

В. М. Шестопапов, Н. П. Моїсеєва, А. Ю. Моїсеєв, Г. В. Лесюк

ОСОБЛИВОСТІ ХІМІЧНОГО СКЛАДУ ПРОЯВІВ ПИТНИХ МІНЕРАЛЬНИХ ВОД ПРИКАРПАТТЯ

Приведены результаты исследования химического состава макрокомпонентов, микроэлементов и общего содержания органического вещества в питьевых минеральных водах некоторых проявлений Прикарпатского региона. Выделены перспективные проявления минеральных вод с повышенным содержанием микроэлементов.

The chemical composition of mineral waters (macrocomponents, microelements and total content of organic matter) within the Cis-Carpathian region was studied. The promising occurrences of mineral water with high content of microelements were revealed.

Вступ

Внаслідок значного погіршення екологічної ситуації, обумовленого радіаційним та хімічним забрудненням навколишнього середовища, мільйони людей постійно знаходяться у зоні впливу факторів ризику. Різні речовини з промисловими відходами і добривами надходять в атмосферне повітря, ґрунт і воду. В результаті Чорнобильської катастрофи великі населені території України виявились забрудненими радіонуклідами, які, потрапляючи в організм, викликають стійкі зміни метаболізму. Поряд з цим відбувається збіднення ґрунтів на життєво необхідні речовини і зменшення вмісту в них есенціальних хімічних елементів. Всі ці чинники разом з погіршенням соціальних умов, відсутністю збалансованого харчування і необхідних медичних препаратів призводять до зростання числа захворювань, пов'язаних з порушенням мінерального балансу організму. Ці захворювання навіть виділені в окремий клас під загальною назвою "мікроелементози" [1].

Основним засобом поповнення в організмі життєво необхідних мікроелементів є застосування збагачених ними лікарських препаратів та біологічно активних добавок (БАД) до їжі. Однак виробництво БАД пов'язано із значними витратами на обладнання, сировину, відпрацювання технологій, гігієнічну експертизу, реєстрацію. При цьому якість БАД контролюється тільки за показниками гігієнічної безпеки – відсутністю токсич-

них речовин (важких металів, мікотоксинів), радіонуклідів і мікробного забруднення. Механізми дії всіх компонентів для більшості добавок мало вивчені, вони іноді можуть проявляти негативну побічну дію і тому не можуть бути рекомендовані для регулярного застосування. Слід додати, що більшість препаратів, представлених на вітчизняному ринку, імпортного виробництва.

Перспективною альтернативою лікарським препаратам і БАД є використання природних мінеральних вод, величезні різноманітні запаси яких знаходяться в Україні. Вони характеризуються м'якою пролонговою комплексною дією, нетоксичні за тривалого застосування і є доступним засобом курортної і позакурортної профілактики порушень у широких верств населення. Висока ефективність бальнеологічної дії мінеральних вод зумовлена складним комплексом органічних сполук або неорганічних елементів у їх складі. До переваг використання мінеральних вод слід також додати низьку собівартість продукції. Лікувальні мінеральні води без суттєвих додаткових капіталовкладень можна виготовляти практично на всіх підприємствах, де є лінії по розливу води.

У світовій практиці дослідження мінеральних вод все більш концентруються на закономірностях розподілу і накопичення в їх складі біологічно активних мікроелементів. На основі результатів багаторічних досліджень (зокрема, авторів) був виділений новий клас лікувальних мінеральних вод України – з підвищеним вмістом бальнеологічно активних мікроелементів [5]. Проте ідентифікація нових родовищ та проявів

мінеральних вод даного класу, наукові аспекти їх раціонального використання, особливості мікрокомпонентного складу і бальнеологічної дії потребують подальшого вивчення.

В даній роботі наводяться результати дослідження проявів мінеральних вод, розповсюджених в одному з найбільш екологічно чистих регіонів України – Прикарпатському. Тому характерною рисою їх хімічного складу є низький вміст забруднюючих речовин (нітритів та нітратів) та невеликої значення окисаційності.

Матеріали та методи дослідження

Вміст мікроелементів у воді вивчали за допомогою методів атомно-абсорбційної спектрофотометрії та мас-спектрометрії з індуктивно зв'язаною плазмою, що дозволило кількісно визначити широкий спектр елементів у водах в мікрограмових концентраціях. Вміст макрокомпонентів неорганічного складу визначався за стандартними хімічними методиками. Загальну кількість органічних речовин у воді вивчали методом "сухого спалення". В кожному випадку проводились польові аналізи кількісного визначення легкозмінних показників (рН, заліза, H_2S , нітритів, розчиненої вуглекислоти).

Результати дослідження та їх обговорення

Результати аналізів хімічного складу досліджуваних мінеральних вод наведені в табл. 1 та 2.

Мінеральна вода св. 4-МВ (с. Будинець Чернівецької області) формується в неогенових відкладах силуру на глибині 140 м. Водовмісні породи – тонкозернисті піски в глинистій товщі. Вода гідрокарбонатна натрієва содова з мінералізацією $1,197 \text{ г/дм}^3$. Вміст органічних речовин $C_{\text{орг}} - 7-8 \text{ мг/дм}^3$, природа яких потребує подальшого вивчення. Концентрація жодного з мікроелементів, навіть кремнію, не сягає бальнеологічно активної норми.

Джерела "Лужки", розташоване біля с. Виженка Чернівецької області, є геологічною пам'яткою природи. Зона його

формування пов'язана з геохімічним бар'єром. Породи приурочені до флішу менілітової світи палеогену. Вода формується внаслідок вилуговування порід, у відновній обстановці, яка, очевидно, зумовлена наявністю органічних речовин. Вода з низькою мінералізацією – $0,28 \text{ г/дм}^3$, сульфатна магнієво-кальцієва залізисто-алюмінієва. Висока кислотність (рН-3,3) і наявність геохімічного бар'єру спричиняють при незначній мінералізації збагаченість води різноманітними мікроелементами в біологічно активних концентраціях – алюмінієм, двовалентним залізом, марганцем, нікелем та цинком, а також кремнієм та магнієм (табл. 1, 2). Значний вміст органічних речовин ($28,6 \text{ мг/дм}^3$) забезпечується наявністю менілітових сланців і, при визначенні їх як бальнеологічно активних певного напрямку, вода може бути віднесена до нафтусеподібних мінеральних вод. Однак це питання потребує подальшого дослідження. Концентрація кремнію дозволяє віднести воду не тільки до поліметальних, але і до кремнієвих мінеральних вод.

Застосуванню цієї перспективної різнопрофільної води перешкоджає низьке значення рН – 3,3. Можна передбачити, що при бурінні свердловини в цій зоні на певну глибину, з метою змішування інфільтраційних вод з більш глибинними, буде отримана унікальна мінеральна вода – поліметальна, кремніста, нафтусеподібна з більш високим рН, що дозволить її вживати як питну лікувальну згідно з бальнеологічними показниками для даного типу вод [8, 11, 12].

На території Івано-Франківської області встановлено понад 250 перспективних ділянок, більшість з яких детально не вивчалась. Води, приурочені до Карпат, в основному формуються в породах крейдяного або палеогенового віку воротищенської, менілітової та ямненської світи. Основні водовмісні породи – піщані шари верхньої крейди та палеогену, менілітові відклади, які збагачені органічними речовинами. Спостерігається високий ступінь дислокованості та поширення порід різного мінерального складу, що зумовлює різноманітність хімічного складу підземних вод.

Перспективною ділянкою поширення слабомінералізованих вод є околиця с. Текуче. Текучинське родовище розташоване

Таблиця 1. Характеристика опробуваних проявів мінеральних вод Прикарпатського регіону

| № п/п | Водопункт | Гл. св., м | pH | М, г/дм ³ | Формула іонного складу | H ₂ SiO ₃ , мг/дм ³ | C _{орг} , H ₂ S мг/дм ³ |
|-------|---------------------------------|------------|------|----------------------|--|--|---|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
| 1 | с. Будинець, св. 4-МВ | 140 | 8,60 | 1,19 | <u>HCO₃68</u> Na98 | 15,08; | C _{орг} - 5-7 |
| 2 | с. Виженка, джерело "Лужки" | Дж. | 3,30 | 0,28 | <u>SO₄99</u> Mg56Ca29 | 75,27 | C _{орг} - 19,4-26,7, |
| 3 | с. Текуче, св. 2-Д | 62,0 | 6,90 | 1,340 | <u>Cl66HCO₃24</u> Na62Ca40Mg18 | 17,68 | C _{орг} - 10,8 H ₂ S- 0,10 |
| 4 | Те ж, джерело "Березівське" | Дж. | 3,90 | 0,490 | <u>SO₄57Cl43</u> Na50Ca26Mg21 | 31,3 | C _{орг} - 18,0 H ₂ S- 0,20 |
| 5 | м. Косів, св. 1 | 20,0 | 7,10 | 3,86 | <u>Na85</u> Cl85 | 14,82 | C _{орг} -4,3 |
| 6 | м. Верховина, св. 7-а | 676,5 | 7,20 | 4,23 | <u>Cl82</u> Na88 | 19,24 | C _{орг} - 19,8 H ₂ S-3,06 |
| 7 | м. Миргород, св. 9 | 700 | 7,15 | 2,87 | <u>Cl72HCO₃17</u> Na88 | 11,2 | C _{орг} -4,3 |
| 8 | Рогатинське р-ще, св.1-Л | 80,0 | 7,30 | 2,64 | <u>SO₄63HCO₃30</u> Na94 | 32,89 | C _{орг} - 31,7 |
| 9 | Те ж, св. 1-С | 30,0 | 6,70 | 0,566 | <u>HCO₃72SO₄19</u> Ca77Mg18 | 28,5 | C _{орг} - 31,7-40 |
| 10 | Те ж, св. 729 | 80,0 | 6,55 | 1,020 | <u>HCO₃SO₄39Cl18</u> Ca77Mg16 | 25,87 | C _{орг} - 39,9-40,4 |
| 11 | Те ж, джерело "Фрага" | Дж. | 6,80 | 1,419 | <u>SO₄78HCO₃21</u> Ca91 | 40,56 | C _{орг} - 7,8 |
| 12 | с. Пістень, джерело "Джерельна" | | 7,00 | 0,37 | <u>HCO₃81</u> Ca83 | 24,5 | C _{орг} - 4,8 |
| 13 | м. Яремче, св. 1-Д | 120 | 8,05 | 0,198 | <u>HCO₃61SO₄22</u> Na47Ca47 | 11,44 | C _{орг} -2,2 |
| 14 | с. Ворохта, джерело | Дж. | 6,15 | 0,07 | <u>SO₄44HCO₃40</u> Mg49Ca37 | 14,04 | C _{орг} -3,4 |
| 15 | с. Ямни, джерело "Чисте" | Дж. | 5,95 | 0,050 | <u>HCO₃40SO₄39Cl17</u> Ca59Na22 | 12,74 | C _{орг} - 3,6 |
| 16 | с. Кременець, св. 11-Я | 100 | 7,70 | 0,31 | <u>HCO₃69SO₄26</u> Na38Ca36Mg23 | 10,92 | C _{орг} - 9,8 H ₂ S - 1,32 |
| 17 | Трускавецьке р-ще, св. 21-Н | 17,8 | 7,3 | 0,78 | <u>HCO₃</u> Ca56Mg39 | 13,86 | C _{орг} - 19,4-25,2 H ₂ S - 1,12 |
| 18 | Те ж, св. 1-НО | 30,0 | 7,3 | 0,79 | <u>HCO₃71SO₄18</u> Ca56Mg33 | 9,88 | C _{орг} - 16,8-18,8 H ₂ S - 1,04 |
| 19 | Те ж, св. 8-НО | 58,0 | 7,10 | 0,74 | <u>HCO₃74SO₄20</u> Ca54Mg41 | 12,74 | C _{орг} - 17,6-19,8 H ₂ S - 1,04 |
| 20 | Те ж, св. 14-Н | 12,0 | 8,00 | 0,88 | <u>HCO₃72SO₄18</u> Na45Mg31Ca22 | 19,50 | C _{орг} - 18,5 H ₂ S - 0,16 |
| 21 | Те ж, джерело "Юзя" | Дж. | 7,05 | 0,70 | <u>HCO₃83</u> Ca48Mg43 | 12,35 | C _{орг} - 7,3 |
| 22 | Східницьке р-ще, джерело 10 | Дж. | 6,75 | 0,30 | <u>HCO₃84</u> Ca72 | 30,94 | C _{орг} -14,3 H ₂ S-2,72 |
| 23 | Те ж, св.18-С | 125 | 7,32 | 0,90 | <u>HCO₃72SO₄18</u> Na45Mg31Ca22 | 38,74 H ₂ S-2,99 | C _{орг} -19,5-21,8 H ₂ S-2,99 |
| 24 | Те ж, джерело 357 | Дж. | 8,10 | 0,77 | <u>HCO₃79</u> Na89 | 30,42 H ₂ S-0,34 | C _{орг} - 18 H ₂ S - 0,34 |
| 25 | Те ж, джерело 13 | Дж. | 6,70 | 0,32 | <u>HCO₃72SO₄16</u> Ca64Mg18 | 30,94 H ₂ S-0,68 | C _{орг} - 1,94 H ₂ S - 0,68 |

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
|----|-----------------------------|------|------|------|---|------------------------------------|---|
| 26 | Те ж, джерело 15 | Дж. | 8,50 | 0,47 | $\text{HCO}_3,66\text{CO}_3,19$ $\text{Na}75\text{Ca}15$ | 20,28 $\text{H}_2\text{S}-0,22$ | $\text{C}_{\text{орг}} - 13,2$ $\text{H}_2\text{S} - 0,22$ |
| 27 | Те ж, св. 2-С | 100 | 6,90 | 5,40 | $\text{HCO}_3,94$ $\text{Na}91$ | 19,76 | $\text{C}_{\text{орг}} - 12,2$ $\text{H}_2\text{S} - 0,10$ |
| 28 | Те ж, св. 31-С | 100 | 7,10 | 5,99 | $\text{HCO}_3,95$ $\text{Na}96$ | 13,78 | $\text{C}_{\text{орг}} - 12,4$ $\text{H}_2\text{S} - 0,20$ |
| 29 | м. Борислав, джерело 3 | Дж. | 6,75 | 0,57 | $\text{HCO}_3,84$ $\text{Ca}73\text{Na}18$ | 16,00 | $\text{C}_{\text{орг}} - 8,6$ $\text{H}_2\text{S} - 0,68$ |
| 30 | м. Шкло, св. 1 | 11,0 | 7,25 | 0,75 | $\text{HCO}_3,75\text{SO}_4,22$ $\text{Na}68\text{Ca}24$ | 33,28 | $\text{C}_{\text{орг}} - 18,6$ $\text{H}_2\text{S} - 1,36$ |
| 31 | м. Немирів, св. 3-РК "Анна" | 100 | 7,90 | 1,32 | $\text{Cl}54\text{HCO}_3,33$ $\text{Na}83$ | 35,62 | $\text{C}_{\text{орг}} - 1,80$ |
| 32 | с. Солуки, св. 11-41 | 90,0 | 7,10 | 3,40 | $\text{SO}_4,50\text{Cl}35$ $\text{Na}67\text{Ca}23$ | 34,45 | $\text{C}_{\text{орг}} - 3,0$ |

Примітка: Сірководень визначався в кожній пробі, нульові значення в таблиці не наведені. М – загальна мінералізація.

на перетині Передкарпатського артезіанського басейну і Карпатської гідрогеологічної області в межах Скибового покриву. Вода хлоридно-карбонатна складного катіонного складу з перевагою натрію. Незначна кількість сірководню і значення $\text{C}_{\text{орг}}$ – 10,8 мг/дм³ свідчать про надходження органічних речовин з включень менілітової світи, але їх склад потребує детального вивчення. Вода св. 2-Д бутілюється заводом розливу під назвою "Аршиця".

На відстані 500–800 м від заводу, у глибоко врізаному праводільному рову простежуються виходи джерел, найбільше з яких – каптоване джерело "Березівське". Сульфатно-хлоридний склад води (як і джерела "Лужки"), спричинює її низьке рН – 3,9 при незначній мінералізації.

Породи представлені перешаруванням аргілітів, прошарками пісковиків та менілітових сланців, які, очевидно, і є постачальниками органічних речовин у складі води, вміст яких у перерахунок на $\text{C}_{\text{орг}}$ валове становить 31,38 мг/дм³. Крім того, у воді в високих концентраціях міститься двовалентне залізо – 36 та алюміній – 9,6 мг/дм³, що дає підставу відносити її до класу залізистих, алюмінієвих. Підвищений вміст кремнію вказує не тільки на формування на даній ділянці залізистих, а й можливість утворення кремнієвих нафтусеподібних мінеральних вод. Останнє припущення потребує визначення якісного складу органічних речовин та їх біологічної активності. Отримання води з

аналогічними властивостями, але більш високим рН, як і для води джерела "Лужки", можна досягти відповідним бурінням і конструкцією свердловини.

У м. Косів на глибині 20 м відкрита вода св. 1. (В. Ю. Усов), що за своїм хімічним складом подібна до мінеральної хлоридної натрієвої води "Миргородська". Сульфатизація води мала, що свідчить про її незначну метаморфізацію [2]. За цих умов живлення води даного хімічного складу повинно відбуватись з участю вихідного глибинного підтоку, що призводить до її збагачення різноманітними мікроелементами. Значення $\text{C}_{\text{орг}}$ на рівні фонового – 4,3 мг/дм³.

Основна ж цінність цієї води полягає в тому, що до її складу входить селен, концентрація якого (20–21 мкг/дм³) в два рази перевищує кондиційну норму (10 мкг/дм³). Тому автори рекомендують розглядати дану мінеральну воду не тільки як типу "Миргородська", але й як селенисту, що значно збільшує її бальнеологічну цінність. Результати останніх досліджень показали, що селен у відповідних концентраціях є не тільки токсичним мікроелементом. Нестача його в організмі слугує підґрунтям розвитку багатьох захворювань, серед яких серцево-судинні та онкологічні [3, 14]. В соціально розвинутих країнах вводяться спеціальні програми оздоровлення населення за допомогою селеномісних препаратів або штучно збагачених селеном мінеральних вод.

До цього ж типу належить і вода, відкрита св. 7-А в м. Верховина, у відкладах палео-

Таблиця 2. Мікроелементний склад вод опробуваних проявів Прикарпатського регіону

| № про- би | Вміст, мг/дм ³ | | | | | | | | | | | | | | |
|--------------|---------------------------|---------|--------|---------|---------|--------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| | Cu | Zn | Mn | Co | Ni | Cr | Hg | Ag | Pb | Fe | Sr | As | Al | Li | Se |
| 1 | 0,0004 | 0,0025 | 0,0015 | <0,0001 | 0,0002 | 0,0039 | <0,0001 | <0,0001 | 0,0001 | 0,0314 | 0,0210 | 0,0001 | 0,0111 | 0,0369 | 0,0003 |
| 2 | 0,0018 | 0,2299 | 0,8809 | 0,0353 | 0,1596 | 0,0021 | <0,0001 | <0,0001 | 0,0002 | 16,8162 | 0,0618 | 0,0001 | 9,1610 | 0,0369 | 0,0001 |
| 3 | 0,01 | - | 0,01 | - | - | - | - | - | - | 0,035 | 0,32 | - | 0,04 | - | 0,0001 |
| 4 | 0,0681 | 0,3366 | 2,3585 | 0,0553 | 0,2215 | 0,0036 | <0,0001 | <0,0001 | 0,0002 | 29,2504 | 0,2480 | 0,0029 | 6,3746 | 0,0544 | 0,0005 |
| 5 | 0,0003 | 0,0003 | 0,0121 | <0,0001 | <0,0002 | 0,0016 | <0,0001 | <0,0001 | <0,0001 | 0,0013 | 1,0241 | 0,0023 | <0,0099 | 0,0130 | 0,0204 |
| 6 | 0,0002 | 0,0009 | 0,0574 | <0,0001 | 0,0002 | 0,0012 | <0,0001 | <0,0001 | 0,0014 | 1,9881 | 12,5286 | 0,0009 | <0,0099 | 0,6735 | 0,0126 |
| 7 | 0,06 | не в. | не в. | 0,125 | 0,125 | не в. | не в. | не в. | не в. | 0,03 | 2,00 | - | не в. | 0,01 | 0,0065 |
| 8 | 0,0016 | 0,0018 | 0,0006 | <0,0001 | 0,0002 | 0,0008 | <0,0001 | <0,0001 | <0,0001 | 0,0797 | 3,1689 | <0,0001 | 0,0005 | 0,1789 | 0,0041 |
| 9 | 0,0010 | 0,0154 | 0,0003 | <0,0001 | 0,0005 | 0,0001 | <0,0001 | <0,0001 | 0,0002 | 0,0001 | 0,3389 | 0,0001 | <0,0099 | 0,0017 | 0,0008 |
| 10 | 0,0035 | 0,0319 | 0,1601 | 0,0004 | 0,0017 | 0,0008 | 0,0002 | <0,0001 | 0,0003 | 1,5874 | 3,1946 | 0,0003 | 0,0025 | 0,0135 | 0,0069 |
| 11 | 0,0011 | 0,0066 | 0,0016 | <0,0001 | 0,0007 | 0,0009 | <0,0001 | <0,0001 | 0,0024 | 0,0173 | 4,0909 | 0,0002 | <0,0099 | 0,0035 | 0,0011 |
| 12 | 0,0050 | 0,0018 | 0,0003 | <0,0001 | <0,0001 | 0,0004 | <0,0001 | <0,0001 | 0,0002 | 0,0074 | 0,1276 | <0,0001 | <0,0099 | 0,0019 | 0,0006 |
| 13 | 0,0003 | 0,0008 | 0,0017 | <0,0001 | <0,0001 | 0,0006 | <0,0001 | <0,0001 | <0,0001 | 0,1127 | 0,1418 | <0,0001 | <0,0099 | 0,0104 | 0,0003 |
| 14 | 0,0031 | 0,0033 | 0,0007 | <0,0001 | 0,0006 | 0,0007 | <0,0001 | <0,0001 | 0,0005 | 0,0283 | 0,0132 | <0,0001 | <0,0099 | <0,0008 | 0,0001 |
| 15 | 0,0001 | 0,0018 | 0,0003 | <0,0001 | 0,0002 | 0,0006 | <0,0001 | <0,0001 | 0,0001 | 0,0046 | 0,0175 | <0,0001 | <0,0099 | <0,0008 | 0,0003 |
| 16 | 0,0002 | 0,0086 | 0,0113 | <0,0001 | <0,1760 | 0,0008 | <0,0001 | <0,0001 | 0,0080 | 0,0419 | 0,3703 | <0,0001 | <0,0099 | 0,0176 | 0,0003 |
| 17 | 0,0003 | 0,0081 | 0,0643 | <0,0001 | 0,0003 | 0,0003 | <0,0001 | <0,0001 | 0,0004 | 0,1933 | 0,8335 | 0,0001 | <0,0099 | 0,0279 | 0,0003 |
| 18 | 0,0072 | 0,0030 | 0,0219 | <0,0001 | 0,0002 | 0,0014 | <0,0001 | <0,0001 | 0,0003 | 0,7131 | 0,2416 | <0,0001 | 0,0184 | 0,0092 | 0,0002 |
| 19 | 0,0010 | 0,0041 | 0,0031 | <0,0001 | <0,0001 | 0,0001 | <0,0001 | <0,0001 | 0,0010 | 0,0253 | 0,4690 | <0,0001 | <0,0099 | 0,0094 | <0,0001 |
| 20 | 0,0002 | 0,0016 | 0,1176 | <0,0001 | 0,0001 | 0,0003 | <0,0001 | <0,0001 | <0,0001 | 0,2373 | 0,0438 | 0,0001 | <0,0099 | 0,0157 | 0,0003 |
| 21 | <0,0003 | <0,0006 | 0,0002 | <0,0001 | <0,0002 | 0,0004 | <0,0001 | <0,0001 | <0,0001 | <0,0001 | 0,0255 | <0,0001 | <0,0099 | 0,0046 | 0,0012 |
| 22 | 0,0019 | 0,0028 | 0,1193 | <0,0001 | 0,0002 | 0,0003 | <0,0001 | <0,0001 | 0,0034 | 2,3133 | 0,0784 | <0,0001 | <0,0099 | 0,0022 | 0,0001 |
| 23 | 0,0001 | 0,0003 | 0,0007 | <0,0001 | <0,0002 | 0,0003 | <0,0001 | <0,0001 | <0,0001 | 0,0048 | 0,0172 | <0,0001 | 0,0342 | 0,0108 | <0,0001 |
| 24 | <0,0001 | 0,0012 | 0,0019 | <0,0001 | 0,0002 | 0,0009 | <0,0001 | <0,0001 | <0,0001 | 0,0244 | 0,0395 | <0,0001 | <0,0099 | 0,0114 | 0,0003 |
| 25 | 0,0028 | 0,0020 | 0,1356 | 0,0001 | 0,0008 | 0,0003 | <0,0001 | <0,0001 | 0,0002 | 17,9062 | 0,0770 | 0,0001 | <0,0099 | 0,0064 | <0,0001 |
| 26 | <0,0003 | 0,0018 | 0,1829 | <0,0001 | <0,0001 | 0,0003 | <0,0001 | <0,0001 | <0,0001 | 24,8544 | 0,0628 | 0,0003 | <0,0099 | 0,0059 | <0,0001 |
| 27 | <0,0003 | 0,0005 | 0,0214 | <0,0001 | <0,0002 | 0,0001 | <0,0001 | <0,0001 | <0,0001 | 0,0105 | 0,3646 | 0,0002 | <0,0099 | 0,1088 | 0,0007 |
| 28 | <0,0001 | <0,0006 | 0,0375 | <0,0001 | 0,0002 | 0,0057 | <0,0001 | <0,0001 | <0,0001 | 0,3187 | 0,1897 | <0,0001 | <0,0099 | 0,1573 | 0,0007 |
| 29 | 0,0001 | 0,0001 | 0,0097 | <0,0001 | <0,0001 | 0,0004 | <0,0001 | <0,0001 | 0,0002 | 0,0089 | 0,2884 | <0,0001 | <0,0099 | 0,0050 | <0,0001 |
| 30 | 2,5785 | 0,1080 | 0,0804 | <0,0001 | 0,0255 | 0,0005 | <0,0001 | <0,0001 | 0,0046 | 0,2097 | 0,2231 | 0,0002 | <0,0099 | 0,0597 | 0,0001 |
| 31 | 0,0012 | 0,0042 | 0,0024 | <0,0001 | 0,0006 | 0,0641 | <0,0001 | <0,0001 | 0,0009 | 0,0272 | 0,7680 | 0,0005 | 0,0024 | 0,1352 | 0,0047 |
| 32 | 0,0036 | 0,0071 | 0,0059 | <0,0001 | 0,0018 | 0,0011 | <0,0001 | <0,0001 | 0,0028 | 0,8438 | 2,7308 | 0,0004 | 0,0296 | 0,2601 | 0,0044 |

гену. Глибина свердловини 676,5 м не лише сумнівів щодо її глибинного походження. Вода вважається лікувально-столовою, згідно з хлоридним натрієвим складом і мінералізацією 4,2 г/дм³, типу "Миргородська". Відрізняється мікроелементним складом – у воді виявлено в біологічно активних концентраціях селен – 12,5–14 мкг/дм³ та стронцій – 12 мкг/дм³.

Слід зазначити, що мінеральні води з кондиційним вмістом селену відкриті на території України вперше.

Для порівняння авторами був досліджений хімічний склад хлоридних натрієвих вод Миргородського родовища, які формуються також на значних глибинах (близько 700 м) у відкладах крейди. Вміст селену в них теж досить високий – 6–7 мкг/дм³, хоч і не сягає норми біологічно активної концентрації.

Селен у концентрації 4–7 мкг/дм³ виявлений у водах Лучинецького родовища, розташованого поблизу м. Рогатин. Водонесний горизонт приурочений до тріщинуватих мергелів верхньої крейди. Води напірні. Дебіт основної св. 1-Л – 80 м³/добу. Вода сульфатно-гідрокарбонатна натрієва з мінералізацією 2,64 мкг/дм³. Розливається як столова під назвою "Рогатинська". Свердловини, пробурені в районі с. Бабухівського району – св. 1-С (глибина 30 м) та св. 729 (глибина 80 м), також приурочені до крейдових відкладів. Основні водовмісні породи – вапняки і пісковики. Вода гідрокарбонатно-сульфатна кальцієво-магнієва з мінералізацією близько 1 г/дм³. Подібний хімічний склад, але із значним превалюванням сульфат-іонів, має вода джерела "Фрага", розташованого близько 20 км від Рогатина. Очевидно, наявність сульфатів зумовлює підвищений вміст селену в даних водах.

Перевірка вод Лучинецького родовища в експерименті на тваринах показала, що води мають позитивний вплив на організм за умов дії фізичних ушкоджуючих чинників навколишнього середовища [6].

Слід відмітити, що всі досліджувані води Рогатинського родовища містять кремній у вигляді метакремнієвої кислоти – від 26 мкг/дм³ у воді св. 729 до 41 мкг/дм³ у воді джерела "Фрага". В роботах багатьох бальнеологів стверджується, що біологічна дія кремнію проявляється вже за концентрації його у воді 25 мкг/дм³ [7]. Отже, за певним

припущенням, ці води можна розглядати як кремністі, особливо воду джерела "Фрага", вміст метакремнієвої кислоти в якій майже досягає норми біологічної активності (50 мкг/дм³).

Підвищений вміст органічних речовин, що не виявляють бальнеологічної дії, у питних водах Рогатинського родовища наряду з підвищеним вмістом нітратів та нітритів свідчить про наявність їх забруднення.

"Джерельна" вода, яка розливається за водом у с. Пістень, відноситься до гідрокарбонатних кальцієвих вод. Вона містить в невисоких концентраціях ряд мікроелементів, але серед них можна брати до уваги хіба що наявність кремнію (24 мкг/дм³).

Дослідження джерельних та відкритих свердловинами вод у районі м. Яремче дало такі результати. Всі води відзначаються високим ступенем чистоти. Води гідрокарбонатно-сульфатні натрієво-кальцієві (наприклад, вода св. 1-Д) з незначною мінералізацією, яка не перевищує 0,4 г/дм³.

Ворохтинське джерело та джерело "Ямни" характеризуються надзвичайно низькою мінералізацією – 0,067 та 0,050 г/дм³, відповідно. Існує думка, що подібні води можуть активно впливати на організм як мінеральні внаслідок їх особливої структури, оскільки компоненти та елементи їх хімічного складу за даних концентрацій знаходяться у вигляді іонів, а не утворюють асоціати. Мікроелементний склад води різноманітний, але концентрації мікроелементів незначні.

Вирізняється вода св. 11-Я, пробурена в районі с. Кремінець у відкладах нижньомелітової підсвіти палеогену на глибині 100 м. Дебіт досягає 100 м³/добу. Наявність сірководню та органіки (C_{орг} – 9,8 мкг/дм³) передбачає можливість формування вод типу "Нафтуся". Особливістю мікроелементного складу є значний вміст нікелю – до 0,18 мкг/дм³, що передбачає сприятливий вплив води на функцію кровотворення.

Найбільш відомі родовища мінеральних вод з підвищеним вмістом органічних речовин Львівської області – Трускавецьке та Східницьке. Результати різнобічних гідрохімічних та бальнеологічних досліджень, що проводяться впродовж десятків років, опубліковані в багатьох статтях та монографіях.

Мікроелементний склад даних вод (особливо Східницького родовища) через відсутність відповідних аналітичних методів був вивчений недостатньо. Проте відомо, що біологічна дія органічних речовин при утворенні комплексів з мікроелементами підсилюється в десятки разів. Тому особливе значення має вміст в водах типу "Нафтуса" елементів-комплексоутворювачів – міді, мангану, нікелю та ін.

Приуроченість мінеральних вод типу "Нафтуса" Трускавецького та Східницького родовищ до зони активного водообміну та наявність у їх складі сульфат-іонів передбачає наявність селену в їх складі. Результати досліджень, проведені С. П. Сулеймановим із застосуванням флюорометричного методу, показали досить низькі концентрації селену в даних водах. Тому доцільно було повторити аналіз на селен із застосуванням сучасних високочутливих методів.

Були проаналізовані мінеральні води св. 21-Н, 8-НО та 1-НО, св. 14-Н Трускавецького родовища, води джерела 10 та св. 18-С Східниці, бориславського джерела 3 – з підвищеним вмістом органічних речовин, а також східницькі мінеральні води інших типів.

Результати досліджень (табл. 1, 2) показали, що лише вода св. 14 Трускавецького родовища має підвищений вміст мангану. В складі нафтусеподібних вод св. 18-С та джерела 10 також підвищені концентрації мангану та заліза, наряду з незначним вмістом інших елементів.

Вода бориславського каптованого джерела 3, що розливалась під назвою "Бориславська", гідрокарбонатна натрієво-кальцієва з мінералізацією 0,57 г/дм³, C_{орг} становить 8 мг/дм³. Концентрації мікроелементів невисокі.

Концентрації селену в усіх водах виявились незначними, що підтвердило попередні дані.

Інтенсивна складчастість території Східницького родовища сприяє утворенню зон тріщинуватості, які досягають різних глибин. Водовмісними є всі пористі і тріщинуваті різновиди порід, серед яких найбільшою водоносністю відзначаються пласти і прошарки пісковиків, кременів і окременілих мергелів. Тріщини поширені у всіх різновидах порід на значні глибини, що зумовлює

формування різних вод, з яких виділяються залізисті води – джерела 13 і 15 та зона (урочище) содових вод – св. 2-С та 31-С.

Води джерела 13 та 15 містять двовалентне залізо в концентраціях, що перевищують нижню межу бальнеологічно активної норми – 17,9 і 24,5 мг/дм³, відповідно, та мають підвищений вміст мангану. Вода джерела 13 гідрокарбонатна кальцієво-магнієва, джерела 15 – гідрокарбонатна содова натрієва з підвищеним рН – 8,5. Це, очевидно, сприяє вимиванню органічних сполук з порід, оскільки вміст їх у воді джерела 15 становить 13,2 мг/дм³ на відміну від води джерела 13, в якій вміст органіки незначний. Можна припустити, що вода джерела 15 може мати подвійну бальнеологічну дію: як залізиста і з підвищеним вмістом органічних речовин. На відміну від вод джерел "Лужки" та "Березівське", рН води джерела 15 дозволяє вживати її як питну. Спостерігається підвищений вміст кремнію у воді джерела 13 – 31 мг/дм³, що теж може впливати на її бальнеологічні показники. Східницькі води "содового" урочища (св. 2-С і 31-С) мають гідрокарбонатний натрієвий склад і багатий спектр мікроелементів, проте концентрації їх досить низькі.

Слід звернути увагу на тенденцію початку забруднення мінеральних вод деяких водопунктів Східницького родовища – підвищену окисненість та появу нітритів і нітратів порівняно з даними аналізів десятирічної давнини (джерела 10, св. 2-С, св. 357 та ін.). До цього слід додати антисанітарний стан питного бювету джерел 10 та 13, св. 31-С. Це викликає необхідність прийняття заходів щодо посилення екологічної безпеки родовища.

Згідно з геохімічними прогнозами, селен у природі асоціюється з сіркою [13] і передбачувано може знаходитись в підвищеній концентрації у водах, які формуються в гіпсових породах або поблизу сірчанних родовищ. Тому авторами було детально досліджено мікроелементний склад мінеральних вод Шкловського і Немирівського родовищ та родовища біля с. Солуки.

Родовище, розташоване на західній околиці с. Шкло, приурочене до тріщинуватих різновидів запісочених щільних глин, збагачених органікою, з прошарками вулканічних карбонатних пісковиків нижньосарматсько-

го під'ярусу. Водоносний горизонт залягає в інтервалах від 5–8 до 16–22,7 м. Він обмежений з усіх боків розломами і має локальне поширення. Живлення водоносного горизонт здійснюється за рахунок вод четвертинних відкладів та атмосферних опадів. Формування хімічного складу мінеральної води "Нафтуса Шкловська" відбувається безпосередньо в піщано-глинистій верстві внаслідок вилуговування з водовмісних порід.

Вода, відібрана із св. 1 (глибина 11 м, бует санаторію "Шкло"), гідрокарбонатно-сульфатного натрієво-кальцієвого типу з мінералізацією 0,75 г/дм³. С_{орг} валове становить 18,6 мг/дм³. Досить високий вміст кремнію – 33,7 мг/дм³ в перерахунку на метакремнієву кислоту. Вода має нафтусеподібну дію. У воді виявлено високий вміст міді – 2,58 та цинку – 0,11 мг/дм³. Відомо, що мідь здатна утворювати комплексні сполуки з органічними речовинами, які мають кислотні або амінні групи, підсилюючи їх бальнеологічну дію [4]. Однак для остаточного з'ясування цього питання необхідні подальші експериментальні дослідження. Концентрації селену та інших мікроелементів бальнеологічних норм не досягають (табл. 2).

В межах Передкарпатського прогину знаходиться гіпсово-ангідритовий горизонт, який утворює сірконосний басейн. На Немирівському родовищі самородної сірки вміст сірководню у воді досягає 370 мг/дм³. У 7 км від родовища пробурена св. 3-РК (глибина 100 м). Вода, названа "Анна", не містить сірководню, хлоридно-гідрокарбонатна натрієва з мінералізацією 1,32 /дм³. За вмістом метакремнієвої кислоти – 35 мг/дм³, вода може виявляти біологічну дію на організм, типову для кременістих вод. Вода містить близько 5 мкг/дм³ селену. Але на даний час не встановлено, чи може він за концентрацій такого рівня при надходженні з водою проявляти позитивний вплив на організм.

До водовмісних гіпсо-ангідритових порід приурочене Солуцьке родовище мінеральних вод, розташоване за 15 км від м. Львів на околиці с. Солуки. Основна св. 11-41-Р експлуатується заводом, який розливає воду під назвою "Солуки", що користується великим попитом за кордоном. Глибина свердловини – 86 м. Експлуатаційні запаси – 60 м³/добу.

За хімічним складом вода сульфатно-хлоридна натрієво-кальцієва з мінералізацією 3,45 г/дм³. За мікроскладом подібна до води джерела "Анна" – містить в тих же межах концентрацій кремній і селен, а також до 3 мг/дм³ стронцію. Слід відмітити, що вода дуже приємного смаку.

Висновки

Води всіх досліджуваних джерел та свердловин Прикарпатського регіону залежно від їх біологічно активних складових можна поділити на декілька груп:

1. Селенисті мінеральні води. Вперше на території України (Івано-Франківська область) відкрито води з підвищеним вмістом селену, концентрація якого сягає кондиційної бальнеологічної норми (10 мкг/дм³): св. 1 (м. Косів) – 20–22 та св. 7-а (с.м.т. Верховина) – 12–15 мкг/дм³.

У водах Рогатинського родовища також досить значний вміст селену (до 7 мкг/дм³). Біологічні дослідження підтвердили, що дані води мають виражену бальнеологічну дію. Можливо, одним з біологічно активних чинників у складі лучинецьких вод є селен. Така ж концентрація селену і в воді глибоких свердловин Миргородського родовища. Можна зробити припущення, що бальнеологічний ефект останніх частково зумовлений наявністю селену, але це питання потребує окремого дослідження.

2. Води подвійної дії – з підвищеним вмістом органічних речовин та мікроелементів, бальнеологічна дія яких відома – Трускавецького та Східницького родовища. Підвищений вміст марганцю, певно, підсилює їх лікувальний вплив на печінку – св. 14 Трускавця, джерело 10 Східниці. В "Шкловській Нафтусі" значний вміст міді та цинку. З огляду на те, що зазначені елементи входять до складу одного з основних ферментів системи антиоксидантного захисту організму – супероксиддисмутази, вірогідно зробити припущення про антиоксидантні властивості "Шкловської Нафтусі". Проте це також потребує дослідження.

3. Води з підвищеним вмістом різних мікроелементів та органічних речовин невизначеної дії, з низьким значенням рН – джерел "Лужки" та "Березівське". Їх використання потребує не тільки подальших

хімічних та біологічних досліджень (зокрема, органічного складу), але й проведення допоміжних гідрогеологічних робіт.

Вода св. 11-Я, яка має високий дебіт та майже нейтральне рН, також відзначається підвищеним вмістом органічних речовин невідомого складу та біологічної активності, що потребує досліджень.

4. Рідкісна група вод з незначною мінералізацією 0,05–0,06 мг/дм³ – джерела біля сіл Ворохта та Ямни. Існує думка, що іони, знаходячись у воді в активному стані, впливають на процеси метаболізму. Але це потребує експериментального підтвердження.

5. Води з підвищеним вмістом кремнію, відкриті низкою джерел та свердловин Львівської області (Шкло, "Анна", "Солуки") та Івано-Франківської області (Фрага). Вміст кремнію в перерахунку на метакремнієву кислоту вище 25 мг/дм³, але нижче встановленої на сьогодні кондиційної норми концентрації – 50 мг/дм³. Згідно з численними літературними даними не виключено, що ці води можуть бути віднесені до бальнеологічно активних кременистих.

Автори висловлюють сердечну подяку гідрогеологам В. Ю. Усову та Є. І. Кондратюку за допомогу у відборі експериментального матеріалу та проведенні польових робіт.

1. Авцин А. П., Жаворонков А. А., Риш М. А. Микроэлементозы человека. – М.: Медицина, 1991. – 496 с.
2. Бабинец А. Е., Мальская Р. В. Геохимия минерализованных вод Предкарпатья. – Киев: Наук. думка, 1975. – 192 с.
3. Вступ до медичної геології / За ред. Рудька Г. І., Адаменка О.М. – К.: Вид-во "Академпред", 2010. – Т. 1. – 736 с.
4. Зеленина Т. Ю. О содержании органического углерода в лечебных слабоминерализованных водах курорта Трускавец // Тр. ЦНИИ курортологии и физиотерапии. – 1975. – № 29. – С. 84–86.

5. Классификация минеральных вод Украины / Под ред. акад. В.М. Шестопалова. – Киев, 2003. – 121 с.
6. Лобода М. В., Колесник Є. О., Сергієнко Б. А. та ін. Курортні ресурси України. – К.: ЗАТ "Укрпрофздравниця", "Тамед", 1999. – 344 с.
7. Лозинский А. А. Лекции по общей бальнеологии. – М.: Медгиз, 1949. – 368 с.
8. Моисеева Н. П., Шестопалов В. М., Дружина Н. А., Моисеев А. Ю. Новые подходы к оценке бальнеологических свойств полиметалльных минеральных вод Украины // Химия и технология воды. – 2006. – № 4. – С. 402–414.
9. Неорганическая биохимия / Под ред. Г. Эйхгорна. – М.: Мир, 1978. – 965 с.
10. Шестопалов В. М., Моисеева Н. П., Дружина М. О. та ін. Нові дані ідентифікування органічних речовин мінеральних вод типу "Нафтуса" та проблеми їх стабілізації // Геол. журн. – 1999. – № 4. – С. 7–14.
11. Шестопалов В., Моисеева Н., Дружина М., Ясевич А. Лікувальні властивості мінеральних вод типу "Нафтуса" і методи їх консервації // Віст. НАН України. – 2005. – № 10. – С. 15–25.
12. Шестопалов В. М., Моисеева Н. П., Короленко В. Д. и др. Предполагаемые новые бальнеологические свойства известных минеральных вод Закарпатья // Экология докілья та безпека життєдіяльності. – 2003. – № 2. – С. 49–52.
13. Шестопалов В. М., Негода Г. М., Моисеева Н. П. та ін. Формування мінеральних вод України. – К.: Наук. думка, 2009. – 312 с.
14. Щелкунов Л. Ф., Дудкин М. С., Голубкина Н. А. и др. Селен и его роль в питании (обзор) // Гигиена и санитария. – 2000. – № 5. – С. 32–35.

Ін-т геол. наук НАН України,
Київ
E-mail: geoj@bigmir.net

Стаття надійшла
21.03.11