

ОСОБЛИВОСТІ МІКРОЕЛЕМЕНТНОГО СКЛАДУ МІНЕРАЛЬНИХ ВОД САКСЬКОГО РОДОВИЩА КРИМУ

В.М. Шестопапов¹, А.Ю. Моїсєєв², Н.П. Моїсєєва³

¹ Відділення наук про Землю НАН України, Київ, Україна, E-mail: vsh@hydrosafe.kiev.ua
Доктор геолого-мінералогічних наук, професор, академік НАН України, академік-секретар
Відділення наук про Землю.

² Інститут геологічних наук НАН України, Київ, Україна, E-mail: ajm11@meta.ua
Кандидат біологічних наук, старший науковий співробітник.

³ Інститут геологічних наук НАН України, Київ, Україна, E-mail: ajm11@meta.ua
Кандидат хімічних наук, провідний науковий співробітник.

Досліджено мікрокомпонентний склад мінеральних вод Сакського родовища. Виявлено літій і селен у концентраціях, за яких ці елементи можуть виявляти біологічну активність. Дано рекомендації щодо розширення бальнеологічного використання сакських вод.
Ключові слова: мінеральні води, Сакське родовище, мікроелементи, літій, селен.

FEATURES OF MICROCOMPOSITION OF MINERAL WATERS SAKI DEPOSIT OF CRIMEA

V.M. Shestopalov¹, A.Ju. Moiseev², N.P. Moiseeva³

¹ Department of Geosciences of NAS of Ukraine, Kyiv, Ukraine, E-mail: vsh@hydrosafe.kiev.ua
Academician-Secretary of Department of Geosciences of NAS of Ukraine.

² Institute of Geological Science of NAS of Ukraine, Kyiv, Ukraine, E-mail: ajm11@meta.ua
Candidate of biological science, senior scientific worker.

³ Institute of Geological Science of NAS of Ukraine, Kyiv, Ukraine, E-mail: ajm11@meta.ua
Candidate of chemical science, leading scientific worker.

Was studied microcomposition of mineral waters Saki deposit. Detected what they include lithium and selenium at concentrations at which these elements may exhibit biological activity. Recommendations of balneotherapeutic use of Sak's waters were extended.
Key words: mineral waters, Saki deposit, trace elements, lithium, selenium.

ОСОБЕННОСТИ МИКРОЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА МИНЕРАЛЬНЫХ ВОД САКСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ КРЫМА

В.М. Шестопапов¹, А.Ю. Моїсєєв², Н.П. Моїсєєва³

¹ Отделение наук о Земле НАН Украины, Киев, Украина, E-mail: vsh@hydrosafe.kiev.ua
Доктор геолого-минералогических наук, профессор, академик НАН Украины, академик-секретарь Отделения наук о Земле НАН Украины.

² Институт геологических наук НАН Украины, Киев, Украина, E-mail: ajm11@meta.ua
Кандидат биологических наук, старший научный сотрудник.

³ Институт геологических наук НАН Украины, Киев, Украина, E-mail: ajm11@meta.ua
Кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник.

Исследован микрокомпонентный состав минеральных вод Сакского месторождения. Обнаружены литий и селен в концентрациях, при которых эти элементы могут проявлять биологическую активность. Даны рекомендации по расширению бальнеологического использования сакских вод.

Ключевые слова: минеральные воды, Сакское месторождение, микроэлементы, литий, селен.

Вступ

Мінеральні ресурси Саки здавна використовуються для лікування та оздоровлення. Цілющі властивості сакських грязей відомі з II ст. до н.е. Ще Пліній писав про землі Парасиній, "які зцілюють всякі рани". У 1828 р. у Саках офіційно відкрився перший у світі курорт з лікувальними грязями. Мінеральні води у Саках були відкриті у другій половині ХХ ст. З того часу проводиться вивчення їх складу та лікувальних властивостей. Однак через брак аналітичних методів і прецензійної апаратури мікроелементний склад сакських мінеральних вод до цього часу не визначено. Разом з тим вивчення мікроелементного складу мінеральних вод необхідно для встановлення умов їх формування, розширення меж застосування у бальнеологічній практиці, визначення небезпеки забруднення та вирішення багатьох інших наукових і прикладних задач. Метою роботи було визначення мікроелементного складу мінеральних вод Сакського родовища за допомогою сучасних високоточних методів.

Гідрогеологічні умови

Сакське родовище мінеральних вод розташоване в південно-західній частині Рівнинного Криму і є частиною Євпаторійського родовища. Чохол осадових відкладів лежить на фундаменті і представлений глинистими та карбонатними породами від нижньокрейдяного до четвертинного періоду [Кострик, 1969]. Фундамент складається з таких порід: а) палеозойські відклади (Pz), що характеризуються метаморфізованими вапняками та глинистими сланцями, перешарованими вапняками; б) тріас-юрські відклади (T₃+J₁), представлені глинистими водотривкими сланцями; в) неокомські відклади (Cr_{1ne}), утворені перешарованими глауконіто-кварцовими пісками, піщаниками, галечником і шарами глини; г) альбські та аптські відклади (Cr_{1al}, Cr_{1ap}) – однаманітна глиниста товща; д) верхньокрейдяні відклади (Cr₂) – також однаманітна товща

білих мергелів; е) палеогенові і неогенові відклади (P_g+N), представлені перешаруванням глинистих горизонтів з пісками, вапняками, піщаниками.

Досліджувані мінеральні води експлуатаційних св. 4323, 3503, 3697 приурочені до готерив-баремських відкладів нижньої крейдової системи неокомського водоносного горизонту, розкриті на глибинах 940, 900 та 950 м, відповідно. Водовмісні породи – пісковики тонкозернисті, кварцові відклади. Припускають, що область живлення знаходиться у передгірській частині Криму, а розвантаження відбувається під водами Чорного моря [Огняник, 2000].

Формування хімічного складу

Особливістю цього району є підвищена температура надр, яка на глибині 2000 м сягає 116,5⁰С. На нашу думку, найбільш точно основний механізм формування сакських термальних вод з мінералізацією 6-18 г/дм³ наведено в роботі А.Є. Бабинця [Бабинець, 1961]. Він полягає в змішуванні гарячих (понад 70⁰С) солоних (28-30 г/дм³) вод, що рухаються з півночі заглиблених частин неокомського горизонту з теплими (34-45⁰С) солонуватими (1-6 г/дм³) водами, які надходять із сходу і південного сходу. Проте ці положення потребують подальшого дослідження.

Води, розкриті свердловинами на курорті Саки, мають температуру на виливі 18,5-44⁰С. Всі свердловини самовиливні, дебіт – 0,075-33,3 дм³/с. Термальні води широко застосовуються багатьма санаторіями як лікувальні питні при захворюваннях шлунково-кишкового тракту, печінки, жовчовивідних шляхів, обміну речовин. Вони використовуються також для полоскань ротової порожнини, інгаляцій при бронхіально-легеневих патологіях. Показання для ванн – серцево-судинні захворювання, опорно-руховий апарат, нервова система. Розведені води розливаються як лікувально-столові під назвою «Кримська кришталева» (св. 4323) та «Кримська» (св. 3503).

Предмет і методи дослідження

Були досліджені мінеральні води св. 3503, 3697 та 4323 Сакського родовища. Для визначення вмісту літію у воді застосовували прямі інструментальні методи аналізу – полуменевої фотометрії з використанням полуменевого фотометра із спеціальним літєвим фільтром або атомно-абсорбційного спектрофотометра в режимі емісії. Це дозволяло уникнути помилок внаслідок концентрування проб при хімічному аналізі. $C_{\text{орг}}$ визначали за методом сухого спалення [Бакуліна, 1969].

Вміст мікроелементів визначали за допомогою атомно-абсорбційного спектрофотометра "Сатурн-1" та мас-спектрометра Thermo Finnigan Element-2 з приставкою лазерної абляції New Wave UP-193 SS. Було виконано розширений аналіз проб. Зважаючи на те, що згідно з сучасними уявленнями, концентрації мікроелементів у воді менші за $0,0001 \text{ мг/дм}^3$ не значущі з точки зору класифікації мінеральних вод [Шестопапов, 2003] та їх бальнеологічних властивостей, у табл. 1 представлені дані із значущістю понад $0,0001 \text{ мг/дм}^3$.

З огляду на розташування Сакського родовища, можливо, формування хімічного складу водовмісних порід пов'язане з відкладами галогенних морських формацій. Відомо, що такі розсоли з мікроелементів мають перш за все підвищений вміст літію – близько 15 мг/дм^3 . Збагаченість розсолів рідкісними лужними елементами зростає із збільшенням глибини їх залягання. Причиною цього є зниження темпів водообміну, який призводить до розсіювання елементів і заважає іонному обміну у системі вода-порода [Шестопапов, 1989]. Встановлено, що концентрація літію в досліджених водах становить близько $5,0 \text{ мг/дм}^3$, а саме: св. 4323 – $4,81\text{-}5,0 \text{ мг/дм}^3$; св. 3503 – $4,83\text{-}5,00$; св. 3697 св. – $4,78\text{-}5,00 \text{ мг/дм}^3$.

Бальнеологічно активна нижня концентрація літію в мінеральних водах встановлена емпірично і знаходиться в межах $5\text{-}10 \text{ мг/дм}^3$. Упродовж вивчення літєвих мінеральних вод вона неодноразово змінювалась. Так, у 1916 р. В.С. Садиковим запропоновано 10 мг/дм^3 , курортологічним симпозиумом у 1930 р. встановлено 5 мг/дм^3 , А.А. Лозінським – 10 , а в монографії «Основы курортологии» знову на-

Таблиця 1. Вміст мікроелементів у мінеральних водах Сакського родовища (мг/дм^3)

Table 1. Concentration of trace elements of the mineral waters of the Saki deposit (mg/dm^3)

| Проби/ Компоненти | SiO ₂ | Mn | Cu | H ₃ BO ₃ | Fe | Br | Sr | Se | C _{орг} | Ni |
|----------------------|------------------|-------|--------|--------------------------------|-----|------|-------|--------|------------------|-------|
| Св. 4323 | 30,16 | 0,013 | 0,0031 | 3-4 | 1,1 | 5,86 | 0,612 | 0,005 | 22,8 | 0,002 |
| Св. 3503 | 28,60 | 0,006 | 0,0025 | 17,2 | 0,4 | 1,30 | 0,768 | 0,0051 | 9,0 | 0,002 |
| Св. 3697 | 29,38 | 0,004 | 0,0020 | 6,1 | 0,4 | 3,25 | 0,820 | 0,006 | 17,1 | 0,002 |

Примітка. Для всіх свердловин: t – $34\text{-}44^\circ\text{C}$; J – $0,25\text{-}1,1$; F – $1\text{-}2$; Cr – $0,001$; Ag – $0,0002$; Cr – $0,001$; Ni – $0,001$; Co – $0,0001$; Zn – $0,04$; Be – $0,00002$; As – $0,0006$; Hg – $0,00003$; Pb – $0,0009$; Cd – $0,0001 \text{ мг/дм}^3$.

Результати та їх обговорення

За показниками неорганічного макрокладу мінеральні води родовища Саки (табл. 2) відносяться до класу хлоридно-гідрокарбонатних натрієвих слаболужних, слабкої мінералізації $2,1\text{-}2,2 \text{ г/дм}^3$. Підвищений вміст натрію пояснюється реакціями катіонного обміну між водою та породою при значній кількості глауконітових порід. Низьке значення окиснюваності, концентрації нітритів і нітратів (табл. 2) вказують на відсутність забруднень у водах свердловин.

Водиться норма 5 мг/дм^3 . У більшості країн поріг бальнеологічно активної нижньої концентрації літію встановлено в 5 мг/дм^3 . Це ж значення рекомендується як критерій мінімального вмісту літію в мінеральних водах і в новій класифікації України [Шестопапов, 2003]. Отже, сакські води можуть бути віднесені до типу літєвих мінеральних вод і проявляти характерні бальнеологічні ефекти.

Літєві мінеральні води трапляються не часто і до цього часу, незважаючи на свою унікальність і бальнеологічну цінність, недостатньо вивчені, причому в основному

Таблиця 2. Склад мінеральних вод Сакського родовища (мг/дм³)**Table 2.** Composition of mineral waters of the Saki deposit (mg/dm³)

| Компоненти | Св. 3697 | Св. 4323 | Св. 3503 |
|---|---|---|---|
| Na | 714,3 | 656,20 | 625,00 |
| K | 6,00 | 6,30 | 5,20 |
| Ca | 9,00 | 11,00 | 11,00 |
| Mg | 1,40 | 2,40 | 1,80 |
| NH ₄ | 2,10 | 2,00 | 3,00 |
| Cl | 546,40 | 538,20 | 505,60 |
| SO ₄ | 114,40 | 117,70 | 121,40 |
| NO ₃ | Не визн. | Не визн. | Не визн. |
| NO ₂ | » | » | » |
| HCO ₃ | 793,20 | 781,00 | 768,80 |
| CO ₂ | 12,00 | Не визн. | Не визн. |
| Окиснюваність O ₂ , мг/дм ³ | 3,20 | 2,80 | 2,56 |
| pH | 8,15 | 7,85 | 8,0 |
| Мінералізація | 2198,8 | 2114,8 | 2042,3 |
| Жорсткість загальна | 0,57 | 0,75 | 0,70 |
| Жорсткість карбонатна | 0,57 | 0,75 | 0,70 |
| Формула іонного складу | M _{2.2} Cl 49 HCO ₃ 42 Na 97 | M _{2.1} Cl 50 HCO ₃ 42 Na 97 | M _{2.1} Cl 49 HCO ₃ 43 Na 96 |

через складність кількісного аналізу даного елемента. Раніше літєві мінеральні води через їх властивість сприяти виведенню з організму сечової кислоти були рекомендовані при подагрі [Лозинський, 1949]. Згодом упродовж тривалого часу вони не мали популярності, незважаючи на те, що літєві препарати використовувались у медицині. На сьогодні літєві мінеральні води знову привертають все більшу увагу дослідників і лікарів [Вступ..., 2010].

Відомо, що надлишок літію (хоч і не обумовлено, який) викликає захворювання органів дихання і провокує невралгічний синдром [Авцин, 1991]. Можливо, використання літєвих мінеральних вод дасть змогу мінімізувати певні побічні ефекти медичних препаратів на основі літію за рахунок наявності в їх складі іонів гідрокарбонату і натрію, а також завдяки діуретичним власти-

востям. Межа концентрації в мінеральних водах токсичної дії літію на організм спеціально ніколи не досліджувалась, проте широко відома і здавна застосовувана мінеральна вода "Арзні" містить близько 68 мг/дм³ літію, її шкідливий вплив на організм не зафіксовано [Руководство..., 1956].

З огляду на психотропні властивості літію, курсове застосування літєвих вод може бути рекомендоване особам, що зазнали психічної травми внаслідок техногенних катастроф. Категорично забороняється вживати літєві препарати разом з магнієвими, оскільки ці мікроелементи є антагоністами, що слід враховувати при застосуванні літєвих мінеральних вод із значним вмістом магнію.

Таким чином, можна зробити припущення, що мінеральні води Сакського родовища можуть давати позитивний ефект при їх використанні за бальнеологічними пока-

заннями як літєві у таких випадках: при різноманітних невралгічних та психічних захворюваннях, при подагрі, порушеннях деяких форм метаболізму. Зрозуміло, що це припущення потребує детальних медико-біологічних досліджень.

З огляду на умови формування та власності аналогічних вод зарубіжжя [Керінська, 2005], логічно було припустити, що термальні води містять велику кількість біологічно активних мікроелементів, що підтвердилось при більш детальному їх вивченні.

Результати дослідження показали, що всі токсикологічні показники якості води – берилій, миш'як, ртуть, свинець, кадмій – знаходяться в концентраціях, які значно нижче норм токсичних, що вказує на нешкідливість її хімічного складу для організму (табл. 1).

Вміст органічних речовин у сакських водах в перерахунку на $S_{орг}$ валове відповідає значенням $S_{орг}$ в мінеральних водах типу «Нафтуся». Проте немає ніяких підстав стверджувати, що це аналогічні бальнеологічно активні речовини, оскільки генезис їх інший. Встановлення природи даних речовин та їх бальнеологічної дії потребує довготривалого ґрунтового хімічного і біологічного дослідження.

Слід відмітити підвищений вміст селену у водах – 5-6 мкг/дм³. Ця концентрація не досягає встановленої для нього біологічно активної норми – 10 мкг/дм³. Проте дослідженнями авторів [Druzhyна, 2012; Шестопалов, 2008] доведено прояв позитивних біологічних ефектів на організм у мінеральних вод з аналогічною концентрацією селену. Застосування селенистих вод набуває все більшого поширення, оскільки численними дослідженнями доведено, що його нестача в організмі людини відповідає за виникнення близько 75 захворювань, зокрема онкологічних та серцево-судинних. Тому в передових країнах вводяться Державні програми селекції населення, навіть із застосуванням штучних розчинів солей селену.

В Україні, де в зв'язку з радіологічною та екологічною обстановкою підвищена загроза онкологічних та серцево-судинних захворювань, застосування селенистих мінеральних вод, як масового, дешевого засобу профілактики населення, набуває особливого значення.

У всіх досліджуваних водах встановлено підвищену концентрацію кремнієвої кислоти, яка хоч і не досягає біологічно активної норми, але може надавати позитивний вплив на організм. У воді св. 3503 вміст борної кислоти майже досягає біологічно активної норми.

Концентрації інших мікроелементів – Br, I, Sr, Mn, Cu, Fe, Co, Ni, Zn, Ag, Cr, As – в досліджуваних водах значно нижче порогу біологічно активних; лікувального значення вони не мають (табл. 1).

Варто зазначити, що більшість термальних вод на території України для бальнеологічних потреб використовується недостатньо, особливо в порівнянні з іншими країнами. Так, у Болгарії [Shterev, 1996] термальні води є основним бальнеологічним потенціалом і широко застосовуються в залежності від особливостей хімічного складу.

Висновки

1. Склад мінеральних вод навіть добре відомих родовищ, що давно використовуються, потребує більш детального дослідження. Виявлення нових компонентів хімічного складу і з'ясування їх бальнеологічної ролі може слугувати основою нових концепцій дії мінеральної води на організм людини.

2. Згідно з отриманими результатами дослідження мінеральні води Сакського родовища передбачувано можна віднести до літєвих. Проте для підтвердження цього припущення потрібні медико-біологічні дослідження.

3. Підвищений вміст селену у мінеральних водах Сакського родовища після відповідних біологічних досліджень, вірогідно, дасть можливість застосовувати їх як селенисті перш за все для профілактики та лікування серцево-судинних та онкологічних захворювань.

4. Більшість термальних вод України використовується недостатньо, особливо в порівнянні з іншими країнами. В перспективі мінеральні термальні води як Сакського, так і інших родовищ термальних вод, відповідно до макроскладу та наявності в їх складі певних мікроелементів, можуть знайти широке застосування у бальнеотерапії для приготування ванн, купання в басейнах та ін. Для цього необхідні подальші комплексні дослідження, що дозволять значно розширити діапазон використання мінеральних вод у бальнеології.

Список літератури / References

1. Авцин А.П., Жаворонков А.А., Риш М.А. Микроэлементозы человека. Москва: Медицина, 1991. 496 с.
Avtsin A.P., Javoronkov A.A., Risch M.A., 1991. Microelementoses man. Moscow: Meditsina, 496 p. (in Russian).
2. Бабинец А.Е. Подземные воды юго-запада Русской платформы. Киев: Изд-во АН УССР, 1961. 380 с.
Babinets A.E., 1961. Groundwater south-west of the Russian platform. Kiev: Izdatelstvo AN USSR, 380 p. (in Russian).
3. Бакулина А.Г., Скопинцев Б.А. Определение валового содержания органического углерода в природных водах методом сухого сжигания. *Гидрохим. материалы.* 1969. Т. 52. С.133-141.
Bakulina A.G., Skopintsev B.A., 1969. Determination of gross their contents of organic carbon in natural waters by dry burning. Hydrohimicheskie materialy, vol. 52, p.133-141 (in Russian).
4. Водообмен в гидрогеологических структурах Украины / под ред. В.М. Шестопалова. Киев: Наук. думка, 1989. 288 с.
Water exchange in the hydrogeological structures of Ukraine, 1989. (Ed. V.M. Shestopalov). Kiev: Naukova Dumka, 288 p. (in Russian).
5. Вступ до медичної геології / за ред. Рудька Г.І., Адаменка О.М. Київ: Вид-во «Академпрес», 2010. Т. 1. 736 с.
Introduction to medical geology, 2010. (Eds. Rudko G.I., Adamenko O.M.). Kyiv: Vydavnytstvo «Akadempres», vol. 1, 736 p. (in Ukrainian).
6. Druzhyna M.O., Shestopalov V.M., Moiseev A.J., Rodionova N.K., Ganzha O.B., Makovetska L.I., Moiseeva N.P. The influence of mineral waters of the Luchinetsk deposit on the organism oxidation metabolism. *Journal of water chemistry and technology.* 2012. Vol. 34, N. 4. P. 202–210.
Druzhyna M.O., Shestopalov V.M., Moiseev A.J., Rodionova N.K., Ganzha O.B., Makovetska L.I., Moiseeva N.P., 2012. The influence of mineral waters of the Luchinetsk deposit on the organism oxidation metabolism. Journal of water chemistry and technology, vol. 34, N. 4, p. 202–210 (in English).
7. Классификация минеральных вод Украины / под ред. В.М. Шестопалова. Киев: Макком, 2003. 121 с.
Classification of mineral waters of Ukraine, 2003. (Ed. V.M. Shestopalov). Kiev: Makkom, 121 p. (in Russian).
8. Кострик И.В. Заключение по Сакскому месторождению минеральных термальных вод. Отчет Геоинформ. Киев, 1969. 92 с.
Kostrik I.V., 1969. Opinion on the Saki deposit mineral thermal waters. Report Geoinform. Kiev, 92 p. (in Russian).
9. Лозинский А.А. Лекции по общей бальнеологии. Москва: Медгиз, 1949. 365 с.
Lozinski A.A., 1949. Lectures on general balneologists. Moscow: Medgiz, 365 p. (in Russian).
10. Огняник М.С. Мінеральні води України. Київ: ВПЦ «Київський університет», 2000. 220 с.
Ognyanyk M.S., 2000. Mineral waters of Ukraine. Kyiv: VPTS «Kyivskiy Universitet», 220 p. (in Ukrainian).
11. Основы курортологии / под ред. В.А. Александрова. Москва: Медгиз, 1956. 612 с.
Fundamentals of Spa, 1956. (Under ed. V.A. Alexandrov). Moscow: Medgiz, 612 p. (in Russian).
12. Шестопалов В.М., Моїсєєва Н.П., Моїсєєв А.Ю. Оцінювання бальнеологічно активних концентрацій мікроелементів у мінеральних водах. *Вісн. НАН України.* 2008. № 7. С.22-29.
Shestopalov V.M., Moiseeva N.P., Moiseev A.Ju., 2008. Evaluation balneological active concentrations of trace elements in mineral waters. Visnyk NAN Ukrainy, № 7, p. 22-29 (in Ukrainian).
13. Kepinska B. Geothermal energy country, update report from Poland, 2000–2004: *Proceedings World Geothermal Congress.* Antalya, 2005. P. 25–29.
Kepinska B., 2005. Geothermal energy country, update report from Poland, 2000–2004: Proceedings World Geothermal Congress. Antalya, p. 25–29 (in English).
14. Shterev K., Zagorchev I. Mineral waters and hydrogeothermal resources in Bulgaria. *Geol. Journ.* 1996. Vol. 40. Iss. 4. P. 397-403.
Shterev K., Zagorchev I., 1996. Mineral waters and hydrogeothermal resources in Bulgaria. Geol. Journ., vol. 40, iss. 4, p. 397-403 (in English).

Стаття надійшла
17.10.2014