УДК 615.838.7.073.074:551.468.4(477.74)

О. М. Нікіпелова, А. В. Мокієнко, Л. Б. Солодова, Ж. М. Боровська, О. А. Ціома, Х. О. Коєва, М. В. Шевченко
Державна установа «Український науково-дослідний інститут медичної реабілітації та курортології Міністерства охорони здоров'я України»,
Український державний центр стандартизації і контролю якості природних і преформованих засобів,
Лермонтовський пров., 6, м. Одеса, 65014, Україна
e-mail: mrik@kurort.odessa.net

ХАРАКТЕРИСТИКА ФІЗИКО-ХІМІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ПЕЛОЇДІВ ПРИЧОРНОМОРСЬКИХ ЛИМАНІВ

Вивчені основні фізико-хімічні властивості, склад ропи та розчинів лікувальних грязей (пелоїдів) причорноморських лиманів (Шаболатського / Будакского /, Хаджибейського, Куяльницького та Бурнас). Підтверджено їх відповідність вимогам, які висуваються до пелоїдів.

Ключові слова: лимани, пелоїди, фізико-хімічні властивості.

Бальнеогрязьові родовища мулових пелоїдів і ропи приморських озер є складними динамічними екосистемами, що формувалися в післяльодовиковий геологічний період в умовах трансгресії Чорного моря [1]. Протягом усього часу свого розвитку ці гідрогеологічні структури зазнають і продовжують зазнавати екзогенний вплив різних факторів, які є домінуючими при формуванні гідрологічного і гідрохімічного режиму солоних водойм.

Систематичне комплексне вивчення, аналіз і прогноз, технологічне регулювання перерахованих вище факторів, що дозволяє інтегровано оцінити режимоформуючі параметри і якість ресурсів конкретної бальнеогрязьової екосистеми, можна класифікувати як моніторинг родовищ природних лікувальних ресурсів [2].

Слід зазначити, що остання оцінка фізико-хімічних властивостей пелоїдів деяких причорноморських лиманів (Куяльницького, Хаджибейського, Тілігульського, Шаболатського /Будакського/) проводилась у 1980 – 1990 рр. [3, 4]. Дана робота є логічним продовженням досліджень, розпочатих у 2010 р., коли виконано першу спробу комплексної фізико-хімічної та санітарно-хімічної оцінки пелоїдів Шаболатського (Будакського) лиману [5].

Враховуючи зазначене, мета роботи полягала в характеристиці сучасного стану пелоїдів причорноморських лиманів (Шаболатського /Будакського/, Хаджибейського, Куяльницького та Бурнас) на основі визначення фізико-хімічних властивостей.

Матеріали і методи дослідження

Об'єкт досліджень – пелоїди причорноморських лиманів (Шаболатського /Будакського/, Хаджибейського, Куяльницького та Бурнас) (далі лимани).

Проби пелоїдів відібрано під час експедиційних виїздів на лимани: Шаболатський (Будакський) лиман (червень – вересень, щомісячно, 2010 р.; березень, квітень, липень, вересень, 2011 р.) – у 3-х точках (рис.); лиман Бурнас – червень

© О. М. Нікіпелова, А. В. Мокієнко, Л. Б. Солодова, Ж. М. Боровська, О. А. Ціома, Х. О. Коєва, М. В. Шевченко, 2012

2011 р. – у 4-х точках; Куяльницький та Хаджибейський лимани – серпень 2011 р. у 1-й точці; загалом 30 проб;

Комплекс фізико-хімічних досліджень пелоїдів лиманів включав наступне:

– визначення основних фізико-хімічних властивостей пелоїдних систем (pH, Eh, масова частка вологи, об'ємна вага, теплоємність, напруга зсуву, липкість, засміченість частками діаметром більше 0,25 · 10^{-3} м, $C_{орг}$, вміст H_2S);

– pH, Eh, макросклад розчину пелоїдів та ропи.

При визначенні фізико-хімічних властивостей пелоїдів використовували методики, викладені у посібнику [6].

Рис. Точки відбору проб ропи та пелоїдів:
№ 1 – Шаболатський лиман, точки № № 2, 3 – Будакський лиман

Результати дослідження

Відкладення пелоїдів Шаболатського (Будакського) лиману представлено мулами хорошої липкості, з запахом сірководню.

Основні фізико-хімічні властивості пелоїдів Шаболатського (Будакського) лиману наступні (табл. 1). Значення pH пелоїдів коливається в межах 7,15 – 7,35 од. pH, тобто характеризується нейтральною – слабколужною реакцією. Від'ємні значення Eh (від -200 до -320 мВ) свідчать про наявність окиснювальних процесів у осадах. Вміст сірководню коливається в межах 0,021 – 0,072 мг/дм^3. Значення масової частки вологи знаходяться в межах, допустимих для мулових сульфідних систем (25 – 67 %). В пелоїдах відмічається пряма кореляційна залежність між масовою часткою вологи та теплоємністю пелоїдів. Значення об'ємної ваги пелоїдів, яка виражається «невпорядкованістю» укладки зерен осаду, знаходяться в межах 1,24 (т.2) – 1,84 (т.3). Величина напруги зсуву обезводненого осадового матеріалу залежить від сил молекулярного притяжіння, які виникають між молекулами води і частинками осаду, з однієї сторони, та молекулами води і поверхнею тіла, яка стикається з пелоїдами, з другої. Значення напруги зсуву пелоїдів коливаються від 367,87 (т.2) до 735,75 Па (т.1). Пластично-в'язкі властивості пелоїдів визначаються липкістю, значення якої в досліджених пелоїдах знаходяться в межах 735,92 (т.3) – 1110,83 Па (т.1,2). За вмістом часток діаметром > 0,25· 10^{-3} м досліджені проби (за винятком пелоїдів т.1, відбір у вересні 2011 р.) не відповідають вимогам, які висуваються до пелоїдів (не більше 3 %), їх кількість складає 4,96 (т.1) – 28,69 % (т.3). Загальний вміст органічних речовин коливається від 0,45 (т.3) до 3,27 % (т.2).

Таким чином, досліджені мулові сульфідні пелоїди Шаболатського (Будакського) лиману за своїми фізико – хімічними властивостями відповідають

Таблиця 1

Основні фізико-хімічні показники пелоїдів Шаболатського (Будакського) лиману

Точка відбору проб	Дата відбору	pH, од. pH	Eh, мВ	Масова частка вологи, %	Об'єм-на вага	Напруга зсуву, Па	Липкість, Па	Питома тепломність, кДж/(кг • К)	Вміст H_2S, мг/дм^3	Засміченість частками, Ø > 0,25 • 10^{-3} м	С орг п/с зразок, %
т.1	03.2011	7,20	-220	58,84	1,34	649,91	1110,83	2,81	0,033	8,52	2,32
т.2	03.2011	7,15	-220	56,01	1,36	674,44	1110,83	2,72	0,021	7,11	1,93
т.3	03.2011	7,35	-200	35,82	1,62	490,50	1110,83	2,04	0,022	27,74	0,88
т.1	04.2011	7,25	-280	60,48	1,33	735,75	971,97	2,86	0,030	4,96	2,15
т.2	04.2011	7,20	-250	52,37	1,33	674,44	971,97	2,59	0,022	6,47	1,40
т.3	04.2011	7,25	-220	24,87	1,84	490,50	735,92	1,67	0,024	28,69	0,45
т.1	07.2011	7,30	-250	59,93	1,30	490,50	791,46	2,85	0,037	5,66	1,95
т.2	07.2011	7,20	-220	56,51	1,31	576,34	930,32	2,73	0,020	6,84	1,73
т.3	07.2011	7,25	-260	55,05	1,37	674,44	1041,40	2,68	0,042	10,47	1,77
т.1	09.2011	7,30	-260	58,98	1,28	551,81	902,55	2,82	0,054	2,07	2,98
т.2	09.2011	7,32	-320	66,88	1,24	367,87	944,20	3,08	0,072	6,37	3,27
т.3	09.2011	7,35	-320	55,23	1,36	551,81	1110,82	2,69	0,046	7,13	2,76

вимогам [7], що висуваються до пелоїдів, за винятком засміченості частками діаметром більше $0,25 \cdot 10^{-3}$ м.

Основні фізико-хімічні властивості пелоїдів лиманів Куяльницького, Хаджибейського та Бурнас наступні (табл. 2). Значення pH пелоїдів Куяльницького лиману – 6,70 од. pH (слабкокисла реакція), Хаджибейського лиману – 7,70 од. pH (слабколужна реакція), лиману Бурнас коливається в межах 7,40 – 7,75 од. pH, тобто характеризується слабколужною реакцією. Від'ємні значення Eh свідчать про наявність окиснювальних процесів у осадах всіх лиманів. Найбільший вміст сірководню виявлено в пелоїдах Хаджибейського (0,18 мг/дм^3) та Куяльницького (0,14 мг/дм^3) лиманів. Вміст сірководню в пелоїдах лиману Бурнас значно нижчий і коливається в межах 0,036 (т.4) – 0,097 (т.1) мг/дм^3. Значення масової частки вологи знаходяться в межах допустимих для мулових сульфідних систем (29 – 36 %).

Таблиця 2

Основні фізико-хімічні властивості пелоїдів Куяльницького, Хаджибейського та лиману Бурнас

Назва родовища	pH, од. pH	Eh, mV	Масова частка вологи, %	Об'ємна вага	Напруга зсуву, Па	Липкість, Па	Питома теплоємність, кДж/(кг*К)	Вміст H_2S, мг/дм^3	Засміченість частками, Ø > $0,25*10^{-3}$ м	С орг п/с зразок, %
Лиман Бурнас т.1	7,75	-260	33,00	1,67	429,19	971,97	1,94	0,097	2,34	0,33
т.2	7,45	-280	28,90	1,71	429,19	902,55	1,81	0,037	3,71	0,37
т.3	7,40	-290	35,96	1,65	429,19	971,97	2,04	0,087	1,78	0,52
т.4	7,65	-200	30,10	1,74	490,50	971,99	1,85	0,036	4,49	0,33
Куяльницький лиман	6,70	-250	35,05	1,63	735,75	902,55	2,01	0,12	3,01	0,98
Хаджибейський лиман	7,70	-300	29,35	1,75	429,19	930,32	1,82	0,14	3,56	0,26

В пелоїдах відмічається пряма кореляційна залежність між масовою часткою вологи та теплоємністю пелоїдів. Величина напруги зсуву найбільша у пелоїдів Куяльницького лиману – 735,75 Па. В усіх пробах пелоїдів лиману Бурнас та Хаджибейського лиману цей показник знаходиться в межах від 429,19 до 490,50 Па (т.4 лиману Бурнас). Найбільшими значеннями липкості характеризуються пелоїди лиману Бурнас – 971,97 Па (т.1,3,4), значення цього показника для пелоїдів Куяльницького лиману складає 902,55 Па. За вмістом часток діаметром більше $0,25 \cdot 10^{-3}$ м пелоїди т.1,3 лиману Бурнас та Куяльницького лиману відповідають вимогам, які висуваються до пелоїдів (не більше 3 %), для т.2,4 лиману Бурнас та Хаджибейського лиману їх вміст дещо перевищує це значення і складає 3,56 (Хаджибейський лиман) – 4,49 % (т.4 лиману Бурнас). Загальний вміст органічних речовин є найбільшим в пелоїдах Куяльницького лиману – 0,98 %, найменшим – в

пелоїдах Хаджибейського лиману – 0,26 %, а в осадах лиману Бурнас коливається від 0,33 % (т.1,4) до 0,52 % (т.3).

Таким чином, досліджені мулові сульфідні пелоїди лиманів Куяльницького, Хаджибейського та Бурнас за своїми фізико-хімічними властивостями відповідають вимогам, що висуваються до пелоїдів.

За хімічним складом розчини пелоїдів Шаболатського (Будакського) лиману відносяться до хлоридного натрієвого типу з загальною мінералізацією у Шаболатському лимані (т.1) 15,0 – 19,9 г/дм^3, у Будакському лимані 16,0 – 19,1 г/дм^3 (т.2) та 14,3 – 18,2 г/дм^3 (т.3).

Проби, що відбирались в різних точках акваторії лиману, показали коливання величин окремих компонентів. Це може бути пов'язане з нерівномірністю перемішування вод, неоднаковим надходженням стоків до лиману матеріалу, а також різною інтенсивністю взаємодії пелоїдів з компонентами водної маси.

Розчин пелоїдів представляє собою метаморфовану воду лиману, яка змінила свій склад під впливом ряду біохімічних та фізико-хімічних параметрів. Звичайно, склад рідкої частини пелоїдів відповідає напряму інтенсивності процесів, які в них проходять. Велике значення для хімічного складу розчину пелоїдів мають характер взаємодії між твердою і рідкою фазами осаду, а також вміст і склад в них органічної речовини, окремих компонентів фаз в середовищі пелоїдів.

pH розчинів пелоїдів коливається від 6,50 до 7,45 од. pH. Різницю у pH відкладень пелоїдів та віджатих з них розчинів можна пояснити, виходячи із особливостей мінерального та гранулометричного складу осадів. Відомо, що дисперсні частинки глинистих мінералів добре адсорбують катіони із розчинів. У випадку зв'язування іонів водню поверхнею дисперсних мінеральних часток поверхні осаду значення pH пелоїдів буде дещо менше, ніж pH розчину.

Невеликі додатні значення окиснювально-відновного потенціалу розчину від (+140 мВ до + 180 мВ) свідчать про наявність слабких окиснювальних процесів. Це пояснюється тим, що при одержанні розчину останній знаходився в контакті з киснем повітря.

Вміст гідрокарбонатів у катіонному складі ропи Шаболатського лиману не виходить за межі 0,27 г/дм^3. У розчині пелоїдів концентрація іонів HCO_3^- значно вища і досягає 1,83 г/дм^3 (т.3). Умови взаємодії розчинів з твердою фазою пелоїдів в значній мірі залежать від їх дисперсності, від природи сполук, які приймають участь у процесах. Ріст вмісту гідрокарбонатів у складі розчинів може частково бути пов'язаним з переходом карбонатів лиманної ропи в умовах осаду у гідрокарбонати.

Коливання у вмісті хлорид-іонів не виходить за межі 6,56 – 7,81 г/дм^3 у ропі та 7,45 (т.3) – 10,42 г/дм^3 (т.1) у розчині пелоїдів і можуть бути викликані тим, що лиман неглибокий, і в ньому особливо сильно проявляється вітрове перемішування, не виключений і вплив стоку з прилеглої території.

Сульфати, що входять до складу ропи та розчинів пелоїдів, находяться у рухомій рівновазі з сульфатами твердої фази. Концентрація сульфатів у ропі (1,03 – 1,18 г/дм^3) виявилась нижчою, ніж в розчині пелоїдів (до 2,23 г/дм^3, т.2), очевидно, за рахунок сульфатредукції. Сульфати можуть поступати до осадів не тільки за рахунок води лиману, але і привноситись у складі зависі. Сульфати, які привносяться з завислим матеріалом, можуть бути як теригенного, так частково і біологічного походження: перші поступають в результаті руйнування карбонатних порід берегів, а другі привносяться, головним чином, у вигляді найдрібніших черепашок.

У розчині пелоїдів відмічається більш високий вміст іонів Na^+ та K^+ та загальна мінералізація. Так, загальна мінералізація розчину пелоїдів складає 14,3 (т.3) – 19,9 г/дм^3 (т.1), а ропи лиману 12,32 (т.2) – 14,59 г/дм^3 (т.3).

Вивчення хімічного складу розчинів пелоїдів Куяльницького, Хаджибейського лиманів та лиману Бурнас показало наступні результати. Найвищу мінералізацію має розчин пелоїдів Куяльницького лиману (248,0 г/дм^3), мінералізація розчинів пелоїдів лиману Бурнас знаходиться в межах 38,8 – 44,3 г/дм^3, а мінералізація розчину пелоїдів Хаджибейського лиману складає лише 7,0 г/дм^3. Загальною закономірністю є більш високі значення мінералізації розчинів пелоїдів у порівнянні із значеннями мінералізації ропи відповідного лиману. Розчини пелоїдів Куяльницького та Хаджибейського лиманів відносяться до хлоридного магнієво-натрієвого типу, а лиману Бурнас – до хлоридного натрієвого типу.

Хоча при порівнянні ропи та розчину пелоїдів виявлено відмінності у кількісному вмісті окремих компонентів, але у якісному відношенні вони характеризуються однаковим або подібним хімічним складом.

При вивченні хімічного складу мулових пелоїдів велике значення має порівняльне вивчення складу ропи та розчину пелоїдів, особливо у відкладеннях з вмістом сірководню. В цих водоймищах розчини пелоїдів дещо відрізняються від ропи, як у відношенні катіонного і аніонного складу, так і в реакції середовища. Ці зміни відбуваються в результаті цілого ряду процесів, із яких найбільш істотне значення мають процеси сульфатредукції, які протікають в анаеробних умовах.

Таким чином, досліджені мулові сульфідні осади причорноморських лиманів за своїми фізико-хімічними властивостями відповідають вимогам, що висуваються до пелоїдів, причому ропа та розчин пелоїдів за хімічною суттю не є індиферентними.

Література

1. *Сорбей В. Ф.* Современный мониторинг месторождений лечебных грязей и рапы / В. Ф. Сорбей, В. А. Хохлов // Вестник физиотерапии и курортологии. – 2004. – № 2. – С. 123.
2. *Бабов К. Д.* Многомерный подход к оценке экологического состояния природных лечебных ресурсов в свете закона Украины «О курортах» / К. Д. Бабов, С. И. Николенко, Е. М. Никипелова, А. В. Новодран // Екологічні проблеми Чорного моря: Зб. наук ст. ОЦНТІ – Одеса. – С. 19 – 22.
3. *Оценить* последствия антропогенного воздействия на лечебные качества илов и рапы водоемов юга Украины (Куяльницкого, Хаджибейского, Тилигульского лиманов, Сивашского залива и озера Чокрак) как наиболее перспективных для курортного использования и разработать рекомендации по их охране (Заключительный отчет) / № ГР 21387635 / инвентарный № 04352398786 // Одесса, 1990. – 156 с.
4. *Детальная* разведка иловых грязей Шаболатского лимана и их бальнеологическая оценка (Одесская обл.) (Заключительный отчет). – Одесский научно-исследовательский институт курортологии / № ГР 81010902 / инвентарный № 02820073425 // Одесса, 1982. – 103 с.
5. *Нікіпелова О. М.* Характеристика фізико-хімічних властивостей, показників екологічного стану пелоїдів Шаболатського (Будакського) лиману / О. М. Нікіпелова, А. В. Мокієнко, Л. Б. Солодова // Труды Одесского политехнического университета. – 2011. – Вып. 1(35). – С. 211–217.
6. *Нікіпелова О. М.* Посібник з методів контролю пелоїдів та препаратів на їх основі. Ч. 1. Фізико-хімічні дослідження / О. М. Нікіпелова, Л. Б. Солодова // Одеса: Українська видавнича спілка ім. Юрія Липи, 2008. – 100 с.
7. *Рудько Г.І.* Інструкція із застосування класифікації запасів і ресурсів корисних копалин державного фонду надр до родовищ лікувальних грязей / Рудько Г.І., Мітько О. П., Ловінюков В.І. [та ін.] // Київ, 2005. – 60 с.

Стаття надійшла до редакції 14.04.12

Е. М. Никипелова, А. В. Мокиенко, Л. Б. Солодова, Ж. Н. Боровская, Е. А. Циома, К. А. Коева, М. В. Шевченко
Государственное учреждение «Украинский научно-исследовательский институт медицинской реабилитации и курортологии Министерства здравоохранения Украины», Украинский государственный центр стандартизации и контроля качества природных и преформированных средств
Лермонтовский переулок, 6, г. Одесса, 65014, Украина,
e-mail: mrik@kurort.odessa.net

ХАРАКТЕРИСТИКА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПЕЛОИДОВ ПРИЧЕРНОМОРСКИХ ЛИМАНОВ

Резюме
Представлена основные физико-химические свойства, состав рапы и растворов лечебных грязей (пелоидов) причерноморских лиманов (Шаболатского /Будакского/, Хаджибейского, Куяльницкого и Бурнас). Подтверждено их соответствие требованиям, предъявляемым к пелоидам.
Ключевые слова: лиманы, пелоиды, физико-химические свойства

E. M. Nikipelova, A. V. Mokiyenko, L. B. Solodova, Z. N. Borovskaya, H. A. Tsioma, K. A. Koyeva, M. V. Shevchenko
State institution «Ukrainian Scientific research Institute of Medical Reabilitation and Resort Therapy Ministry of Health of Ukraine»,
The Ukrainian state centre of standardization and quality assurance natural and performing means
Lermontovskiy Lane, 6, Odessa, 65014, Ukraine,
e-mail: mrik@kurort.odessa.net

DESCRIPTION OF PHYSICAL AND CHEMICAL PROPERTIES OF MUDS OF PRICHERNOMORSKI ESTUARIES

Summary
Description of physical and chemical properties of muds of prichernomorski estuaries (Shabolatsky /Budaksky/, Khadzhibeysky, Kuyalnitsky, Burnas) is presented. Their conformity to the requirements shown to muds is confirmed.
Keywords: estuaries, muds, physical and chemical properties.