УДК 615.838.7.074:504.064.3

О.М. Нікіпелова, канд. хім. наук, ст. наук. співр., Укр. наук.-дослід. ін-т мед. реабілітації та курортології, м. Одеса

РЕЗУЛЬТАТИ МОНІТОРИНГУ КОЛОЇДНО-ХІМІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ МУЛОВИХ СУЛЬФІДНИХ СИСТЕМ КУЯЛЬНИЦЬКОГО ЛИМАНУ ТА ОЗЕРА ЧОКРАК

О.М. Нікіпелова. **Результати моніторингу колоїдно-хімічних властивостей мулових сульфідних систем Куяльницького лиману та озера Чокрак.** Проведено визначення основних фізико-хімічних показників, макроскладу грязевого розчину і ропи, повний хімічний аналіз пелоїдів за схемою Щукарева, механічного складу пелоїдів та їх остову. Розглянуто динаміку змін колоїдно-хімічних властивостей пелоїдів.

Е.М. Никипелова. **Результаты мониторинга коллоидно-химических свойств иловых сульфидных систем Куяльницкого лимана и озера Чокрак.** Проведено определение основных физико-химических показателей, макросостава грязевого раствора и рапы, полный химический анализ пелоидов по схеме Щукарева, механического состава пелоидов и их остова. Рассмотрена динамика изменений колоидно-химических свойств пелоидов.

E.M. Nikipelova. **Monitoring results of colloidal-chemical properties of silt sulfide systems of Kuyalnitskiy estuary and lake Chokrak.** The basic physical and chemical indexes of gross composition of muds solution and brines are determined, as well as the thorough chemical analysis of peloids' by the Schukarev chart, of peloids' mechanical composition and their frame. The dynamics of changes of peloids' colloidal-chemical properties is considered.

Мулові сульфідні пелоїди — це органо-мінеральні тонкодисперсні мулові відклади солоних водоймищ: приморські, морські, материкові, озерно-ключові. Переважними компонентами їх складу є речовини мінерального походження. Відмінною особливістю цих осадів є присутність сульфатів, сірководню і сірчистих сполук заліза, а також коливання мінералізації, активної реакції середовища, вмісту окремих компонентів та протязі часу.

Останнім часом розвиток грязевих курортів супроводжувався посиленням сільськогосподарської і промислової діяльності. Тому зростання антропогенного навантаження на курортні райони півдня України вплинуло і на стан родовищ мулових сульфідних грязей (пелоїдів). У зв'язку з цим виникла проблема їх моніторингу.

Характерними представниками родовищ такого типу пелоїдів є Куяльницкий лиман (Одеська обл.) [1…3] та оз. Чокрак (АР Крим) [4…6]. Родовища розташовані у регіонах, які відрізняються за різним ступенем урбанізації, сільськогосподарською специфікою, що відбивається на хімічному складі покладів. Оскільки мулові сульфідні системи Куяльницького лиману та озера Чокрак багато десятиріч використовуються у лікувальній практиці, то викликає інтерес оцінити сучасний стан покладів на основі моніторингу їх колоїдно-хімічних властивостей.

Складність оцінки пелоїдних систем полягає в значному різноманітті екологічних чинників, які впливають на їх фізико-хімічний склад, мікробіологічні властивості та терапевтичну активність.

Для вирішення цієї проблеми проведено дослідження щодо хімічного моніторингу пелоїдних систем Куяльницького лиману та оз. Чокрак.

Здійснено визначення основних колоїдно-хімічних властивостей макроскладу грязевого розчину та ропи, повного хімічного аналізу за схемою Щукарева, механічного складу та остову пелоїдів [7].

Розглядається динаміка можливих змін їх фізико-хімічного складу.

На протязі багатьох років проводились різнобічні дослідження колоїдно-хімічних властивостей та складу пелоїдів Куяльницького лиману [8…10] .

Пелоїдні системи Куяльницького лиману зазнали великих змін, обумовлених як безперервно протікаючим процесом пелоїдоутворення та коливаннями гідрологічного режиму водоймища, так і постійною експлуатацією пелоїдного покладу у південній частині лиману (табл. 1).

Масова частка вологи є одним із найважливіших фізичних характеристик пелоїдів, її значення можуть залежати від цілого ряду чинників: концентрації солей, механічного складу, умов залягання тощо.

Таблиця 1

Повний хімічний аналіз пелоїдів Куяльницького лиману за схемою Щукарева

Компоненти пелоїдів, %	1951	1965	1968	1984	1995	2004	2007, Точка 1/2
Рідка фаза	57,32	48,95	50,73	67,43	58,36	52,93	67,47
Грязевий розчин, у т.ч. вода	54,36	43,40	46,8	61,80	47,35	46,29	57,69
Розчинені солі:	2,96	5,55	3,93	5,63	11,01	6,64	5,78
$Na^+ + K^+$	0,94			1,74	3,22	2,17	3,08
Ca^+	0,04			0,05	0,13	0,09	0,14
Mg^{2+}	0,11			0,25	0,61	0,20	0,52
SO_4^{2-}	0,05			0,17,	0,27	0,25	0,36
Cl^-	1,76			3,34	6,74	3,87	5,62
CO_3^{2-}	0,01			0,01	0,02	–	–
HCO_3-	0,03			0,07	0,02	0,06	0,06
Тверда фаза							
I. Кристалічна частина	43,28		40,55	25,62	44,84	37,58	22,33
1. Кальцієво-магнезіальний скелет	5,57		8,34	8,47	18,97	10,05	7,09
у т.ч. $Ca\ SO_4 \cdot 2H_2O$	0,15	0,33	0,93	0,59	6,02	–	1,08
$Ca_3(PO_4)_2$	0,27		2,51	0,35	0,12	0,61	0,15
$CaCO_3$	5,06	3,29	1,43	6,29	12,67	2,64	5,32
$MgCO_3$	0,10	1,07	3,47	1,24	0,66	6,80	0,54
2. Глинистий остів (силікатні частки діаметром більше $0{,}001 \cdot 10^{-3}$ м)	22,99	32,27	32,31	17,45	25,87	27,30	15,24
II. Гідрофільний колоїдний комплекс	14,72			12,58	7,81	9,72	10,20
1. Силікатні частки діаметром менше $0{,}001 \cdot 10^{-3}$ м	8,51	4,53	4,46	6,34	2,96	2,64	2,86
2. Речовини, розчинні у 10 % HCl, у т.ч.:	5,73	9,77	6,88	4,40	1,78	4,97	5,10
SiO_2	2,64	1,20	1,37	0,50	0,32	0,25	0,20
Al_2O_3	2,15	2,19	3,68	3,23	1,32	3,47	4,15
Fe_2O_3	0,72	1,29	1,30	0,43	0,02	0,64	0,39
FeO	0,16	0,21	0,22	0,05	0,09	0,61	0,30
MnO	0,06		0,01	0,04	–	–	0,06
P_2O_5	–	–	–	0,16	–	–	–
3. Гідротроілліт	0,46			0,29	0,29	0,32	0,39
4. Органічні речовини, у т.ч. $C_{орг.}$	2,20	1,05		1,28	2,58	1,83	1,75
5. Поглинуті іони	0,05	2,76		0,005	0,16	0,1	0,10

Отримані дані показують, що більшість проб мають масову частку вологи в межах 40...50 %. Ряд проб характеризується більш низькими значеннями масової частки вологи — 32,0 % (1961 р.), 39,0 % (1969 р.), 36,34 % (1995 р.), що можна пояснити тим, що проби пелоїдів були відібрані у засушливий період року.

Важливим критерієм оцінки якості пелоїдів є їх фізико-механічні властивості. Знання фізичних та фізико-хімічних параметрів необхідно при організації грязевого господарства та використанні пелоїдів, що пов’язане з їх нагрівом, обладнанням відповідних приміщень в грязелікарні, а також при дозуванні лікувальних процедур. Наукове обґрунтування механізму дії пелоїдів не може даватись без урахування їх пластично-в’язких та інших властивостей.

Структура пелоїдів, міцність якої характеризується величиною напруги зсуву, є однією із найважливіших їх властивостей, яка визначає можливість їх використання у вигляді аплікацій. Величина напруги зсуву сама собою не визначає якість пелоїдів, а характеризує тільки стан придатності їх для того чи іншого виду грязелікування: аплікацій, ванн тощо.

Мулові сульфідні пелоїди, напруга зсуву яких досягає високих значень, при підготовці до процедур змішують з ропою, доводять цей показник до 150...250 Па.

Липкість характеризує силу зчеплення пелоїдів, чим забезпечує тісне прилягання їх до поверхні тіла хворого. Величина оптимальної липкості для мулових пелоїдів складає 200…1000 Па.

До 1975 р. пелоїди Куяльницького лиману мали великі значення напруги зсуву: 800...1500 Па, після чого значення різко зменшились до 300…500 Па.

Сірководень, який утворюється в пелоїдних системах при біохімічному відновленні сульфатів грязевих розчинів в умовах анаеробного середовища, обумовлює біохімічну активність пелоїдів.

Порівнюючи приведені дані за вмістом сірководню, слід відмітити невелике його зниження після 1975 р. від 0,15...0,29 до 0,12...0,18 %, що може свідчити про поступове затухання біохімічних процесів.

Для більш повної характеристики колоїдно-хімічних властивостей мулових сульфідних систем пелоїди досліджують за схемою Щукарева.

Аналіз даних за цією схемою дозволяє скласти уяву щодо структури та хімічного складу пелоїдних систем, найважливіших їх механічних та термічних властивостей.

Рідка фаза — грязевий розчин, який містить розчинені солі — середовище, в якому головним чином протікають біохімічні та хімічні процеси, характерні для пелоїдів.

У порівнянні з 1951 р. відмічається посилене зростання концентрації розчинених солей з 2,96 (1951 р.) до 6,64 % (2004 р.). Із розчинених солей виділяються іони натрію та калію, а також хлорид-іони.

У кальцієво-магнезіальному скелеті відмічається перерозподіл солей: на сьогодні переважають карбонати кальцію та магнію.

Колоїдний комплекс є найбільш хімічно активною частиною твердих речовин мулових сульфідних пелоїдів, знаходиться у постійній взаємодії з їх рідкою фазою.

В гідрофільному колоїдному комплексі відмічається зменшення силікатних часток діаметром менше $0{,}001 \cdot 10^{-3}$ м, SiO_2, Fe_2O_3, MnO.

Таким чином, моніторинг основних колоїдно-хімічних характеристик мулових сульфідних пелоїдів Куяльницького лиману на протязі більш 50 років свідчить про погіршення їх стану — зниження масової частки вологи, напруги зсуву, липкості, вмісту сірководню, концентрації біологічно активних компонентів.

Контроль за якістю пелоїдів озера Чокрак здійснювала Феодосійська гідрогеологічна режимно-експлуатаційна станція ЗАТ “Укрпрофоздоровниці”, яку в останні роки ліквідовано.

Для пелоїдних покладів озера Чокрак за майже 40-річний період відмічається зростання масової частки вологи від 46,0 (1966 р.) до 58,44 % (2001 р.), напруги зсуву та липкості (табл. 2).

Відмічається також зростання концентрації $C_{орг}$ від 0,84 (літо 1972 р.) до 1,64 % (2001 р.), що характеризує зростання активності біохімічних процесів у пелоїдних покладах. Концентрація сірководню приблизно однакова — 0,25...0,29 %.

При розгляді повного хімічного аналізу мулових сульфідних систем озера Чокрак за схемою Щукарева відмічається зменшення концентрації розчинених солей від 15,88 (1965 р.) до 7,57 % (2004 р.) та відповідно і основних іонів — хлоридів натрію та калію.

За майже 40 років виросли значення кальцієво-магнезіального скелету від 7,42 (1965 р.) до 13,78 % (2004 р.).

У гідрофільному колоїдному комплексі зросла кількість силікатних часток діаметром менше $0{,}001 \cdot 10^{-3}$ м, органічних речовин.

За результатами досліджень хімічний моніторинг мулових сульфідних систем озера Чокрак свідчить про їх кондиційність, відповідність до вимог, які висуваються до пелоїдів при їх використанні у лікувальній практиці.

Таблиця 2

Повний хімічний аналіз пелоїдів озера Чокрак за схемою Щукарева

Компоненти пелоїдів, %	1965	1972	1985	1998	2004
Рідка фаза	66,12	67,02	67,02	71,98	52,26
Грязевий розчин, у т.ч. вода	50,24	52,93	52,93	61,30	44,69
Розчинені солі:	15,88	14,09	14,09	10,68	7,57
$Na^+ + K^+$	4,48	6,61	6,61	3,32	2,29
Ca^+	0,02	0,11	0,11	0,03	0,04
Mg^{2+}	1,01	0,06	0,06	0,46	0,41
SO_4^{2-}	1,56	1,55	1,55	0,98	0,24
Cl^-	8,67	9,27	9,27	5,62	4,55
CO_3^{2-}	0,01	-	-	0,06	-
HCO_3-	0,06	0,25	0,25	0,21	0,04
Тверда фаза					
I. Кристалічна частина	12,72	37,02	37,02	16,63	30,99
1. Кальцієво-магнезіальний скелет	7,42	8,36	8,36	7,34	9,21
у т.ч. $Ca\ SO_4 \times 2\ H_2O$	3,86	4,14	4,14	0,22	0,40
$Ca_3(PO_4)_2$	0,86	0,59	0,59	1,14	0,94
$CaCO_3$	0,92	1,43	1,43	2,18	3,76
$MgCO_3$	1,98	2,19	2,19	3,80	4,11
2. Глинистий остів (силікатні частки діаметром більше $0{,}001 \cdot 10^{-3}$ м)	5,30	28,66	28,66	9,29	21,78
II. Гідрофільний колоїдний комплекс	25,42	9,43	9,43	11,39	16,75
1. Силікатні частки діаметром менше $0{,}001 \cdot 10^{-3}$ м	8,55	6,32	6,32	5,89	6,54
2. Речовини, розчинні у 10 % HCl, у т. ч.:	0,12	2,08	2,08	3,95	6,98
SiO_2	4,46	0,03	0,03	0,15	0,18
Al_2O_3	2,43	0,80	0,80	1,48	5,14
Fe_2O_3	–	0,40	0,40	–	0,81
FeO	0,23	0,57	0,57	2,16	0,09
MnO	0,01	0,04	0,04	0,16	–
P_2O_5	–	0,23	0,23	–	–
3. Гідротроілліт	0,55	0,50	0,50	0,50	0,52
4. Органічні речовини, у т.ч. $C_{орг.}$	–	0,52	0,52	0,99	2,61
5. Поглинуті іони	–	0,62	0,62	0,04	0,1

Таким чином, показано, що стан пелоїдів Куяльницького лиману за 50 років погіршився в результаті впливу різних чинників, а озера Чокрак за 40 років, навпаки, свідчить про його відповідність вимогам, які висуваються до пелоїдів при їх використанні у лікувальній практиці.

Для поліпшення якості мулових сульфідних пелоїдів необхідно здійснювати державний контроль за їх станом з метою попередження виснаження та втрати їх лікувальних властивостей.

Література

1. Балакина, М. Итоги наблюдения над режимом Куяльницкого лимана за период 1950 г. / М. Балакина, В. Любовская, А. Юрист // Изучение и изыскание курорт. ресурсов УССР. — Одесса, 1957. — Вып. 1. — С. 36 — 38.
2. Склярук, Д.И. Куяльницкий лиман и его природные лечебные ресурсы / Д.И. Склярук // Изучение и изыскание курорт. ресурсов УССР. — Одесса, 1957. — Вып. 1. — С. 8 — 11.
3. Слободян, Е.А. Эколого-геологические исследования донных осадков Куяльницкого лимана, Одесская область / Е.А. Слободян, О.В. Сторчак, В.В. Никулин // Екологія довкілля та безпека життєдіяльності. — 2007. — № 3. — С. 49 — 55.
4. Соляные озера Крыма / Н.С. Курнаков, В.Г. Кузнецов, А.И. Дзенс-Литовский, М.И. Равич. — М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1936. — 278 с.

5. Альбов, С.В., До питання про походження Чокракского озера у Криму / С.В. Альбов, Е.П. Горяїнов, А.А. Машир // Геол. журн. — 1968. — Т. 28.— № 1. — С. 93 — 94.
6. Михеева, Л.С. Чокракское озеро и его лечебные ресурсы / Л.С. Михеева // Лечеб. грязи СССР. — М.: ЦНИИ КиФ, 1971. — С. 99 — 109.
7. Бахман, В.И. Методика анализа лечебных грязей (пелоидов) / В.И. Бахман, К.А. Овсянникова, А.Д. Вадковская / Центр. ин-т курортологии и физиотерапии. — М., 1965. — 112 с.
8. Бурксер, Е.С. Химический анализ лечебной грязи / Е.С. Бурксер // Химико-фармацевт. вест. УССР. — Одесса, 1926.— № 1—2. — С. 4 — 7.
9. Бурксер, Е.С Гідрохімічні дослідження Куяльницького лимана влітку 1931р. / Е.С. Бурксер, Н.В. Комар, В.В. Бурксер // Бюл. бальнеофізіотерапевт. ін-ту. — 1932.— № 3 — 4. — С. 30 — 31.
10. Углеводы в грязевых отложениях ряда водоемов Украины / А.А. Колесникова, Л.А. Плисова, Е.М. Никипелова, К.И. Жилинская // Курортология и физиотерапия. — 1987. — Вып. 20. — С. 119 — 121.

Рецензент д-р техн. наук, проф. Одес. нац. політехн ун-ту Кожухар В.Я.

Надійшла до редакції 16 березня 2009 р.