

КОМПЛЕКСЫ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ В ПРИРОДНЫХ МИНЕРАЛЬНЫХ ВОДАХ

А.Ю. Моисеев

Институт геологических наук НАН Украины, Киев, ул. Гончара, 55, б

Исследовано комплексообразование в минеральных водах различных классов: типа “Нафтуса”, “Миргородская”, железистых, с повышенным содержанием серебра, без специфических компонентов. Определено, что в минеральных водах микроэлементы мигрируют преимущественно в виде комплексов с полярными органическими соединениями, микроэлементы переходного ряда – в виде комплексных соединений, образованных, прежде всего, с растворенными органическими лиофильными соединениями, функциональные группы которых способны к образованию высокопрочных комплексов. Ионы серебра могут мигрировать в виде хлоридных комплексов, железо в углекислых водах – в виде карбонатных комплексов, которые легко распадаются при выходе воды из водоносного горизонта. В ходе хранения вод типа “Нафтуса” происходит разрушение комплексных соединений.

Ключевые слова: минеральные воды, комплексообразование, микроэлементы.

Вступление. Лечебная ценность минеральных вод (МВ) определяется не только их макросоставом, но и наличием биологически активных микроэлементов (МЭ). При этом биологическое действие воды зависит от того, в виде каких соединений микроэлементы находятся в ее составе [1]. Определение форм нахождения МЭ в МВ также позволяет глубже понять развитие геохимических процессов формирования вод, образование геохимических барьеров и т. д. [2].

Природные минеральные воды представляют собой сложную химическую и термодинамическую систему, состоящую из десятков ионов, строгий расчет которой, как и точное экспериментальное изучение, проводить очень сложно. С химической точки зрения минеральные воды можно рассматривать как многокомпонентные растворы, содержащие макро- и микрокомпоненты, природа и концентрации которых определяются условиями формирования вод. Один и тот же элемент может существовать в МВ в виде различных форм: свободные ионы, гидросокомплексы, комплексы с разными неорганическими и органическими молекулами, образовывать раз-

нолигандные комплексы и другие соединения. До настоящего времени для многих типов МВ неизвестны не только формы нахождения, но и количественное содержание растворенных МЭ, и, тем более, органических соединений.

Исследование форм существования элементов в МВ затруднено в силу ряда причин: низкая концентрация МЭ в воде; наличие фонового электролита и растворенных органических соединений, которые могут влиять на определение отдельных форм МЭ; рН МВ, иногда ограничивающие применение разных методов анализа, поскольку большая часть МЭ подвергается гидролизу. Поэтому детальная расшифровка форм миграции МЭ в МВ проблематична. Вместе с тем, даже достаточно общие характеристики позволяют глубже понять природу минеральных вод и механизмы их воздействия на метаболические процессы в организме.

Целью данной работы было исследование процессов комплексообразования в природных минеральных водах, месторождения которых расположены на территории Украины, с помощью экспериментальных и расчетных методик.

Объект и методы исследования. Работа проведена в лаборатории минеральных вод Института

геологических наук НАН Украины. В качестве объекта исследования были выбраны МВ различных классов: типа “Миргородская”, углекислые железистые, типа “Нафтуса”, с повышенным содержанием серебра, без специфических компонентов.

Знак заряда мигрирующих комплексных ионов определяли согласно методу ионообменной хроматографии. Минеральные воды пропускали через колонки, заполненные ионитами КУ-2 в Н-форме и АВ-17 в ОН⁻ – форме. Концентрации МЭ определяли в элюатах и исходной воде. Эксперименты проводили непосредственно у пунктов отбора воды. Наличие высокомолекулярных комплексов МЭ исследовали методом электродиализа [3]. Параллельно проводили холостые опыты с растворами соответствующих микроэлементов.

Концентрации МЭ во фракциях и воде определяли с помощью атомно-абсорбционного метода, а также на масс-спектрометре *Thermo Finnigan Element 2* на базе Центра коллективного использования приборов Института геохимии, минералогии и рудообразования им. Н.П. Семененко НАН Украины.

Для изучения органических компонентов в составе МВ использовали химические и физико-химические методы анализа – ИК-спектроскопию, ЯМР-спектроскопию, хромато-масс-спектроскопию, разнообразные хроматографические методы [4]. Экспериментальные данные обработаны с помощью общепринятых методов вариационной статистики, расчеты проведены с использованием программных средств *Microsoft Excel* [5].

Определение доминирующих форм комплексов МЭ проведено согласно методу расчета на основе констант устойчивости:

$$K_u = [MA]/([M][A]),$$

где K_u – константа устойчивости; $[MA]$ – концентрация комплекса в растворе; $[M]$ и $[A]$ – активность свободных ионов.

Так как минерализация питьевых МВ составляет 1–11 г/дм³, при расчетах вместо значений активности ионов использовали их концентрации.

Учитывая недостаточно полные данные о КУ комплексов, которые наиболее хорошо представлены в работах Дж. Бьеррума, К. Б. Яцимирского, Л. Силена, А. Мартелла [6–8], чтоб упростить решение задачи, применяли уравнение С.А. Брусилковского [9]:

$$Ca < 0,2 K_n,$$

где Ca – концентрация анионов, K_n – константы нестойкости образованных ими комплексов. Были

рассчитаны доминирующие формы миграции для вод разных классов, которые зависят от K_u комплексов и от концентрации лиганда в растворе.

Результаты и их обсуждение. Результаты определения знаков заряда комплексов приведены в табл. 1. Сопоставление значений констант нестойкости с концентрациями анионов позволило, согласно проведенному расчету для минеральных вод всех изученных классов (кроме МВ типа “Миргородская”), исключить из рассмотрения хлоридные комплексы щелочных элементов и щелочноземельных металлов – Na, K, Cs, Ca, Mg, а также комплексов Cu, Mn, Ni, Co, Fe, Cr, Cd, Pb, поскольку их концентрации значительно ниже 0,2 Кн. Отметим, что в МВ всех типов возможно образование хлоридных комплексов серебра, отличающихся высокой K_u .

Для МВ типа “Миргородская” – Миргородское, Броварское, Маковское месторождения – в химическом составе которых превалирует анион хлора, теоретически возможно мигрирование переходных элементов Cu, Mn, Ni, Co, Fe, Cr в виде хлоридных комплексов. Чрезвычайно низкая вероятность образования сульфатных комплексов Cd, Zn, Fe, Mn, Ca, Mg, Sr. Образование сульфатных комплексов Cr, Na, K также можно не рассматривать. Ионы меди могут образовывать наиболее прочные комплексы с сернистыми соединениями, а затем – с гидрокарбонат-ионами, что характерно для углекислых гидрокарбонатных вод. Если в растворах есть даже незначительная концентрация сернистых ионов (воды типа “Нафтуса”), то вероятность образования комплексов меди с галоген- или сульфат-ионами сводится к нулю, поскольку для CuS произведение растворимости равно $6,3 \times 10^{-36}$, для $Cu(OH)_2$ – $2,2 \times 10^{-20}$. Однако, Cu не выпадает в осадок, что позволяет предположить образование с ионами – HS^- комплексных форм соединений.

Ионы кальция и магния в равной степени будут образовывать комплексы с гидрокарбонат-ионами и ионами кремниевой кислоты. При этом преобладают магниевые комплексы кремниевой кислоты с более высокой K_u , однако вероятность образования сульфатных комплексов кальция выше магниевых. Гидрокарбонатные ионы образуют наиболее прочные комплексы с Cu, Co, Ni. В водных растворах для металлов первого переходного ряда устойчиво низшее состояние окисления, поэтому комплексы с металлами в высшем состоянии окисления не рассматривали. Можно отметить большее сродство ионов Co, Ni, Mn к

гидрокарбонат-ионам, чем к сульфат-ионам; большее сродство ионов Fe^{2+} к сульфат-ионам, чем к ионам OH^- .

Необходимо учитывать, что при наличии в водах органических соединений, способных к образованию комплексов с более высоким K_u , равновесие будет смещаться в сторону образования органоминеральных комплексов.

Вследствие незначительных концентраций, неустойчивости и отсутствия информации о полном составе органических компонентов, для расчета использована их функциональная характеристика. Установлено, что в МВ всех типов в том или ином количестве содержится органическое вещество [10].

Природа органических соединений наиболее детально изучена для МВ типа “Нафтуса”, растворенное органическое вещество которых определяет их лечебные свойства. Это разнообразные полярные, нестабильные соединения – кислород-, азот- и серосодержащие, алифатические углеводороды [4]. В своем составе они содержат кислотные, эфирные, кетонные, альдегидные, спиртовые группировки.

Согласно полученным хромато-масс-спектрам идентифицированы азотсодержащие группы в соединениях со средней молекулярной массой – углеродная цепь 13–14 атомов, мочевины, ее метил- и диметил-производные. Азотсодержащие группы входят не только в состав алкановых, но и в состав боковых цепей ароматических соединений, или принадлежат к разнообразным гетероциклическим соединениям (производным пиридина, хинолина, индола, фенола), часто наряду с кислородсодержащими группами.

По данным, приведенным К.Б. Яцимирским [11], K_u соединений переходных МЭ – Cu, Mn, Ni, Co, Fe, Cr – с подобными реакционными группами намного выше, чем с неорганическими анионами. При этом могут образовываться комплексы, имеющие не только положительный, но и отрицательный заряд (табл. 1). Следует отметить, что ионы железа выпадают в осадок в виде гидроксида, и поэтому точно определить содержание комплексов невозможно.

При хранении минеральных вод типа “Нафтуса” концентрации Cu, Ni, Co, Fe, имеющих тенденцию образовывать высокоустойчивые комплексы с органическими соединениями, в течение первых семи суток не изменяются.

Содержание элементов, способных к образованию малопрочных комплексов – Mn, Zn, Mg,

Ca, уменьшается в значительной степени уже в первые часы хранения воды, что отображает распад комплексов, и МЭ при околонеutralном pH воды выпадают в осадок.

Для дальнейшей расшифровки форм миграции микроэлементов в МВ применяли метод электродиализа. Параллельно проводили холостые опыты с растворами соответствующих микроэлементов и различных органических соединений. Результаты исследований показали (табл. 2), что МЭ образуют комплексы с органическими соединениями разной молекулярной массы и разной устойчивости.

Наиболее высокомолекулярные комплексы образуются в МВ типа “Нафтуса”, что соответствует данным органического анализа. В том случае, когда электродиализ проводился сразу же после отбора МВ типа “Нафтуса”, только незначительная часть комплексообразующих МЭ и органического вещества проникла из средней ячейки через полупроницаемую мембрану, что свидетельствует об образовании высокомолекулярных устойчивых комплексов ионами металлов с органическими полярными соединениями. В случае проведения электродиализа через сутки после отбора проб количество мигрирующих ионов увеличилось до 50 % (через двое суток – до 70 %), в первую очередь марганца, образующего среди МЭ переходного ряда наименее прочные комплексы. В том случае, когда pH МВ, содержащих органические соединения, составляло около 3 (источник “Лужки”), комплексы с органическими соединениями были разрушены, поэтому все МЭ проходили через полупроницаемую мембрану.

Двухвалентное железо в воде после выхода ее из водоносного горизонта уже в течение одного часа окисляется, постепенно переходя в состояние гидроксида. Этому способствует высокое pH минеральных вод (7,6) по сравнению с pH выпадения гидроксида железа (приблизительно 3) и общий переход восстановительной обстановки в окислительную. При добавлении к железистым водам лигандов, способных к образованию комплексов с более высокими K_u (лимонная или аскорбиновая кислота), железо не переходит в гидрооксид, что служит основой метода консервации железистых минеральных вод [12].

Содержание органических веществ в средней ячейке диализатора при обработке проб МВ мало изменяется. При соблюдении условий методики неорганические соединения, содержащие углерод, полностью удаляются.

Таблица 1. Определение знака заряда комплексов в минеральных водах разных классов

Номер п/п	Водопункт, заряд комплекса	Формула ионного состава	С _{орг}	pH	Cu	Mn	Zn	Co	Ag	Ni	Fe	Cr	Sr	Li
МВ с повышенным содержанием биологически активных органических соединений (типа "Нафтуса")														
1	Трускавец, скв. 21-Н	$M_{0,78} \frac{HCO_3^{79} SO_4^{14}}{Ca56Mg39}$	19,4	7,3	0,031	0,08	0,08	0,003	0,001	0,034	н/о	0,073	0,83	0,03
	катионы	—	—	—	100	100	100	100	100	76,5	—	4,2	96	100
	анионы	—	—	—	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о	23,5	—	95,8	4	—
2	"-"- скв. 8-НО	$M_{0,73} \frac{HCO_3^{74} SO_4^{20}}{Ca54Mg41}$	17,8	7,1	0,031	0,08	0,19	н/о	0,01	0,01	н/о	0,012	1,2	0,03
	катионы	—	—	—	100	100	100-	—	100	80	—	33,3	100	100
	анионы	—	—	—	н/о	н/о	н/о	—	н/о	20	—	66,7	—	—
3	Сходница, ист. 1	$M_{0,68} \frac{HCO_3^{94}}{Ca44Na40 Mg15}$	—	6,7	0,06	0,25	0,25	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о	—	—
	катионы	—	—	—	100	100	76	—	—	—	—	—	—	—
	анионы	—	—	—	—	—	24	—	—	—	—	—	—	—
4	"-"- ист. 10	$M_{0,36} \frac{HCO_3^{84}}{Ca73Na14}$	14,3	6,7	0,06	0,33	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о	—	—
	катионы	—	—	—	100	100	—	—	—	—	—	—	—	—
	анионы	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
5	"-"- скв. 18-С	$M_{0,87} \frac{HCO_3^{94}}{Na95}$	—	8,3	0,06	0,04	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о	—	—
	катионы	—	—	—	100	100	—	—	—	—	—	—	—	—
	анионы	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
6	Сатанов, скв. 1650	$M_{0,83} \frac{HCO_3^{63} Cl^{19} SO_4^{18}}{Na49Mg24Ca21}$	23,3	7,3	0,03	0,062	0,36	0,02	0,013	—	0,5	н/о	4	—
	катионы	—	—	—	100	100	50	100	100	—	100	—	45	—
	анионы	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
7	Маков, скв. 2,	$M_{0,99} \frac{HCO_3^{90}}{Na95}$	12,4	7,9	0,07	н/о	0,5	н/о	н/о	н/о	0,12	н/о	—	—
	катионы	—	—	—	100	—	87,4	—	—	—	100	—	—	—
	анионы	—	—	—	—	—	12,6	—	—	—	—	—	—	—
МВ типа "Миргородская"														
8	Миргород, скв. 10	$M_{3,37} \frac{Cl^{76}}{Na94}$	4,7	7,4	—	—	1	н/о	—	—	—	—	—	—
	катионы	—	—	—	—	—	100	—	—	—	—	—	—	—
	анионы	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
9	Маков, скв. 1	$M_{4,69} \frac{Cl^{94}}{Na95}$	4,8	7,4	0,071	0,125	1	н/о	н/о	0,05	1	н/о	—	—
	катионы	—	—	—	100	40	50	—	—	50	40	—	—	—
	анионы	—	—	—	—	60	50	—	—	50	10	—	—	—
10	"Броварская", скв. 1	$M_{3,9} \frac{Cl^{90}}{Na88}$	5,2	7,3	0,002	0,25	н/о	н/о	н/о	н/о	1,7	0,007	—	—
	катионы	—	—	—	100	100	—	—	—	—	30	100	—	—
	анионы	—	—	—	—	—	—	—	—	—	30	—	—	—

Примечание: н/о – не обнаружено.

Концентрация водородных ионов (pH) воды, подвергнутой электродиализу, снижается с 7,2 до 4,6, что свидетельствует о преимущественно кислотном характере органических соединений. С помощью электрофореза показано, что функцио-

нальные группы органических соединений имеют преимущественно отрицательный заряд.

Нами проведены эксперименты по электродиализу стандартных алифатических карбоновых кислот, которые показали, что через полупрони-

Номер п/п	Водопункт, заряд комплекса	Формула ионного состава	C _{орг}	pH	Cu	Mn	Zn	Co	Ag	Ni	Fe	Cr	Sr	Li
МВ железистые														
11	Келечин, ист. 226	$M_{1,54} \frac{HCO_3^{98}}{Ca77Mg13}$	3,6	5,9	0,01	1	0,083	н/о	0,5	н/о	29,5	н/о	—	—
		CO ₂ -1250 мг												
	катионы	—	—	—	100	90	100	—	100	—	52,6	—	—	—
анионы	—	—	—	—	10	—	—	—	—	—	10,5	—	—	—
12	Сходница, ист. 13	$M_{0,32} \frac{HCO_3^{74}SO_4^{20}}{Ca56Mg39}$	1,94	6,7	0,006	0,14	0,08	0,0001	0,001	0,04	17,5	0,014	0,23	0,03
		катионы												
	анионы	—	—	—	—	1,6	—	—	—	—	—	4,5	3,6	—
13	"- ист.15	$M_{0,73} \frac{HCO_3^{66}CO_3^{19}}{Na74 Ca15}$	12,6	8,5	0,006	0,19	0,08	0,0001	0,001	0,035	24,5	0,07	0,28	0,03
		катионы												
	анионы	—	—	—	—	33,4	13	—	—	—	—	5,16	—	—
14	ист. "Лужки"	$M_{0,28} \frac{SO_4^{99}}{Mg41Na33Ca19}$	28,6	3,35	0,003	0,88	0,23	0,04	0,001	0,16	16,8	0,01	0,07	0,03
		катионы												
	анионы	—	—	—	—	1,48	41,4	—	—	—	—	1,35	—	—
МВ с повышенным содержанием серебра														
15	Крым, ист. Савлух-Су	$M_{0,316} \frac{HCO_3^{90}}{Ca77Mg21}$	12,3	7,6	н/о	н/о	0,125	0,03–0,08	0,125	н/о	0,5	н/о	7,72	—
		катионы												
	анионы	—	—	—	—	—	25	—	—	—	—	—	—	—
МВ без специфических компонентов														
16	Залесье, скв. 1677	$M_{0,5} \frac{HCO_3^{92}}{Ca49 Na32}$	11,4	7,94	0,035	н/о	0,125	н/о	н/о	н/о	2,3	н/о	—	—
		катионы												
	анионы	—	—	—	—	—	50	—	—	—	—	24	—	—
17	Сатанов, ист. 1	$M_{0,49} \frac{HCO_3^{95}}{Ca72 Mg23}$	4,2	5,9	0,052	н/о	н/о	0,001	н/о	н/о	н/о	н/о	—	—
		катионы												
	анионы	—	—	—	—	32,7	—	—	—	—	—	—	—	—

цаемую перегородку в аналогичных условиях не проникают кислоты, углеродный скелет которых имеет более 13 углеродных атомов. Таким образом, можно сделать вывод о том, что большинство органических соединений минеральных вод типа "Нафтуса" имеет значительную относительную молекулярную массу, что полностью совпадает с результатами газохроматографического и хромато-масс-спектроскопического анализа.

Частичная диффузия органических веществ через мембрану доказывает, что ионы МЭ образуют комплексы с лигандами разных молекулярных масс. В результате изменения физико-химических условий при выходе воды из водоносного горизонта координационные связи содержащихся в ней соединений ослабевают, и под действием

электрического тока ионы и небольшие органические молекулы диффундируют через мембрану. Качественные изменения комплексных соединений аналогичны для вод Трускавецкого, Сходницкого и Збручанского месторождений, хотя количественные показатели разные, что объясняется однотипностью органических веществ и различным количественным составом отдельных классов соединений.

Результаты исследования показали, что в МВ ионы d-металлов мигрируют в виде положительно заряженных комплексных соединений, ионы цинка – в виде катионных и анионных комплексов. Поскольку МЭ практически не подвержены воздействию микроорганизмов, то изменение их концентраций в процессе хранения минеральных

Таблица 2. Содержание высокомолекулярных комплексов в минеральных водах, %

Тип минеральных вод	Cu	Mn	Zn	Co	Ag	Ni	Fe
МВ типа “Нафтуся”	100	90–100	50–76	62–100	100	84–100	100
МВ типа “Миргородская”	76–80	40–60	40–50	83–85	50–53	50–60	15–18
МВ железистые	100	77–80	54–67	96–98	н/о	н/о	74–85
МВ с повышенным содержанием серебра	100	н/о	50–55	50–55	100	н/о	н/о
МВ без специфических компонентов	50–60	50–60	50–67	50–55	н/о	н/о	6–7

Примечание: н/о – не обнаружено.

вод можно считать косвенной характеристикой изменения органического состава, которое сопровождается распадом комплексных соединений. По данным Л. Силлена и К.Б. Яцимирского, алифатические кислоты, содержащие до семи атомов углерода, имеют незначительные K_u ($\sim 10^{-3}$), следовательно, образованием комплексов МЭ с ними можно пренебречь. Значения K_u комплексов органических кислот, содержащих в молекулах более 17 углеродных атомов и атомы азота с ионами металлов первого переходного ряда, находятся в пределах 10^{-15} – 10^{-18} .

Определенная нами концентрация алифатических кислот составляла около 2×10^{-2} мг-экв/дм³. Результаты расчета вероятности образования комплексов по уравнению Брусиловского показывают, что в МВ, в отличие от морских, доминирует образование комплексов ионов переходного ряда с органическими лигандами, в частности с органическими кислотами с углеродным скелетом более 17 атомов. Условие будет выполняться даже в случае, если концентрация их будет порядка 10^{-5} мг-экв/дм³. Это приводит к важнейшему заключению о том, что органические соединения, будучи физиологически активными веществами в лечебных водах, в частности, типа “Нафтуся”, связаны в комплексы с МЭ.

Насыщенные углеводороды (C_{15} – C_{33}) в составе гидрофобной фракции были экстрагированы хлороформом. Результаты определений МЭ в пробах МВ после экстракции, как и в аналогичном модельном растворе неорганических солей показали, что ионы Mn и Cu, а также содержащиеся в единичных пробах ионы Ag, Fe, Ni и Co вместе с гидрофобной частью органических веществ хлороформ не экстрагирует. Ионы Zn и Sr экстрагировались хлороформом частично, причем при изменении pH воды до щелочной (pH > 10) область количество экстрагируемых элементов увеличивалось от 30 до 50 %.

Таким образом, в МВ микроэлементы переходного ряда мигрируют в виде комплексных

соединений, образованных, прежде всего, с растворенными органическими лиофильными соединениями, функциональные группы которых способны к образованию высокопрочных комплексов. Вероятно, МВ могут быть альтернативой лекарственных препаратов, действие которых усиливается при образовании комплексов с МЭ. Однако, данный вопрос нуждается в дальнейшем исследовании.

Известно, что многие органические вещества могут выводить избыток тяжелых металлов из организма, образуя с ними прочные комплексные соединения [11]. Нами было проведено исследование влияния лечебной МВ типа “Нафтуся” Збручанского месторождения на содержание Mg, Zn и Cu в сыворотке крови крыс, облученных дозой 5,0 Гр [13]. В группе облученных крыс, которые употребляли “Нафтусю” концентрация Cu в сыворотке крови уменьшилась на 47 % по сравнению с контрольными данными, незначительно снизилась концентрация Zn (на 10 %) и увеличилась концентрация магния (на 19 %).

Полученные результаты относительно изменения содержания меди и цинка в крови экспериментальных животных вероятно легко объяснить не только диуретическими и детоксикационными свойствами “Нафтуси”, но и с позиций комплексообразования. Очевидно, ионы меди образуют с органическими соединениями, растворенными в воде, более прочные комплексы чем с белками, поэтому Cu выводится из организма. Прочные цинксодержащие комплексы образуются только с некоторыми соединениями в составе исследуемой минеральной воды, поэтому ее употребление незначительно повлияло на пул цинка в периферической крови. Магний образует соединения с низкой K_u и поэтому он не выводится, а, наоборот поступает из воды в организм. Поэтому, при курсовом применении МВ типа “Нафтуся”, следует учитывать эффект уменьшения содержания в периферической крови меди и частично цинка.

Выводы. Микроэлементы переходного ряда в минеральных водах находятся преимущественно в виде положительно заряженных комплексов с полярными органическими соединениями. Ионы цинка образуют как положительные, так и отрицательные комплексы. Ионы щелочных и щелочноземельных металлов предпочтительно мигрируют в виде ионов и, лишь в небольшом количестве, — в виде слабоустойчивых комплексов. Вследствие высокой K_u ионы серебра могут мигрировать в виде хлоридных комплексов, особенно в водах с высоким содержанием хлора — типа “Миргородской”. В углекислых водах железо мигрирует в виде карбонатных комплексов, легко распадающихся при выходе воды из водоносного горизонта. Если МВ имеет рН ниже 4, то комплексные соединения, несмотря на высокое

содержание органики, не образуются и микроэлементы не мигрируют в виде ионов.

При хранении вод типа “Нафтуся” происходит разрушение комплексных соединений, количество микроэлементов, мигрирующих через полупроницаемую мембрану из средней ячейки, увеличивается по мере увеличения сроков хранения воды.

Результаты проведенных экспериментов свидетельствуют о том, что применение лечебных МВ нуждается в глубоком исследовании в каждом конкретном случае. Исследование влияния микрокомпонентов в составе МВ на метаболические процессы дает научный базис для расширения сферы их использования и разработки рекомендаций относительно практического применения с целью оздоровления широких масс населения.

Литература

1. *Вступ в медичну геологію* / За ред. Рудька Г.І., Адаменка О.М. — К. : Академпрес, 2010. — Т. 1. — 736 с.
2. *Безбородов А.А., Митропольский А.Ю.* Геохимическая эволюция микроэлементов в Черном море. — К. : Наук. думка, 1978. — 50 с.
3. *Набиванець Б.Й., Осадчий В.І., Осадча Н.М. та ін.* Аналітична хімія поверхневих вод. — К.: Наук. думка, 2007. — 456 с.
4. *Моисеева Н.П., Шестопалов В.М., Моисеев А.Ю.* Органическое вещество минеральных вод типа “Нафтуся” // *Геохімія та рудоутворення*. — 2013. — Вип. 33. — С. 53–63.
5. *Ланач А.Н., Чубенко А.В., Бабач П.Н.* Статистические методы в медикобиологических исследованиях с использованием *Excel*. — К. : Морион, 2001. — 408 с.
6. *Яцимирский К.Б., Васильев В.П.* Константы нестойкости комплексных соединений. — М.: Из-во АН СССР, 1959. — 150 с.
7. *Sillen L.G., Martell A.E.* Stability constants of metal-ion complexes. — London : Chem. Soc., 1964. — 754 p.
8. *Vjerrum J., Schwarzenbach G., Sillen L.G.* Stability Konstant. — London : Chem. Soc., 1958. — 723 p.
9. *Брусиловский С.А.* О миграционных формах элементов в природных водах // *Гидрохимические материалы*. — 1963. — 35. — С. 3–16.
10. *Шестопалов В.М., Моисеева Н.П., Моисеев А.Ю., Лесюк Г.В.* Особливості хімічного складу проявів питних мінеральних вод Прикарпаття // *Геол. журн.* — 2011. — № 2. — С. 81–89.
11. *Яцимирский К.Б.* Введение в бионеорганическую химию. — К. : Наук. думка, 1976. — 143 с.
12. *Шестопалов В.М., Моисеева Н.П.* Способ консервации железистых минеральных вод органическими кислотами. — Пат. № 11998 от 14 июля 1998 г.
13. *Shestopalov V.M., Moiseev A.Yu., Rodionova N.K. et al.* The impact of medicinal mineral waters, type Naftusya, on the composition of blood serum of radiated animals // *Journal of water chemistry and technology*. — 2010. — 32, N 2. — P. 121–126.

Moiseev A.J.

Complexes of trace elements in natural mineral waters.

Was studied complexation process in the mineral waters of different classes. Established that trace elements in mineral waters migrate primarily in the form of complexes with polar organic compounds, elements transition series migrate to form complex compounds formed preferably with lyophilic dissolved organic compounds, silver ions may migrate as chloride complexes, iron at carbonates water migrates as carbonate complexes. When storing water “Naftusya” is the destruction of the complex compounds.
Key words: mineral water, complexation processes, trace elements.

Моисеев А.Ю.

Комплекси мікроелементів у природних мінеральних водах.

Досліджено комплексоутворення в мінеральних водах різних класів: типа “Нафтуся”, “Миргородська”, залізистих, з підвищеним вмістом срібла, без специфічних компонентів. Визначено, що в мінеральних водах мікроелементи мігрують переважно у вигляді комплексів з полярними органічними сполуками, мікроелементи переходного ряду — у вигляді комплексних сполук, утворених, насамперед, з розчиненими органічними ліофільними сполуками, функціональні групи яких здатні до утворення високоміцних комплексів. Іони срібла можуть мігрувати у вигляді хлоридних комплексів, залізо у вуглекислих водах — у вигляді карбонатних комплексів, що легко розпадаються внаслідок виходу води з водоносного горизонту. Під час зберігання вод типу “Нафтуся” відбувається руйнування комплексних сполук.

Ключові слова: мінеральні води, комплексоутворення, мікроелементи.

Поступила 16.01.2014