

**РОЗПОДІЛ СЕЛЕНУ В ПРИРОДНИХ ВОДАХ
ПРИКАРПАТСЬКОГО РЕГІОНУ****В.М. Шестопапов¹, А.І. Самчук², А.Ю. Моїсєєв¹, Е.С. Попенко²***1. Інститут геологічних наук НАН України**01054 вул. О. Гончара, 55-б, м. Київ, Україна**2. Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.П. Семененка НАН України,
03680, просп. Палладіна, 34, Київ, Україна.**E-mail: popenko-ed@i.ua*

Наведено результати досліджень вмісту та розподілу селену у водах Прикарпатського регіону. Для отримання даних про макро- та мікрокомпонентний склад природних мінеральних вод Прикарпатського регіону України були проведені експедиційні дослідження у Чернівецькій, Івано-Франківській та Львівській областях. Виявлено селенисті мінеральні води, у яких вміст селену перевищує встановлену мінімальну бальнеологічно активну концентрацію. Води з підвищеним вмістом селену приурочені до сульфатовмісних порід або гіпсоангідридних відкладів. На території України прояви селенистих мінеральних вод виявлено в Київській та Кіровоградській областях, районі Кам'янець-Подільського, перспективними регіонами є Івано-Франківська та Львівська області. Встановлено, що в м. Косів та м. Верховина мінеральні води за хімічним складом відповідають мінеральній хлоридній натрієвій воді з мінералізацією 4,2 г/дм³, тобто належать до типу "Миргородська", із наявністю різноманітних мікроелементів. Основна ж цінність цієї води полягає в тому, що до її складу входить селен в концентрації, яка удвічі перевищує бальнеологічно активну. Актуальним для населення України є проведення селенопрофілактики і селенотерапії у зв'язку з забрудненням довкілля хімічними речовинами та радіонуклідами, дефіцитом селену в продуктах харчування, ростом захворювань, пов'язаних з порушенням селенового статусу організму.

Вступ. Останнім часом особливе зацікавлення вчених викликає селен (Se), який має сильні протипухлинні та антиоксидантні властивості, отже, є одним з найважливіших мікроелементів у складі харчових продуктів і біологічно активних добавок.

Підвищене надходження селену з навколишнього середовища до організму людини здебільшого пов'язане з наслідками антропогенної діяльності. Дефіцит селену в організмі зазвичай виникає внаслідок аліментарної незбалансованості і часто спостерігається в геохімічних провінціях із низьким вмістом селену у ґрунтах і природних водах. Нестача селену в організмі людини призводить до пошкодження клітинних мембран, зниження активності мембранних ферментів, накопичення кальцію в клітинах, порушення метаболізму амінокислот і кетонових кислот [13].

У магматичних породах вміст селену досягає 0,05 мг/кг, найменша концентрація встановлена в осадових породах – пісковиках та вапняках. У регіонах сучасного та давнього вулканізму осадові породи та ґрунти збагачені селеном. Так, у сланцях і глинах його середній вміст становить $6 \times 10^{-5}\%$ [13].

Вміст селену у ґрунтах залежить від його вмісту в ґрунтоутворювальних породах та їх мінерального складу, розчинність сполук та інтенсивність міграції селену обумовлені окиснювально-відновними умовами та рН середовища.

Суттєву роль у геохімічному циклі селену відіграють процеси біологічного метилування, в результаті яких утворюються леткі форми. Вміст селену закономірно зростає у такому ряді осадових порід: доломіти, вапняки, піщаники, глинисті осади, сланці (від 0,03 до 0,6 мг/кг) [1].

У районах із вологим кліматом селен окиснюється ґрунтовим розчином і виноситься із ґрунту; у супераквальних ландшафтах він частко-

во відновлюється, відкладається у ґрунтах та накопичується в рослинах [1, 8].

На території України найбільш повно вивчено вміст селену в орному шарі ґрунту Одеської області [11], де він становить в середньому 350 мкг/кг.

Джерелом забруднення навколишнього середовища селеном є різні види промислового виробництва: мідно-електролітичні та сірчано-кислотні заводи, целюлозно-паперові виробництва, теплоенергетичні комплекси [13].

Ґрунт та природні води є найбільш чутливим індикатором рівня забруднення навколишнього середовища.

На території України прояви селенистих мінеральних вод виявлено в Київській та Кіровоградській областях, районі Кам'янець-Подільського, перспективними регіонами є Івано-Франківська та Львівська області. За попередніми даними [10], підвищений вміст селену також може бути встановлений у мінеральних водах типу "Нафтуся". Однак, у зв'язку з відсутністю донедавна високоефективних і точних методів аналізу, вміст селену у багатьох мінеральних водах, навіть із досить відомих родовищ, на сьогодні не встановлений.

Прикарпаття – один з розвинених курортних регіонів України. Різноманітний склад мінеральних вод тут зумовлений особливостями геолого-структурних умов, зі складною тектонікою прогину [12]. Окрім всесвітньо відомих мінеральних вод типу "Нафтусі" (Трускавець, Східниця), сульфідних мінеральних вод Немирівського родовища, курортних – Любень Великий і Черче, у регіоні широко розвинені хлоридно-гідрокарбонатні та гідрокарбонатно-хлоридні мінеральні води різного катіонного складу та мінералізації.

На курортах і заводах з розливу мінеральних вод проводиться моніторинг складовими якого є визначення вмісту макрокомпонентів, шкідливих речовин і мікроорганізмів у воді. Однак, дослідження води на наявність есенціальних мікроелементів, особливо тих, визначення мікроконцентрацій яких потребує сучасних високотехнологічних методів (наприклад, селен, літій), регулярно не проводяться. У регіоні наявна також велика кількість свердловин і джерел, мікрокомпонентний склад яких протягом останніх років не досліджували або не визначали взагалі.

Оскільки мінеральні води є багатокомпонентними розчинами, застосовуючи їх, слід враховувати явище синергізму, яке виникає за одночасної дії кількох складових, що можуть взаємно підсилювати чи послаблювати вплив на організм.

Тому необхідно здійснити комплексне вивчення лікувальних природних мінеральних вод, врахувавши визначення у їх складі макро- і мікрокомпонентів, а також наявність органічних речовин.

Мета даної роботи – дослідження вмісту селену в природних мінеральних водах Прикарпатського регіону України. Для отримання даних щодо макро- та мікрокомпонентного складу природних мінеральних вод Прикарпатського регіону України проведені експедиційні дослідження у Чернівецькій, Івано-Франківській та Львівській областях.

Матеріали і методи дослідження. Відбір проб природних мінеральних вод проводився згідно з ДСТУ ISO [4, 5]. Аналіз вмісту макрокомпонентів і оцінку якості води проводили згідно з ДСТУ 878–93 [3] за стандартизованими методиками. Вміст сірководню у воді визначали за йодометричним методом [6]. Валовий вміст органічних сполук у воді $C_{орг}$ досліджували за методом сухого випалювання [2]. Отримані результати відповідають III категорії точності згідно з ОСТ 41-08-212-82 [9].

Вміст селену визначали за допомогою маспектрометра *Thermo Finnigan Element-2*, похибка вимірювань $\delta \leq 3\%$. Для побудови калібрувальних графіків застосовували стандартні розчини елементів фірми *Sigma-Oldrich* (Швейцарія), а також стандартні зразки, виготовлені у Фізико-хімічному інституті ім. О.В. Богатського НАН України.

Результати та їх обговорення. На території Івано-Франківської області, представленої Прикарпатським артезіанським басейном та складчастими Карпатами, встановлено понад 250 перспективних ділянок, більшість з яких детально не вивчено. Води, приурочені до Карпат, переважно формуються у породах крейдяного чи палеогенового віку воротищенської, менілітової або ямпенської світи. Основні водовмісні породи – піщані шари та менілітові відклади, збагачені органічними речовинами. Через інтенсивну дислокованість та різноманітність мінерального складу порід підземні води тут також різні за складом.

У м. Косів на глибині 20 м відкрита вода св. I (Усов В.К.), що за своїм хімічним складом відповідає мінеральній хлоридній натрієвій воді "Миргородська". На такій глибині живлення свердловини може відбуватись лише внаслідок вихідного глибинного підтоку, що підтверджує наявність різноманітних мікроелементів у складі води, у тому числі селену, вміст якого удвічі перевищує встановлене бальнеологічне активне значення.

Перспективною ділянкою поширення слабкомінералізованих вод є околиця с. Текуче.

Текучинське родовище розташоване на стику Передкарпатського артезіанського басейну та Карпатської гідрогеологічної області у межах Скибового покриву. Місцевий завод бутлює воду св. 2-Д під назвою "Аршиця". Вода складна, хлоридно-карбонатна з перевагою натрію, незначний вміст сірководню і $C_{\text{орг}}$ свідчить про надходження органічної речовини з менілітової світи.

На відстані 500–800 м від заводу простежуються виходи джерел, найбільше з яких каптоване джерело "Березівецьке". Сульфатно-хлоридний склад води (як і дж. "Лужки") пояснює низьке значення pH – 3,9 за незначної мінералізації.

Породи представлені перешаруванням аргілітів, прошарками пісковиків та менілітових сланців, що, очевидно, є постачальниками органічної речовини, вміст якої у воді в перерахунку на $C_{\text{орг}}$ становить 31,38 мг/дм³. Також у воді міститься двовалентне залізо – 36 мг/дм³ та встановлено підвищений вміст кремнію. Це вказує на формування на даній ділянці не тільки залізистих мінеральних вод, а й на можливість утворення кремністих мінеральних вод типу "Нафтуса". Підтвердження останнього припущення вимагає визначення складу та біологічної активності органічної речовини. Одержати воду з аналогічними властивостями, але вищим рівнем pH можна пробуривши свердловину на глибину проникнення інфільтраційних вод.

Вода "Джерельна", яку розливають на заводі в с. Пістень, має невисокий вміст низки мікроелементів, значущими серед яких є кремній (24 мг/дм³) та кальцій (головний компонент макроскладу). Через це "Джерельна" належить до рідкісного типу гідрокарбонатних кальцієвих вод.

Дослідження джерельних та відкритих свердловинами вод у районі м. Яремче показало, що всі води тут мають високу чистоту, є гідрокарбонатно-сульфатними натрієво-кальцієвими з незначною мінералізацією (до 0,4 г/дм³). Джерела Ворохтинське та 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 з особливою структурою, оскільки хімічні елементи у них присутні у вигляді йонів. Мікроелементний склад води різноманітний, але концентрації незначні.

Відрізняється від описаних вода зі св. 11-Я, відкрита в районі с. Кремінець у відкладах нижньоменілітової підсвіти палеогену на глибині 100 м. Дебіт досягає 100 м³/добу. Наявність сірководню та органіки ($C_{\text{орг}} = 9,8$) свідчать про можливість

формування вод типу "Нафтуса". Особливістю мікроелементного складу є значний вміст нікелю до 0,18 мг/дм³, що передбачає позитивний вплив води на функцію кровотворення.

Свердловина 7-А глибиною 676,5 м, пробурена в м. Верховина, розкрила у відкладах палеогену воду, яка вважається лікувально-столовою, має хлоридно-натрієвий склад і мінералізацію 4,2 г/дм³, тобто належить до типу "Миргородська". Особливістю мікроелементного складу є наявність біологічно активної концентрації селену, що значно підвищує її бальнеологічну цінність. Слід зазначити, що води з кондиційним вмістом селену зустрічаються дуже рідко.

Лучинецьке родовище розташоване поблизу м. Рогатин у межах Волино-Подільського і Прикарпатського басейну. Водонесний горизонт приурочений до тріщинуватих мергелів верхньої крейди. Води напірні. Дебіт основної свердловини 1-Л – 80 м³/добу. Вода сульфатно-гідрокарбонатна натрієва з мінералізацією 2,64 мг/дм³. Розливають її як столову під назвою "Рогатинська".

Свердловини, пробурені в районі с. Бабухів (св. 1-С, глибина 30 м та 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 має вода дж. "Фрага", розташованого у 20 км від Рогатина.

Всі води мають підвищений вміст сполук кремнію – 30–40 мг/дм³ у перерахунку на метакремнієву кислоту (відомо, що біологічна дія кремнію проявляється вже за концентрації у воді 25 мг/дм³). Отже ці води можна розглядати як кремністі, особливо воду дж. "Фрага", де вміст метакремнієвої кислоти сягає норми бальнеологічної активності – 50 мг/дм³.

Очевидно, значний вміст сульфатів у цих водах обумовлює підвищений вміст селену від 4 до 7 мкг/дм³. За результатами спостережень, у воді св. 729 іноді він досягав бальнеологічно активного значення – 10 мкг/дм³. Згідно з даними Одеського НДІ курортології, бальнеологічно активну кількість селену містять води всіх свердловин Лучинецького родовища (табл. 1).

Найбільш відомі родовища мінеральних вод типу "Нафтуса" у Львівській області – Трускавецьке та Східницьке. Карпатський регіон поширення вод даного типу розташований у внутрішній зоні Передкарпатського прогину та флішовій зоні Українських Карпат. Формування

Розподіл селену в природних водах Прикарпатського регіону

Таблиця 1. Мікрокомпонентний склад природних мінеральних вод Івано-Франківської області

Елемент	Місце відбору проби											
	м. Верховина,	с. Ворохта, ур. Лужки дж. "Лужки"	м. Косів, с-н "Буковинська зірка" св. 1	с. Кремінець	с. Пістень "Джерельна" 3-д мін вод	м. Рогатин, Лучинецьке родовище			с. Текуче "Березовське"	с. Фрага, дж.*	с. Ямни, дж.* "Чисте"	с. Яремче комплекс "Яремче" св. 1-Д
	св. 7-А			св. 11-Я		св. 1-Л	св. 1-С	св. 729				
Cu	0,0002	0,0018	0,0003	0,0002	0,005	0,0016	0,001	0,0035	0,0682	0,0012	0,0002	0,0003
Zn	0,0009	0,2299	0,0003	0,0086	0,0018	0,0018	0,0154	0,0319	0,3366	0,0066	0,0018	0,0008
Mn	0,0574	0,8809	0,0121	0,0113	0,0003	0,0006	0,0003	0,1601	2,3585	0,0016	0,0003	0,0017
Co	<0,0001	0,0353	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	0,0004	0,0553	<0,0001	<0,0001	<0,0001
Ni	0,0002	0,1596	<0,0002	<0,1760	<0,0001	0,0002	0,0005	0,0017	0,2215	0,0007	0,0002	<0,0001
Cr	0,0012	0,0021	0,0016	0,0008	0,0004	0,0008	0,0001	0,0008	0,0036	0,0009	0,0006	0,0006
Hg	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	0,0002	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001
Ag	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001
Pb	0,0014	0,0002	<0,0001	0,008	0,0002	<0,0001	0,0002	0,0003	0,0002	0,0024	0,0001	<0,0001
Fe	1,9881	16,8162	0,0013	0,0419	0,0074	0,0797	0,0001	1,5874	29,25	0,0173	0,0046	0,1127
Sr	12,5286	0,0618	1,0241	0,3703	0,1276	3,1689	0,3389	3,1946	0,248	4,0909	0,0175	0,1418
As	0,0009	0,0001	0,0023	<0,0001	<0,0001	<0,0001	0,0001	0,0003	0,0029	0,0002	<0,0001	<0,0001
Al	<0,0099	9,161	<0,0099	<0,0099	<0,0099	0,0005	<0,0099	0,0025	6,3746	<0,0099	<0,0099	<0,0099
Li	0,6735	0,0369	0,013	0,0176	0,0019	0,1789	0,0017	0,0135	0,0544	0,0035	<0,0008	0,0104
Se	0,126	0,0001	0,0204	0,0003	0,0006	0,0041	0,0008	0,0069	0,0005	0,0011	0,0003	0,0003

Таблиця 2. Мікрокомпонентний склад природних мінеральних вод Чернівецької області

Елемент	Місце відбору проби															
	м. Борислав дж. 3	м. Немірів, св. 3-РК "Анна"	с. Солуки св. 11-41	м. Східниця							м. Трускавець					м. Шкло, бювет сан. "Шкло"
				дж. 10	дж. 13	дж. 15	св. 2-С	св. 18-С	св. 31-С	св. 357	дж. "Юзя"	св. 1-НО	св. 8-НО	св. 14-Н	св. 21-Н	
Cu	0,0001	0,0012	0,0036	0,0019	0,0028	<0,0003	<0,0003	0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0003	0,0072	0,001	0,0002	0,0003	2,5735
Zn	0,0001	0,0042	0,0071	0,0028	0,002	0,0018	0,0005	0,0003	<0,0006	0,0012	<0,0006	0,003	0,0041	0,0016	0,0081	0,008
Mn	0,0097	0,0024	0,0059	0,1193	0,1356	0,1829	0,0214	0,0007	0,0375	0,0019	0,0002	0,0219	0,0031	0,1176	0,0643	0,0804
Co	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001
Ni	<0,0001	0,0006	0,0018	0,0002	0,0008	<0,0001	<0,0002	<0,0002	0,0002	0,0002	<0,0002	0,0002	<0,0001	0,0001	0,0003	0,0255
Cr	0,0004	0,0641	0,0011	0,0003	0,0003	0,0003	0,0001	0,0003	0,0057	0,0009	0,0004	0,0014	0,0001	0,0003	0,0003	0,0005
Hg	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001
Ag	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001
Pb	0,0002	0,0009	0,0028	0,0034	0,0002	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	0,0003	0,001	<0,0001	0,0004	0,0046
Fe	0,0089	0,0272	0,8438	2,3133	17,9062	24,8544	0,0105	0,0048	0,3187	0,0244	<0,0001	0,7131	0,0253	0,2373	0,1933	0,2097
Sr	0,2884	0,768	2,7308	0,0784	0,077	0,0628	0,3646	0,0172	0,1897	0,0395	0,0255	0,2416	0,469	0,0438	0,8335	0,2231
As	<0,0001	0,0006	0,0004	<0,0001	0,0001	0,0006	0,0002	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	0,0001	0,0001	0,0002
Al	<0,0099	0,0024	0,0296	<0,0099	<0,0099	<0,0099	<0,0099	0,0342	<0,0099	<0,0099	<0,0099	0,0284	<0,0099	<0,0099	<0,0099	<0,0099
Li	0,005	0,0352	0,2601	0,0022	0,0064	0,0059	0,0088	0,0108	0,0573	0,0114	0,0046	0,0092	0,0094	0,0157	0,0279	0,0597
Se	<0,0001	0,0047	0,0044	0,0001	<0,0001	<0,0001	0,0007	<0,0001	0,0007	0,0003	0,0012	0,0002	<0,0001	0,0003	0,0003	0,0001

Шестопапов В.М., Самчук А.І., Моїсєєв А.Ю., Попенко Е.С.

трускавецької "Нафтусі" відбувається у відкладах воротищенської підсвіти загорської світи палеогену. На місці родовища превалують аргілітоподібні глини (св. 21-Н) або пісковики (св. 8-НО, 1-НО). Головна відмінність воротищенських порід у межах родовища – їх інтенсивна бітумінозність, яка проявляється примазками чорного мазуто-видного матеріалу, сильним запахом нафти.

Живлення підземних вод відбувається за рахунок атмосферних опадів на всій площі поширення. Вода всіх свердловин містить сульфат-іони. Збагачення органічною речовиною вмісних відкладів та наявність сульфат-іону, на думку академіка НАН України В.М. Шестопапова, можуть слугувати пошуковим критерієм на селеністі мінеральні води.

Це припущення стало підставою здійснення порівняльного аналізу мікроелементного складу мінеральних вод типу "Нафтуса" Трускавецького та Східницького родовищ і вод іншого типу, встановлених на цій території.

Мінеральні води Трускавецького родовища св.21-Н, 8-НО та 1-НО, які використовуються в курортній галузі, гідрокарбонатно-сульфатні кальцієво-магнієві з мінералізацією близько 0,8 г/дм³ і вмістом органічних речовин близько 18–19 мг/дм³. Мікроелементи присутні у незначній концентрації. Вода св. 14-Н, відкрита на глибині 12 м, має підвищений вміст мангану. Трускавецькі води не містять селену, але у них наявний сульфат-іон (табл. 2).

Східницьке родовище – перше родовище мінеральних вод з підвищеним вмістом органічної речовини, приурочене до смуги поширення відкладів менілітової світи палеогену в Карпатах. Родовище відкрито у 1970-х рр. інженером-нафтовиком О.О. Стоцьким, іменем якого зараз названо курорт. Перші аналізи мінеральних вод, що показали його перспективність, виконані співробітниками Інституту геологічних наук НАН України Шестопаповим В.М., Моїсєєвою Н.П. та Сулеймановим С.П. Пізніше прогноз був підтверджений розвідувальними роботами: встановлено приуроченість вод з підвищеним вмістом $C_{орг}$ до відділів нижньоменілітової підсвіти олігоцену і визначено їх бальнеологічну активність (ЦНДІ курортології, м. Москва). Світа складена перешаруванням темно-сірих та чорних аргілітів і темно-сірих кварцових пісковиків. Порооди сильно дислоковані та розбиті на блоки. Органічна речовина надходять з менілітових сланців і утворює комплексні сполуки з мікроелементами, що підсилює їх вплив на орга-

нізм. У складі води св. 18-С та дж. 10 наявний підвищений вміст мангану та заліза і незначна концентрація інших елементів.

Водовмісними є всі пористі та тріщинуваті різновиди порід, серед яких найбільшою водоносістю відзначаються пласти та прошарки пісковиків, кременитів і зкрем'янілих мергелів. Інтенсивна складчастість території сприяє утворенню зон тріщинуватості, які досягають різних глибин, що обумовлює формування різних вод, серед яких виділяються залізисті води дж. 13 та 15 і содові – св. 2-С та 31-С.

Води дж. 13 та 15 містять двовалентне залізо в концентраціях, що перевищують нижню межу норми бальнеологічної активної 17,9 і 24,5 мг/дм³ відповідно, та мають підвищений вміст мангану. Води дж. 13 гідрокарбонатна кальцієво-магнієва, дж. 15 – гідрокарбонатна содова натрієва з підвищеним рівнем pH – 8,5. Це, очевидно, сприяє вимиванню органічних сполук з порід, оскільки вміст їх у воді дж. 15 становить 13,2 мг/дм³, тоді як у воді дж. 13 вміст органічної речовини незначний. Можна припустити, що вода дж. 15 має подвійну бальнеологічну дію: як залізиста і як така, що має підвищений вміст органічної речовини. На відміну від вод джерел Лужичи та Березівське, рівень pH дозволяє вживати цю воду як питну. Слід також відмітити підвищений вміст кремнію у воді дж. 13–31 мг/дм³, що може впливати на її бальнеологічні показники. Східницькі содові води мають гідрокарбонатний натрієвий склад і містять різні мікроелементи у незначній концентрації.

Бориславське родовище мінеральних вод розташоване на південно-західній околиці м. Борислав і пов'язане з верхньострийськими відкладами верхньої крейди. Водовмісні породи – тріщинуваті пісковики, дрібно- і середньозернисті. Водоносний горизонт порово-тріщинний, води напірні.

Вода бориславського каптованого дж. 3, яку раніше розливали під назвою "Бориславська", гідрокарбонатна натрієво-кальцієва з мінералізацією 0,57 г/дм³. Концентрація мікроелементів незначна, $C_{орг}$ становить 8 мг/дм³, забруднень не виявлено.

Селен у природі асоціює з сіркою, отже може утворювати підвищену концентрацію у водах, що формуються в гіпсових породах або поблизу сірчаних родовищ. Тому авторами було досліджено мікроелементний склад мінеральних вод Шклівського і Немирівського родовищ та родовища с. Солуки.

Родовище Шклівське (західна околиця с. Шкло) приурочене до тріщинуватих різновидів

Розподіл селену в природних водах Прикарпатського регіону

Таблиця 3. Мікрокомпонентний склад природних мінеральних вод Чернівецької області

Елемент	Місце відбору проби	
	с. Будинець, з-д мін вод св. 4-МВ	с. Виженка, ур. Лужки дж. "Лужки"
Cu	0,0004	0,0018
Zn	0,0025	0,2299
Mn	0,0015	0,8809
Co	<0,0001	0,0353
Ni	0,0002	0,1596
Cr	0,0039	0,0021
Hg	<0,0001	<0,0001
Ag	<0,0001	<0,0001
Pb	0,0001	0,0002
Fe	0,0314	16,8162
Sr	0,021	0,0618
As	0,0001	0,0001
Al	0,0111	9,161
Li	0,0369	0,0369

запісочених щільних глин, збагачених органічною речовиною, з прошарками вулканічних карбонатних пісковиків нижньосарматського під'ярусу. Водонесний горизонт залягає на глибині від 5–8 до 16–22,7 м. Він локальний, обмежений розломами. Живлення його здійснюється за рахунок вод четвертинних відкладів та атмосферних опадів. Формування хімічного складу мінеральної води "Нафтуса Шклівська" відбувається безпосередньо у піщано-глинистій верстві за рахунок вилуговування з водовмісних порід.

Вода, відібрана зі св. 1 (глибина 11 м, бювет санаторію "Шкло"), гідрокарбонатно-сульфатного натрієво-кальцієвого типу з мінералізацією 0,75 г/дм³. За впливом на організм ця вода подібна до "Нафтусі". $C_{орг}$ валове становить 18,6 мг/дм³, досить високий вміст кремнію – 33,7 мг/дм³ в перерахунку на метакремнієву кислоту, 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 змінні групи, підсилюючи їх бальнеологічний вплив. Однак, для остаточного з'ясування цього необхідні подальші експериментальні дослідження. Концентрація селену та інших мікроелементів незначна.

У межах Передкарпатського прогину знаходиться гіпсово-ангідритовий горизонт з сірконосним басейном. На Немирівському родовищі самородної сірки вміст сірководню у воді досягає 370 мг/дм³. В 7 км від родовища пробурена св. 3-РК (глибина 100 м). Вода "Анна" має хлоридно-гідрокарбонатний натрієвий склад з мінералізацією 1,32 г/дм³. За вмістом метакремнієвої кислоти (35

мг/дм³) та селену (~ 5 мкг/дм³) вода може справляти біологічний вплив на організм.

Солукське родовище підземних мінеральних вод розташоване за 15 км від м. Львів на околиці с. Сполуки Яворівського району. Вода "Солуки" з основної св. 11-41-Р переважно постачається за кордон. Глибина свердловини – 86 м, водовмісні породи – гіпсоангідрити. Експлуатаційні запаси – 60 м³/добу.

За хімічним складом вода сульфатно-хлоридна натрієво-кальцієва з мінералізацією 3,45 г/дм³. За мікроскладом подібна до води "Анна" містить стільки ж кремнію та селену, а також до 3 мг/дм³ стронцію. Слід додати, що вода має надзвичайно приємний смак, можливо, через нейтральне рН.

Мінеральні води на території Чернівецької області формуються в неогенових відкладах силуру. Водовмісні породи тонкозернисті піски в глинистій товщі. Вода гідрокарбонатна натрієва содова з мінералізацією 1,197 г/дм³.

Вміст нітритів, нітратів та показник окиснюваності свідчать про відсутність забруднень. Детальний аналіз показав, що концентрація жодного з мікроелементів, навіть кремнію, не сягає бальнеологічно активного значення.

Джерело "Лужки" розташоване біля с. Виженка і є геологічною пам'яткою природи, зона його формування є геохімічним бар'єром. Породи приурочені до флішу менілітоної світи палеогену. Вода з низькою мінералізацією (0,28 г/дм³), сірчанокисла магнієво-кальцієва (табл. 3). Висока кислотність ($pH = 3,3$) і наявність геохімічного бар'єру обумовлюють значну збагаченість води різноманітними мікроелементами в бальнеологічно активних концентраціях – двовалентним залізом, марганцем, нікелем, алюмінієм та цинком, а також кремнієм. Значний вміст органічної речовини може бути обумовлений як наявністю менілітових сланців, так і забрудненням, однак це питання потребує подальшого дослідження. Вміст кремнію дозволяє віднести цю воду до кремнієвих мінеральних. Проте, як зазначено вище, її застосуванню перешкоджає низьке значення pH . Можна передбачити, що у цій зоні буде отримана унікальна поліметальна мінеральна вода з більш високим pH , що дозволить вживати її як питну.

Висновки. Вирішальним чинником розподілу селену в природних водах є окиснювально-відновний потенціал. Існують два геохімічних типи природних вод з підвищеною концентрацією селену: підземні води з високим (>200 мВ) значенням окиснювально-відновного потенціалу

Шестопапов В.М., Самчук А.І., Моїсєєв А.Ю., Попенко Е.С.

(формується у корі вивітрянання та області живлення водоносних горизонтів) і підземні води з низьким (<200 мВ) його значеннями.

Вперше в Україні виявлено селенисті мінеральні води, концентрація селену в яких досягає бальнеологічно активного значення і навіть перевищує його. Селен виявлено у водах глибинного походження. Ідентифікація даних вод як селенистих значно підвищує їхню бальнеологічну цінність і розширює діапазон застосування.

Встановлено, що в м. Косів та м. Верховина мінеральні води за своїм хімічним складом відповідають мінеральній хлоридній натрієвій воді з мінералізацією 4,2 г/дм³, тобто, належать до типу "Миргородська" із наявністю різних мікроелементів. Основна ж цінність цієї води полягає в тому, що до її складу входить селен в концентрації, удвічі вищий від бальнеологічно активної. Слід зазначити, що води з кондиційним вмістом селену зустрічаються дуже рідко. Очевидно, підвищений

вміст селену (від 4 до 7 мкг/дм³) обумовлений тут значним вмістом сульфатів. За результатами спостережень у воді св. 729 іноді він досягав бальнеологічно активного значення — 10 мкг/дм³, як і у вод всіх свердловин Лучинецького родовища.

У зв'язку з забрудненням довкілля хімічними речовинами і радіонуклідами, дефіцитом селену в продуктах харчування, ростом захворюваності, пов'язаної з порушенням селенового статусу організму, актуальним завданням для населення України є проведення селенопрофілактики та селенотерапії. Вивчення форм міграції селену у природних мінеральних водах, механізмів їх біологічної дії та можливості довгострокового збереження лікувальних властивостей, що створить наукове підґрунтя для розробки рекомендацій щодо їх широкого застосування з метою оздоровлення населення України.

Надійшла 08.11.2011.

1. Авцын А.П., Жаворонков А.А., Рош М.А., Строчкова Л.С. Микроэлементозы человека. — М.: Медицина, 1991. — 496 с.
2. Алексин О.А., Семенов А.Д., Скопинцев Б.А. Руководство по химическому анализу вод суши. — Л.: Гидрометеоздат, 1973. — 269 с.
3. ДСТУ 878–93. Води питні мінеральні. — [Перевидання, травень 1996]. — К., 1996. — 88 с. / Держстандарт України.
4. ДСТУ ISO 5667-11:2005. Якість води. Відбирання проб. Частина 11. Настанови щодо відбирання проб підземних вод (ISO 5667-11:1993, IDT) / Держстандарт України.
5. ДСТУ ISO 5667-14:2005. Якість води. Відбирання проб. Частина 14. Настанови щодо забезпечення якості відбирання та оброблення проб природних вод (ISO 5667-14:1998, IDT) / Держстандарт України.
6. ИСО 10530. Сероводород и сульфиды. Фотометрическое определение с диметилпарафенилдиамином / Федеральное агентство по техническому регулированию и метрологии.
7. Классификация минеральных вод Украины / Под ред. В.М. Шестопапова. — Киев: Макком, 2003. — 121 с.
8. Норми фізіологічних потреб населення України в основних харчових речовинах та енергії: Додаток до наказу Міністерства охорони здоров'я України від 18.11.99, № 272.
9. ОСТ 41-08-212-82. Управление качеством аналитической работы. Классификация методов анализа минерального сырья по точности результатов / Федеральное агентство по техническому регулированию и метрологии.
10. Шестопапов В.М., Блінов П.В., Лютій Г.Г., Саніна І.В. Сучасні принципи гідрогеологічного районування // Зб. наук. праць Українського державного геологорозвідувального ін-ту. — 2010. — № 1. — С. 133–140.
11. Шестопапов В.М., Моїсєєва Н.П., Моїсєєв А.Ю. Оцінювання бальнеологічно активних концентрацій мікроелементів у мінеральних водах // Вісн. НАН України. — 2008. — № 7. — С. 22–29.
12. Шестопапов В.М., Негода Г.М., Моїсєєва Н.П. та ін. Формування мінеральних вод України. — К.: Наук. думка, 2009. — 312 с.
13. Янчев В.К., Сулейманов С.П., Решетов И.К., Углова Т.И. Экологические проблемы появления техногенного селена в природных водах в районах развития теплоэнергетики // Экологические проблемы городов, рекреационных зон и природоохранных территорий. — Одесса: ОЦНТЭИ, 2000. — С. 303–307.

Шестопапов В.М., Самчук А.И., Моїсєєв А.Ю., Попенко Э.С. Распределение селена в природных водах Прикарпатского региона. Приведены результаты исследований содержания и распределения селена в водах Прикарпатского региона. Для получения данных о макро и микрокомпонентном составе природных минеральных вод Прикарпатского региона Украины были проведены экспедиционные исследования в Черновицкой, Ивано-Франковской и Львовской областях. Выявлены селенистые минеральные воды, в которых содержание селена превышает установленную минимальную бальнеологически активную концентрацию. Воды с повышенным содержанием селена приурочены к сульфатсодержащим породам или гипсоангидритным отложениям. На территории Украины проявления селенистых минеральных вод выявлены в Киевской и Кировоградской областях, районе Каменца-Подольского, перспективны также Ивано-Франковская и Львовская области. Установлено, что в г. Косов и г. Верховина минеральные воды по химическому составу соответствуют минеральной хлоридной натриевой воде с минерализацией 4,2 г/дм³, то есть, принадлежат к типу «Миргородская» с наличием разных микроэлементов. Основная же ценность этой воды состоит в том, что в ее состав входит селен в концентрации,

Розподіл селену в природних водах Прикарпатського регіону

вдвое превышающей бальнеологически активную. В связи с загрязнением окружающей среды химическими веществами и радионуклидами, дефицитом селена в продуктах питания, ростом заболеваемости, связанной с нарушением селенового статуса организма, для населения Украины актуально проведение селенопрофилактики и селенотерапии.

Shestopalov V.M., Samchuk A.I., Moiseev A.Ju., Popenko E.S. Distribution of selenium in natural waters of the Carpathian region. The results of studies on the content and distribution of selenium in the waters of the Carpathian region. To obtain data on the macro- and microcomponent composition of natural mineral waters of the Carpathian region of Ukraine conducted field studies in Chernivtsi, Ivano-Frankivsk and Lviv regions. Revealed selenium mineral water, in which selenium is bigger than the minimal concentration of active spa. Water with high content of selenium confined sulfate rocks or sediment gypsum-anhydrite sediments. In Ukraine, manifestations of selenium mineral waters found in Kiev and Kirovograd regions, near Kamenetz-Podolsk, promising regions are Ivano-Frankivsk and Lviv region. It is established that in city Kosov and Verkhovyna, mineral water chemical composition correspond to the mineral sodium chloride water with a salinity of 4.2 g/dm³, that is, refers to a type of "Mirgorod", with the presence of various trace elements. But the main value of this water is that it is composed of selenium in concentrations twice as active spa. Urgent task for the population of Ukraine is holding selenium prophylactic and selenium therapy in connection with environmental pollution by chemicals and radionuclides, selenium deficiency in food, the growth of diseases associated with the violation of the selenium status of the organism.