

СУЛЬФИДНЫЕ МИНЕРАЛЬНЫЕ ВОДЫ КАБАРДИНО-БАЛКАРСКОЙ РЕСПУБЛИКИ

Казанчева Л.А., Мирзоева А.А., Кумышева Ю.А.*, Тлупов Т.Х., Иванова Л.С.,
Мирзоева А.Х., Крымкуова И.А., Кумышева К.А., Хадзегова А.О.

Кабардино-Балкарский государственный аграрный университет им. В.М. Кокова

*ykumysheva@mail.ru

В статье представлено фармакологическое лечебное действие воды, обусловленное наличием сероводорода и гидросульфид-иона, содержание которых в сумме (общего сероводорода – ΣH_2S) не должно быть менее 10 мг/л. Была изучена зависимость соотношения между H_2S и HS^- от величины pH: в кислой среде присутствует преимущественно H_2S , в щелочной – HS^- , и только в сильнощелочной становится возможным появление иона S^{2-} .

Наибольшее практическое значение имеет вода Исли-Су. Большую ценность этим источникам придают, кроме сероводорода, содержащиеся в ней соединения брома и йода.

Ключевые слова: фармакология, минеральные воды, газовый режим, минерализация, сульфиды.

SULFIDE MINERAL WATERS KABARDINO-BALKAR REPUBLIC

Kazancheva L.A., Mirzoeva A.A., Kumysheva Yu.A., Tlupov T.Kh., Ivanova L.S.,
Mirzoeva A.Kh., Krymukova I.A., Kumysheva K.A., Khadzegova A.O.

Kabardino-Balkarian State Agrarian University

The article presents the pharmacological therapeutic effect of water due to the presence of hydrogen sulfide and hydrosulfide ion, the content of which in total (total hydrogen sulfide – ΣH_2S) should not be less than 10 mg/l. The dependence of the ratio between H_2S and HS^- on the pH value was studied: mainly H_2S is present in an acidic medium, HS^- is present in an alkaline medium, and only in a highly alkaline one the appearance of the S^{2-} ion becomes possible. Isli-Su water is of the greatest practical importance. Besides hydrogen sulfide, bromine and iodine compounds contained in it add great value to these sources.

Keywords: pharmacology, mineral waters, gas regime, mineralization, sulfides.

Введение

Сера относится к числу микробиогенных элементов, оказывающих биологическое действие на организм человека и животных, а также на процессы жизнедеятельности растений. Поэтому при изучении гидрохимического и физико-химического режима минеральных вод сере и ее соединениям, в которых она содержится, уделялось особое внимание. Обследованию подвергались минеральные воды, расположенные на территории КБР, относящиеся по химическому составу к карбонатным, хлоридным и сульфидным.

Для деления источников минеральных вод на группы анализируют такие показатели, как уровень минерализации, ионный и газовый состав, температура, кислотность или щелочность, радиоактивность. По уровню минерализации воды бывают от слабоминерализованных до крепких рассольных видов. По кислотности минеральная вода бывает от нейтральной до щелочной, а по температуре от очень холодной, ниже 40°, до термальной и высокотермальной, выше 42°.

Территория Кабардино-Балкарской Республики характеризуется широким разнообразием и богатством минеральных вод.

Сульфидные минеральные воды распространены в основном в артезианских структурах и характеризуются большим разнообразием химического состава, минерализации и концентрации общего сероводорода.

В этих бассейнах возникают благоприятные условия для биогенного и абиогенного восстановления сульфатов и накопления в водах сероводорода и гидросульфидов, а остальные типы сульфидных вод в артезианских бассейнах – с нефтеносными, битуминозными, часто довольно глубоко залегающими породами, ассоциирующимися с гипсово-ангидритовыми толщами.

Методы и принципы исследования

Исследования проводили в водоемах, расположенных в разных климатических зонах республики. Базой для изучения химического состава минеральных вод и определения сульфидного состава послужили источники и скважины, изливающие минеральную воду на территории Кабардино-Балкарской республики [1].

В наших исследованиях сульфиды в водных растворах определяли с использованием проявительной колонки с катионообменником в К-форме (трехколоночная хроматография). Объем дозирующей петли 30 мкл. Получили градуировочный график определения сульфида в диапазоне концентраций 0,01–5 мг/л серы. Воспроизводимость при определении 0,04 мг/л (по сере). Предложенный вариант анализа позволяет без дополнительных стадий пробоподготовки проводить определение сероводородной кислоты с высокой чувствительностью в достаточно широком диапазоне концентраций.

Результаты и обсуждение

Сероводород и его соли присутствуют в природных минеральных водах в малых количествах, являясь продуктами разложения органических веществ.

Присутствие в воде сероводорода является причиной деятельности сульфидных бактерий, вырабатывающих сероводород. Содержание их в водной среде обуславливает выраженное вредное влияние на санитарный режим водоема [2].

На территории Кабардино-Балкарской Республики расположено много источников и скважин, изливающих минеральную воду.

К сероводородным, или сульфидным, минеральным водам относят воды, в которых содержится общий, титруемый йодом сероводород (или сера) в количестве не менее 10 мг/л. Под общим сероводородом ($\sum H_2S$) понимается сумма содержащих серу неорганических веществ: свободного, молекулярного сероводорода (H_2S), гидросульфидного иона (HS^-), тиосульфата ($S_2O_3^{2-}$), сульфита (SO_3^{2-}), сульфида (S^{2-}), т. е.

$$\sum [H_2S = [H_2S] + HS^- + S_2O_3^{2-} + SO_3^{2-} + S^{2-}.$$

Соотношение между отдельными формами сероводорода зависит от температуры воды, а также от ее щелочности или кислотности, которые характеризуются значением pH.

Сульфидные воды делятся на три группы:

- собственно сероводородные воды, содержащие недиссоциированный сероводород (pH = 5,0–6,5);
- сероводородно-гидросульфидные воды (pH = 6,5–7,5);
- гидросульфидные или гидросернистые воды, содержащие преимущественно HS^- , (pH = 7,5–9,0).

С повышением температуры воды диссоциация сероводорода усиливается, и pH их сдвигается в более кислую область.

По содержанию общего сероводорода сульфидные воды делят на четыре группы:

- слабосульфидные воды (10–50 мг/л);
- воды средней концентрации (50–100 мг/л);
- крепкие сульфидные воды (100–250 мг/л);
- особо крепкие (свыше 250 мг/л).

Факторами, определяющими химический состав минеральных вод, являются минералогический состав вмещающих пород и характер циркуляции [3].

В зависимости от общей минерализации воды делятся на следующие виды:

- слабоминерализованные (1–2 г/л);
- малой минерализации (2–5 г/л);

- среднеминерализованные (5–15 г/л);
- сильноминерализованные;
- рассольные минеральные воды (35–150 г/л);
- крепкорассольные воды (150 г/л и выше).

На минерализацию вод влияют природные факторы. Природная минерализация зависит от геологии района происхождения вод и определяется различным уровнем растворимости минералов (табл. 1).

Таблица 1

Химический состав источников минеральных вод Кабардино-Балкарской республики

Гидрохимическая характеристика минеральных вод	Название источников минеральных вод, мг/л					
	Приэльбрус-ская	Исли-Су	Тхобзашхопс	Кураты	Бабугентский	Светловод-ское
Температура, °С	23	41	21	28	21	48
рН	8,6	7,3	7,8	8,6	8,7	7,5
БПК _{бихроматная}	20,2	24,1	23,1	26,3	28,7	28,8
БПК _{перманганатная}	4,3	4,2	4,7	4,5	4,1	4,7
Растворенный O ₂	10,3	10,4	10,6	11,0	11,2	11,6
NO ₃ ⁻	1,2	1,3	1,6	1,7	2,0	2,03
NO ₂ ⁻	0,031	0,033	0,003	0,039	0,04	0,04
HCO ₃ ⁻ , г/л	0,141	0,478	0,809	0,154	0,274	0,256
CO ₃ ²⁻ , г/л	0,019	–	–	0,016	0,036	–
CO ₂	3,5	3,7	4,0	4,1	4,4	4,7
SO ₄ ²⁻ , г/л	0,037	3,016	3,165	0,036	0,120	0,057
SO ₃ ²⁻	0,029	0,027	0,029	0,003	0,029	0,027
H ₂ S + HS ⁻	10,1	77,9	90,8	10,4	18,1	23,0
Cl ⁻ , г/л	0,036	0,874	0,749	0,038	0,092	0,012
Br ⁻ , мг/л	0,6	3,5	2,5	–	–	–
I, мг/л	0,3	1,8	1,2	–	–	–
PO ₄ ³⁻	0,25	0,29	0,41	0,53	0,6	0,62
Ca ²⁺ , г/л	0,004	0,199	0,157	0,004	0,005	0,052
Mg ²⁺ , г/л	0,001	0,103	0,161	0,001	0,001	0,011
Na ⁺ + K ⁺ , г/л	0,104	1,766	1,853	0,106	0,240	0,050
NH ₄ ⁺ , мг/л	0,1	13,4	8,8	0,1	0,1	–
Fe _{общ} , г/л	–	–	0,004	–	–	–
H ₂ SiO ₃ , г/л	0,021	0,050	0,034	0,020	0,021	0,018
HBO ₂ , мг/л	–	8,1	9,7	–	–	–
H ₂ S _{общ} , мг/л	17,3	92,3	125,3	12,7	22,6	30,6
Минерализация, г/л	4,366	6,565	6,979	5,377	3,790	2,456

Исследуемые минеральные источники расположены в области северной моноклинали Главного Кавказского хребта, сложенной верхнеюрскими, меловым, палеогеновыми и неогеновыми породами, полого падающими на северо-восток и погружающимися под мощные четвертичные отложения.

В гидрогеологическом отношении месторождение минеральных вод приурочено к юго-западной краевой части Восточно-Предкавказского артезианского бассейна, имеющего моноклиналиное строение и сложенного чередующимися водоносными и водоупорными породами.

Известняки района содержат сульфидный материал. Формирование сульфидных минеральных вод связано с химическими и микробиологическими процессами [4].

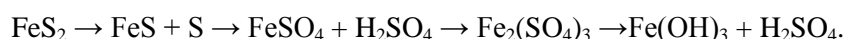
К первоочередным поставщикам сульфидов и сероводорода относятся процессы восстановления, протекающие на фоне биохимического окисления и бактериального разложения различных органических соединений [5].

Особенной интенсивностью отличаются процессы, протекающие в подземных источниках и придонных слоях открытых водоемов.

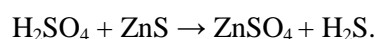
Естественными катализаторами служат: дефицит кислорода и слабое перемешивание водных масс.

Кислородное обогащение и микробиологическая активность быстро снижают сероводородную насыщенность. В результате жизнедеятельности тионовых, бесцветных и окрашенных серных бактерий, и окисления органических веществ в воду выделяются сульфаты и сера. Процесс проходит с высокой интенсивностью – за сутки в литре воды может быть образовано до 0,5 г сероводорода. Данное сернистое соединение отличается токсичностью и неприятным запахом, серьезно ухудшающим органолептические показатели воды. Такую воду нельзя использовать как для питья, так и хозяйственных целей [6, 7].

При окислении сульфидного материала образуется серная кислота:



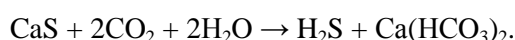
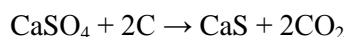
Серная кислота действует на сульфиды цинка и железа. При этом образуется сероводород, который, растворяясь в воде, придает ей специфические свойства.



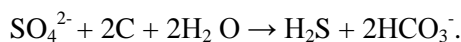
Доминирующую роль играет процесс взаимодействия серной кислоты с известняками



Дальнейшее преобразование связано с взаимодействием сульфатов щелочноземельных металлов с органическим веществом



В суммарном виде процесс восстановления сульфатов можно представить таким образом:



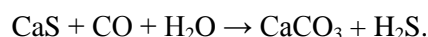
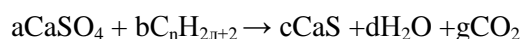
Этот процесс ведет к обогащению воды гидрокарбонатными ионами и сероводородом.

При наличии в водовмещающих породах углеводородных газов процесс десульфатации идет за счет взаимодействия этих газов с сульфатами при участии десульфатирующих бактерий



Известняки района исследования характеризуются битуминозностью. Восстановительная обстановка является возможным источником сероводорода [5].

Образование сероводорода идет главным образом за счет восстановления сульфата кальция углеводородами типа $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ до сульфида кальция, который, взаимодействуя с двуокисью углерода и водой, образует карбонат кальция и сероводород



В песчано-глинистых отложениях, которые всегда богаты солями и оксидами железа и других тяжелых металлов, сероводород связывается с образованием сульфидов металлов.

Результаты химического анализа минеральных вод (см. табл. 1) показывают, что на территории республики воды исследуемых источников содержат сероводород ниже бальнеологических норм.

Вода источника Исли-Су относится к водам средней концентрации, а вода Тхобзашхопс – к крепким сульфидным водам. По значению pH минеральные воды Исли-Су относятся к сероводородно-гидросульфидным, а вода Тхобзашхопс – к гидросульфидным.

Наибольшее практическое значение имеет вода Исли-Су. Большую ценность этим источникам придают, кроме сероводорода, содержащиеся в ней соединения брома и йода.

Вода источников Исли-Су и Тхобзашхопс являются аналогами лечебных сульфидных вод Серноводска, Ейска, Сергиевских вод (Куйбышевская область), следовательно, они терапевтически активны.

Выводы

1. Формирование химического состава минеральных сульфидных вод определяется минералогическим составом вмещающих пород, характером циркуляции вод и протекающими в них химическими, микробиологическими процессами, среди которых играет важную роль взаимодействие серной кислоты с известняками.

2. К первоочередным поставщикам сульфидов и сероводорода относятся процессы восстановления, протекающие на фоне биохимического окисления и бактериального разложения различных органических соединений. Естественными катализаторами служат: дефицит кислорода и слабое перемешивание водных масс.

3. Кислородное обогащение и микробиологическая активность быстро снижают сероводородную насыщенность. В результате жизнедеятельности тионовых, бесцветных и окрашенных серных бактерий, и окисления органических веществ в воду выделяются сульфаты и сера.

4. Исследования показали, что наибольшее практическое значение имеет вода источника Исли-Су, которая относится к водам средней концентрации (сероводородно-гидросульфидные) и источник Тхобзашхопс – с крепкими сульфидными водами (гидросульфидными). Воды источников Приэльбрусская, Кураты, Бабугентский, Светловодское содержат сероводород ниже бальнеологических норм.

5. По значению рН минеральные воды Исли-Су относятся к сероводородно-гидросульфидным, а вода Тхобзашхопс – к гидросульфидным.

Библиография

1. Казанчева Л.А. Особенности эколого-гидрохимического режима малых водоемов Кабардино-Балкарской республики: дисс..., к.б.н., 03.00.16, 03.00.32 / Дагестанский государственный университет. Махачкала, 2004. Экология. Биологические ресурсы. FB 9 04-3/2192-2 С. 55–56.

2. Казанчева Л.А., Мирзоева А.А., Кумышева Ю.А. Роль природных факторов в формировании состава поверхностных вод КБР // Известия КБГАУ. 2023. № 1 (39). С. 7–14.

3. Кюль Е.В., Реутова Н.В., Корчагина Е.А., Реутова Т.В. Геоэкологические исследования на территории Кабардино-Балкарской республики с 2012 по 2018 годы. Т. 2. Пространственное распределение примесей в водах бассейнов главных рек Кабардино-Балкарской республики. Нальчик: Издательство КБНЦ РАН, 2019. 773 с.

4. Газаев М.А., Атабиева Ф.А., Кучменова И.И., Жинжакова Л.З. Особенности формирования химического состава воды ледниковой реки Черек Безенгийский // Вода: Химия и Экология. 2016. № 3. С. 73–76.

5. Волков И.И., Кокрятская Н.М., Розанов А.Г., Гриненко В.А., Демидова Т.П. Окислительно-восстановительные процессы раннего диагенеза осадков Белого моря // Материалы XV международной научной школы по морской геологии «Геология морей и океанов». М.: ГЕОС, 2003. Т. 2. С. 159–160.

6. СанПиН 2.1.4.556-96 «Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества». М.: Минздрав России, 2000. 81 с.

7. Газаев М.А., Белоненко Э.А., Жинжакова Л.З., Атабиева Ф.А., Иттиев А.Б. Биогенные вещества в речных и питьевых водах высокогорья Кабадино-Балкарской республики // Материалы Международной конференции «Горные экосистемы и их компоненты». Нальчик, 2005. Т. 1. С. 95–97.