що організм людини безперечно реагує на основний склад води, на початку ХХІ ст. спостерігається ситуація «глухого кута».

В даній статті застій у дослідженнях впливу питних вод на здоров'я людей ми пояснюємо застосовуючи впровадженні термодинамічних розрахунків при опробуванні питних вод. В цілому, такого роду дослідження (впливу питної води) знаходяться на стику гідрогеології, гідрогеохімії, з одного боку, та фізіології і медицини – з іншого. Ми вважаємо, що обов'язок науковців

та геологічної служби на даному етапі полягає в тому, щоб забезпечити медичні та інші зацікавлені служби новою сучасною якістю хімічного аналізу води, що обов'язково включає термодинамічний аналіз проби води або розрахунок рівноважного стану води як запоруку більш адекватного і повного вираження її хімічного складу.

Список літератури / References

1. **Гаррелс Р.** Минеральные равновесия при низких температурах и давлениях / Гаррелс Р. – М.: Иностран. лит., 1962. – 306 с.

Garrels R., 1962. Mineral equilibria at low temperature and pressure. Moscow: Inostrannaya literatura, 306 p. (in Russian).

2. **Гаррелс Р.М.** Растворы, минералы, равновесия / Гаррелс Р.М., Крайст Ч.Л. – М.: Мир, 1968. – 368 с.

Garrels R.M., Christ C. L., 1968. Solutions, minerals and equilibria. Moscow: Mir, 368 p. (in Russian).

3. **Гиббс Дж.** Термодинамика. Статистическая механика / Гиббс Дж. – М.: Наука, 1982. – 584 с.

Gibbs J., 1982. Thermodynamics. Statistical mechanics. Moscow: Nauka, 584 p. (in Russian).

4. **Дривер Дж.** Геохимия природных вод / Дривер Дж. – М.: Мир, 1985. – 440 с.

Drever J., 1985. The geochemistry of natural waters. Moscow: Mir, 440 p. (in Russian).

5. **Крайнов С.Р.** Методы геохимического моделирования и прогнозирования в гидрогеологии / Крайнов С.Р., Шваров Ю.В., Гричук Д.В. и др. – М.: Недра, 1988. – 254 с.

Craynov S.R., Shvarov Y.V., Grychuk D.V. et al., 1988. Methods of geochemical modeling and forecasting in hydrogeology. Moscow: Nedra, 254 p. (in Russian).

6. **Крайнов С.Р.** Геохимия подземных вод хозяйственно-питьевого назначения / Крайнов С.Р., Швец В.М. – М.: Недра, 1987. – 237 с.

Craynov S.R., Shvec V.M., 1987. The geochemistry of groundwater for potable purpose. Moscow: Nedra, 237 p (in Russian).

7. **Никаноров А.М.** Гидрохимия: учебник / Никаноров А.М. – СПб.: Гидрометеоздат, 2001. – 444 с.

Nikanorov A.M., 2001. Hydrochemistry: text-book. St. Peterburg : Hydrometeoizdat, 444 p. (in Russian).

8. **Самарина В.С.** Гидрогеохимия: учебное пособие / Самарина В.С. – Л.: Изд-во Ленингр. ун-та, 1977. – 300 с.

Samarina V.S., 1977. Hydrogeochemistry: text-book. Leningrad: Izdatelstvo Leningradskogo Universiteta, 300 p. (in Russian).

9. **Шварцман Ю.М.** Отчет о поисково-разведочных работах на железистые минеральные воды на

Результаты пілотного статистичного кореляційного аналізу зв'язків між здоров'ям населення та складом питної води, більш наближеним до істинного складу, свідчать про безперечну перспективність майбутніх досліджень впливу, уточненого згідно з принципами рівноважної хімічної термодинаміки складу вживаних вод, на показники здоров'я людини.

участке Славяногорском Донецкой области УССР / Шварцман Ю.М., Беседа Н.И. – Славяногорский г/с Донецкой обл., 1972 г.

Shvarcman Y.M., Beseda N.I., 1972. Report of exploration work to discover the ferriferous mineral waters in the area Slavyanogorsk the Donetsk region of the Ukrainian SSR (in Russian).

10. **Шестопапов В.М.** Подземные воды и здоровье?! / Шестопапов В.М., Овчинникова Н.Б. // Экология довкілля. – 2003. – № 1. – С. 19-33.

Shestopalov V.M., Ovchinnikova N.B., 2003. Groundwater and Health?! *Ecologiya dovkillya*, № 1, p. 19-33 (in Russian).

11. **Шестопапов В.М.** Анализ влияния подземных питьевых вод на здоровье населения (на примере Одесской области) / Шестопапов В.М., Овчинникова Н.Б., Голубчиков М.В. // Геол. журн. – 2002. – № 1 (299). – С. 7-14.

Shestopalov V.M., Ovchinnikova N.B., Golubchikov M.V., 2002. Underground drinking water and human health effect (in the Odessa region). *Geologichnyy Zhurnal*, № 1 (299), p. 7-14 (in Russian).

12. **Anderson T.W. et al.** Ischemic heart disease, water hardness and myocardial magnesium // Canadian Medical Association journal. – 1975. – Vol. 113. – P. 119-203.

Anderson T.W. et al., 1975. Ischemic heart disease, water hardness and myocardial magnesium. *Canadian Medical Association journal*, vol. 113, p. 119-203 (in English).

13. **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.

Bound J.P. et al., 1981. The incidence of anencephalus in the Fylde Peninsula 1956-1976 and changes in water hardness. *Journal of epidemiology and community health*, vol. 35 (2), p. 102-105 (in English).

14. **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.

Crawford M.D., Gardner M.J., Sedgwick P.A., 1972. Infant mortality and hardness of local water supplies. *Lancet*, vol. 1 (758), p. 988-992 (in English).

15. **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.
- Dzik A.J.**, 1989. Cerebrovascular disease mortality rates and water hardness in North Dakota. *South Dakota journal of medicine*, vol. 42 (4), p. 5-7 (in English).
16. **Kubis M.** The relationship between water hardness and the occurrence of acute myocardial infarction // *Acta Universitatis Palackianae Olomucensis Facultatis Medicae*. – 1985. – Vol. 111. – P. 321-324.
- Kubis M.**, 1985. The relationship between water hardness and the occurrence of acute myocardial infarction. *Acta Universitatis Palackianae Olomucensis Facultatis Medicae*, vol. 111, p. 321-324 (in English).
17. **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.
- Leoni V., Fabiani L., Ticchiarelli L.**, 1985. Water hardness and cardiovascular mortality rate in Abruzzo, Italy. *Archives of environmental health*, vol. 40 (5), p. 274-278 (in English).
18. **MacKinnon A.U., Taylor S.H.** Relationship between sudden coronary deaths and drinking water hardness in five Yorkshire cities and towns // *International journal of epidemiology*. – 1980. – Vol. 9 (3). – P. 247-249.
- MacKinnon A.U., Taylor S.H.**, 1980. Relationship between sudden coronary deaths and drinking water hardness in five Yorkshire cities and towns. *International journal of epidemiology*, vol. 9 (3), p. 247-249 (in English).
19. **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.
- Masironi R., Pisa Z., Clayton D.**, 1979. Myocardial infarction and water hardness in the WHO myocardial infarction registry network. *Bulletin of the World Health Organization*, vol. 57, p. 291-299 (in English).
20. **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.
- Smith W.C., Crombie I.K.**, 1987. Coronary heart disease and water hardness in Scotland—is there a relationship? *Journal of epidemiology and community health*, vol. 41, p. 227-228 (in English).
21. **Sonneborn M. et al.** Health effects of inorganic drinking water constituents, including hardness, iodide and fluoride // *CRC critical reviews on environmental control*. – 1983. – Vol. 13 (1). – P. 1-22.
- Sonneborn M. et al.**, 1983. Health effects of inorganic drinking water constituents, including hardness, iodide and fluoride. *CRC critical reviews on environmental control*, vol. 13 (1), p. 1-22 (in English).
22. **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.
- Wigle D.T. et al.**, 1986. Contaminants in drinking water and cancer risks in Canadian cities. *Canadian journal of public health*, vol. 77 (5), p. 335-342 (in English).
23. **Zeighami E.A. et al.** Drinking water inorganics and cardiovascular disease: a case-control study among Wisconsin farmers // *Calabrese EJ, Tuthill RW, Condie L., eds. Advances in modern toxicology - Inorganics in drinking water and cardiovascular disease*. Princeton, NJ, Princeton Scientific Publishing, 1985.
- Zeighami E.A. et al.** Drinking water inorganics and cardiovascular disease: a case-control study among Wisconsin farmers. In: *Calabrese EJ, Tuthill RW, Condie L., eds. Advances in modern toxicology - Inorganics in drinking water and cardiovascular disease*. Princeton, NJ, Princeton Scientific Publishing, 1985 (in English).
24. **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.
- Zemla B.**, 1980. Geographical incidence of gastric carcinoma in relation to hardness of water for drinking and household needs. *Wiadomosci lekarskie*, vol. 33 (13), p. 1027-1031 (in English).

Стаття надійшла
26.09.2016