

ГРУЗИНСКИЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

НАНА БОКУЧАВА

## ЛЕЧЕБНЫЕ ГРЯЗИ ГРУЗИИ



Утверждено редакционно-  
издательским советом ГТУ

Тбилиси 2009

УДК 543.3

В книге изложены основные сведения о химическом составе и физико-химических свойствах лечебных грязей (пелоидов) Грузии.

С помощью высокоинформативных, в том числе разработанных автором, методов химического анализа раскрыты особенности состава двух типов лечебных грязей (сопочной и иловой) с учетом специфических условий их образования.

Книга обобщает имеющиеся и полученные автором результаты химического исследования пелоидов и может быть использована в качестве учебного пособия для вузов, готовящих медиков, курортологов, гидрохимиков, гидрогеологов, гидробиологов, также она может быть полезной для научных работников, магистров, докторантов, деятельность которых связана с изучением и использованием природных ресурсов.

Рецензенты: д.т.н. проф. А.В. Саруханишвили  
д.х.н. проф. И.Ш. Шатиришвили

Компьютерное обслуживание Э. Заридзе

© Издательский дом «Технический университет», 2009  
ISBN

<http://www.gtu.ge/publishinghouse/>

## ВВЕДЕНИЕ

Научно-технический прогресс в области медицины нисколько не умаляет использования в наше время известных издревле природных лечебных средств растительного и животного происхождения, лечебных грязей, глин, «серебряной», «живой» и «мертвой» воды и многих других.

Несмотря на то, что перечисленные лечебные средства известны людям не одно тысячелетие, к их научному изучению приступили лишь в конце XIX в. Сейчас ученые практически всех стран мира пришли к однозначному выводу: естественные, натуральные методы и способы лечения в ряде случаев не только не уступают по своей эффективности препаратам синтетического происхождения, но и по ряду показателей превосходят их. И к тому же, как правило, лишены серьезных побочных эффектов.

Уровень современного развития медицины и других фундаментальных наук позволил понять физико-химические особенности различных целебных средств природы, в том числе и теплоносителей, к которым относятся грязи, глины, парафины и им подобные натуральные лечебные продукты. Это позволило достичь высокого лечебного эффекта при их применении больными с различными заболеваниями и предотвратить те осложнения, которые могут возникнуть при неправильном использовании этих средств.

Вот почему мы все чаще и чаще начинаем вспоминать и переосмысливать рецепты наших предков. Все большее доверие оказывается природным, растительного, животного и минерального происхождения, целебным препаратам, к которым относятся грязи, глины, песок и, конечно же,

различного рода продукты минерального, пресноводного и морского происхождения.

В медицинской литературе при определении понятий большинства из вышеуказанных средств давно укоренился термин «теплоносители». Однако это не значит, что указанные лечебные продукты обладают единственно тепловыми свойствами. Конечно, их характеризует и объединяет высокая теплоемкость и малая теплопроводность, то есть, будучи нагретыми до относительно высокой температуры, они медленно отдают тепло тканям. Но эти средства имеют и высокую биологическую активность, активно влияя на многие обменные процессы в организме, что обуславливает их довольно высокую терапевтическую активность.

Одним из критериев оценки бальнеологических свойств лечебных грязей служит их химический состав. Поэтому изучение их химической природы является одним из актуальных вопросов, издавна привлекающих внимание специалистов.

Методы детального исследования группового и компонентного состава грязей, особенно органических веществ, в гидрохимии практически отсутствуют. Имеются сообщения лишь об идентификации состава отдельных групп соединений.

Последнее является основной причиной того, что сведения о химической природе и качественном составе лечебных грязей весьма ограничены.

В то же время анализ условий формирования и залегания лечебных грязей, а также накопленный практический опыт их изучения, позволяют заключить, что химический состав их является весьма сложным и более разнообразным по сравнению с другими объектами природной среды. В составе пелоидов найдено большое число соединений, оказывающих стимулирующее терапевтическое действие и обладающих

биологической активностью, многие из которых нормируются величинами предельно допустимых концентраций (ПДК) и, следовательно, в больших концентрациях могут проявлять обратное действие.

Не вызывает сомнения, что значительное число компонентов, содержащихся в грязях, еще не идентифицировано.

В связи с этим подробное изучение химического состава представляется первоочередной задачей при исследовании свойств лечебных грязей, объяснении механизма их действия, способности к регенерации и т.д.

Все вышесказанное определило основную направленность настоящей работы, целью которой являлось комплексное методикометодологическое исследование химического состава лечебных грязей основных месторождений и определение их группового и компонентного состава, выявление биологически активных и специфических, ранее не изученных соединений, а также других свойств (физико-химические свойства, механический, минералогический состав), которые в совокупности определяют их бальнеологическую ценность. Эти сведения могут служить базой, на которой по-новому, научно обоснованно могут решаться вопросы, связанные с объяснением механизма их действия, способности к регенерации и т.д.

Вместе с тем, выполненные нами исследования позволили решить еще ряд самостоятельных, не менее важных вопросов, связанных с проведением классификации пелоидов Грузии и оценкой перспективности использования в лечебных целях.

## 1. К ИСТОРИИ ГРЯЗЕЛЕЧЕНИЯ

Грязелечение (пелоидотерапия) относится к наиболее древним методам лечения различных заболеваний. Еще до нашей эры египтяне использовали иловую грязь Нила в лечебных целях. Теоретик античной медицины Клавдий Гален дал развернутые показания к применению ила при хронических заболеваниях, воспалениях и отеках, упорных болях и других недугах. В Древнем Риме применялось, в частности, лечение разбавленной вулканической грязью Фанго.

В Италии на месте извержения вулканов оставалась серо-землянистая масса, которую также с успехом начали применять для лечения различных заболеваний в XVI в. Там и поныне пользуются лечебной грязью вулканического происхождения.

Целебная сила тинакских грязей в России была известна еще во времена господства ханов Золотой Орды. Как средство народной медицины использовались грязи Сакского озера (Крым).

Первым литературным источником, где упомянут один из грязевых вулканов Грузии – Ахтала, является «География Грузии» Вахушти Багратиони, составленная в 1712 году (изданная в 1842 г.).

С конца XVIII – начала XIX вв. грязелечение начало проводиться во многих странах Европы (Швеция, Франция, Германия, Австрия).

Научное изучение лечебных грязей началось в первой половине XIX столетия. Основоположником физико-химического изучения лечебных грязей является русский ученый, профессор Новороссийского университета А.А. Вериге,

классическое исследование которого не утратило значения до наших дней.

Лечебными гязями, или пелоидами, по предложению комитета Международного общества медицинской гидрогеологии (1938) называются «вещества, которые образуются в естественных условиях под влиянием геологических процессов и в тонко-измельченном состоянии, будучи смешаны с водой, применяются в лечебных целях в виде ванн и аппликаций».

В 1961 году было предложено новое определение лечебных гязей, отражающее их генезис и естественный состав: «лечебными гязями (пелоидами) называются современные или геологически молодые природные образования, состоящие из воды, минеральных и, как правило, органических веществ, обладающие тонкодисперсной структурой, однородностью и, в большинстве случаев, - мазеподобной консистенцией, благодаря чему они могут применяться (в нагретом состоянии) в лечебных целях в виде ванн и местных аппликаций».

В создании современных представлений о строении и составе гязей огромное значение имеют работы С.А. Шукарева, который рекомендует рассматривать гязи как физико-химические равно-весные системы, состоящие из жидкой и твердой фаз. Жидкой фазой служат гязевые растворы, имеющие разнообразный химический состав. В твердую фазу входят силикатные частицы, кристаллы солей, органические вещества, гидраты оксидов железа, алюминия, сернистое железо и ряд других веществ, обуславливающих высокую влагоемкость гязей, их тепловые свойства и пластичность.

## Свойства, обуславливающие бальнеологическую ценность грязей

Грязь, в основе студенистая, похожая на мазь, плотно пристает к коже и ее довольно трудно смыть. Она обладает свойством приклеивать к себе посторонние частицы, газы, мертвые клетки, бактерии и выводит их из организма. Но в то же время нужные организму бактерии не прилипают к грязи и остаются на теле. Очищая кожу, лечебная грязь улучшает ее деятельность. К тому же она увлажняет кожу, предохраняет от высыхания и старения.

Кроме того, кожа впитывает из грязи некоторые полезные химические вещества: сероводород, йод, аммиак, органические кислоты и многие другие. И чем выше температура грязи, тем больше их проникает в организм. Через протоки потовых и сальных желез кожи всасываются также биологических активные вещества: витамины, ферменты, гормоны, антибиотики проникают в ткани, а затем в кровь. Антибиотики убивают стафилококки, стрептококки и другие болезнетворные микроорганизмы. Поэтому воспаление замедляется и останавливается. А витамины, гормоны и ферменты ускоряют обмен веществ, активизируют работу важнейших желез (щитовидной и половых, гипофиза, надпочечников).

Грязь хорошо вбирает тепло и постепенно его отдает. Поэтому усиливается кровоток, ускоряются биохимические процессы в клетках, укрепляется иммунитет.

Хорошо известно, что грязелечение улучшает снабжение сердца кровью, увеличивает наполнение кровью мелких



сосудов, капилляров. При правильном лечении у больных гипертонией снижается давление. Правда, во время приема процедур оно на время повышается, учащаются пульс и дыхание, выделяется много пота и усиливается образование мочи.

Местное применение грязевых процедур улучшает восстановительные процессы в костях, а также улучшает питание тканей и тонус мышц, что ведет к полному восстановлению подвижности. Иногда костная ткань полностью обновляется. Очень важное свойство лечебной грязи – она снимает боль.

Грязелечение также снижает кислотность желудочного сока, нормализует деятельность желудка и кишечника, при заболеваниях печени улучшает отток желчи.

Изменения, которые происходят в организме под влиянием грязелечения, – это, по существу, приспособление к новым условиям внешней среды. Эти процессы восстанавливают нарушенные болезнью правильные отношения организма с окружающей средой.

Среди факторов, определяющих бальнеологическую ценность лечебных грязей, выделяют тепловые свойства, механический состав, наличие специфической активной микрофлоры, химический состав.

В течение длительного времени основными лечебными факторами грязей считали их физические, в частности тепловые, свойства. В этой связи грязь рассматривалась, главным образом, как среда, обладающая ценными физическими свойствами: высокой влажностью, пластичностью, вязкостью, теплоемкостью, малой теплопроводностью, конвекционными свойствами, позволяющими применять высокие температуры при местном грязелечении. По этим свойствам долгое время производилась оценка пригодности той или иной грязи для лечения.

Наряду с этими свойствами большое внимание уделялось санитарно-бактериологическим показателям.

Проведенные позднее многочисленные исследования лечебных грязей и условий их залегания позволили сделать вывод о том, что в механизме их действия, кроме тепловых свойств, существенную роль играет химический состав. Подтверждением правомочности такого утверждения является терапевтическое действие не только грязей, но и их грязевых растворов, препаратов, полученных из грязей, и их экстрактов. Сравнительное изучение химического и биологического состава рапы, жидких и сухих препаратов, изготовленных на основе лечебных грязей, проведенное И.В. Богдановой, О.В. Лютовой, позволило идентифицировать качественный состав их активной микрофлоры (аммонифицирующие, денитрифицирующие, тионовые, сульфат-редуцирующие, углеводородокисляющие группы бактерий, сапрофиты), участвующей в круговороте содержащихся в них органических веществ и влияющих на санитарное состояние препарата. С химическим составом грязей и протекающими в них биохимическими процессами связаны такие свойства грязей, как их способность к регенерации, стабильность и т.д.

На этой основе были разработаны критерии оценки качества грязей: по величине рН, окислительно-восстановительного потенциала, минерализации, ионного состава грязевого раствора, по содержанию органических веществ.

Более детальное изучение состава входящих в лечебные грязи органических и неорганических веществ позволило выявить ряд веществ, обладающих биологической активностью. Установлено, что бальнеологические свойства грязей зависят от состава микро-элементов. Так, меди принадлежит большая роль в процессах кроветворения, благодаря ее участию в синтезе

гемоглобина. Доказано влияние марганца на окислительно-восстановительные процессы в организме. Активность некоторых витаминов находится в зависимости от наличия в организме кобальта.

Не вызывает сомнения, что гуминовые вещества относятся к числу биологически активных веществ, оказывающих влияние как на кислотные, коллоидные, адсорбционные свойства пелоидов и почв, так и на биохимические процессы, протекающие в них. Показано, что добавление этих веществ в иловую грязь существенно изменяет в ней условия жизнедеятельности грязевой микрофлоры. Биологической активностью обладают также высокомолекулярные жирные кислоты – простагландины, способные регулировать физиологическую активность организма. Ряд других соединений серы, фосфора, кремния, азота также определяют биологическую активность грязей.

Грязелечение – сильно действующая процедура. Поэтому эффект она принесет только при правильном применении. Грязе-лечение всегда проводят по назначению медиков. Необходимо строго выполнять рекомендации врача. Процедуру и все ее элементы – температуру грязи, продолжительность и т.д. – может правильно определить только он. Больные отличаются по возрасту, состоянию организма, по заболеванию, по течению болезни. Поэтому врач лечит не болезнь, а больного.

Грязелечение проводят на курортах, вблизи месторождения, или в специальных лечебно-профилактических учреждениях, которые называют грязелечебницами, используя привезенную лечебную грязь.

Имеет перспективу применение грязи и полученных из нее препаратов по месту жительства.

Грязью лечат:

- артриты и полиартриты нетуберкулезного происхождения, ревматоидные полиартриты, болезнь Бехтерева, остеохондроз, остеомиелит, миозит;
- болезни и травмы костей, мышц, сухожилий, а также плохо зарастающие переломы;
- болезни и последствия травм головного и спинного мозга, последствия энцефалита, полиомиелита, церебральных параличей, радикулит;
- болезни органов пищеварения, спайки, хронические гепатиты, холецистит, панкреатит, язву желудка и двенадцатиперстной кишки;
- болезни кожи (псориаз, нейродермит, экзема);
- женские болезни (воспаление придатков, функциональные нарушения менструального цикла); отличные результаты дает лечение некоторых форм бесплодия;
- заболевания сосудов, тромбофлебит не в острой стадии;
- урологические болезни (простатит, цистит у детей);
- хронические болезни органов дыхания (пневмония, не астматического происхождения бронхит);
- хронические заболевания уха, горла и носа.

Но существуют и противопоказания, о которых нельзя забывать. Следует обратить на них особое внимание и быть осторожными в лечении, если у вас есть:

- активный туберкулез и бронхиальная астма;
- болезни крови;
- болезни почек с нарушением функций;
- гипертиреоз;
- злокачественные опухоли;
- инфекционные заболевания в острой стадии;
- острые воспалительные процессы;
- психические заболевания;
- сахарный диабет;

- сердечно-сосудистая недостаточность II-III степени, мерцательная аритмия, блокады, стенокардия;
- сильное истощение;
- тяжелые формы ожирения;
- хронические заболевания в стадии обострения;
- часто повторяющиеся или обильные кровотечения разного происхождения.

И последнее: нельзя применять грязелечение при беременности свыше 5 месяцев.

Грязелечение назначает только врач после тщательного клинического обследования.

### **Механизм образования грязей**

Процесс грязеобразования определяется сложным взаимодействием геолого-гидрологических, климатических, физико-химических и биологических факторов.

Геолого-гидрологические факторы включают строение и состав пород, где идет процесс образования грязи; их выветривание, тектонические дробления глинистых пород; движение подземных вод; особенности морфологии водоемов (глубина, конфигурация берегов, наклон склонов) и т.д.

Климатические факторы – это атмосферные осадки, температура воздуха, воды, скорость испарения и т.п.

Физико-химические факторы определяются диффузионными ионносолевыми взаимодействиями и обменно-адсорбционными процессами между водой водоема и грязью на дне его, смешиванием в грязевых водоемах вод различного происхождения и состава, метаморфизацией

химического состава воды под влиянием различных процессов, соленакпления и т.д.

Биологические факторы формируются в результате жизнедеятельности, гибели, разложения и переработки флоры и фауны водоемов. Они определяют образование органических и минеральных веществ в грязи и их биологически активные свойства.

Большая группа лечебных грязей под названием грязевые вулканы или сопки приурочена к районам выходов нефтяных вод и газов.

Грязевые сопки возникают также в зонах магматических вулканов, появляются в результате землетрясений и обвалов или же бывают болотного происхождения. В большинстве случаев, однако, грязевые вулканы генетически связаны с газонефтяными месторождениями. Механизм их образования следующий. Газ, находящийся под большим давлением, вместе с водой и нефтью прорывается по разрывам снизу вверх, увлекая за собой обломки пород, образуя так называемые сопочные брекчии. Перепад давления вызывает расширение объема газа, растворенного в воде и нефти. Расширяющийся газ, обладая значительной энергией, способствует дальнейшему образованию и проталкиванию сопочной брекчии. Потенциальный очаг энергии постепенно приближается к поверхности и в последний момент происходит извержение грязевых вулканов. Они представляют собой небольшие конусообразные возвышения, в центре которых расположены «кратеры» с жидкой грязью; содержание воды в них обычно колеблется от 40 до 60%.

В формировании химического состава и генезисе другой группы лечебных грязей – иловых грязей – основную роль, по мнению А.А. Вериги и др., играют три фактора: солевой состав рапы водоема, почвы и органическое вещество растительного и

животного происхождения. При этом на степень накопления грязи большое влияние оказывают морфологические особенности водоемов, соленость воды, геологическое строение берегов и связанные с ним особенности ландшафта.

### **Классификация пелоидов**

Для дифференцирования и систематизации лечебных грязей предложен ряд классификаций, каждая из которых в основе своей имеет определенный критерий.

Первая классификация пелоидов в СССР предложена в 1932 г. С.А. Шукаревым, которым выделено шесть типов грязей: морские грязи, грязи приморских озер, грязи соленых материковых озер, грязи минеральных ключей, грязи пресных озер и торфяных болот, сопочные грязи.

В 1934 г. В.А. Александровым разработана классификация грязей, основанная на различии в них состава и содержания минеральных и органических веществ. Это грязи исключительно минерального состава; грязи преимущественно минерального состава с небольшим количеством органического материала; сапропели – грязи из соленых и пресных озер, состоящие, в основном, из органических веществ; торфяные грязи, глины, нефти типа нафтальской, искусственные продукты (парафин и др.).

В 1938 г. была выдвинута международная классификация пелоидов, в основу которой было положено содержание в грязях органических веществ: неорганические грязи; органические грязи – сапропели; торфяные грязи; смешанные виды пелоидов (иловые); продукты выветривания вулканических пород; искусственные пелоиды.

В.В. Ивановым и А.А. Малаховым в 1963 г. предложена новая классификация, построенная на генетической основе, где одно-временно учтены важнейшие различия в составе и свойствах грязей.

Исследуемые в СНГ лечебные грязи подразделяются на торфяные, сапропелевые, иловые минеральные сульфидные и сопочные.

Иловые минеральные сульфидные грязи – это иловые отложения преимущественно соленых водоемов, относительно бедные органическим веществом (менее 10%) и, как правило, богатые сульфидами железа и водорастворимыми солями.

Сопочные грязи – полужидкие глинистые образования неоднородного механического состава, формирующиеся в нефтегазо-носных областях в результате разрушения горных пород, выбрасываемых по тектоническим трещинам газами и напорными водами.

Торфяные грязи – болотные отложения, богатые органическим веществом (более 50% от сухого вещества грязи), образовавшиеся в результате неполного разложения высших растений в условиях обильного увлажнения и слабого доступа кислорода.

Сапропелевые грязи – это иловые отложения преимущественно пресных водоемов, богатые органическим веществом (более 10%), в значительной степени биологически переработанным.

Колебания состава и содержания минеральных и органических веществ в этих группах варьируют в довольно широких пределах. Поэтому введена дополнительная дифференциация грязей, которые в зависимости от химического состава входящих компонентов подразделяются:

а) по содержанию органических веществ – на органические (торфы и сапропели), где органических веществ более 10% от



сухого вещества, и минеральные (иловые сульфидные и сопочные грязи), где этих веществ менее 10%.

б) по зольности (подразделяются только органические грязи): торфы – на низкозольные (верховые и переходные) с зольностью менее 5% от сухого вещества; среднезольные (низинные) с зольностью 5-20% и высокозольные (низинные) с зольностью более 20% (к последним иногда относят и так называемые «болотные земли» или «землистые торфы» - с зольностью 50-90%); сапропели – на низкозольные (зольность менее 30%), среднезольные (30-60%) и высокозольные (60-90%);

в) по содержанию водорастворимых солей – на пресноводные (с минерализацией грязевого раствора до 2 г/л), низкоми-нерализованные (от 2 до 15 г/л), среднеминерализованные (от 15 до 35 г/л), высокоминерализованные (от 35 до 150 г/л), «насыщенные солями» (от 150 до 300 г/л) и «перенасыщенные» солями (более 300 г/л);

г) по содержанию сульфидов – на бессульфидные (сумма сульфидов  $FeS$  менее 0,01% от естественной грязи) слабосульфидные (от 0,01 до 0,15 %), среднесульфидные (от 0,15 до 0,5 %) и сильносульфидные (более 0,5%);

д) по реакции среды - на сильнокислые (рН меньше 2,5), кислые (рН = 2,5-5,0) слабокислые (рН =5,0-7,0), слабощелочные (рН=7,0-9,0), щелочные (рН>9,0);

е) по компонентному составу золы (разделяются только среднезольные и высокозольные сапропели) – на известковистые ( $CaCO_3$  более 40%), железистые ( $Fe_2O_3+FeO$  более 20%), глинистые ( $SiO_2$  более 50%).

С учетом этой дифференциации четыре основные группы разделяются, в свою очередь, по типам.

Группа торфяных грязей разделяется на следующие типы: пресноводный бессульфидный; пресноводный сульфидный;

низкоминерализованный слабосульфидный; средне и высокоми-нерализованный сильноокислый купоросный.

Группа сапропелевых грязей – на пресноводный бессульфидный; пресноводный сульфидный; низкоминерализованный; низко- и среднеминерализованный сульфидный типы.

Группа иловых минеральных сульфидных грязей разделяется в зависимости от минерализации грязевого раствора на низкоминерализованный; среднеминерализованный; высокоминерализованный; насыщенный солями; перенасыщенный солями типы. В каждом из этих типов выделяются, в зависимости от содержания сульфидов, по три подтипа – слабосульфидный, сульфидный и сильноосульфидный.

Группа сопочных грязей подразделяется на два типа: низко и среднеминерализованный (с подтипом слабосульфидного); высокоминерализованный (также с подтипом слабосульфидного).

### **Химический состав грязей и грязевых растворов**

Лечебные грязи представляют собой однородную многофазную систему, состоящую из кристаллического скелета (остова), коллоидного комплекса и грязевого раствора.

Обычно грязевой раствор составляет 25-97% от массы лечебной грязи. Являясь производным рапы, с которой иловые грязи контактируют на дне водоема, он по общей минерализации обычно отражает ее состав (Рапа-насыщенная солями вода соленых озер).

Кристаллический скелет (остов) состоит из глинистых и песчаных частиц, диаметром более 0,001 мм, малорастворимых

в воде солей гипса, углекислого и фосфорнокислого кальция, угле-кислого магния и грубых частиц органического происхождения. Соли кальция и магния образуются за счет выпадения их из растворов рапы и за счет привнесения с берегов и дна водоема.

Коллоидный комплекс составляют глинистые (силикатные) частицы, диаметр которых менее 0,001 мм; органические вещества, неорганические формы железа и алюмосиликатные соединения. Содержание коллоидов в иловых гязях составляет 4-20%, в торфяных гязях и сапропелях – до 80%.

Подробная характеристика состава лечебных гязей приведена в обзорной работе В.А. Александрова и др.

В настоящее время появились сведения о составе органических веществ и микроэлементов лечебных гязей. При этом детально изучены иловые гязи соленых и пресных водоемов, менее исследованы сопочные гязи.

В составе гязей обнаружены соединения серы, фосфора, кремния, азота. В частности, установлено, что сера содержится в виде сернистых соединений железа, в виде «свободного» молекулярного сероводорода и растворенных сульфидов. Образование их связано, по-видимому, с протекающими процессами восстановления сульфатов под действием сульфатредуцирующих бактерий.

Органические вещества изучены слабее. Известно, что в наибольших количествах они находятся в торфяных глинах (20-99%), минеральных – в иловых гязях и глинистых илах (1-5%). Долгое время о качественном составе органических веществ судили по изменению соотношений между величинами органического углерода и органического азота.

В составе органических веществ гязей позднее были обнаружены гуминовые вещества, битумы, легкогидролизуемые

соединения, лигнин, целлюлоза, находящиеся либо в свободном состоянии, либо в виде органоминеральных комплексов. Кроме этого, были найдены органические кислоты, главным образом, летучие и нелетучие жирные, нитросоединения, легкие ароматические углеводороды и др.

Г.Л. Рыжовой исследован состав рапы и водных экстрактов пелоидов оз. Карачи. Установлено, что групповой состав углеводов рапы включает 10,2% парафинов, 57,6% нафтенных и 32,7% ароматических углеводородов. В водном экстракте содержится 6,3% парафинов, 40,9% нафтенных и 52,8% ароматических углеводородов. В парафиновой части углеводородов рапы и пелоида идентифицировано свыше 60 алканов.

Изучен также состав аминокислот и фенолов водо- и спирто-растворимой части лечебных пелоидов и рапы оз. Карачи. В исследованных природных образцах обнаружены аминокислоты (норлейцин,  $\square$ аминомасляная кислота и саркозин).

Изучение состава фенолов позволило идентифицировать в водном экстракте из лечебной грязи 13, а в рапе 7 простейших фенолов. Содержание фенолов в экстракте в 4 раза выше, чем в рапе.

Установлено, что микроорганизмы, находящиеся в грязях, выделяют смолообразные органические вещества и вещества типа антибиотиков (пенициллина – стрептомициноподобные), наличие которых может объяснить антибактериальные свойства грязей.

Найдены также гормоны типа фолликулина, синэстрола, биогенные стимуляторы.

В последние годы внимание исследователей привлекает состав микроэлементов в лечебных грязях и почвах.

Все микроэлементы по их биологической значимости в лечебных грязях распределены на четыре группы:

- элементы с выраженным фармакологическим действием – Fe, Co, J, Br и, возможно, В;
- элементы, принимающие участие в ферментативных процессах в организме – J, Fe, Cu, Mo, Zn, Co, Mn и, возможно, Ni, Ba, Sr, Cd;
- элементы, токсичные для человека, – As, Pb, Hg, V и F;
- Элементы, биологическая роль которых до сих пор не установлена, – Ti, Zr, Jг, Cs и многие другие;

Следует, однако, отметить, что приведенные выше имеющиеся литературные сведения о качественном составе грязей весьма немногочисленны и базируются на результатах отдельных исследований. В связи с этим получить полную картину о химическом составе грязей весьма затруднительно.

Эволюция взглядов на механизм действия пелоидов прошла долгий путь.

П.Г. Царфис обобщил все теоретические, экспериментальные и клинические данные собственных исследований и существующих и предложил теорию многоступенчатого действия физических факторов на организм.

Г.А. Горчаковой впервые был установлен механизм действия сероводорода.

Особый интерес представляют гуминовый комплекс веществ, образующийся из продуктов разложения растительных организмов, и липидный комплекс, формирующийся в основном, за счет животных-обитателей водоемов. Но ни один из известных классов веществ, входящих в состав грязей, в том числе и липиды, не обладает той широтой физиологических реакций, какой обладает сама грязь.

Рассмотрение работ, имеющихся в литературе по исследованию химического состава лечебных грязей, позволяет сделать вывод о том, что наиболее полно исследованы физические свойства и ряд общих химических показателей, таких как

минерализация, общее содержание органического вещества, элементный состав и др. Неполнота сведений и практическое отсутствие систематических данных о химическом составе лечебных грязей и их растворов весьма осложняет возможность их сравнительной оценки, в том числе и тех, бальнеологическая ценность которых проверена многолетней практикой.

В последнее время взоры многих ученых обратились к проблеме взаимодействия природных лечебных факторов и медикаментов. Теоретически можно предполагать, что лечебные физические факторы при комбинировании с лекарственными средствами могут изменять их физико-химические свойства и структуру, усиливать или ослаблять их фармакологические свойства. Комбинируя физиотерапевтические и лекарственные средства, удастся повысить лечебный эффект, усиливая действие лекарств на различные стороны патологического процесса.

Актуальной остается проблема получения стандартизированных препаратов. В целях рационального использования пелоидов целесообразно использовать их для получения грязевых препаратов.

### **Лечебные грязи Грузии**

Лечебные грязи Грузии представлены, в основном, иловыми, сапропелевыми и сопочными грязями.

В настоящее время при санаторно-курортном лечении используются лишь грязи месторождений Ахтала и Кумиси, бальнеологическая ценность которых проверена бесспорно. Первые исследования их были проведены в 1894 г. проф. П.Г. Меликишвили и позднее И.Д. Купцисом, А.И. Зенингом и др., которые, изучив условия залегания месторождений Ахтала и Кумиси, ориентировочно подсчитали их запасы и дали их

краткую физико-химическую характеристику. В последующие годы была проведена разведка месторождений Кумиси, Пховели, Кила-Купра и ряда других.

Химический состав грязей Грузии слабо изучен. Имеются лишь данные об ионно-солевом составе и физико-химических свойствах грязей месторождений Ахтала и Кумиси. Установлено, что жидкая фаза Ахтальской грязи составляет 42-43%, кристаллический скелет – 36%. Основная масса кристаллического скелета представлена силикатными частицами и карбонатами кальция и магния. Коллоидный комплекс составляет 20%, минерализация рапы – 15-16 г/л и соответствует хлоридно-натриевому типу.

Жидкая фаза Кумисской грязи составляет 46%, кристаллический скелет – 42%, его масса состоит из карбонатов кальция и магния. Коллоидный комплекс равен 14%. Минерализация рапы – 8,2%, тип воды – сульфатно-хлоридно-натриево-магниевый.

Имеются данные по битуминологическому составу сопочных грязей. Проведены большие работы по изучению процессов проникновения макро и микроэлементов, входящих в состав кумисской иловой и ахтальской сопочной грязи, через неповрежденную кожу, эффективность которых оценивалась по ряду клинических, биохимических и электрофизиологических показателей. Последние, однако, представляют интерес в основном для бальнеологов.

Что касается более глубокого, детального изучения химического состава кумисской и ахтальской грязей и, тем более, состава других грязей, несомненно обладающих ценными лечебными свойствами, не эксплуатируемых до настоящего времени, такие сведения отсутствуют. В то же время вышесказанное подтверждает насущную необходимость их

изучения с целью выявления наиболее перспективных месторождений и классификации.

## **2. СОСТАВ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЛЕЧЕБНЫХ ГРЯЗЕЙ И ГРЯЗЕВЫХ РАСТВОРОВ**

### **Материал и методика исследования**

Объектами исследования являлись грязи двух генетических групп месторождений: сопочные – Ахтала, Пховели, Центральная, Восточная Кила-Купра, Южная Тюльки-Тапа, Полпой-Теби; иловые – Кумиси, Палиастоми. Рекогносцировочно были также исследованы грязи месторождений: Западная Кила-Купра, Северная Тюльки-Тапа, Базалети, Цаиши, Надарбазеви, Дманиси.

Исследуемые лечебные грязи представлены иловыми отложениями соленых и пресных водоемов, сопочными грязями и некоторыми другими природными образованиями. Каждая группа характеризуется своим комплексом физико-химических свойств, степенью минерализации жидкой фазы, составом органических веществ и фармакологически активных микроэлементов, что, в конечном счете, определяет их лечебные свойства.

В образцах грязей и грязевых растворов всех месторождений были выполнены комплексные исследования, включающие изучение природы и химического состава широкого спектра входящих в них органических и неорганических веществ, а также определение других их свойств.

Для решения этих задач представлялось целесообразным:



- оценить общее содержание органических веществ иловых и сопочных грязей и грязевых растворов на основе данных по содержанию  $C_{орг}$ ,  $N_{орг}$ ,  $P_{орг}$ ;
- определить соотношение между органическими соединениями нейтральной и кислой природы, а также гуминовыми веществами путем их весового распределения;
- изучить групповой и функциональный состав органических веществ методами хроматографии, ИК-, УФ-спектрофотометрии и люминесценции;
- исследовать компонентный состав специфических, мало изученных органических соединений грязей и грязевых растворов методами газовой хроматографии-хроматомасспектрометрии (ГХ-ХМС) и высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ);
- определить количественное содержание ряда характерных органических соединений;
- исследовать микроэлементный состав;
- определить количественное содержание и качественный состав газов;
- исследовать химический состав минеральных компонентов грязей и грязевых растворов;
- изучить минералогический состав методами рентгеноструктурного и термического анализа;
- изучить механический состав грязей;
- исследовать основные физико-химические свойства грязей.

По всем вышеуказанным аспектам была проведена сравнительная характеристика сопочных и иловых грязей и их грязевых растворов.

Исследования химического состава проводили с помощью разработанных и модифицированных автором и общепринятых, используемых в анализе лечебных грязей и грязевых растворов методами (табл. 2.1).

Таблица 2.1

Методы, используемые при исследовании химического состава лечебных грязей и грязевых растворов Грузии

№	Компонент	Принцип метода
1	2	3
1.	Расшифровка химического состава и природы органических веществ	Метод последовательного анализа, основанный на выделении органических веществ многократной экстракцией ацетоном, хлороформом из нейтральной и кислой среды и гидроксидом натрия (для грязевых растворов-хлороформом); их хроматографическом разделении в тонком слое оксида алю-миния и исследовании химического состава и структуры групповых и индивидуальных компонентов с

Продолжение таблицы 2.1

1	2	3
2.	Качественная оценка состава органических веществ	использованием газожидкостной, высокоэффективной жидкостной хроматографии, ИК, УФ-спектрофотометрии, люминесценции, хроматомасспектро-метрии Метод, основанный на выделении органических веществ экстракцией хлороформом (рН 7, рН 2) и изобутиловым спиртом (рН 2) и хроматографическом разделении экстрактов капиллярно-люминесцентным методом
3.	Углеводороды (УВ)	ИК-, УФ-спектрометрический, люминесцентный, газохроматографический методы после экстракции и отделения углеводородов методами одно и двумерной хроматографии в тонком слое оксида алюминия и на пластинках «Silufol»
4.	Полициклические ароматические углеводороды (ПАУ)	Метод высокоэффективной жидкостной хроматографии и хроматомас-спектрометрии после экстракции и отделения ПАУ одно- и

5.	Смолистые компоненты (нейтральные и кислые смолы СМ и асфальтены АС)	двумерной хроматографией в тонком слое оксида алюминия и на пластинках «Silufol» Метод, основанный на выделении смолистых компонентов экстракцией из нейтральной и кислой сред, хроматографическом выделении в тонком слое оксида алюминия и люминесцентном определении
6.	Гуминовые (ГК) и фульвокислоты (ФК)	Весовой метод, основанный на предварительном выделении гуминовых веществ гидроксидом натрия.

Продолжение таблицы 2.1

1	2	3
7.	Органические кислоты (ОК)	Спектрофотометрический метод после предварительного хроматографического концентрирования, выделения и разделения гуминовых и фульвокислот на ионообменной ДЕАЕ – целлюлозе <sup>х</sup> Метод, основанный на прямом титровании в водной среде до рН 9,9 и определении по формуле. Метод раздельного определения летучих и нелетучих органических кислот, основанный на экстракции их этиловым эфиром и бутиловым спиртом, хроматографическом разделении на колонке силикагеля и титриметрическом определении с бромтимоловым синим <sup>х</sup>
8.	Фенолы	Фотометрический метод, основанный на экстракции азокрасителей фенола с П-нитроанилином, хлороформом и хроматографическом разделении в тонком слое оксида алюминия <sup>х</sup>
9.	Тяжелые металлы Pb, Sn, Mo, Ag, Cr, Sr, Ba, Ti, Mn, Ni, Co, Ge, Te	Атомно-абсорбционный метод, основанный на предварительном разложении органических веществ конц. соляной и азотной кислотами с последующим распылением пробы в аце-тиленвоздушном пламени.

10.	Органический углерод (С <sub>орг.</sub> )	Рентгенофлюоресцентный <sup>х)</sup> Метод сухого сжигания, основанный на термическом разложении органических веществ, последующем окислении продуктов пиролиза до СО <sub>2</sub> и определении последних титриметрическим методом
-----	---	--

Продолжение таблицы 2.1

1	2	3
11.	Органический азот (N <sub>орг.</sub> )	Метод, основанный на окислении органических веществ при нагревании с серной кислотой в присутствии ртути, отгонке образующегося аммиака и его фотометрическом определении с реактивом Несслера
12.	Органический фосфор (P <sub>орг.</sub> )	Метод, основанный на окислении органических веществ при кипячении с серной кислотой и фотометрическом определении образующихся ортофосфатов
13.	Фосфаты	Весовой метод, основанный на осаждении фосфатов в присутствии азотной кислоты и нитрата аммония молибденовокислым аммонием в виде фосформолибдатаммония <sup>х)</sup>
14.	Кремниевая кислота	Весовой метод <sup>х)</sup> Фотометрический с молибдатом аммония <sup>хх)</sup>
15.	Железо	Фотометрический метод с О-фенатралином
16.	Натрий и калий	Пламеннофотометрический метод
17.	Сульфаты	Весовой метод, основанный на осаждении сульфатов хлористым барием в кислой среде
18.	Хлориды	Объемный аргентометрический метод
19.	Карбонаты, гидрокарбонаты	Метод прямого титрования с фенол-фталеином и метиловым оранжевым <sup>хх)</sup>
20.	Бром	Объемный иодометрический метод, основанный на окислении брома гипохлоритом <sup>хх)</sup>

Продолжение таблицы 2.1

1	2	3
21.	Йод	Объемный метод, основанный на окислении йодидов до йодатов в кислой среде бромной водой <sup>хх)</sup>
22.	Общий сероводород и сульфиды	Объемный иодометрический метод <sup>хх)</sup>

23.	Диоксид углерода	Весовой метод <sup>х)</sup>
24.	Растворенные газы (метан и его гомологи, азот, аргон, гелий)	Газохроматографический метод <sup>х)</sup>

х) – грязи; <sup>хх)</sup> – грязевые растворы

Исследования механического состава выполняли по С.А. Шукареву.

Для определения физикохимических свойств использовались традиционные методы.

Дифференциально-термический и рентгеноструктурный анализ, используемые для расшифровки кристаллической решетки лечебных грязей, были выполнены на дериватографе системы F.Paulik, I.Paulik, L.Erdey и дифрактометре ДРОН-2 с высокотемпературной приставкой КПВТ-1500.

### **Отбор, предварительная подготовка и хранение проб**

Для отбора проб использовали общепринятые приемы и способы.

Пробы отбирались два раза в год: осенью и весной.

Эксперименты выполнялись в лабораторных и натуральных условиях.

Пробу грязей отбирали дночерпателем, а на мелководных озерах – трубкой из дюралюминия длиной 1,5-2 м, диаметром 10-15 см. Грязь помещали в отдельные банки емкостью 1 дм<sup>3</sup>. Грязь плотно накладывали в банки, чтобы не оставалось пузырьков воздуха, закрывали пробками и хранили в прохладном и темном месте.

Выделение грязевого раствора производили в лаборатории фильтрованием на воронке Бюхнера с использованием вакуумного или водоструйного насоса.

Экспериментальная проверка стабильности органического вещества грязей, выполненная нами на серии проб месторождений иловых и сопочных грязей Грузии, показала, что для них характерна четко наблюдаемая во времени устойчивость величин  $C_{орг}$ , обусловленная, повидимому, особенностью деятельности их микрофлоры, способствующей регенерации их химического состава и, следовательно, лечебных свойств грязей (табл. 2.2). Что касается грязевых растворов, то, как видно из табл. 2.2, содержание органических веществ уменьшается в первые три месяца приблизительно в 4 раза. В связи с этим дальнейший анализ неустойчивых органических компонентов грязевых растворов производили в возможно более короткие сроки после отбора.

Таблица 2.2

Изменение содержания органических веществ ( $C_{орг}$ ) во времени для иловых и сопочных грязей Грузии и их грязевых растворов

№	Месторождение	Сухая грязь, %			Грязевый раствор, мг/л		
		$C_{орг}$	$C_{орг}$ , через три месяца	$C_{орг}$ , через год	$C_{орг}$	$C_{орг}$ , через три месяца	$C_{орг}$ , через год
	Сопочная грязь						
1.	Ахтала	1,60	1,48	1,42	66,0	16,8	1,05
2.	Ахтала	1,62	1,56	1,52	65,6	16,0	-
3.	Ахтала	1,58	1,52	1,48	64,8	15,2	-
	Иловая грязь						
1.	Кумиси	1,90	1,80	1,76	60,0	12,2	-
2.	Кумиси	1,86	1,76	1,74	58,8	11,6	-
3.	Кумиси	1,88	1,78	1,68	59,4	10,8	2

## Минеральные компоненты

Несмотря на довольно большое количество работ по химическому исследованию грязей месторождений Ахтала и Кумиси, систематического и всестороннего изучения их до сих пор не проводилось. Данные по изучению химического состава минеральных компонентов остальных месторождений сопочных и иловых грязей практически отсутствуют.

Для характеристики природы грязей был исследован состав обеих фаз, составляющих равновесную систему, - жидкой (вода и растворенные в ней соли) и твердой (кристаллический скелет и коллоидный комплекс).

Данные табл. 2.3 свидетельствуют о том, что грязевые растворы грязей Ахтала и Кумиси в значительной мере различаются как по величине минерализации, так и по ионносолевому составу. Если в первой доминирующими ионами являются  $\text{Cl}^-$  и  $\text{Na}^+$ , то в жидкой фазе грязи месторождения Кумиси основным анионом является  $\text{SO}_4^{2-}$  – ион, а среди катионов значительную роль играют щелочно-земельные элементы.

Таким образом, четко отражается различие в условиях формирования пелоидов. Действительно, жидкая фаза кумисской грязи – продукт рапы, которой перекрыта грязь в озере. В последние годы было проведено искусственное опреснение воды озера, в результате чего минерализация воды значительно уменьшилась, что, в свою очередь, отразилось и на составе грязевого раствора. Последнее подтверждается сравнением литературных данных и наших; минерализация, соответственно, равна 56,7 и 5,5 г/л. Интересно, что состав грязевого раствора не изменился – в обоих случаях он относится к сульфатному натриево-магниевому типу.

Сравнение подобных данных для ахтальской грязи показывает, что состав грязевого раствора в течение ряда лет практически не изменился, что свидетельствует о стабильности процессов формирования и хранения пелоидов месторождения Ахтала.

Аналогичным образом были исследованы сопочные и иловые грязевые растворы других месторождений. Грязевый раствор в сопочных глинах составляет от 40 до 60%. Согласно данным табл.



Таблица 2.3

## Результаты химического анализа сопочных и иловых грязевых растворов

Исследу- емый грязе- вый раствор									Минера- лизация	Формула химического состава
	Na <sup>+</sup> +K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> +CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	H <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>		
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Ахтала	5,8050	0,1210	0,0679	0,0008	7,4536	0,0025	2,7450	0,0344	16,2418	$M_{16,2} \frac{Cl83HCO^3 17}{(Na + K)96Ca2}$
Пховели	3,0339	0,0900	0,0899	0,0014	5,0907	0,0006	0,1952	0,0240	8,5217	$M_{8,5} \frac{Cl98HCO^3 2}{(Na + K)92Mg5}$
Восточн Кила- Купра	11,025 0	0,7920	0,3110	0,0007	19,1000	0,1356	0,2442	0,0170	31,6255	$M_{31,6} \frac{Cl99HCO^3 1}{(Na + K)88Ca7}$
Центр. Кила- Купра	13,361 0	0,2100	0,5824	0,0015	16,7280	0,1600	1,7700	0,0600	32,8729	$M_{32,9} \frac{Cl94HCO^3 6}{(Na + K)88Mg10}$
Запад. Кила- Купра	13,299 0	0,3540	0,5390	0,0011	21,7600	0,2427	1,3680	0,0800	37,6418	$M_{37,6} \frac{Cl96HCO^3 4}{(Na + K)90Mg7}$
Север. Тюльки	5,3620	0,0220	0,0780	0,0015	5,8100	0,1465	4,4500	0,0148	15,8848	$M_{15,9} \frac{Cl70(HCO^3 + CO^3)30}{(Na + K)97Mg3}$

-тапа Южн. Тюльки -тапа	4,1240	0,0180	0,0133	0,0012	4,3200	0,1794	3,2750	0,0220	11,9529	$M_{12} \frac{Cl68(HCO^3 + CO^3)29}{(Na + K)99Mg1}$
----------------------------------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	---------	---

Продолжение таблицы 2.3

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Полпой-Теби	5,7050	0,0060	0,0480	0,0008	5,3700	0,0783	5,4360	0,0430	16,6871	$M_{16,7} \frac{Cl60(HCO^3 + CO^3)39}{(Na + K)98Mg2}$
Кумиси	0,9715	0,3700	0,2612	0,0004	0,3550	3,2760	0,2440	0,0344	5,5125	$M_{5,5} \frac{SO^4 83Cl12}{(Na + K)51Mg26Ca23}$
Палиас-томи	3,1312	0,2320	0,4008	0,0016	5,6587	0,9335	0,1464	0,0108	10,5150	$M_{10,5} \frac{Cl88SO^4 11}{(Na + K)75Mg18}$
Цаиши	0,1428	0,1380	0,0231	-	0,1082	0,4584	0,1469	0,0780	1,0954	$M_{11,1} \frac{SO^4 64Cl20HCO^3 16}{Ca46(Na + K)41Mg13}$
Дманиси	0,0340	0,0940	0,0109	0,0041	0,0078	0,0169	0,4026	0,0060	0,5763	$M_{0,6} \frac{HCO^3 92SO^4 5}{Ca65(Na + K)20Mg12}$
Надарба-зеви	0,5233	0,0120	0,0028	0,0020	0,2485	0,0394	0,9760	0,0082	1,8122	$M_{1,8} \frac{HCO^3 67Cl29}{(Na + K)96Ca3}$
Базалети	0,4982	0,1040	0,0816	0,0010	0,7100	0,0455	0,7808	0,0079	2,2290	$M_{2,2} \frac{Cl59HCO^3 38}{(Na + K)64Mg 20Ca15}$

30

2.3, минерализация сопочных грязевых растворов месторождений Пховели составляет 8,5 г/л, Ахтала – 16,2 г/л, Южная Тюльки-тапа – 12 г/л, Северная Тюльки-тапа – 15,9 г/л, Полпой-Теби – 16,7 г/л. Наибольшей минерализацией грязевого раствора обладают грязи месторождений Восточная Кила-Купра – 31,6 г/л, Центральная Кила-Купра – 32,9 г/л и Западная Кила-Купра – 37,6 г/л. По минерализации они представляют исключение среди грязей других месторождений Грузии. Ионносолевой состав грязевых растворов исследуемых месторождений относится к хлориднонатриевому типу. С повышением минерализации содержание гидрокарбоната кальция уменьшается. Это способствует осаждению карбоната кальция в твердую фазу.

Грязевый раствор, представляющий жидкую фазу в иловых грязях, составляет от 42 до 63%. Минерализация грязевого раствора и химический состав его отражены в табл. 2.3. Минимальной минерализацией грязевого раствора (от 0,6 до 2,2 г/л) обладают грязи месторождений Дманиси, Цаиши, Надарбазеви, Базалети. Несколько повышена минерализация грязевого раствора (от 5,5 до 10,5 г/л) месторождений Кумиси, Палиастоми.

Отмечено, что минерализация озерной воды, следовательно, и илового раствора, претерпевает значительные колебания как в течение ряда лет, так и по сезонам одного года. В зимне-весенние месяцы в результате пополнения озерной котловины пресными водами атмосферных осадков и поверхностного стока происходит распреснение воды озера, что вызывает снижение минерализации грязевого раствора.

Состав грязевого раствора озера Кумиси – сульфатно-натриево-магниевый, Палиастоми, Базалети – хлоридно-натриевый, Дманиси – гидрокарбонатно-кальциевый, Цаиши –

сульфатно-кальциево-натриевый, Надарбазеви – гидрокарбонатно-хлоридно-натриевый.

Химический анализ твердой фазы сопочных грязей (табл. 2.4) показал, что содержание  $\text{SiO}_2$  в них составляет от 40 до 56%,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – от 11,6 до 16%. Сумма кальциево-магнезиального скелета колеблется в пределах от 10 до 13%.

Состав твердой фазы минеральных компонентов иловых грязей (табл. 2.4) аналогичен; содержание  $\text{SiO}_2$  – 43,8-56,2%,

Таблица 2.4

Результаты химического анализа сопочных и иловых грязей

Исследуемая проба	Химический состав, %							
	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{CaO}$	$\text{MgO}$	$\text{SO}_3$	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{K}_2\text{O}$
Ахтала	53,1	16,1	5,7	7,0	3,0	1,0	2,0	2,6
Центральная Кила-Купра	40,1	11,7	3,5	10,6	2,2	0,5	3,2	1,6
Полпой-Теби	47,8	15,2	5,9	7,5	3,9	1,8	4,6	2,2
Южная Кила-Купра	48,6	14,1	5,2	7,9	3,6	1,6	4,4	2,4
Восточная Кила-Купра	52,4	11,8	5,8	7,2	3,5	1,2	2,1	2,5
Западная Кила-Купра	42,6	11,6	3,8	11,0	2,1	0,6	3,2	1,9
Северная Тюльки-тапа	49,1	12,3	5,6	7,9	3,9	1,9	4,5	2,4
Пховели	52,2	12,7	5,8	6,7	3,2	1,2	2,1	2,7
Кумиси	44,3	16,7	6,4	7,2	3,0	3,2	1,2	1,6
Палиастоми	47,4	15,5	8,3	4,9	4,5	5,6	1,9	2,5
Цаиши	52,3	9,5	13,8	9,2	2,1	3,3	1,0	1,1
Базалети	43,8	9,1	9,8	10,5	3,3	2,9	1,8	1,9
Надарбазеви	45,3	10,6	8,6	8,2	3,2	3,1	1,9	2,1
Дманиси	46,9	10,1	9,6	9,4	3,3	2,9	2,1	2,3

$\text{Al}_2\text{O}_3$  – 9,1-16,7%. Сумма кальциево-магнезиального скелета колеблется в пределах от 9,4 до 15%.

В таблице 2.5 приводится оксидный состав грязей, выраженный в молях.

Анализируя в целом химический состав минеральных компонентов, можно заключить, что: наблюдается заметное сходство внутри отдельных генетических групп – сопочных и иловых:

- имеется различие в содержании некоторых компонентов для твердой фазы сопочных и иловых грязей;
- состав минеральных компонентов грязевых растворов в определенной степени адекватен составу соответствующей твердой фазы.

Таблица 2.5

## Оксидный состав грязей

Наименование месторождения	Мольное количество составляющих								Масс %
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	SO <sub>3</sub>	
Кумиси	0,7379	0,1638	0,0401	0,1284	0,0744	0,0194	0,0170	0,0400	6,4
Палиастоми	0,7889	0,1520	0,0520	0,0874	0,1117	0,0307	0,0265	0,0700	9,4
Цаиши	0,8705	0,0932	0,0827	0,1641	0,0521	0,0161	0,0117	0,0413	7,7
Ахгала	0,8838	0,1579	0,0357	0,1248	0,0744	0,0323	0,0276	0,0125	9,5
Центральная Кила-Купра	0,6674	0,1147	0,0219	0,1890	0,0546	0,0516	0,0170	0,0400	23,9
Полпой-Теби	0,7956	0,1490	0,0369	0,1337	0,0968	0,0742	0,0234	0,0255	11,8
Южная Тюльки-тапа	0,8089	0,1383	0,0326	0,1409	0,0893	0,0710	0,0255	0,0200	13,4

## Механический состав грязей

Сопочные грязи (табл. 2.6) содержат преобладающее число частиц диаметром  $< 0,001$  мм, что дает основание характеризовать их как мелкодисперсные. Кристаллический скелет составляет 26-49% (сырой грязи). Максимальные его величины присущи грязям месторождений Центральная, Восточная, Западная Кила-Купра, Ахтала, Пховели, минимальные – Полпой-Теби, Северная, Южная Тюльки-тапа.

Таблица 2.6

### Механический состав сопочных и иловых грязей

Исследуемая проба	Кристаллический скелет, %	Диаметр частиц, мм				
		>0,25	0,25-0,1	0,1-0,01	0,01-0,001	<0,001
Ахтала	44	0,3	6,6	6,8	6,0	24,3
Пховели	37	0,3	5,0	4,6	6,6	20,5
Восточная Кила-Купра	45	0,4	5,3	10,9	13,0	15,4
Центральная Кила-Купра	49	0,3	1,1	6,9	8,9	31,8
Западная Кила-Купра	38	0,2	0,7	4,6	10,6	21,9
Южная Тюльки-тапа	34	0,1	0,5	4,9	10,7	17,8
Северная Тюльки-тапа	32	0,1	0,2	2,7	13,6	15,4
Полпой-Теби	26	0,1	0,1	2,2	6,0	17,6
Кумиси	24	0,4	3,6	6,5	5,5	8,0
Дманиси	37	2,6	12,4	16,8	3,4	1,8
Цаиши	32	2,2	9,2	11,2	7,9	1,5
Базалети	35	2,3	7,8	14,7	8,1	2,1
Надарбазеви	31	2,5	8,9	10,2	6,8	2,6
Палиастоми	27	1,6	6,0	6,8	3,7	8,9

Твердая фаза иловых грязей состоит из кристаллического скелета и коллоидного комплекса. Кристаллический скелет, как показали наши исследования, составляет от 24 до 37%. Глинистый остов, являющийся основной частью кристаллического скелета исследуемых илов, характеризуется преобладанием механических частиц диаметром 0,1-0,01 мм. Коллоидный комплекс озера Кумиси, Палиастоми, в основном, представлен глинистыми частицами менее 0,001 мм и сернистым железом 0,15-0,5%. Благодаря этим соединениям грязь по всей площади и глубине месторождения окрашена в черный цвет.

### **Физико-химические свойства грязей**

Как видно из данных, приведенных в табл. 2.7, физико-химические свойства для сопочных и иловых грязей, в основном, близки. Прежде всего для них характерно высокое содержание влаги – 42-63%. Следует отметить более высокие величины липкости, наблюдаемые для сопочных грязей и ряда иловых грязей (Кумиси, Цаиши). Более высокие величины сопротивления сдвигу, определяющие пластичность, характерны для иловых грязей, особенно в летний период. Так, грязевая залежь летом имеет максимальные величины сопротивления сдвигу: верхние слои до 2000 дин/см<sup>2</sup>, нижние, несколько уплотненные, – до 6500 дин/см<sup>2</sup> при норме 1500-4000 дин/см<sup>2</sup>. Последнее связано, в основном, с непостоянством водного режима озера, приводящем к некоторому обезвоживанию илов в периоды пересыхания озера. Теплопроводность, теплоемкость, теплоудерживающая способность близки для всех исследуемых пелоидов.

Иловые грязи характеризуются нейтральной и слабо щелочной реакцией среды (рН 6,6-7,9), для сопочных грязей реакция



среды изменяется от 7,0 до 8,6, т.е. слабощелочная и щелочная. Исследуемые грязи характеризуются восстановительными условиями, на что указывает отрицательная величина окислительно-восстановительного потенциала. Содержание золы в иловых и сопочных глинах составляет 82-95%, что обусловлено, в основном, наличием глинистых прослоек.

Таблица 2.7

## Физико-химическая характеристика сопочных и иловых грязей

Исследуемая проба	Влажность, %	Объемный вес, г/см <sup>3</sup>	Липкость, дин/см <sup>2</sup>	Сопротивление сдвигу, дин/см <sup>2</sup>	Теплоемкость кал/см <sup>2</sup> , сек	Теплоудерживающая способность, сек	Теплопроводность, кал/см <sup>2</sup> , сек	pH	Eh, mv	Зольность, %
Ахтала	48	1,36	6638	3597	0,55	330	0,0025	7,7	-140	89
Вост. Кила-Купра	55	1,38	3867	1635	0,64	270	0,0032	7,6	-130	93
Центр. Кила-Купра	48	1,62	2343	1199	0,58	271	0,0034	7,4	-145	82
Западн. Кила-Купра	52	1,43	2734	1087	0,62	270	0,0033	7,3	-140	86
Северн. Тюльки-тапа	56	1,22	2092	1972	0,65	222	0,0035	8,3	-135	87
Южн. Тюльки-тапа	59	1,28	2107	1945	0,67	222	0,0036	8,3	-125	92
Полпой-Теби	60	1,28	2782	1992	0,69	223	0,0037	8,6	-120	88
Пховели	54	1,32	3905	2376	0,66	333	0,0027	7,0	-115	88
Кумиси	45	1,27	8550	4204	0,68	218	0,0038	7,6	-150	86
Палиастоми	61	1,69	1470	1982	0,69	323	0,0031	7,9	-180	87
Надарбазеви	60	1,46	1781	1985	0,68	400	0,0029	7,9	-140	90
Цаиши	63	1,48	9529	6231	0,70	455	0,0023	7,3	-160	95
Базалети	51	1,84	1937	1873	0,61	345	0,0026	7,8	-120	90
Дманиси	62	1,20	1829	1820	0,70	340	0,0030	7,6	-125	86

## Водосодержащие силикаты

Известно, что в составе лечебных грязей значительную часть занимают водосодержащие силикаты, среди которых, в основном, обостряют внимание на глинах.

Относительно понятия «глина» однозначного и общепризнанного разъяснения не существует. Глины встречаются в виде породообразующих минералов и существующих в почве достаточно сложных конгломератов. Они могут образовать породу и могут присутствовать в породе в малых количествах. В последнем случае глины занимают в породе существующие трещины или выступают в роли связующего крупных обломков породы.

Общими показателями глины являются малый размер частиц ( $\leq 0,2$  мкм), слоистость структуры и наличие в силикатах структурной гидроксильной группы.

Классификация глин составлена в соответствии с минералами, находящимся в них в доминантном состоянии. В основном различают каолинит-серпентиновую, иллитовую группы, смектиты, вермикулиты, хлориты, алофаны (рис. 2.1 и 2.2).

Из каолинитовой группы самые распространенные каолинит и галуазит. Для серпентиновой группы наиболее характерен лизардит и хризотил. Смектиты часто имеют высокую склонность к набуханию. Основной представитель-монтмориллонит. Вермикулит схож с смектитом, а минералы группы хлоритов отличаются широким изоморфизмом катионов.

Большинство глин характеризуется различной степенью упорядоченности и неупорядоченности повторяющихся слоев, ввиду чего, в частных случаях, дифрактограмма четко не выражает межплоскостных расстояний, характерных для этих

силикатов. К наиболее неупорядоченным глинам относят алофаны, и дифрактограмма проявляет их почти полную аморфность.

Почти все водосодержащие слоистые силикаты имеют весьма приблизительные и, из-за широкого изоморфизма в них, изменчивые рефлексы.

Следовало установить, какая часть потери при прокаливании идет на удаление воды (гидроксильной группы). Информацию на

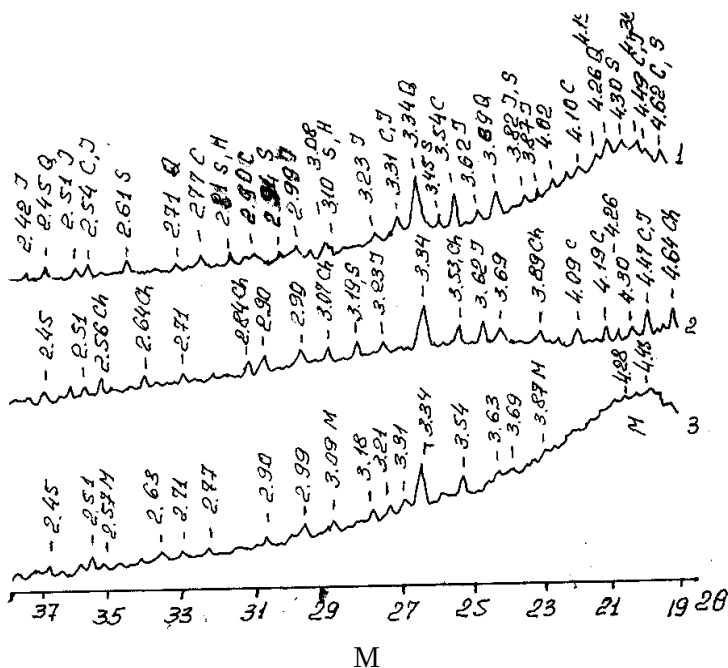


Рис. 2.1. Фрагменты дифрактограмм грязей Цаиши (1), Кумиси (2), Палиастоми (3)

Условные обозначения: Q – кварц; С – каолин; J – иллит; – монтмориллонит; Ch – хлорит; S – сульфаты; Н – хлориды

этот счет, могли дать кривые гравиметрического (ТГ) и дифференциально-термического анализа (ДТА). Кривые представлены на рис. 2.3 и 2.4.

Известно, что каолинит при нагревании от 150 до 400°C теряет небольшое количество воды. В основном, от 430 до 550°C протекает удаление большей части связанной воды. Удаление остального количества воды ожидается при 900-1000°C. Это же характерно и для процесса дегидратации галуазита. Для монтмо-риллонита характерны, как минимум, три стадии удаления воды: 50-140°C; 610-650°C; 790-850°C. На первой стадии удаляется адсорбированная вода, затем-конституционная. Почти такой же последовательностью дегидратации характеризуются иллиты.

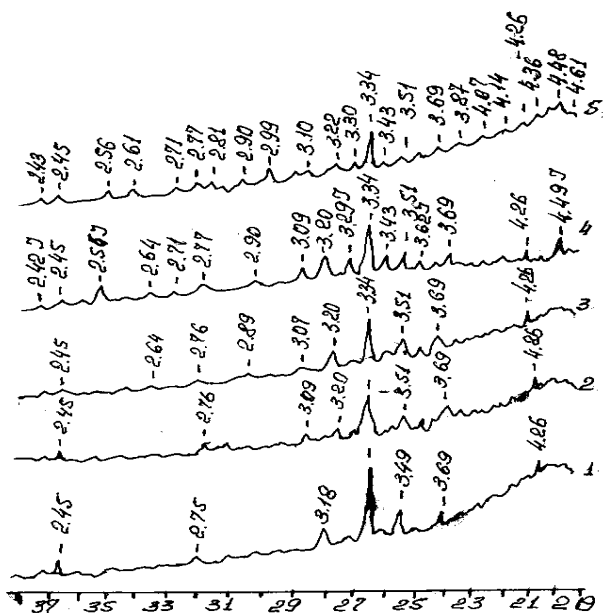


Рис. 2.2. Фрагменты дифрактограмм грязей Ахтала (1), Пховели (2), Южная Тюльки-тапа (3), Центральная Кила-Купра (4)

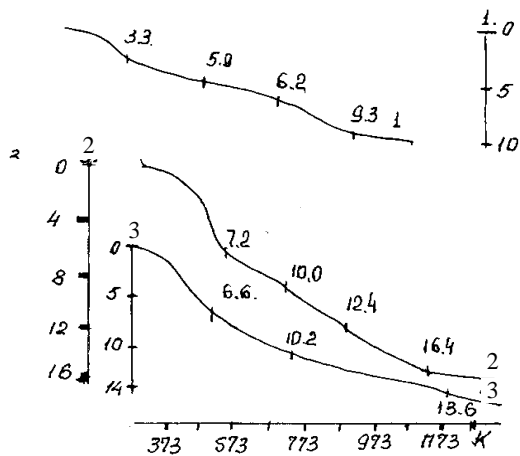
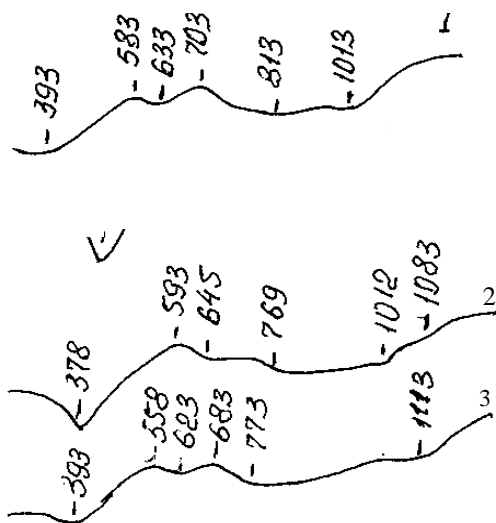


Рис. 2.3. ТГ – кривые грязей Цайши (1), Кумиси (2), Палиастоми (3)



**Рис. 2.4. ДТА – кривые грязей Цаиши (1), Кумиси (2), Палиастоми (3)**

В случае хлоритов гидроксильные слои кристаллической структуры подвержены дегидратации при 400-600°C, а слюдистые – при 700-800°C.

Ни одна из ДТА кривых дегидратации глин, как правило, в промежутке 0-1000°C экзотермического эффекта не фиксирует.

ДТА кривая грязи Цаиши фиксирует три выраженные эндотермы с максимумами при 120°, 360° и 740°C. Последние два находятся в эндотермической «выемке», которая начинается при 430°C и кончается ≈860°C.

На TG-кривой потеря веса приближается примерно к максимальной температуре «выемки». По расположению эндотермических эффектов можно ожидать, что в грязи Цаиши должен существовать минерал типа монтмориллонита; хотя и влияние хлоридов щелочных и щелочноземельных металлов предусмотрено в распространении «выемки» и высокотемпературного участку, поскольку известно, что их температуры плавления расположены в этом участке (NaCl – 801°C, CaCl<sub>2</sub> – 772°C, MgCl<sub>2</sub> – 713°C).

Что же касается эндотермического эффекта с максимумом 360°C и экзотермических эффектов с максимумами 310°C и 430°C, относительно них можно сказать только, что с поведением глин при нагревании у них не должно быть связи. Логично увязать экзотерму с наличием в грязи органики, а эндотерму – прохождением кривой на обычном уровне между двумя эндоэффектами. Предположительно. указанная экзотерма должна быть вызвана выгоранием парафина.

С учетом величины термоэффектов и зафиксированного при 360°C эндотермического эффекта можно допустить наличие

каолинита. Такой взгляд подтверждает фрагмент дифрактограммы, приведенный на рис. 2.1. На нем достаточно четко выражены соответствующие расстояниям между плоскостями каолинита и иллита  $d_{\alpha/n}$  линии (каолинит – С; 4,49; 4,36; 4,19; 3,55; 2,54; иллит: 4,49; 4,10; 3,70; 3,4; 3,31; 2,99; 2,56; 2,44).

Помимо глинистых минералов, дифрактограмма подтверждает наличие низкотемпературного кварца, хлоридов и сульфатов.

Кривая ТГ-грязи Кумиси показывает, что потеря веса намного больше, чем было установлено химическим анализом.

Здесь зафиксирован значительный эндоэффект (max 150°C), у которого есть «колено» при 105°C, (рис.2.4). Затем экзотерма (max 320°C) и эндоэффект отмечается с весьма широкой выемкой; с едва заметными рефлексамии при 360, 490, 510, 739 и 810°C.

Первый эндоэффект соответствует только 44% полной потери веса. Кривая ТГ грязи Кумиси интенсивно теряет вес в промежутке 250-900°C.

Создается впечатление, что по величине первого эндотермического эффекта наименьшее влияние оказывает количество органических веществ, входящих в состав грязи, что касается глинистой составляющей, по поведению грязи при нагревании весьма трудно определить с каким глинистым минералом имеем дело .

Дифрактограмма грязи Кумиси (рис. 2.1) почти повторяет дифрактограмму грязи Цаиши однако обязательно надо обратить внимание на характер участка 23-19 2 $\theta$ . Он указывает, что имеем дело с более упорядоченной структурой.

Исходя из этого, имеем дело с отличающейся группой глинистых минералов. Не исключено существование в этой грязи многоводных глин. Мы считаем, что в грязи Кумиси есть минералы группы хлоритов.



Действительно, наряду с  $d_{\alpha/n}$  – линиями каолинита и иллита на дифрактограмме замечаются и рефлексы хлорита (4,66; 3,53; 2,84; 2,64; 2,56).

ДТА и TG кривые грязи Палиастоми (рис. 2.3; 2.4) показывают, что с одной стороны, низкотемпературный эндоэффект уменьшен по сравнению с этим же эффектом грязи Кумиси, а с другой стороны, на ДТА кривой с меньшей интенсивностью вновь появляется такого же характера парафин, как было в случае грязи Цаиши. ДТА кривая вновь фиксирует такую же «выемку», которой характеризовалась та же кривая грязи Кумиси.

Дифрактограмма грязи Палиастоми (рис.2.1) настолько аморфна в области 23-19  $2\theta$ , что трудно выразить какое-либо однозначное соображение относительно существования глинистого минерала. Создается впечатление, что в грязи Палиастоми пачка глинистых минералов, среди которых доминантными должны быть минералы группы иллита и монтмориллонита (смектитов), хотя нужно принять во внимание и минералы группы каолинита и хлорита. Наиболее четко на этой дифрактограмме выражается низкотемпературный кварц.

Таким образом, можно заключить, что грязь каждого месторождения содержит только для нее характерную глинистую основу, что особенно обусловлено своеобразием конкретной почвы в иловых грязях, влиянием на нее климатических условий. Грязь каждого озера характеризует сочетание глинистых минералов, характерное только для данного месторождения.

При нагревании поведение сопочных грязей несколько отличается от поведения иловых грязей, хотя многое сходно. Также, как в случае иловых грязей, у сопочных грязей каждого месторождения проявляются только для нее характерные явления; это и не должно удивлять, если предусматривать

четкую связь природы грязи с теми факторами, которые принимают участие в формировании грязи того или иного месторождения.

Потерю веса грязи Ахтала (рис. 2.5) можно рассмотреть в две ступени. Первая ступень начинается при  $\approx 150^{\circ}\text{C}$  и длится до  $\approx 250^{\circ}\text{C}$ ; после чего вес не меняется до  $\approx 400^{\circ}\text{C}$ . Вторая ступень начинается при  $400^{\circ}\text{C}$ , длится до  $800^{\circ}\text{C}$ , где и фиксируется окончательное изменение веса.

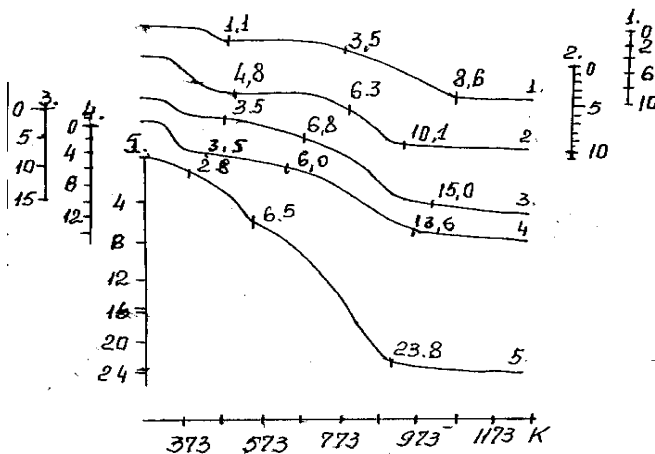


Рис. 2.5 Кривые ТГ грязей Ахтала (1), Пховели (2), Южная Тюльки-Тапа (3), Полпой-Теби (4), Центральная Кила-Купра (5)

С учетом этих изменений, логичным представляется существование на ДТА кривой (рис.2.6) первого эндоэффекта с максимумом при  $105^{\circ}\text{C}$ , который можно объяснить удалением из глинистого и не только глинистого состава грязи адсорбированной воды и влаги. Не удивительно и существование второй ступени, если принять во внимание существование эндоэффектного углубления с  $440$  до  $900^{\circ}\text{C}$ . В выемке один широкий эффект с центром тяжести при  $545^{\circ}\text{C}$  и «колена» при

685°C и 780°C. Неясным остается наличие на ДТА кривой в интервале 200-440°C при 310°C еще одного колена. Корректно допустить, что начиная с 200°C, выгоранию органики препятствует неизвестное явление, которое связано с поглощением тепла. Если бы при этой температуре на ТГ кривой была потеря веса, все было бы ясно. Временное постоянство веса фиксируется в промежутке 300-400°C, что позволяет думать о разложении при этой температуре органического соединения, полное выгорание которого кончается при 440°C и дает экзотермический эффект.

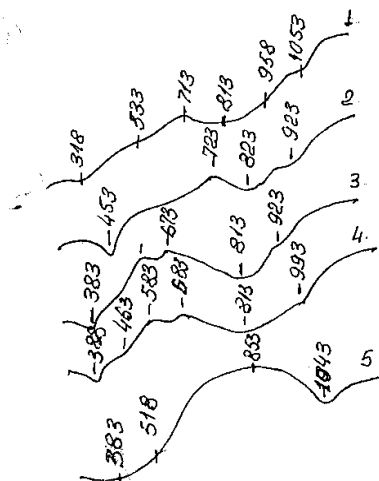


Рис. 2.6 Кривые ДТА грязей Ахтала (1), Пховели (2), Южная Тульки-Тапа (3), Полпой-Теби (4), Центральная Кила-Купра (5)

Это, соответственно, фиксирует ТГ-кривая, на которой вновь отмечается потеря веса.

Исходя из этого, эндотермическая выемка должна соответствовать только явлениям, протекающим в глинистой составляющей, если не принимать во внимание существование в грязи соли.

В интервале 430-550°C происходит удаление большей части связанной воды каолинита. В интервале 610-850°C теряют связанную воду и минералы монтмориллонита и иллита, а для хлоритов характерна потеря воды в промежутке 400-600°C и 700-800°C. Исходя из этого, представляется корректным существование выше обозначенных всех трех минералов, что по нашему мнению, подтверждается и дифрактограммой (рис.2.2).

Примерно то же можно сказать и грязи месторождения Пховели, поскольку кривые ТГ и ДТА, также как и дифрактограммы, почти идентичны. Отличие лишь в том, что максимум первой эндотермы перемещен к высокой температуре, а на дифрактограмме доминантно выглядит каолинит. Смещение эндоэфекта для грязи Пховели дополнительно определяется такой органикой, температура выгорания которой в пределах 100-200°C.

Для грязей месторождений Южная Тюльки-Тапа и Полпой-Теби кривые ТГ и ДТА и дифрактограммы (рис. 2.5, 2.6, 2.2) почти аналогичны.

Грязь месторождения Кила-Купра «ведет» себя при нагревании весьма своеобразно. Ее характеризует почти с одной скоростью до 650°C кривая потери веса. С максимальным значением этой величины (23.8 масс, %) на кривой ДТА есть широкая эндотерма и такая же широкая экзотерма. У единственного четко выраженного эндоэфекта при 670°C есть максимум. Отличный вид и у дифрактограммы этой грязи (рис. 2.2). В интервале 23-19°C I степень ее аморфности весьма мала.

Подчеркнуто отметим, что также как и в случае высокой температуры, ответственной за существование низкотемпературного широкого участка надо признать входящую в эту грязь органику. В этих явлениях дегидратация глиен имеет весьма незначительную роль. На это указывает

зафиксированная при 1000°C весьма малая потеря веса (2,3 масс. %). Именно из-за этого доминантным минералом глинистой составляющей принят иллит. Это подтверждается петрохимическим расчетом. Для ввода в иллит 0,1366 R<sub>2</sub>O<sub>3</sub> нужно 0,0513 RO, 0,0342 R<sub>2</sub>O и 0,2049 H<sub>2</sub>O. Исходя из табл. 2.5 количество K<sub>2</sub>O и Na<sub>2</sub>O достаточно для полного «связывания» R<sub>2</sub>O в иллите. Количество воды в этом случае ~3,7%, что соответствует на кривой TG 140°C, или верхней температуре удаления из иллита адсорбированной воды. На дифрактограмме существуют характерные для иллита d<sub>α/n</sub> линии (рис. 2.2). На наличие иллита указывает фиксирование рефлекса (1,50), характерного для 06 плоскости.

Все выше отмеченное не исключает наличия других минералов глин.

Таким образом, для сопочных грязей характерны многообразие и индивидуальность глинистых минералов.

В результате исследований установлено, что дифрактография, дериватография и термальный анализ дают возможность сделать определенные выводы не только по минералогии – термальный анализ, но и о своеобразии того или иного месторождения.

Методы гравиметрического дифференциально-термического анализа дают возможность предположительно установить классы органических веществ, входящих в грязи.

Из литературы известно, что интервал выкипания высокомолекулярных углеводородов предельного характера, нормального изостроения, с незначительными примесями циклических углеводородов (парафины) весьма велик, начинается при 40°C и кончается при 500°C.

Фенол-альдегидные смолы стабильны при 200°C и более высокой температуре (температура кипения фенола 182°C). Температура кипения алканов, начиная с Н-пентана и кончая

Н-эйкозаном, меняется от 9,4 до 270°C, циклоалканов – от 33 до 184°C. Температура кипения алкенов изменяется в больших пределах для 1,1 дифенил этилена 277°C и т.д. Систематизацией этих данных и сравнением с данными, полученными термальным анализом, возможно предположительно судить относительно органической части грязей.

В результате приведенного нами такого сопоставления установлено, что в иловых грязях превалируют фенолы, хотя в некоторых из них, при сравнении с сопочными, равное количество парафинов. Также было высказано предположение, что месторождение Кила-Купра должно характеризоваться большим количеством углеводородов нефтяного происхождения и т.д.

### **Микроэлементный состав**

В лечебных грязях в большом количестве содержатся микро-элементы, которые, благодаря своим небольшим размерам, довольно легко проникают в кожу. Они попадают в кровеносное русло и вместе с ними в наш организм проникают необходимые витамины и минеральные вещества, которыми так богата грязь.

Известно до 50 микроэлементов. В их числе биогенный кальций легко усваивается организмом и необходим для стабили-зации костной ткани. Повышает защитные функции организма, способствует выведению стронция и свинца из организма, обладает антистрессовым, антиаллергическим действием. Регулирует проницаемость клеточных мембран, оптимизируя скорость проникновения активных веществ в клетки кожи.

Бром оказывает выраженный седативный эффект и благотворно влияет на нервную ткань, восстанавливая

работоспособность после эмоциональных и физических нагрузок.

Йод составляет 65% гормона щитовидной железы, обеспечивает устойчивость организма к повреждающим факторам внешней среды. Калий является стимулятором сердечной мышцы и укрепляет мышечную ткань всего организма. Поддерживает нормальную функцию почек и гормональный баланс надпочечников. Способствует насыщению тканей кожи кислородом, стимулирует локальную микроциркуляцию и регенерацию клеток.

Кремний улучшает функцию структурных элементов клеток, задерживает процессы старения организма, выполняет важную роль в профилактике развития склеротических процессов и заболеваний почек и сердца, нормализует давление.

Медь повышает умственную активность, мышечный тонус, регулирует пигментный обмен кожи, улучшает кровообращение, повышает усвояемость железа.

Натрий необходим для передачи питательных веществ, участвует в процессе детоксикации кожи, усиливает ее дыхательную функцию, повышает тонус сосудистой стенки.

Селен снижает риск сосудистых и онкологических заболеваний, улучшает кровообращение.

Сера – способствует уничтожению микробов и паразитов, повышает защитные функции организма.

Серебро обладает противомикробным действием.

Фосфор важен для поддержания кислотнощелочного баланса в организме, ему принадлежит ведущая роль в деятельности центральной нервной системы.

Таблица 2.8

## Микроэлементный состав, %

Исследуемая проба	Pb	Sr	Fe	Mn	Ag	Cr	Ba	Sn
Ахтала	$1,6 \cdot 10^{-3}$ - $2,1 \cdot 10^{-3}$	$3,4 \cdot 10^{-2}$ - $3,5 \cdot 10^{-2}$	3,0-3,9	$6,2 \cdot 10^{-2}$	$7,0 \cdot 10^{-5}$	$5,0 \cdot 10^{-3}$	нет	нет
Восточная Кила-Купра	$1,1 \cdot 10^{-3}$ - $1,5 \cdot 10^{-3}$	$4,7 \cdot 10^{-2}$ - $5,5 \cdot 10^{-2}$	2,8-3,6	$8,0 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$4,0 \cdot 10^{-3}$	$13,0 \cdot 10^{-2}$	нет
Центральная Кила-Купра	$1,0 \cdot 10^{-3}$ - $1,4 \cdot 10^{-3}$	$5,6 \cdot 10^{-2}$ - $7,7 \cdot 10^{-2}$	2,4-2,5	$7,9 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$4,0 \cdot 10^{-3}$	$6,0 \cdot 10^{-2}$	нет
Западная Кила-Купра	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$5,0 \cdot 10^{-2}$	3,1	$7,5 \cdot 10^{-2}$	$6,0 \cdot 10^{-5}$	$4,8 \cdot 10^{-3}$	$7,0 \cdot 10^{-2}$	нет
Пховели	$1,3 \cdot 10^{-3}$ - $2,2 \cdot 10^{-3}$	$3,6 \cdot 10^{-2}$ - $5,2 \cdot 10^{-2}$	2,4-3,8	$3,5 \cdot 10^{-2}$	$7,8 \cdot 10^{-5}$	$6,0 \cdot 10^{-3}$	нет	нет
Северная Тюльки-тапа	$1,4 \cdot 10^{-3}$	$4,8 \cdot 10^{-2}$	3,0	$6,4 \cdot 10^{-2}$	$1,2 \cdot 10^{-4}$	$6,4 \cdot 10^{-3}$	нет	нет
Южная Тюльки-тапа	$1,4 \cdot 10^{-3}$ - $2,1 \cdot 10^{-3}$	$3,5 \cdot 10^{-2}$ - $6,0 \cdot 10^{-2}$	4,3-4,6	$3,8 \cdot 10^{-2}$	$1,3 \cdot 10^{-4}$	$6,3 \cdot 10^{-3}$	нет	нет
Полпой-Теби	$1,6 \cdot 10^{-3}$	$3,3 \cdot 10^{-2}$ - $3,8 \cdot 10^{-2}$	3,6-4,6	$5,6 \cdot 10^{-2}$	$1,4 \cdot 10^{-4}$	$6,1 \cdot 10^{-3}$	нет	нет
Кумиси	$1,4 \cdot 10^{-3}$ - $1,8 \cdot 10^{-3}$	$3,5 \cdot 10^{-2}$ - $3,7 \cdot 10^{-2}$	4,2-4,5	$4,5 \cdot 10^{-2}$	$4,0 \cdot 10^{-5}$	$2,8 \cdot 10^{-3}$	нет	нет
Палиастоми	$1,4 \cdot 10^{-3}$ - $2,0 \cdot 10^{-3}$	$2,8 \cdot 10^{-2}$ - $3,3 \cdot 10^{-2}$	4,4-6,1	$8,0 \cdot 10^{-2}$	$6,0 \cdot 10^{-5}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	нет	$5 \cdot 10^{-5}$
Надарбазеви	$1,4 \cdot 10^{-3}$	$3,6 \cdot 10^{-2}$	2,4	$5,6 \cdot 10^{-2}$	$6,0 \cdot 10^{-5}$	$4,6 \cdot 10^{-3}$	нет	нет
Базалети	$1,6 \cdot 10^{-3}$	$4,7 \cdot 10^{-2}$	1,4	$3,5 \cdot 10^{-2}$	$7,0 \cdot 10^{-5}$	$6,5 \cdot 10^{-3}$	нет	нет
Цаиши	$2,0 \cdot 10^{-3}$	$4,8 \cdot 10^{-2}$	4,3	$8,0 \cdot 10^{-2}$	$6,0 \cdot 10^{-5}$	$4,0 \cdot 10^{-3}$	$8,0 \cdot 10^{-2}$	$6 \cdot 10^{-4}$
Дманиси	$1,3 \cdot 10^{-3}$	$2,0 \cdot 10^{-2}$ - $5,4 \cdot 10^{-2}$	1,8-2,7	$2,8 \cdot 10^{-2}$	$5,0 \cdot 10^{-5}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$	нет	нет



Продолжение таблицы 2.8

Исследуемая проба	Co	Ni	Ti	J	Br	Ca	Zn	Rb
Ахтала	$1,3 \cdot 10^{-3}$	$9,0 \cdot 10^{-3}$	0,24-0,38	$2,46 \cdot 10^{-2}$	$5,26 \cdot 10^{-2}$	4,94	$3,9 \cdot 10^{-3}$	$1,9 \cdot 10^{-2}$
Восточная Кила-Купра	$1,2 \cdot 10^{-3}$	$5,6 \cdot 10^{-3}$	0,21-0,26	$2,12 \cdot 10^{-2}$	$4,43 \cdot 10^{-2}$	8,16	$7,2 \cdot 10^{-3}$	$1,8 \cdot 10^{-2}$
Центральная Кила-Купра	$1,1 \cdot 10^{-3}$	$7,0 \cdot 10^{-3}$	0,17-0,21	$2,58 \cdot 10^{-2}$	$5,22 \cdot 10^{-2}$	10,92	$5,7 \cdot 10^{-3}$	$4,0 \cdot 10^{-3}$
Западная Кила- Купра	$1,4 \cdot 10^{-3}$	$5,6 \cdot 10^{-3}$	0,18-0,28	$2,51 \cdot 10^{-2}$	$5,73 \cdot 10^{-2}$	9,86	не опр.	не опр.
Пховели	$1,3 \cdot 10^{-3}$	$7,0 \cdot 10^{-3}$	0,26-0,36	$2,14 \cdot 10^{-2}$	$5,58 \cdot 10^{-2}$	3,40	$9,2 \cdot 10^{-3}$	$1,6 \cdot 10^{-2}$
Северная Тюльки-тапа	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$8,0 \cdot 10^{-3}$	0,36	$1,93 \cdot 10^{-2}$	$4,86 \cdot 10^{-2}$	3,15	не опр.	не опр.
Южная Тюльки- тапа	$1,7 \cdot 10^{-3}$	$9,0 \cdot 10^{-3}$	0,22-0,51	$1,82 \cdot 10^{-2}$	$4,15 \cdot 10^{-2}$	3,2	$9,6 \cdot 10^{-3}$	$1,3 \cdot 10^{-2}$
Полпой-Теби	$1,4 \cdot 10^{-3}$	$8,0 \cdot 10^{-3}$	0,29-0,56	$2,34 \cdot 10^{-2}$	$4,56 \cdot 10^{-2}$	5,6	$8,6 \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^{-2}$
Кумиси	$1,8 \cdot 10^{-3}$	$6,0 \cdot 10^{-3}$	0,12-0,46	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$8,9 \cdot 10^{-3}$	1,6	$2,1 \cdot 10^{-3}$	$9,7 \cdot 10^{-3}$
Палиастоми	$2,2 \cdot 10^{-3}$	$7,0 \cdot 10^{-3}$	0,14-0,57	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$9,0 \cdot 10^{-3}$	1,5	$9,0 \cdot 10^{-3}$	$1,7 \cdot 10^{-3}$
Надарбазеви	$1,1 \cdot 10^{-3}$	$4,0 \cdot 10^{-3}$	0,10	$9,0 \cdot 10^{-4}$	$7,5 \cdot 10^{-3}$	не опр.	не опр.	не опр.
Базалети	-	$2,5 \cdot 10^{-3}$	0,11	$8,2 \cdot 10^{-4}$	$8,4 \cdot 10^{-3}$	не опр.	не опр.	не опр.
Цаиши	$1,7 \cdot 10^{-3}$	$5,0 \cdot 10^{-3}$	0,32	$8,9 \cdot 10^{-4}$	$8,8 \cdot 10^{-3}$	не опр.	не опр.	не опр.
Дманиси	$6,0 \cdot 10^{-4}$	$9,0 \cdot 10^{-4}$	0,10-0,47	$8,0 \cdot 10^{-4}$	$6,7 \cdot 10^{-3}$	4,3	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$6,7 \cdot 10^{-3}$

Фтор усиливает плотность всего костного аппарата, очень важен для зубов.

Хлориды исполняют роль регуляторов водно-солевого обмена в клетке, необходимы для продукции желудочного сока.

Цинк участвует в построении всех клеток организма, снижает уровень сахара в крови, обладает антиаллергическим действием, является главным минералом в профилактике и лечении заболеваний мужской половой сферы.

Результаты определения состава и содержания микроэлементов в гязях, полученные при использовании спектрального и рентгенофлюоресцентного методов, приведены в табл. 2.8.

Содержание микроэлементов в сопочных и иловых гязях характеризуется величинами одного порядка для различных месторождений. В то же время при детальном рассмотрении полу-ченных результатов можно отметить, что для сопочных гязей характерны более высокие концентрации Fe, Ba, Sr, Cr. На 1-2 порядка в них выше содержание йода и брома. По содержанию микроэлементов в сопочных и иловых гязях можно установить следующий убывающий ряд: железо>титан>марганец>стронций. Свинца, кобальта, хрома, никеля обнаружено малое количество.

Найдены в следовых концентрациях молибден, барий, серебро, рубидий. Германий и теллур обнаружены не были.

## Газы

Было изучено содержание метана и его гомологов и редких газов в сопочных гязях. В иловых и сопочных гязях определялся общий сероводород (табл. 2.9).

Результаты анализа показали, что по химическому составу природные газы грязевых сопок Грузии относятся к углеводородным. Основными компонентами являются метан и его гомологи, содержание которых колеблется в пределах 54,8-92,9%. Максимальное содержание метана отмечено в газах грязевых сопок Западная Кила-Купра, Ахтала и Полпой-Теби (92,7-92,9%), минимальное в – газах вулканов Тюльки-тапа (54,8-61,4%). Уменьшение процентного содержания метана происходит, в основном, за счет увеличения содержания азота. Минимальное содержание азота было найдено в газах грязевых вулканов Западная Кила-Купра (4,5-10%). Повышенное содержание азота в составе газов ряда грязевых вулканов может быть связано, по-видимому, как с биогенным азотом, образовавшимся в недрах, так и с азотом воздушного происхождения.

Таблица 2.9

Содержание общего сероводорода, % на сухую грязь

№	Исследуемая проба	H <sub>2</sub> S, %	№	Исследуемая проба	H <sub>2</sub> S, %
1.	Ахтала	0,10	8.	Пховели	0,11
2.	Вост. Кила-Купра	0,10	9.	Кумиси	0,29
3.	Центр. Кила-Купра	0,14	10.	Палиастоми	0,27
4.	Запад. Кила-Купра	0,13	11.	Надарбазеви	0,19
5.	Северн.Тюльки-тапа	0,09	12.	Цаиши	0,18
6.	Южн. Тюльки-тапа	0,09	13.	Базалети	0,14
7.	Полпой-Теби	0,10	14.	Дманиси	0,16

Содержание диоксида углерода колебалось в небольших пределах (1,1-9%).

Содержание аргона составило 0,0826-0,364%, гелия – 0,0014-0,0045%.

Подводя итог, следует указать, что газы изучаемых грязевых вулканов содержат все показатели, присущие газам нефтяных и газовых месторождений.

Содержание общего сероводорода невысокое, наибольшие его концентрации характерны для иловых грязей, в которых более интенсивно протекают анаэробные процессы (табл. 2.9).

### **3. РАЗРАБОТКА И УСОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ МЕТОДОВ ИССЛЕДОВАНИЯ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ ГРЯЗЕЙ И ГРЯЗЕВЫХ РАСТВОРОВ**

Лечебные грязи представляют собой сложный объект природной среды, методико-методологические исследования которого имеют свои специфические особенности по сравнению, например, с водами, почвами, донными отложениями и т.д. Эти особенности прежде всего заключаются в том, что грязи представляют собой многофазную систему, включающую широкое разнообразие органических и неорганических веществ, состав которых находится в тесной зависимости от условий их формирования и населяющей микрофлоры.

В связи с этим первоочередной задачей исследования являлся выбор рационального комплекса химических показателей, с помощью которых можно было бы получить достаточно репрезентативную характеристику состава различных грязей.

Учитывая большую роль органических веществ в механизме действия лечебных грязей, а также их слабую изученность, представлялось необходимым, прежде всего, изучить основной

групповой состав органических компонентов и суммарное содержание органических, в том числе углерод-, азот- и фосфорсодержащих веществ. При этом особо интересна информация о наличии и происхождении в грязях веществ, содержание которых в природных объектах лимитируется нормами предельно допустимых концентраций (ПДК), в первую очередь, наиболее распространенных и токсичных. Многие из них могут синтезироваться естественным путем и поступать в природную среду в результате антропогенной деятельности человека. К их числу относятся нефтяные компоненты – углеводороды, смолы, асфальтены, фенолы, органические кислоты, полициклические углеводороды и др. Поскольку бальнеологические свойства грязей в значительной степени обусловлены присутствием биологически активных веществ, в первую очередь таких, как микроэлементы, гуминовые кислоты, высшие жирные кислоты, изучение их состава и содержания также являлось необходимым. Представляло также интерес идентифицировать ранее не изученные специфические органические вещества, бальнеологическая роль которых еще не установлена.

И, наконец, для получения более полной характеристики исследуемых грязей было целесообразно изучить химический состав макрокомпонентов твердой и жидкой фаз, газовый состав.

Критический анализ сведений, имеющихся в литературе, показал, что существующие методики анализа грязей могут быть использованы только для решения последней задачи – определения химического состава минеральных компонентов и микроэлементов. Методы анализа органических соединений требовали существенной модификации применительно к анализу грязей, особенно в части выделения. Методы

исследования природы и качественного состава органических веществ грязей практически отсутствовали.

Все вышесказанное определило основную направленность методических разработок при проведении настоящих исследований, которые включали:

- разработку схемы исследования грязей и грязевых растворов с привлечением современных высокоэффективных физико-химических методов;
- модификацию и разработку быстрых и простых методов определения отдельных компонентов химического состава грязей и грязевых растворов, в первую очередь, общих показателей (С, N, Р) и загрязняющих органических веществ (фенолы, органические кислоты), для которых практически отсутствовали методы анализа. Более подробно вопросы освещены в ниже-следующих разделах.

Разработка и модификация методов проводились, в основном, на образцах сопочной грязи Ахтала и иловой грязи Кумиси и их грязевых растворах. Дополнительно пригодность методики проверилась и на грязях других исследуемых месторождений.

### **Последовательный анализ органических веществ грязей и грязевых растворов**

Учитывая сложность и разнообразие химического состава входящих в грязи и грязевые растворы органических веществ, нам представлялось целесообразным разработать метод последовательного, систематического анализа.

Предлагаемая нами схема анализа включает:

- выделение органических веществ многоступенчатой экстракцией неорганическими и органическими растворителями при различных величинах рН;
- хроматографическое разделение основных групповых компонентов в тонком слое сорбента;
- исследование их природы и состава методами ИК-, УФ-спект-рофотометрии, люминесценции, высокоэффективной жид-костной хроматографии, хроматомасспектрометрии и при необходимости их количественное определение.

При разработке каждого последовательного этапа анализа нами преследовалась цель более полного выделения и определения максимального числа соединений, входящих в лечебные грязи и их растворы.

### **Способ выделения органических веществ из грязей и грязевых растворов**

#### **Выделение нейтральных органических веществ из грязей**

Для экстракции лиофобных веществ из грязей использовали ряд следующих органических растворителей: хлороформ, пентан, метилхлорид, ацетон. Экстракцию проводили вручную, с использованием магнитной мешалки, в аппарате Сокслета. Полноту извлечения органических веществ контролировали путем изме-рения интенсивности люминесценции, поглощения в УФ- и ИК- областях спектра. Интенсивность люминесценции определяли при  $\lambda_{\text{возб.}}=360$  нм и  $\lambda_{\text{люм.}}=480-520$  нм, что соответствовало максимумам возбуждения и люминесценции основной массы люминесци-рующих компонентов грязей. Интенсивность поглощения в УФ- и ИК-областях спектра –

соответственно при  $\lambda = 270$  нм и  $\lambda = 2926$  см<sup>-1</sup> после упаривания экстракта и растворения осадка в четыреххлористом углероде. Опыты проводили в 3-х повтор-ностях. Навески грязь-экстрагент брали в соотношении 1:10. Экстракцию проводили четырехкратно в течение 5 мин. каждая при ручном способе встряхивания и 30 мин. при использовании магнитной мешалки. Экстракцию в аппарате Сокслета проводили в течение 24 часов.

Очевидным является следующее:

- степень извлечения органических веществ из лечебных грязей существенно повышается при проведении экстракции не одним, а последовательно двумя экстрагентами различной полярности. Смесь растворителей менее эффективна для извлечения, чем последовательная экстракция этими растворителями. Ручная экстракция является менее эффективной, чем экстракция с помощью магнитной мешалки или в аппарате Сокслета. Последняя, однако, весьма длительна и трудоемка;
- наиболее полное выделение органических веществ достигается при использовании последовательной экстракции хлороформом и ацетоном.

Были проведены сравнение эффективности экстракций растворителями хлороформ-ацетон и ацетон-хлороформ и выбор оптимального времени экстрагирования. Опыты проводили с лечебными грязями месторождений Ахтала и Кумиси.

Более целесообразно проводить вначале многократную экстракцию ацетоном, а затем многократную хлороформом. При этом достигается максимальная полнота извлечения органических веществ. Аналогичные результаты были получены и при использовании весового метода. Оптимальное время каждой экстракции 15 мин, время отстаивания 10-15 мин.



С целью уточнения числа необходимых при анализе экстракций других грязей, обеспечивающих максимальную полноту их извлечения, предложенным способом были исследованы образцы грязей всех изучаемых нами месторождений. При этом экстракцию ацетоном и хлороформом проводили до тех пор, пока содержание органических веществ, контролируемых величинами интенсивности J, не становилось минимальным.

Сопочные грязи в значительно большей степени обогащены люминесцирующими соединениями. В связи с этим для количественного выделения органических веществ из сопочных грязей необходимо проведение последовательно 5-7-кратной экстракции ацетоном и 5-6-кратной экстракции хлороформом.

Для иловых грязей достаточно проведение экстракции ацетоном и хлороформом по 3-4 раза каждой.

### **Выделение полярных органических веществ из грязей**

Для извлечения кислых органических соединений после проведения многократной экстракции в нейтральной среде оставшиеся пробы грязи подкисляли раствором соляной кислоты до pH 2 и экстрагировали хлороформом.

Полное извлечение кислых органических веществ достигается при проведении четырех- или пятикратной экстракции с использованием магнитной мешалки. Есть уверенность, что в этих условиях в нейтральные и кислые экстракты попадают углеводороды всех классов, полициклические ароматические соединения, жиры, органические кислоты, смолистые компоненты нейтральной и

кислой природы, другие окисленные соединения и некоторая часть пигментов.

### **Выделение гуминовых и фульвокислот из грязей**

Для извлечения неэкстрагируемой хлороформом фракции органических веществ, в первую очередь, гуминовых и фульвокислот, использовали щелочную экстракцию их из грязи после проведения экстракции органическими растворителями. Оптимальные условия их извлечения, подобранные нами, представлены в табл. 3.1

Таблица 3.1

Условия извлечения гуминовых и фульвокислот из  
лечебных грязей при проведении экстракции  
гидроксидом натрия

Навеска грязи, г	Используемый экстрагент	Число экст- раций	Объем добавлен. раствора NaOH, мл	Время каждой экстракции, мин
1	NaOH 0,3 н	3	10	30

### **Выделение органических веществ из грязевых растворов**

Экспериментальная проверка показала, что наиболее полное выделение органических веществ достигается при проведении последовательной экстракции хлороформом при рН 7 и затем

pH 2. Объем растворителя и число последовательных экстракций подбирали согласно [7]:

$$R = \frac{P_0}{P_0 + r} \cdot 100\% ,$$

где  $R$  – степень экстракции, %;

$P_0$  – константа распределения;

$r = \frac{V_b}{V_0}$  – отношение объемов водной и органической фаз.

Условия проведения экстракции: соотношение грязевый раствор-экстрагент 5:1, объем грязевого раствора 20-50 мл, время единичной экстракции 15 мин с использованием магнитной мешалки, число экстракций, необходимое для полного извлечения органических веществ, 3-5 (при pH 7) и 3-7 (pH 2). Сопочные грязевые растворы гораздо более обогащены люминесцирующими органическими веществами, особенно полярными соединениями.

Наиболее полное выделение органических веществ достигается, соответственно:

- для грязей – многократной экстракцией на магнитной мешалке последовательно ацетоном и хлороформом (pH 7), хлороформом (pH 2) и гидроксидом натрия (pH 10);
- для грязевых растворов – многократной экстракцией хлороформом 3-5 раз (pH 7) и 3-7 (pH 2).

### **Хроматографическое разделение органических веществ грязей и грязевых растворов на групповые компоненты**

Учитывая предполагаемую природу органических веществ грязей и грязевых растворов и идентичность их состава с

составом естественных органических веществ природных вод, представ-лялось целесообразным взять за основу хроматографическую систему, используемую в анализе вод при изучении нефтяного загрязнения [8]. В этой системе (сорбент – тонкий слой оксида алюминия, подвижная фаза – гексан-четырёххлористый углерод –ледяная уксусная кислота, 70:30:2) были подвергнуты хромато-графическому разделению сконцентрированные экстракты орга-нических веществ, выделенных из грязей Ахтала и Кумиси, как описано выше. Опыты выполнялись в трех повторностях.

Результаты разделения показали, что в экстрактах нейтральных органических веществ сопочных грязей наблюдаются три характерные, интенсивно люминесцирующие под ультрафиоле-товым светом зоны, имеющие средние величины  $R_f$ , равные 0-0,1; 0,4-0,6 и 0,7-1,0 (табл. 3.2). Цвет и интенсивность их люми-несценции и местоположение зон напоминали хроматограмму, характерную для нефтепродуктов, которые в этих условиях разделения обычно образуют зону углеводов ( $R_f = 0,9$ ), смол ( $R_f = 0,4$ ) и асфальтенов ( $R_f = 0$ ). Последнее вполне ясно, учитывая генезис образования сопочных грязей и их прилегание к нефтегазоносным районам (табл. 3.2).

В отличие от сопочной грязи на хроматограмме экстракта иловой грязи месторождения Кумиси наблюдалось иное свечение во всех хроматографических зонах. Зоны веществ, имеющие вели-чины  $R_f$  в области 0-0,5, люминесцировали наиболее интенсивно, переходя из одной в другую, при этом цвет их люминесценции изменялся от желто-голубого к оранжево-розовому и интенсивно красному (табл.3.2). Вышележащие две хроматографические зоны светились гораздо менее интенсивно и люминесцировали, соот-ветственно, зеленоватоголубым ( $R_f = 0,5-0,8$ ) и бледно-голубым ( $R_f = 0,8-$

1,0) цветами. Аналогичная картина наблюдалась для чистых природных водных объектов с высокой продуктивностью.

Таблица 3.2

Хроматографическое разделение органических веществ, выделенных из сопочной грязи Ахтала и иловой грязи Кумиси экстракцией ацетоном-хлороформом (в нейтральной среде)

№	Исследуемая проба	Хроматографические зоны	
		Величины $R_f$	Цвет люминесценции
1.	Ахтала	0-0,1	коричневый
		0,1-0,4	не люминесц.
		0,4-0,6	ярко-желтый
		0,6-0,7	не люминесц.
		0,7-1,0	голубой
2.	Кумиси	0-0,2	желто-голубой
		0,2-0,3	не люминесц.
		0,3-0,5	красно-оранжевый
		0,5-0,8	голубовато-зеленый
		0,8-1,0	бледно-голубой

Изучение литературных источников и накопленный в гидро-химии опыт дают основание предположить, что основная часть люминесцирующих веществ иловых грязей имеет не нефтяное происхождение. Люминесценция зон, имеющих величины  $R_f$  в области 0,5-0,8 и 0,8-1,0, обусловлена, по-видимому, наличием липидов, содержащих фосфор, и биогенных углеводов, а люминесценция нижеследующих зон ( $R_f=0-0,5$ ) в значительной степени указывает на присутствие различных пигментов планктона (хлорофилл, каротиноиды и продукты их распада) и окиссоединения.

Хроматографическое распределение в этой же подвижной системе растворителей кислых органических веществ показало наличие двух люминесцирующих голубым и желтым цветами

зон, имеющих величины  $R_f$ , в основном, равные 0-0,1 и 0,3-0,5 (табл. 3.3).

Таблица 3.3

Хроматографическое разделение органических веществ, выделенных из сопочных и иловых грязей экстракцией хлороформом (в кислой среде)

№	Исследуемая проба	Хроматографические зоны	
		Величины $R_f$	Цвет люминесценции
1.	Ахтала	0-0,1	голубовато-желтый
		0,1-0,3	не люминесц.
		0,3-0,5	голубой
		0,7-1,0	не люминесц.
2.	Кумиси	0-0,1	голубовато-желтый
		0,1-0,3	не люминесц.
		0,3-0,5	голубой
		0,7-1,0	не люминесц.

Результаты хроматографического разделения органических веществ сопочных и иловых грязевых растворов ряда месторождений, выделенных экстракцией хлороформом, показали, что они идентичны соответствующим грязям. В то же время была отмечена значительно более низкая интенсивность люминесценции веществ, особенно в зонах, расположенных в стартовой части пластинки ( $R_f=0-0,5$ ). Последнее свидетельствует о том, что значительная часть люминесцирующих веществ не переходит в жидкую фазу.

Таким образом, изучение хроматографического поведения органических веществ, выделенных из грязей и грязевых растворов, позволило сделать следующие выводы:

- хроматограммы сопочных и иловых грязей существенно различны. Для сопочных грязей характерно наличие трех интенсивно люминесцирующих хроматографических зон, аналогичных зонам, наблюдаемым при разделении нефтей и

нефтепродуктов. На хроматограмме иловых грязей обнаружены люми-несцирующие зоны, содержащие, по-видимому, вещества природного биогенного происхождения (хлорофилл, кароти-ноиды, оксисоединения и т.д.);

- хроматограммы кислых экстрактов сопочных и иловых грязей более сходны между собой, но существенно отличаются от хроматограмм нейтральных экстрактов;
- хроматограммы грязевых растворов, в основном, идентичны соответствующим типам грязей, однако люминесцирующие зоны их выражены гораздо слабее.

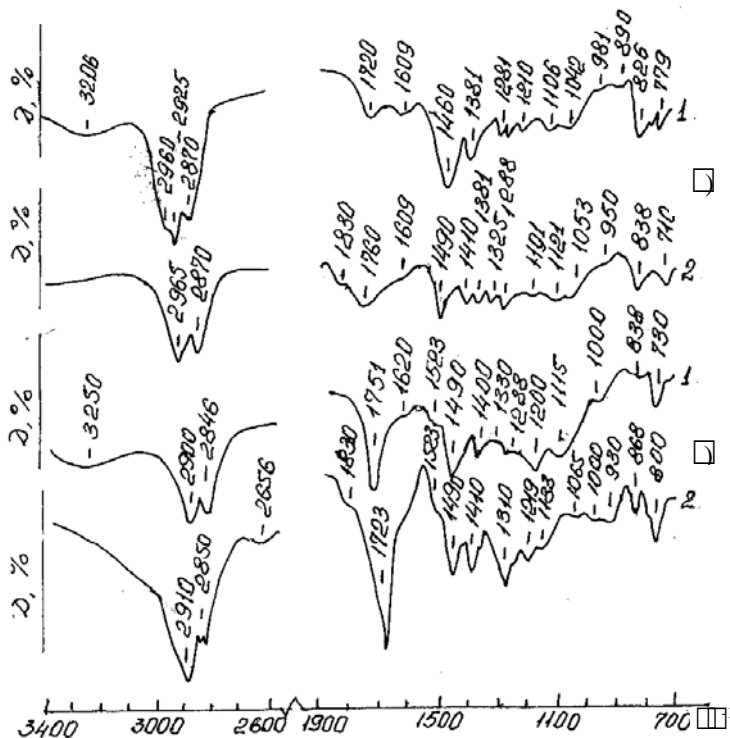
### **Методы исследования функциональных групп и химического состава основных компонентов органического вещества лечебных грязей и грязевых растворов**

Для расшифровки природы и химического состава органических веществ лечебных грязей и грязевых растворов, содержащихся в отдельных хроматографических зонах, были использованы методы газожидкостной и высокоэффективной жидкостной хроматографий, ИК-, УФ-спектрофотометрии, люминесценции и хроматомасспектрометрии. Для анализа использовались вещества, расположенные в люминесцирующих и нелюминесцирующих зонах, на долю которых приходилось 10 и более процентов.

### **Инфракрасная спектрометрия**

Спектры снимали на спектрофотометре UR-20 на пластинках из хлористого натрия. Анализ подвергали

хлороформные экстракты сопочных и иловых грязей до хроматографического разделения и элюаты органических веществ, выделенных из различных хроматографических зон. Исследования спектров проводили в интервале длин волн от 3600 до 700  $\text{см}^{-1}$  (рис. 3.1). Результаты исследований и их



подробная интерпретация представлены в разделе 4.

Рис.3.1. ИК-спектры органических веществ сопочных (б) и иловых (а) грязей (1) и грязевых растворов (2)

### Ультрафиолетовая спектроскопия



Спектры снимали на спектрофотометре Shimadzu модель UV-260 в интервале длин волн 190-500 нм. Элюаты органических веществ, выделенных из различных хроматографических зон, предварительно концентрировали под вентилятором, затем растворяли в 3 мл гексана, что соответствовало концентрациям вещества в разных образцах от 0,2 до 0,8 мг/мл. Спектры органических веществ, выделенных из образцов кумисской и ахтальской грязей и грязевых растворов, приведены в разделе 4. Они представляют собой гиперболические кривые, характерные для сложных органических систем, содержащих ароматические структуры. Пики, обнаруженные в области 195-215 нм, во внимание не принимались, поскольку они могли быть связаны с шумами.

### Люминесценция

Исследования проводили на спектрофлюориметре «Нева» в диапазоне длин волн 360-800 нм. Элюирование веществ, расположенных в хроматографических зонах, имеющих величину  $R_f$  равную  $R_f=0,7-1,0$ , производили четыреххлористым углеродом; окисленных веществ ( $R_f=0-0,1$  и  $0,4-0,6$ ) – хлороформом. Вид спектров и их интерпретация приведены в разделе 4.

### Газовая хроматография-хроматомасспектрометрия (ГХ-ХМС)

Для качественной оценки состава органических веществ лечебных грязей использовали метод ГХ-ХМС.

Исследования проводили на хроматомасспектрометре фирмы «Финниган», используя для разделения веществ

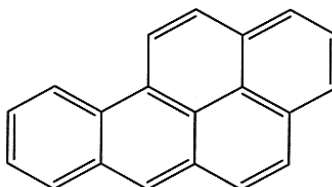
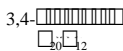
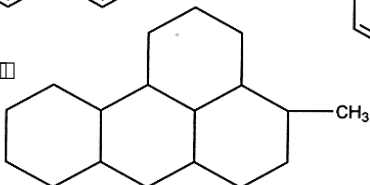
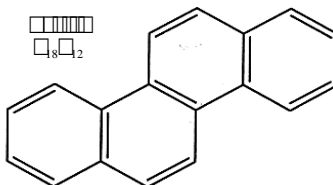
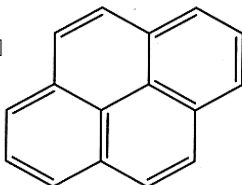
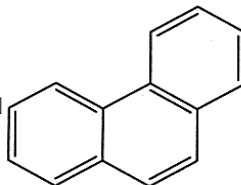
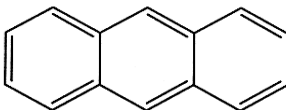
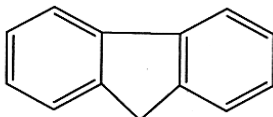
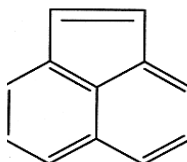
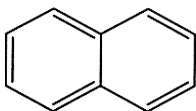
капиллярные колонки с OV-1 (20 м) с программированием температуры в интервале 50-300°C (4°/мин). Газ-носитель – гелий, давление газа-носителя – 0,7 атм. Температура испарителя 300°C. Исследовали вещества, находящиеся в верхней хроматографической зоне ( $R_f=0,7-1,0$ ) – углеводороды и окисленные соединения ( $R_f=0,1$  и  $0,4-0,6$ ). Поскольку можно было априори предположить, что в состав углеводородов входят алифатические, нафтеновые и ароматические соединения, было проведено их дополнительное разделение на парафинонафтеную и ароматические фракции. Для этого вещества, содержащиеся в зоне  $R_f=0,7-1,0$ , элюировали с пластинки 10 мл четыреххлористого углерода, элюат концентрировали под вентилятором досуха и разделяли в хроматографической системе (сорбент – пластинки Silufol, подвижный растворитель – гексан). При этом углеводороды образовывали две зоны, интенсивно люминесцирующие под УФ-светом: зону полициклических углеводородов (ПАУ), имеющую величину  $R_f$ , равную 0,2-0,3, и зону, содержащую алифатические и нафтеновые углеводороды, которая не люминесцировала ( $R_f=0,3-1,0$ ). Органические вещества извлекали встряхиванием сорбента в пробирке соответственно для алифатических и нафтеных углеводородов с гексаном, для полициклических углеводородов – с четыреххлористым углеродом. Далее состав полициклических углеводородов изучали методом высокоэффективной жидкостной хроматографии, алифатические и нафтеновые углеводороды – методом ГХ-ХМС. Окисленные органические соединения элюировали с пластинки гексаном аналогичным образом и после концентрирования подвергали анализу методом ГХ-ХМС. Естественно, в этих условиях в элюат не поступала значительная часть высокомолекулярных люминесцирующих веществ (типа смол, асфальтенов, производных окси- и

кетокислот и фенолов), которые не растворялись в гексане (раздел 4).

### **Высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ)**

Исследования проводили на жидкостном хроматографе фирмы «Янако», L-4000w с колонкой с обращенной фазой C<sub>18</sub> типа ODS-T, применяя в качестве подвижной фазы смесь растворителей ацетонитрил-вода (9:1), скорость расхода которого была 0,6 мл/мин. Для детектирования и количественного учета ПАУ использовали ультрафиолетовый детектор, спектры снимали при  $\lambda = 254$  нм. Для дополнительной идентификации пиков использовали люминесцентный детектор ( $\lambda_{\text{возб.}} = 267$  нм,  $\lambda_{\text{люм.}} = 408$  нм). Идентификацию ПАУ проводили по совпадению времени удерживания стандартов с временем удерживания ПАУ в исследуемых пробах. Появление пиков на хроматограммах с одинаковым временем удерживания, фиксируемое одновременно при использовании люминесцентного и ультрафиолетового детекторов, служило гарантией наличия того или иного углеводорода в исследуемой пробе.

Градуировку прибора проводили по стандартам девяти наиболее распространенных ПАУ:



Вид градуировочного графика приведен на рис. 3.2. Аценафтен и флуорен на хроматограмме обнаруживались в виде одного пика.

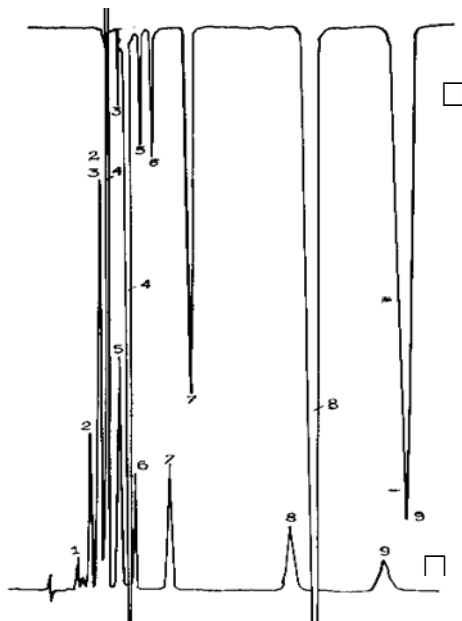


Рис. 3.2. Вид хроматограммы разделения ПАУ методом ВЭЖХ с использованием ультрафиолетового (А) и люминесцентного (Б) детекторов

**Схема последовательного анализа и исследования группового и компонентного состава органических веществ лечебных грязей и грязевых растворов**

Таким образом, на основе выполненных исследований нами предложена схема последовательного анализа грязей и грязевых растворов, позволяющая из одной пробы на единой методической основе производить:

- количественное выделение органических веществ;
- хроматографическое разделение их на групповые компоненты;
- исследование структуры, функциональных групп и компонент-ного состава входящих в состав грязей и грязевых растворов соединений.

Схема представлена на рис. 3.3.

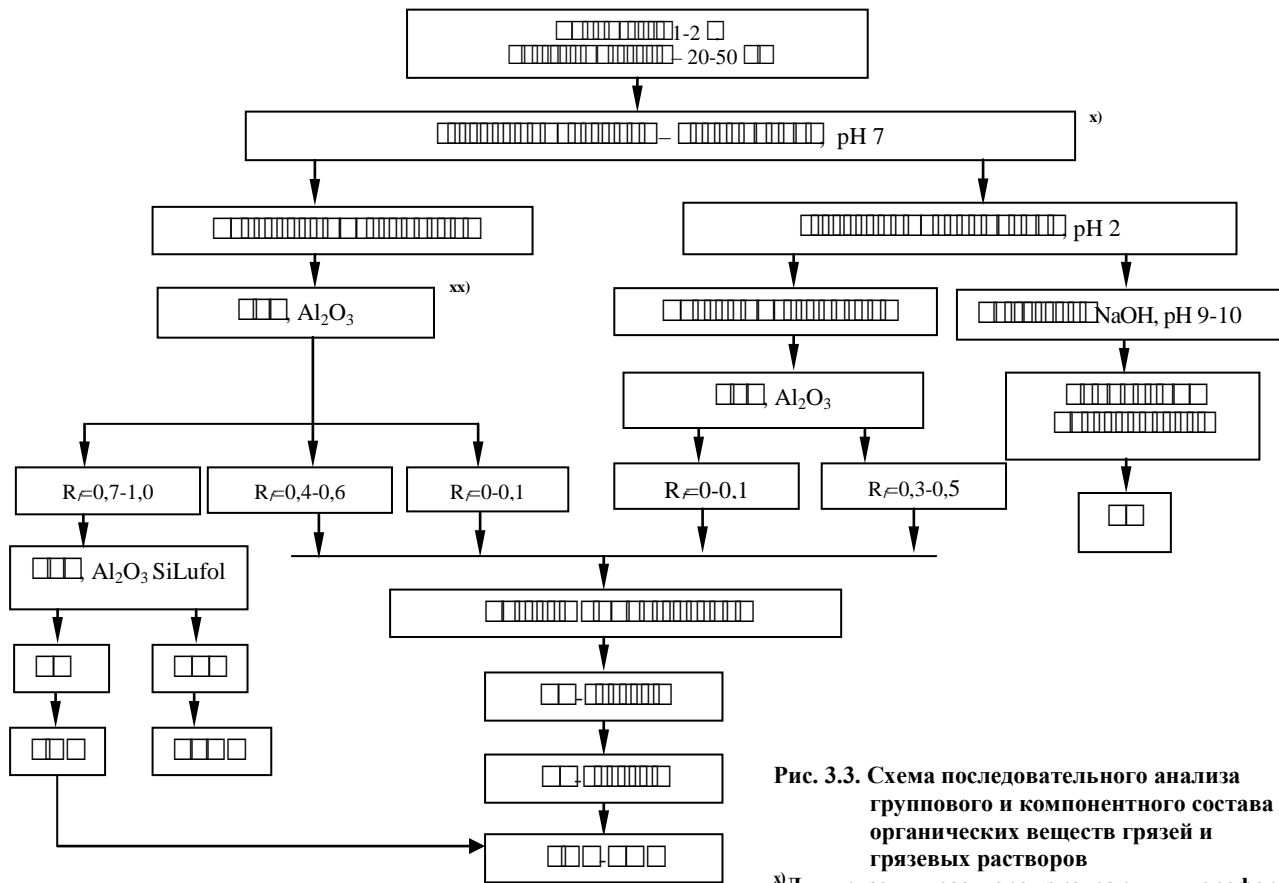


Рис. 3.3. Схема последовательного анализа группового и компонентного состава органических веществ грязей и грязевых растворов

<sup>х)</sup> Для грязевых растворов экстракция хлороформом;

<sup>xx)</sup> Для иловых грязей возможно наличие дополнительных хроматографических зон

## Определение органических кислот

Критический анализ описанных в литературе современных методов определения органических кислот в подземных водах позволил сделать вывод, что ни один из них без определенного усовершенствования не может быть применен к анализу лечебных грязей и грязевых растворов. Из ряда существующих методов внимание автора привлекли метод прямого потенциометрического титрования в интервале рН 4-7 и метод распределительной хроматографии, предназначенные для анализа природных вод, в которые были внесены изменения и уточнения.

Нам представлялось более рациональным использовать комбинацию операций, которая предполагала выделение органических кислот из грязи в сернокислую вытяжку, удаление серово-дорода и минеральных форм углерода (гидрокарбонатов, карбонатов, диоксида углерода) и прямое потенциометрическое титрование органических кислот раствором гидроксида натрия в интервале рН 4,1 до 9,9. Для определения качественного состава летучих и нелетучих органических кислот был усовершенствован метод распределительной хроматографии на силикагеле после экстракций эфиром или бутиловым спиртом.

## Суммарное содержание органических кислот

Условия потенциометрического титрования отработывали на стандартных растворах уксуснокислого натрия и муравьинокислого

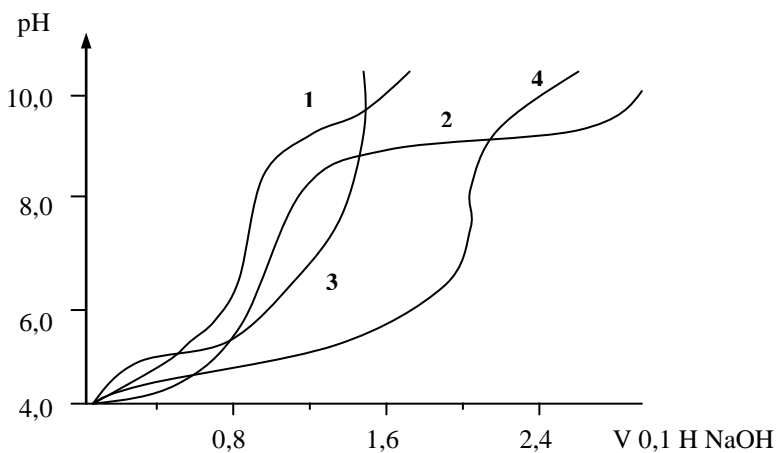


никеля. Титрование проводили на потенциметрической установке рН-673; рН растворов солей предварительно доводили до 4,1. Данные, приведенные в табл. 3.4 и на рис. 3.4, показывают, что более полное выделение кислот достигается при титровании до рН 9,9 (87-88%, табл. 3.4).

Таблица 3.4

Результаты потенциметрического титрования стандартных растворов солей органических кислот

Проба	Величина добавки, $\mu$ , мг-экв/л	Число определений, n	Среднее, $\bar{x}$ мг-экв/л	Среднее квадратичное отклонение, S, мг-экв/л	стандартное отклонение $S_x$ ,	Абсолютная систематическая погрешность, $\Delta$ мг-экв/л	Относительная средняя систематическая погрешность, $\sigma$ ,
Раствор $\text{CH}_3\text{COONa}$	100	5	89	4	5	-11	13
$(\text{HCOO})_2\text{Ni}$	100	5					
Раствор $\text{CH}_3\text{COONa}$	200	5	178	4	2	-22	12
$(\text{HCOO})_2\text{Ni}$	200	5					



**Рис. 3.4.** Кривые потенциометрического титрования стандартных растворов  $\text{CH}_3\text{COONa}$  и  $(\text{HCOO})_2\text{Ni}$ : 1-2 –  $(\text{HCOO})_2\text{Ni}$ , 3-4 –  $\text{CH}_3\text{COONa}$

На этом основании в дальнейшем при анализе грязей и грязевых растворов титрование пробы проводили в интервале pH 4,1-9,9.

Немаловажным представлялась разработка способа выделения органических кислот из грязей. На основе вариации различных факторов (навеска грязи, нормальность кислоты, способ фильтрации и т.д.) были подобраны оптимальные условия выделения органических кислот, представленные в табл. 3.5. Учитывая важное влияние на результаты определения содержащегося в грязях сероводорода, было предложено удалять его, связывая  $\text{S}^{2-}$ -ионами железа.

Таблица 3.5

Условия выделения и определения суммарного содержания  
органических кислот в лечебных глинах методом  
потенциометрического титрования

Навеска а глины, г	Выделени е органичес -ких кислот	Удаление мешающих веществ	Способ отделения и промывания фильтрата	Условия титрования фильтрата
5-10	Сернокис- лая вытяж-ка рН 3,5 с помощью магнитной мешалки	Добавка хлорного железа 1 мл 10% раст- вора	Добавление бумаж- ной пульпы 5-10 г, выдерживание в течение 20-30 мин и фильтрование на воронке Бюхнера. Промывание осадка глины бидистилли- рованной водой до рН 7. V фильтрата ≤ 150 мл	0,1 н NaOH рН 4.1-9,9

Полнота извлечения органических кислот указанным способом была проверена на лечебных глинах, в которые были внесены известные навески стандартных растворов солей (табл. 3.6).

На рис. 3.4 и 3.5 приведены кривые титрования различных образцов глин и этих же глин с добавками стандартных растворов уксуснокислого натрия (1-2 мг-экв на 5-10 г глины). Как видно из данных, приведенных в табл. 3.6, средняя величина выхода органических кислот составляет 80%. Поэтому в дальней-шем неполноту выделения органических кислот учитывали введением коэффициента поправки, равного 1,25.

Минимально определяемое содержание составляет 100 мкг-экв в пробе.

Таблица 3.6

Оценка метрологических характеристик метода определения органических кислот

Добавка, $\mu$ мг-экв	Число определений, n	Средняя величина выхода, х, %	Воспроизводимость			Правильность <sup>х)</sup>	
			Средняя квадратичная погрешность, $\pm S$ , %	Относительное стандартное отклонение, $S_r$ , %	Максимальное отклонение от среднего, $\pm t_{\infty} S$ , %	Абсолютная средняя погрешность систематич. $\Delta$ , %	Относительная средняя систематич. погрешность, $\sigma$ , %
0,1-2	17	80	12	15	26	+5	+5

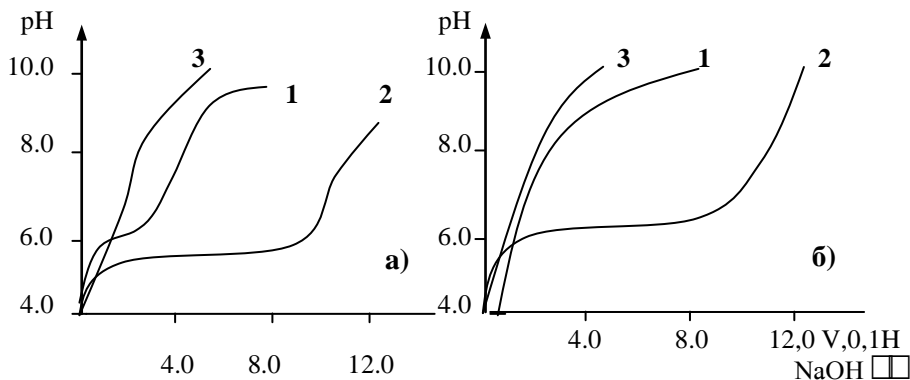


Рис. 3.5. а) Кривые потенциметрического титрования проб различных грязей (1, 2, 3);  
б) проб грязей с добавками 1-2 мг-экв  $\text{CH}_3\text{COONa}$

## Раздельное определение органических кислот

Для определения качественного состава органических кислот был использован метод распределительной хроматографии, моди-фицированный применительно к исследуемому объекту, который ранее был разработан для поверхностных вод. Аликвотную часть фильтрата (20-30 мл) экстрагировали на магнитной мешалке дважды по 10 мл бутилового спирта для отделения минеральных компонентов и выделения органических кислот. При этом достигается практически полное извлечение кислот. Далее сконцентрированный экстракт наносили на колонку с предварительно обработанным силикагелем марки КСК для хроматографического разделения. Использование последнего взамен предлагаемого ранее в значительной степени способствовало повышению эффективности метода и стандартизации условий проведения эксперимента.

Органические кислоты последовательно элюировали 1% (мас-ляная и пропионовая), 2% (уксусная), 20 и 30%-ными растворами *n*-бутилового спирта в хлороформе (фумаровая, глутаровая, муравьиная, адипиновая, пировиноградная, молочная, янтарная, щавелевая, галловая, малоиновая, лимонная, винная, яблочная). В выбранных условиях высокомолекулярные жирные кислоты не определяются. Как пример, в табл. 3.7 приведены данные по содержанию и качественному составу органических кислот, найденных в грязях Ахтала и Кумиси. Обращают внимание повышенные концентрации органических кислот, особенно летучих, в сопочной грязи (в 1,5-2 раза). Установлено, что для анализа достаточно брать 1 г грязи (табл. 3.7).

Таблица 3.7

Содержание летучих и нелетучих органических

## кислот в гязях Ахтала и Кумиси

Исследуемая проба	Органические кислоты, мкг-экв/г					
	Летучие группы			Нелетучие группы		
	масляная+пропионовая	Уксусная	$\Sigma$	20% р-р	30% р-р	$\Sigma$ нелетучих
Ахтала	3,0	5,0	8	9,0	9,0	18
Кумиси	-	5,0	5	4,1	7,2	11,3

### Определение фенолов

К началу настоящих исследований методы определения фенолов в лечебных гязях отсутствовали.

В связи с этим за основу были взяты методы, используемые в анализе поверхностных, подземных и минеральных вод. Основными задачами при модификации метода определения фенолов в лечебных гязях являлись подбор наиболее полных условий их выделения и оптимизация отдельных процедур анализа.

Для решения первой задачи были проведены эксперименты по выбору необходимых для анализа навесок гязи, экстрагирующего реагента, способа подготовки вытяжки и т.д. В результате подобраны следующие условия выделения (см. табл. 3.8).

Таблица 3.8

Условия выделения и определения фенолов в лечебных гязях методом тонкослойной хроматографии

Навеска гязи, г	Способ извлечения	Время выделения фенолов	Способ отделения вытяжки от гязи	Объем фильтрата для анализа
5-10	Вытяжка с $\text{Na}_2\text{CO}_3$	15 мин, магнитная	Фильтрация с бумажной	150-200 мл

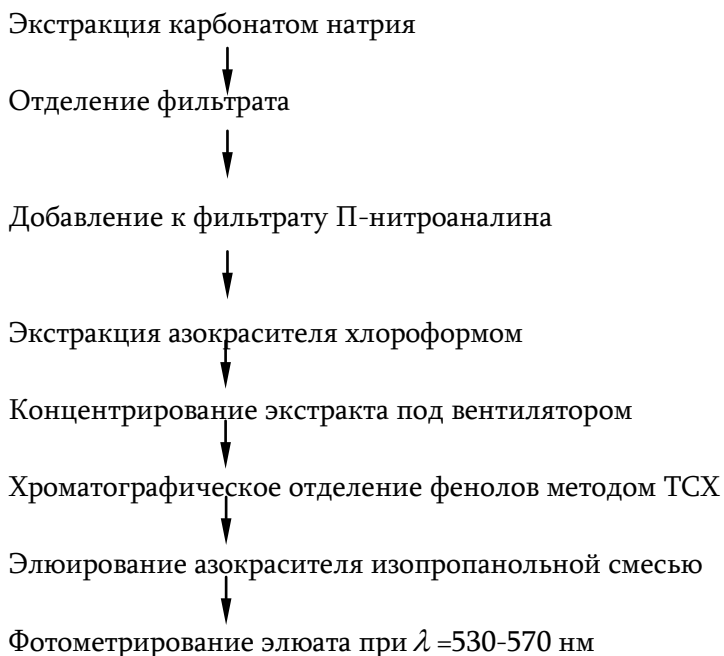
	25мл 2н раствора	мешалка	пульпой до нейтральной реакции	
--	---------------------	---------	--------------------------------------	--

Анализ литературных данных и собственные эксперименты с рядом сорбентов показали, что более целесообразно для этой цели использовать сорбенты, несущие положительные заряды. Учитывая природу исследуемых соединений (наличие О-Н, О-В и других связей), есть основание считать, что в энергию их адсорбции большой вклад вносят наряду с водородной связью электронно-донорные взаимодействия, обеспечивающие их сравнительно высокую степень сорбируемости. На пластинках, покрытых тонким слоем оксида алюминия и силикагеля, действительно, пятна азосоединений фенолов в хроматографической системе хлороформацетон (9:1) образуют окрашенные хроматографические зоны, расположенные вблизи от старта. Сравнительная оценка этих сорбентов позволила отдать предпочтение безводному оксиду алюминия, предварительно обработанному соляной кислотой, этиловым спиртом и высушенному при температуре, равной 20-25°С. В тонком незакрепленном слое оксида алюминия азокрасители фенолов в указанной хроматографической системе образуют компактные четкие пятна, имеющие величину  $R_f=0,1-0,3$ . Для количественного определения выделенных фенолов используется элюирование их с оксида алюминия изопропанольной смесью, состоящей из изопропилового спирта-воды-едкого натра (75:25:1); последующее центрифугирование элюата и фотометрирование при  $\lambda =530-570$  нм.

### Общая схема анализа фенолов

Проба грязи





При необходимости возможно определение отдельного содержания фенолов путем проведения двумерной хроматографии. Модифицированный метод был проверен на исследуемых лечебных грязях месторождений Ахтала, Восточная Кила-Купра, в которые были внесены известные добавки фенола (10-50 мкг на 5-10 г грязи). Как видно из данных табл. 3.9, средний выход фенолов составляет 78%. Поэтому в дальнейшем учитывали неполноту их выделения введением коэффициента поправки, равного 1,25, на который умножали окончательный результат анализа. Минимально определяемое содержание фенолов в пробе составляет 1-2 мкг.

Таблица 3.9



## Оценка метрологических характеристик метода определения фенолов

Добавка $\mu$ , мкг	Число определений, п	Средняя величина выхода, х, %	Воспроизводимость			Правильность <sup>*)</sup>	
			Средняя квадратичная погрешность, $\pm S$ , %	Относительное стандартное отклонение, $S_r$ , %/%	Максимальное отклонение от среднего, $\pm t_{\alpha} S$ , %/%	Абсолютная средняя систематич. погрешность, $\Delta$ , %	Относительная средняя систематич. погрешность, $\sigma$ , %
10-50	28	78	18	23	40	-7	-7

<sup>\*)</sup> С поправкой на полноту извлечения.

## Определение органического углерода, азота, фосфора

Для определения органического углерода в гязях и гязевых растворах до последнего времени использовался метод, рекомендованный И.В. Тюриным, основанный на мокром сжигании органических веществ смесью хромовой и серной кислот. Определение органического азота в гязях проводится методом Голубева, основанным на сжигании азотсодержащих органических веществ до аммиака и определении последнего методом отгонки или диффузии в чашках Конвея. Методы определения органического фосфора в гязях и гязевых растворах к началу исследований

отсутствовали вообще. В связи с этим нами были опробованы применительно к исследуемым объектам принятые в гидрохимической практике методы, основанные на предварительном сжигании органических веществ и определении образующихся минеральных форм углерода, азота и фосфора объемными и фотометрическими методами. Модификации методов заключались, в основном, в выборе оптимальной для анализа навески грязей и грязевых растворов и способах их предварительной обработки. Оптимальные условия определения  $S_{орг}$ ,  $N_{орг}$  и  $P_{орг}$  приведены в табл. 3.10.

Полнота разрушения органических веществ при использовании предложенных методов и погрешность определения были проверены на пробах с добавками известных количеств органических (сахароза, глюкоза), в том числе азотсодержащих (гликоколь) веществ. Данные приведены в табл. 3.11. Добавки брали в широком интервале, исходя из реальных концентраций органических веществ в грязях и грязевых растворах.

Как видно из данных табл. 3.11, средняя величина выхода органических и азотсодержащих веществ составляет 83 и 86%. Поэтому в дальнейшем для оценки истинной величины применяли коэффициент поправки, равный 1,2, на который умножали результат анализа.

Полученные данные подтверждают эффективность способов выделения органических веществ и выбранных способов их количественного детектирования предлагаемыми способами.

Таблица 3.10

Условия определения в лечебных грязях и грязевых растворах органического углерода, азота, фосфора

Исследуемый показатель	Необходимая навеска		Способ предварительной подготовки пробы	Условия минерализации органических веществ	Способ детектирования
	грязь, г	грязевый раствор, мл			
Органический углерод	0,1-0,2	5-10	Подкисление пробы 0,1 н раствором серной кислоты, высушивание при $t=60-80^{\circ}\text{C}$	Термическое разложение при $500^{\circ}\text{C}$ , пиролиз при $900^{\circ}\text{C}$ , поглощение образующегося $\text{CO}_2$ гидроксидом бария	Оттитрование избытка гидроксида бария соляной кислотой в присутствии фенолфталеина
Органический азот	1-2	10	Подкисление пробы раствором серной кислоты 1:4	Сжигание серной кислотой в присутствии ртути (катализатор)	Отгонка аммиака в щелочной среде и фотометрическое определение с реагентом Несс-лера
Органический фосфор	1-2	10	Подкисление пробы 0,1 н раствором серной кислоты, отфильтровывание осадка на воронке Бюхнера	Сжигание серной кислотой при нагревании ( $160^{\circ}\text{C}$ ) в течение 6 часов	Фотометрическое определение ортофосфатов с молибдатом аммония

Таблица 3.11

Оценка метрологических характеристик метода  
определения органического углерода и азота

Показатель	Добавка $\mu$ , мг	Число определений, n	Средняя величина выхода, x, %	Воспроизводимость			Правильность x)	
				Средняя квадратичная погрешность, $\pm S$ , %	Относительное стандартное отклонение, $S_r$ , %	Максимальное отклонение от среднего, $\pm t_{\alpha} S$ , %	Абсолютная средняя систематическая погрешность, $\Delta$ , %	Относительная средняя систематическая погрешность, $\sigma$ , %
$C_{org}$	0,03-2,10	30	83	13	16	27	-5	-5
$N_{org}$	0,034-0,107	18	86	12	16	26	-6	-6

x) С поправкой на полноту извлечения.

#### 4. ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ ГРЯЗЕЙ И ГРЯЗЕВЫХ РАСТВОРОВ

##### Органический углерод, азот, фосфор

Определение органического углерода, азота, фосфора позволяет получить быструю информацию о суммарном содержании и качественном составе органических веществ, а также судить о взаимосвязях между процессами жизнедеятельности микроорганизмов и химическим составом исследуемых объектов.

Часто в гидрохимической практике и при изучении лечебных грязей используется в качестве характерного показателя отношение  $C/N$ . Проведенные нами исследования содержания органического углерода, азота, фосфора в сопочных и иловых грязях и грязевых растворах приведены в табл. 4.1. Полученные данные позволяют сделать следующие выводы:

- содержание  $C_{орг}$  в грязях и грязевых растворах исследуемых месторождений колеблется в довольно широком интервале, соответственно от 1,5 до 7,2% и от 20 до 166 мг/л. Наиболее богаты органическим веществом сопочные грязи и грязевые растворы месторождений Центральная и Западная Кила-Купра. Среди иловых грязей органическое вещество преобладает в грязях и грязевых растворах месторождений Дманиси и Кумиси;
- содержание  $N_{орг}$ ,  $P_{орг}$  в иловых грязях несколько выше, чем в сопочных, что, по-видимому, может быть связано с более высоким в них содержанием микрофлоры. Как содержание  $C_{орг}$ , так и концентрации  $N_{орг}$  и  $P_{орг}$  в грязи и грязевых растворах месторождений Центральной и Западной Кила-Купры существенно преобладают по сравнению с другими исследуемыми объектами;

- в целом концентрации  $C_{\text{орг}}$ ,  $N_{\text{орг}}$ ,  $P_{\text{орг}}$ , в также отношения  $C/N$  во всех исследуемых глинах и глиняных растворах значительно выше их величин в поверхностных водах и донных отложениях.

Таблица 4.1

Содержание органического углерода, азота и фосфора в грязевых растворах и гязях

№	Исследуемая проба	Грязевый раствор, мг/л				Сухая грязь, %			
		C <sub>орг</sub>	N <sub>орг</sub>	P <sub>орг</sub>	C/N	C <sub>орг</sub>	N <sub>орг</sub>	P <sub>орг</sub>	C/N
1.	Ахтала	66,0	2,8	0,52	23	1,6	0,07	0,01	23
2.	Пховели	42,8	2,2	0,48	19	1,5	0,06	0,01	25
3.	Восточная Кила-Купра	52,0	2,7	0,36	19	1,8	0,08	0,01	22
4.	Центральная Кила-Купра	166,0	7,8	0,99	22	6,3	0,25	0,06	25
5.	Западная Кила-Купра	147,0	7,2	0,98	20	5,8	0,24	0,06	24
6.	Южная Тюльки-тапа	48,0	3,3	0,46	15	2,5	0,13	0,02	19
7.	Северная Тюльки-тапа	58,6	3,7	0,52	16	2,7	0,14	0,03	19
8.	Полпой-Теби	53,8	3,5	0,48	15	2,4	0,11	0,02	22
9.	Кумиси	60,0	3,2	0,47	19	1,9	0,11	0,01	17
10.	Надарбазеви	39,0	3,1	0,36	12	4,4	0,23	0,04	19
11.	Палиастоми	26,8	2,3	0,26	12	3,9	0,22	0,03	18
12.	Цаиши	20,4	2,2	0,20	9	4,5	0,24	0,04	19
13.	Базалети	43,2	3,2	0,34	13	6,1	0,30	0,05	20
14.	Дманиси	69,6	3,8	0,48	18	7,2	0,34	0,06	21





**Весовое распределение между органическими соединениями, выделенными из грязей и грязевых растворов при проведении экстракции из нейтральной и кислой среды, и гуминовыми веществами**

Для оценки природы органических веществ грязей и грязевых растворов было исследовано весовое распределение их фракций, выделяемых при проведении последовательной экстракции их из нейтральной и кислой среды органическими растворителями и гидроксидом натрия.

Установлено (табл. 4.2), что для большинства грязей, особенно сопочных, основная масса органических веществ принадлежит нейтральным соединениям (типа углеводов, эфиров, смол, асфальтенов, спиртов и т.д.). Значительна также доля гуминовых и фульвокислот, особенно в иловых грязях, где на них приходится до 70%. Результаты ранее выполненных автором исследований качественного состава органических веществ грязей и грязевых растворов с применением капиллярно-люминесцентного анализа в общем показали аналогичную тенденцию в распределении органического вещества.

Таблица 4.2

Соотношения (%) между органическими веществами нейтральной и кислой природы и гуминовыми веществами, полученные капиллярно-люминесцентным методом (I) и методом последовательного анализа (II)

Исследуемая проба	I			II		
	нейтральные	Кислые	гуминовые в-ва	нейтральные	кислые	гуминовые и фульво-кислоты
1	2	3	4	5	6	7
Грязи						
Ахтала	50	18	32	45	19	36
Центральная Кила-Купра	51	23	26	56	16	28
Пховели	46	20	34	44	25	31
Восточная Кила-Купра	52	25	23	46	25	29

Продолжение таблицы 4.2

1	2	3	4	5	6	7
Полпой-Теби	43	17	40	45	23	32
Южная Тюльки-тапа	49	18	33	48	22	30
Кумиси	41	20	39	26	18	56
Палиастоми	38	19	43	не опр.	не опр.	не опр.
Дманиси	38	19	43	не опр.	не опр.	не опр.
Дманиси	44	15	41	не опр.	не опр.	не опр.
Грязевые растворы						
Ахтала	47	22	31			
Пховели	46	20	34			
Восточная Кила-Купра	53	16	31			

Западная Кила-Купра	60	16	24			
Центральная Кила-Купра	63	16	21			
Северная Тюльки-тапа	57	17	26			
Южная Тюльки-тапа	56	15	29			
Полпой-Теби	60	15	25			
Кумиси	37	27	36			
Цаиши	42	11	47			
Надарбазеви	43	12	45			
Палиастоми	44	23	33			
Базалети	40	17	43			

### **Характеристика функциональных групп и группового состава органических веществ грязей и грязевых растворов**

Исследования хроматографического поведения, весового распределения и люминесцентных свойств органических веществ, выделенных из грязей и грязевых растворов, позволили оценить качественный состав входящих в них групповых компонентов и выявить ряд различий между сопочными и иловыми грязями. Данные приведены в табл. 4.3.

Как отмечалось выше, на хроматограммах экстрактов органических веществ, выделенных из грязей месторождений Ахтала и Кумиси, было обнаружено несколько люминесцирующих хрома-

Таблица 4.3

Люминесцентно-хроматографические свойства и весовое распределение органических веществ, выделенных из сопочных и иловых грязей экстракцией из нейтральной среды

№	Исследуемая проба	Хроматографические зоны		
		Величины R <sub>f</sub>	Цвет люминесценции	Процент от суммы всех органических веществ
1.	Сопочные грязи Ахтала	0-0,1	коричневый	16
		0,1-0,4	не люминесц.	11
		0,4-0,6	ярко-желтый	47
		0,6-0,7	не люминесц.	5
		0,7-1,0	голубой	21
2.	Центральная Кила-Купра	0-0,1	коричневый	6
		0,1-0,4	не люминесц.	4
		0,4-0,6	желтый	55
		0,6-0,8	не люминесц.	4
		0,8-1,0	голубой	31
3.	Пховели	0-0,1	коричневый	18

4.	Восточная Кила-Купра	0,1-0,4	не люминесц.	22
		0,4-0,6	ярко-желтый	32
		0,6-0,7	не люминесц.	9
		0,7-1,0	голубой	19
		0-0,1	коричневый	22
		0,1-0,4	не люминесц.	21
		0,4-0,6	ярко-желтый	35
		0,6-0,8	не люминесц.	15
		0,8-1,0	голубой	7
		0-0,1	коричневый	26
5.	Полпой-Теби	0,1-0,4	не люминесц.	31
		0,4-0,6	ярко-желтый	39
		0,6-0,8	не люминесц.	2
		0,8-1,0	голубой	2

Продолжение таблицы 4.3

1	2	3	4	5
6.	Южная Тюльки-тапа	0-0,1	коричневый	9
		0,1-0,4	не люминесц.	9
		0,4-0,6	ярко-желтый	41
		0,6-0,7	не люминесц.	7
		0,7-1,0	голубой	34
1.	Иловые грязи Кумиси	0-0,2	желто-голубой	18

2.	Палиастоми	0,2-0,3	не люминесц.	26
		0,3-0,5	красно-оранжев.	40
		0,5-0,8	голубовато-зеленый	2
		0,8-1,0	бледно-голубой	14
		0-0,2	желто-голубой	24
		0,2-0,4	не люминесц.	22
		0,4-0,5	розово-оранжев.	44
		0,5-0,8	голубоватый	10
3.	Дманиси	0,8-1,0	не люминесц.	-
		0-0,2	желто-голубой	22
		0,2-0,3	не люминесц.	13
		0,3-0,6	розово-оранжев.	26
		0,6-0,8	голубовато-зеленый	26
		0,8-1,0	бледно-голубой	13

тографических зон (табл. 3.2), причем интенсивность, цвет и положение зон для сопочных и иловых грязей были неодинаковы. Аналогичное различие наблюдалось и при изучении остальных грязей.

Хроматограммы органических веществ, выделенных из сопочных грязей очень напоминали хроматограммы, получаемые при разделении нефтей и нефтепродуктов. Вместе с тем изучение весового распределения органических веществ в различных хроматографических зонах и их природы, проведенное нами, обнаружило целый ряд различий между ними. Во-первых, доля углеводов в сопочных грязях намного ниже (20%), чем в нефтепродуктах и загрязненных ими водах (70-90%). Во-вторых, в составе углеводов заметно преобладают

сильно-люминесцирующие соединения. В-третьих, в экстрактах обнаружено значительное количество (до 20% и более) веществ, располагающихся между люминесцирующими зонами ( $R_f=0,1-0,4$  и  $0,6-0,7$ ), по-видимому, не нефтяного происхождения. Весовое распределение органических веществ, выделенных из иловых грязей на хроматографической пластинке, показало (табл. 4.3), что основная масса их (более 80%) сосредоточена в зонах, имеющих величину  $R_f$ , равную 0-0,5.

Совокупность хроматографических и люминесцентных свойств веществ, выделенных из иловых грязей, позволяет сделать предположение, что в их составе содержатся биогенные углеводороды, липиды, содержащие жирные кислоты, эфиры и другие соединения, а также различные пигменты планктона. Дальнейшими исследованиями эти предположения были в значительной мере подтверждены.

Изучение распределения веществ на пластинках с кислыми экстрактами показало, что основная масса их сосредоточена в люминесцирующих зонах (табл. 4.4).

Таблица 4.4

Распределение на хроматографической пластинке органических веществ, выделенных из сопочных и иловых грязей экстракцией хлороформом при pH 2

Исследуемая грязь	Хроматографические зоны	
	Величины $R_f$	Процент от суммы всех органических веществ
Ахтала	0-0,1	36

	0,1-0,3	11
	0,3-0,5	47
	0,6-1,0	6
Центральная Кила- Купра	0-0,1	34
	0,1-0,3	12
	0,3-0,5	46
	0,5-1,0	8
Кумиси	0-0,1	29
	0,1-0,3	24
	0,3-0,5	35
	0,5-1,0	12

Аналогичное хроматографическое распределение органических веществ, выделенных из грязевых растворов экстракцией хлороформом при рН 7 и рН 2, показано в табл. 4.5.

Таблица 4.5

Распределение на хроматографической пластинке органических веществ, выделенных из грязевых растворов сопочных и иловых грязей экстракцией хлороформом из нейтральной и кислой сред

Исследуемая проба	Величины R <sub>f</sub> хроматографических зон			
	0-0.1	0.1-0.3	0.3-0.5	0.5-1.0
	Содержание веществ в зонах, %			
Ахтала, рН 7	37	11	44	8
Ахтала, рН 2	28	19	43	10



Центральная Кила-Купра, рН 7	32	18	38	12
Центральная Кила-Купра, рН 2	39	9	42	10
Кумиси, рН 7	28	21	37	14
Кумиси, рН2	34	12	41	13

### Инфракрасные спектры

Как отмечалось, лечебные грязи – это многокомпонентные системы сложного состава, которые представлены широким спектром неорганических и органических веществ. Неменьшей сложностью отличаются экстракты грязей и их растворов (рис. 4.1-4.6).

Характер представленных спектров можно объяснить лишь связями и скелетом функциональных групп и, соответственно, многообразием органических веществ, входящих в грязи.

Основываясь на данных инфракрасных спектров поглощения, точная идентификация веществ, входящих в экстракты грязей и их растворов, практически невозможна, хотя спектры дают определенную, достаточно ценную информацию.

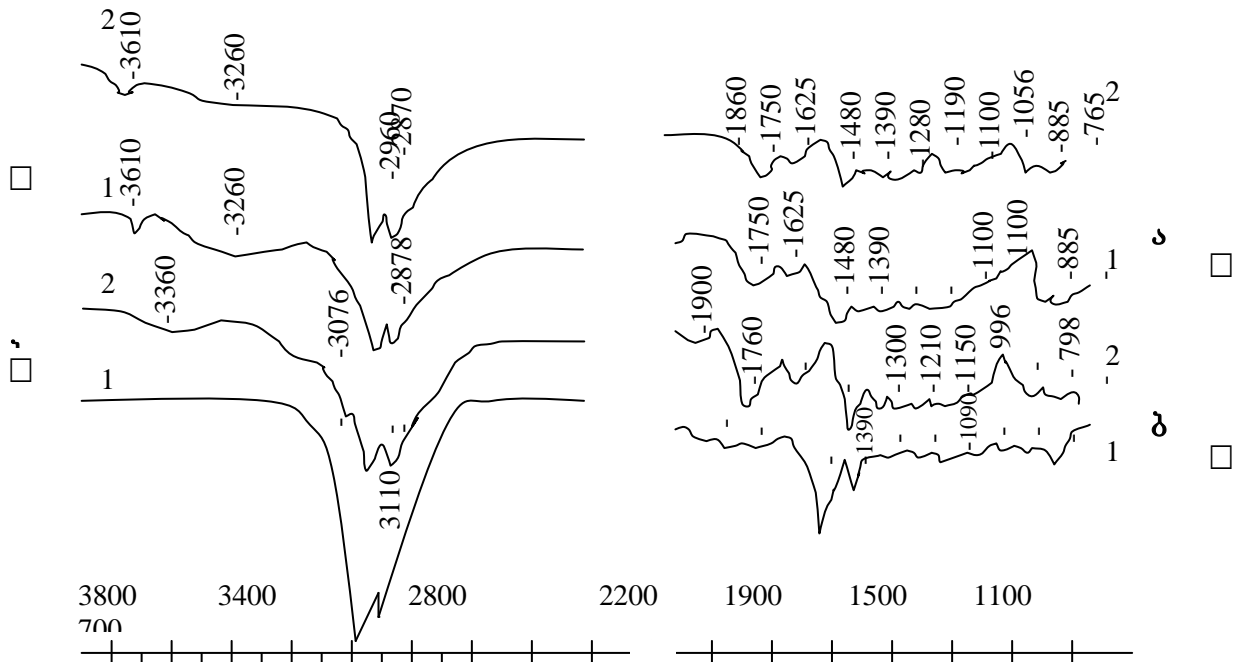


Рис. 4.1. ИК-спектры поглощения экстрактов грязей (1) Ахтала (а) и Пховели (б) и их растворов (2)

Для всех объектов исследования характерны полосы поглощения, которые значительно указывают на наличие в гязях алифатических фрагментов.

Известно, что для цепочных структур (с одинарной, двойной и тройной связями, их комбинациями) характерны конкретные полосы в ИК-спектрах. Например, в алканах –  $\text{C}-\text{H}$  группе валентные колебания  $\text{C}-\text{H}$  связи в ИК-спектре дают полосы поглощения сильной и средней интенсивности с максимумами при  $2960 \text{ см}^{-1}$  ( $\nu_{\text{as}}$ ) и  $2870$  ( $\nu_{\text{s}}$ ). Их же характеризуют деформативные полосы поглощения  $\delta_{\text{as}} - 1460$  (ср) и  $\delta_{\text{s}} - 1380 \text{ см}^{-1}$ . Они соответствуют колебаниям  $\text{C}-\text{H}$  связей в группировке  $\text{C}-\text{CH}_3$ , а для  $\text{C}(\text{CH}_3)_2$  и  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$  группировке – в области  $1965-1395 \text{ см}^{-1}$ . Если предположим, что колебания скелета группы  $\text{C}(\text{CH}_3)_2$  расположены в области  $1175-1165$ ;  $1170-1140$ ;  $840-790 \text{ см}^{-1}$ , группы  $\text{C}(\text{CH}_3)_3 - 1255-1245$ ;  $1250-1200$ , а  $(\text{CH}_2)_4$  и  $\text{CH}_2 - 750-720$  и  $1020-1000 \text{ см}^{-1}$ , имеем право заключить, что в изученных гязях и их растворах отмеченные группировки существуют, но встречаются в разном количестве.

С такой же убедительностью можно судить о наличии в исследуемых объектах алкенов, хотя возможно их количество меньше, поскольку полосы поглощения по интенсивности меньше, чем интенсивность вышеперечисленных рефлексов.

Действительно, валентным колебаниям связи  $\text{C}=\text{C}$  соответствует поглощение  $1680-1620 \text{ см}^{-1}$  (неневозможное), в  $\text{CHR}=\text{CH}_2$   $1645-1640 \text{ см}^{-1}$ ,  $\text{CHR}_1-\text{CHR}_2$  (цис)  $1665-1635 \text{ см}^{-1}$ ,  $\text{CHR}_1=\text{CHR}_2$  (транс)  $1675-1665 \text{ см}^{-1}$  и т.д. примерно в той же области спектра. В том же классе соединений валентные и деформативные колебания  $\text{C}-\text{H}$  связи фиксируются рефлексами, отличными от ранее приведенных полос поглощения в области  $3095-3075 \text{ см}^{-1}$ , редко  $3040-3010 \text{ см}^{-1}$ ;  $995-850 \text{ см}^{-1}$ .

Вызванные действующими в других функциональных группах связями полосы поглощения в меньшей мере

подчиняются общим выводам и требуется отдельное рассмотрение каждого объекта исследования.

На рис. 4.1 приведены ИК спектры поглощения сопочных грязей Ахтала и Пховели и их растворов, оба объекта схожи (рис. а.1 и б.1), в обоих наличие алифатических фрагментов бесспорно, хотя в этих спектрах замечается и разница.

В коротковолновой области спектра экстракта грязи Ахтала четко выражаются две полосы ( $3620$  и  $3160$   $\text{см}^{-1}$ ). Первая широкая и вышеприведенная величина соответствует центру тяжести рефлекса, вторая узкая и не отличается интенсивностью. Второе различие в том, что в экстрактах этой грязи еще несколько рефлексов, которых нет на спектре экстракта грязи Пховели (полосы в области  $950-700$   $\text{см}^{-1}$ ).

Известно, что колебанию связи O-H в спектре соответствует поглощение в области  $3600-3590$   $\text{см}^{-1}$ . По этим же данным, в области  $3570-3200$   $\text{см}^{-1}$  расположена O...H (водородная) связь. Что же касается своеобразия спектра экстракта грязи Ахтала в длинноволновой области, как видно, оно должно быть вызвано разного типа заменами в бензольном кольце ароматических карбоциклических соединений внешними колебаниями деформативной плоскости C-H связи.

При сравнении спектров грязей и их растворов выясняется, что полученные при отстаивании грязи две части массы (осажденная и над ней коллоидный раствор) качественно состоят из одних и тех компонентов, разница лишь в их количестве.

Известно, что расслоение, вызванное отстаиванием грязеподобных масс, зависит от многих факторов, в том числе от плоскости и размера частиц. Можно ожидать, что в растворах количество веществ, которые характеризуются меньшей плоскостью и размером частиц, будет больше, чем в осажденной грязи. Этот факт в спектре поглощения выражается уменьшением интенсивности поглощения.

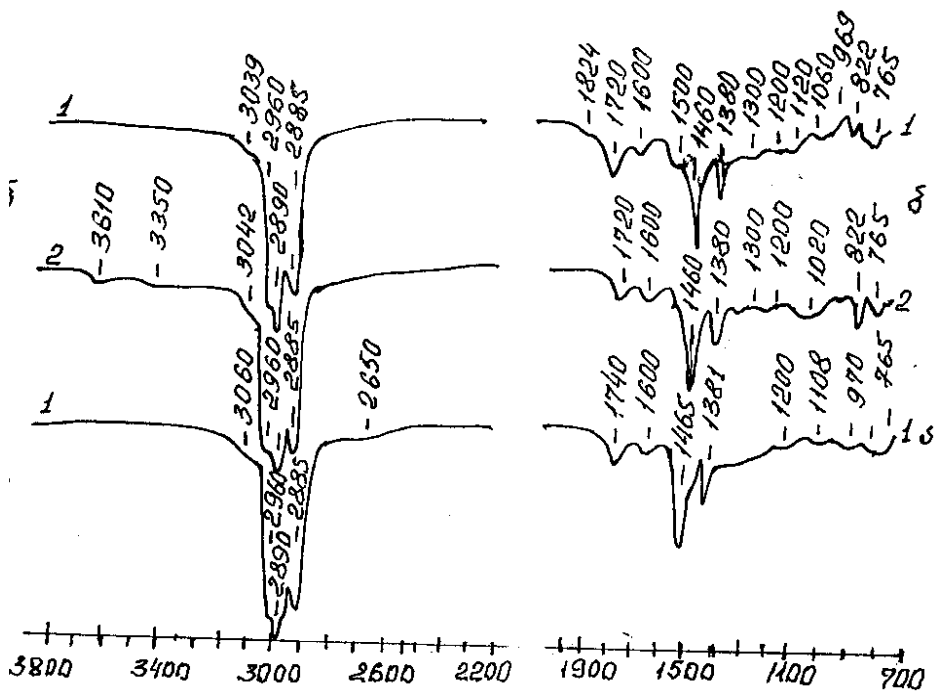
В случае месторождения Ахтала основные полосы поглощения сохраняют свое расположение, хотя замечается и определенная разница. В первую очередь надо отметить уменьшение интенсивности полос поглощения, соответствующих колебаниям связей, существующих в алифатических углеводородах. Второе, четко выраженная разница в достаточно широкой области поглощения на спектре экстракта раствора, с центром тяжести  $1800-1760\text{ см}^{-1}$ ; появление «колена», что указывает на то, что во взвешенном состоянии находится большее количество алкенов, нежели алканов. В алкенах полосы поглощения, соответствующие колебаниям С-Н связей, «перекрываются» полосами тех же связей в алканах, поэтому фиксация поглощения при  $1800\text{ см}^{-1}$ , которое соответствует обертому  $\delta$  (С-Н), проявляет наличие алкенов.

Спектры экстрактов грязи и ее раствора месторождения Пховели характеризуются тем же своеобразием. Здесь заслуживает внимания «самодетализация» широкой полосы поглощения в области  $3800-3100\text{ см}^{-1}$  в спектре экстракта грязи существующая сильная полоса поглощения с максимумом  $2960\text{ см}^{-1}$  «разлагается» на три полосы, с появлением дополнительных двух «колен» ( $3076-3010\text{ см}^{-1}$ ). Не менее интересны изменения, происшедшие в области  $1900-1700\text{ см}^{-1}$ . Слабо выраженная полоса в экстракте грязи с максимумом при  $1760\text{ см}^{-1}$  получает форму четко выраженной полосы, а в более коротковолновой области появляется еще одна полоса ( $1900\text{ см}^{-1}$ ). «Самодетализацию» претерпевает область поглощения и в длинноволновом участке ( $900-700\text{ см}^{-1}$ ). Указанные явления хорошо объясняются наличием в растворах алкенов и ароматических соединений, концентрация которых в грязях, как видно, мала, а склонность к взвешенности-высока.

Создается впечатление, что количество алкенов в растворе грязи Пховели больше, на что указывает соответствующая полоса 1800-1750  $\text{см}^{-1}$  обертона  $\delta(\text{CH})$ , характерного для терминальных групп.

К сопочным грязям относятся также месторождения Западная и Центральная Кила-Купра. Их ИК-спектры поглощения представлены на рис. 4.2.

Характер экстрактов грязи Центральная Кила-Купра и ее раствора почти одинаков, если не учитывать слабых полос поглощения, характерных для колебания связей О-Н и Н...О в коротковолновой области, о причинах появления которых было сказано выше. По расположению соответствующих полос можно высказать соображение, что в грязи Центральной Кила-Купра по сравнению с другими (Ахтала, Пховели, Полпой-Теби и т.д.) содержание органических кислот больше.



16

Рис.4.2. ИК-спектры поглощения экстрактов грязей (1) и их растворов (2) месторождений Западная (а) и Центральная Кила-Купра (б)

ИК-спектры поглощения экстрактов грязей Полпой-Теби и Восточная Кила-купра и их растворов (рис. 4.3) подобны спектрам, представленным на рис. 4.1. Можно ожидать, что количество алкановых фрагментов в растворах этих грязей весьма незначительно, на что указывает резкое уменьшение интенсивности полос, расположенных в области 3100-2900 см<sup>-1</sup>.

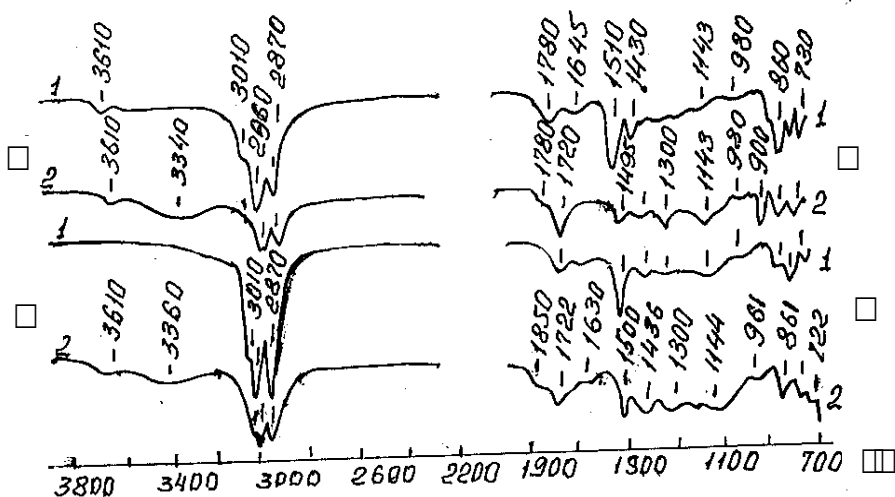


Рис. 4.3. ИК-спектры поглощения экстрактов грязей (1) Полпой-Теби (а) и Восточная Кила-Купра (б) и их растворов (2)

ИК-спектры экстрактов иловых грязей и их растворов указывают на большее количество фенолов и высокомолекулярных ароматических оксикислот.



На рис. 4.4 представлены ИК-спектры экстрактов грязи озера Кумиси (а.1) ее раствора (а.2) и раствора грязи Цаиши (б.2).

Надо отметить, что длительное отстаивание грязи месторождения Цаиши значительного осаждения не вызывает.

Спектр экстракта грязи озера Кумиси указывает на наличие алифатических углеводородов.

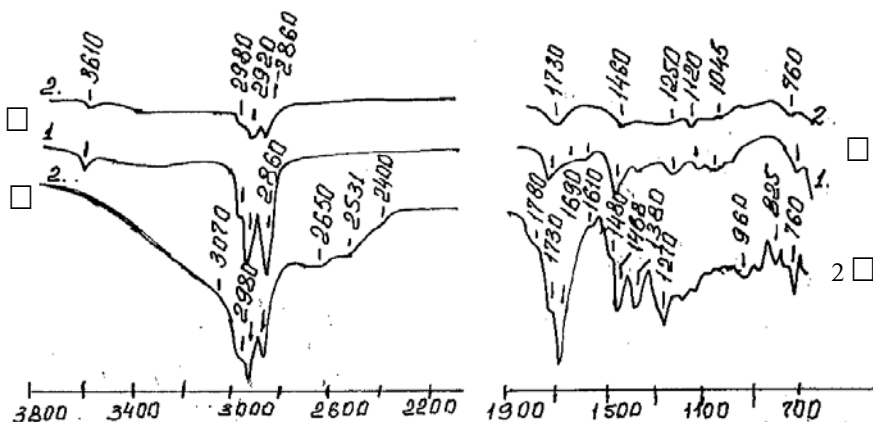


Рис. 4.4. ИК-спектры поглощения экстрактов грязи Кумиси (а.1), ее раствора (а.2) и раствора грязи Цаиши (б.2)

Для данных спектров характерен ряд своеобразий, который дает право предположить, что в грязи Кумиси в большем количестве имеются кислоты и ароматические соединения. На это указывает узкая полоса поглощения с максимумом при  $3600 \text{ см}^{-1}$ ; широкая полоса в области от  $3400$  до  $3100 \text{ см}^{-1}$ , такая же полоса с центром тяжести при  $1250 \text{ см}^{-1}$  и рефлексии при  $1160$ ,

1040  $\text{cm}^{-1}$ . Отмеченные полосы позволяют предположить, что в грязи в достаточном количестве имеются – OH,  $\begin{array}{c} | \\ RC-OH \\ | \end{array}$ ,

$\begin{array}{c} | \\ R_2C-OH \\ | \end{array}$  спирты, характерные для фенолов Ar-OH и группы других кон-фигураций. С этой же степенью вероятности можно утверждать, что в грязи Кумиси в большем количестве кислоты.

Грязевой раствор Кумиси выделяет участки поглощения тех группировок, которые имеют высокую склонность к взвешенному состоянию. С этой точки зрения подходят вышеприведенное соображение относительно спектров экстрактов растворов других грязей.

В отличие от спектра экстрактов грязи месторождения Кумиси и

ее раствора, экстракт раствора грязи Цайши характеризуется спектром иного вида. Начиная с 3600  $\text{cm}^{-1}$  поглощение возрастает с одинаковой скоростью до 3070  $\text{cm}^{-1}$ , затем интенсивность поглощения растет, пока не достигает 2920  $\text{cm}^{-1}$  с коленом при 2980  $\text{cm}^{-1}$ .

Второе своеобразие представляет наличие полос поглощения при 2650, 2530 и 2400  $\text{cm}^{-1}$ , а третья – весьма «колоритная» область спектра от 1900  $\text{cm}^{-1}$  до 700  $\text{cm}^{-1}$ .

На вопрос, что является причиной монолитного роста интенсивности поглощения в коротковолновой области, дать однозначный ответ достаточно трудная задача, но на уровне предположения объяснить это своеобразие можно.

В области 3600  $\text{cm}^{-1}$  и 3100  $\text{cm}^{-1}$  различной степенью поглощения характеризуются, как правило, соединения, содержащие гидрок-сильную группу, и их «узлы».

Например, для фенолов и спиртов характерно поглощение в области 3640-3610  $\text{cm}^{-1}$ , что отвечает колебанию связей O-H, для

свободной группы  $-\text{OH}$  оно в указанном промежутке меняется,

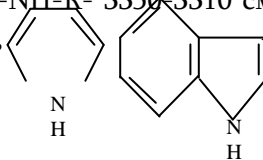
в случае  $\begin{array}{c} | \\ R - C - \text{OH} \\ | \end{array}$  – максимум полосы располагается  $3640 \text{ см}^{-1}$

$^1$ , для  $\begin{array}{c} R \\ | \\ R - C - \text{OH} \\ | \end{array}$  –  $3630 \text{ см}^{-1}$ ,  $\begin{array}{c} R \\ | \\ R - C - \text{OH} \\ | \\ R \end{array}$  –  $3620 \text{ см}^{-1}$ ,  $\text{Ar-OH}$  –  $3610$

$\text{см}^{-1}$ .

В указанной области поглощение дают и соли аминов и аммония. Для  $\text{AlK-NH}_2$  характерен максимум поглощения  $(\nu_{\text{as}}) \sim 3500 \text{ см}^{-1}$ : Для  $\text{R-NH-R}$  –  $3350-3310 \text{ см}^{-1}$  ( $\nu_{\text{as}}, \nu_{\text{s}}$ ); для  $\text{Ar-NH-AlK}$  –  $3450 \text{ см}^{-1}$  ( $\nu_{\text{as}}, \nu_{\text{s}}$ ),  $3490 \text{ см}^{-1}$ , для связи  $\text{C=N}$  –  $3400-3300 \text{ см}^{-1}$ .

Поглощение в области  $3650-3500 \text{ см}^{-1}$



характерно для нитрозо- и гетероциклических соединений ( $3165-3125$ )  $\text{см}^{-1}$ .

Исходя из этих данных, можно предположить наличие выше-приведенных групп, если, конечно, характерные для них полосы в другой области ИК-спектра совпадают с зафиксированными нами.

Соли аминов и аммония, помимо указанных нами полос поглощения, должны характеризоваться рефлексами при  $1640-1560 \text{ см}^{-1}$  ( $\delta_{\text{NH}}$ ),  $1230-1030 \text{ см}^{-1}$  ( $\nu_{\text{C-N}}$ ),  $1360-1250 \text{ см}^{-1}$  ( $\nu_{\text{C}_{\text{Ar}}-\text{N}}$ );  $1280-1180 \text{ см}^{-1}$  ( $\nu_{\text{C}_{\text{ALK}}-\text{N}}$ ),  $2500-2300 \text{ см}^{-1}$ .

В случае фенолов и спиртов, помимо  $3640-3610 \text{ см}^{-1}$ , должна быть широкая полоса при  $1250 \text{ см}^{-1}$  ( $\delta_{\text{O-H}}$  плоская); в интервале  $1800-1050 \text{ см}^{-1}$  для связи  $\nu_{\text{C-O}}$  одна полоса в зависимости от того какая и сколько функциональных групп связаны с  $\text{OH}$ .

С учетом вышеприведенной информации и принимая во внимание то обстоятельство, что водородную связь

характеризует поглощение в области  $3570\text{-}3200\text{ см}^{-1}$  мы пришли к тому соображению, что в этом случае имеем дело с фенолами или же с их производными, хотя вновь отметим, что это только предположение, которое требует дополнительного доказательства.

Что касается полос поглощения, зафиксированных в длинно-волновой области спектра, они принадлежат алканам, алкенам и, возможно, аренам и алкинам, также как кислотам.

Спектры, приведенные на рис. 4.5 и 4.6, не очень отличаются от экстрактов других озерных грязей и их растворов, кроме Кумиси; относительно них справедливы вышеприведенные соображения.

Обобщая полученные данные и найденные в информационных источниках материалы, можно заключить, что с помощью ИК-спектров поглощения возможно только ориентировочное определение состава экстрактов грязи. По нашему мнению, органические ингредиенты, входящие в грязи Грузии, многообразны и в основном содержат фрагменты углеводов, органические кислоты и их производные, фенолы.

Состав экстракта грязи отдельного месторождения и ее раствора, с точки зрения содержания вышеуказанных компонентов и их соотношения, характерен для каждого месторождения; хотя, на основании данных ИК-спектроскопии можно сделать и общий вывод. В сопочных грязях несколько больше углеводов, нежели в озерных грязях; количество органических кислот почти одинаково, а содержание фенолов в озерных грязях значительно больше, чем в сопочных.

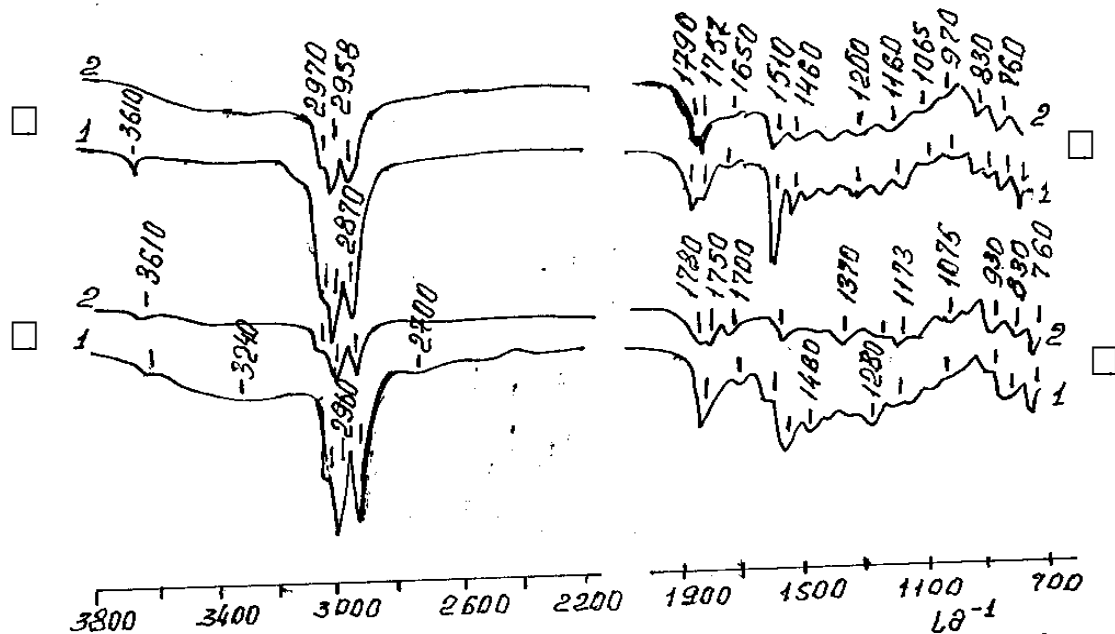


Рис.4.5. ИК-спектры поглощения экстрактов грязей Дманиси (а.1), Палиастоми (б.1), и грязевого раствора Дманиси (а.2) Палиастоми (б.2)

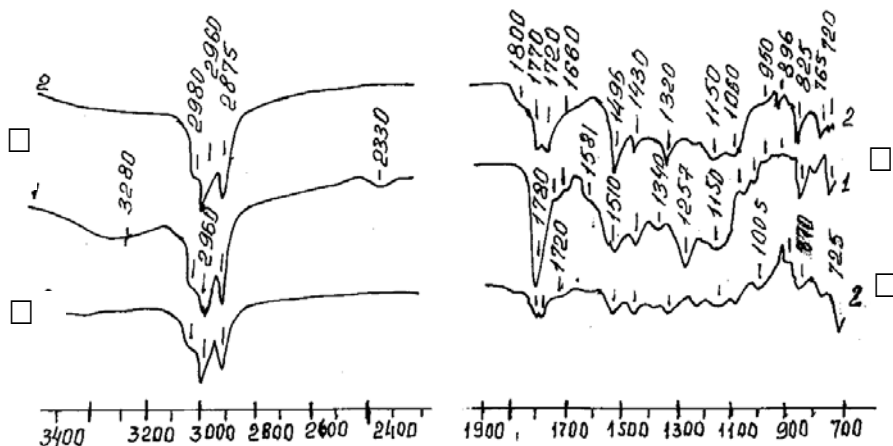


Рис. 4.6. ИК-спектры поглощения экстрактов грязи озера Базалети (б.1), ее раствора (б.2), грязевого раствора озера Надарбазеви (а.2)

Данные, полученные методом ИК-спектроскопии, полностью совпадают с результатами, полученными другими методами.

### Ультрафиолетовые спектры

Исследованию были подвергнуты органические вещества кумисской и ахтальской грязей и их грязевых растворов, предварительно выделенные экстракцией из нейтральной (а) и кислой (б) сред и находящиеся, соответственно, в хроматографических зонах:

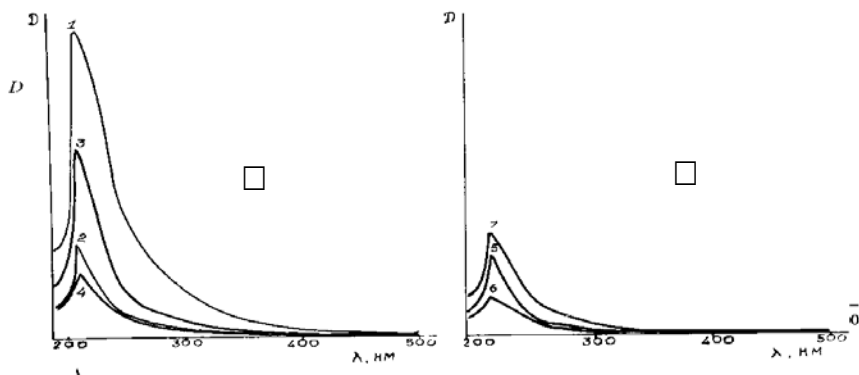
а)  $R_f=0-0,1$  и  $R_f=0,4-0,6$ ;

б)  $R_f=0-0,1$  и  $R_f=0,3-0,5$ .

Концентрации веществ в исследуемых экстрактах проб были равны 0,2 до 0,8 мг/мл. Спектры представлены на рис. 4.7 и 4.8.

Все спектры поглощения идентичны и представлены широкими гиперболическими кривыми, присущими сложным органическим системам, содержащим ароматические структуры.

Некоторое исключение составил спектр веществ, выделенных из кислых экстрактов сопочной грязи Ахтала



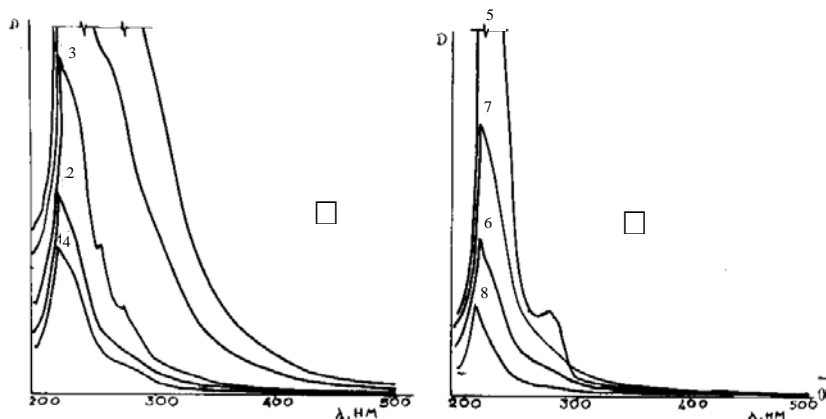
(рис. 4.8, б), на

Рис. 4.7. а) УФ-спектры веществ, выделенных из грязей и грязевых растворов экстракцией из нейтральной среды ( $R_f=0-0,1$ )

- 1. Ахтала, грязь;                      2. Ахтала, грязевый раствор;
- 3. Кумиси, грязь;                    4. Кумиси, грязевый раствор.

б) УФ-спектры веществ, выделенных из грязей и грязевых растворов экстракцией из кислой среды ( $R_f=0-0,1$ )

- 5. Ахтала, грязь;                      6. Ахтала, грязевый раствор;



7. Кумиси, грязь.

Рис. 4.8. а) УФ-спектры веществ, выделенных экстракцией из нейтральной среды ( $R_f=0,4-0,5$ )

1. Ахтала, грязь;

2. Ахтала, грязевый раствор;

3. Кумиси, грязь;

4. Кумиси, грязевый раствор.

б) УФ-спектры веществ, выделенных экстракцией из кислой среды ( $R_f=0,3-0,5$ )

5. Ахтала, грязь;

6. Ахтала, грязевый раствор;

7. Кумиси, грязь;

8. Кумиси, грязевый раствор

котором наблюдался отчетливый пик при  $\lambda=274$  нм. Последнее может быть объяснено преобладанием в смеси кислых нефтяных компонентов, наличие которых подтверждено другими методами идентификации.

Сравнение величин органических плотностей (Д) на ед. веса, найденных для исследуемых грязей (табл. 4.6), позволяет сделать вывод о том, что сопочные грязи (на примере грязи месторождения Ахтала) по сравнению с иловыми (грязь Кумиси) содержат вещества, в гораздо большей степени поглощающие в УФ-области спектра. Последнее может быть объяснено присутствием в их составе окисленных нефтяных компонентов – смол и асфальтенов, особенно смол, которые благодаря наличию в их молекулах большого количества циклических структур, а также электронно-донорных и электронноакцепторных заместителей, обладают высокой интенсивностью поглощения.

Таблица 4.6

Интенсивность поглощения (Д) на ед. веса, найденная для окисленных органических веществ, выделенных из грязей Ахтала и Кумиси при проведении экстракции из нейтральной и кислой сред

Исследуемая грязь	pH экстракции	$R_f$ хроматогр. зон	Интенсивность поглощения в УФ-области спектра на
-------------------	---------------	----------------------	--

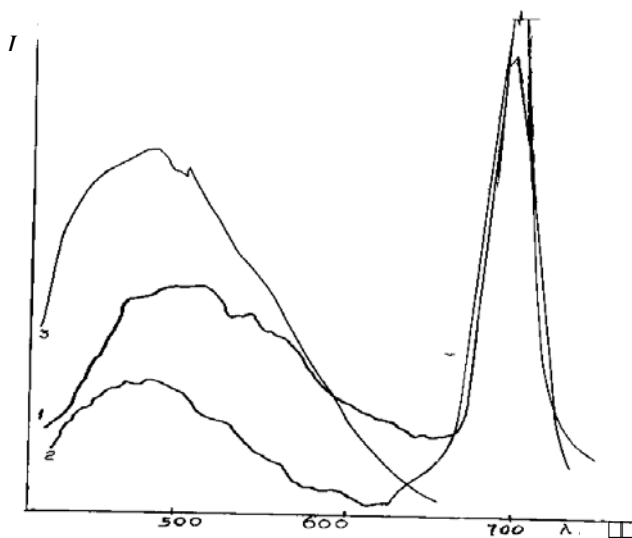


			ед. веса
Ахтала	7	0-0,1	1,8
тоже	7	0,4-0,6	>10
тоже	2	0-0,1	0,6
тоже	2	0,3-0,5	>10
Кумиси	7	0-0,1	0,4
тоже	7	0,3-0,5	0,6
тоже	2	0-0,1	0,3
тоже	2	0,3-0,5	2,3

Наиболее интенсивно поглощают органические вещества кислых экстрактов, располагающиеся в хроматографических зонах, имеющих величины  $R_f$ , равные 0,3-0,5. Для сопочных грязей это, по-видимому, кислые смолы и смолистые компоненты.

### Спектры люминесценции

Спектры люминесценции органических веществ, выделенных при проведении экстракции из нейтральной среды из грязей месторождений Кумиси, Ахтала и Центральная Кила-Купра, приведены на рис. 4.9 и 4.10.



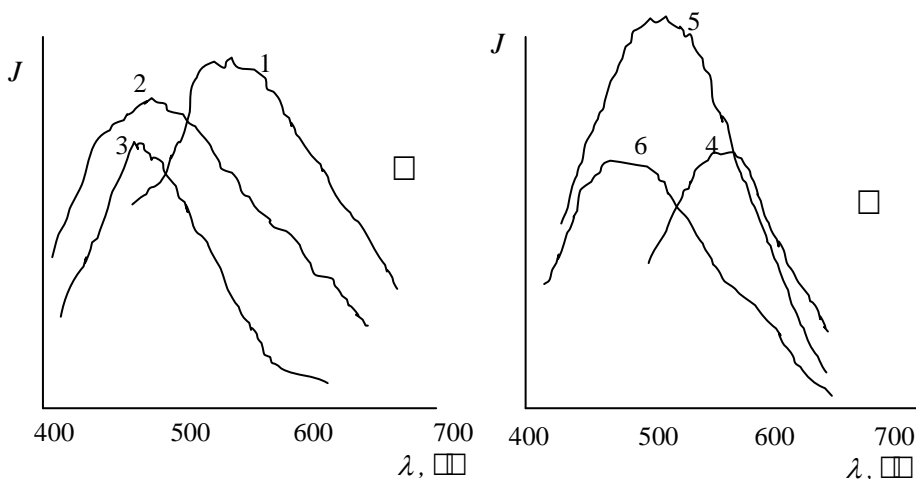
**Рис. 4.9. Спектры люминесценции веществ, выделенных из иловой грязи Кумиси экстракцией ацетоном и хлороформом из нейтральной среды**

1.  $R_f=0-0,1$  ( $\lambda_{\text{возб}}=380 \text{ нм}$ )
2.  $R_f=0,3-0,5$  ( $\lambda_{\text{возб}}=360 \text{ нм}$ )
3.  $R_f=0,7-1,0$  ( $\lambda_{\text{возб}}=360 \text{ нм}$ )

Из полученных данных видно, что вещества, расположенные в зонах, имеющих величину  $R_f$ , равную 0,7-1,0, как для сопочных, так и для иловых грязей имеют максимум люминесценции при  $\lambda_{\text{люм}}=460-480 \text{ нм}$ , что характерно для углеводородов. Для окис-ленных люминесцирующих компонентов, выделенных из ахтальской грязи ( $R_f=0-0,1$ ), характерно наличие максимумов возбуждения при  $\lambda =460 \text{ нм}$  и люминесценции при 530 нм, что может быть подтверждением присутствия веществ типа асфальтенов. Что касается веществ, находящихся в средней, ярко-люминесцирующей желтым

цветом хроматографической зоне, для них характерно наличие интенсивного пика при  $\lambda_{\text{возб.}}=480$  нм ( $\lambda_{\text{люм.}}=360$  нм) и менее интенсивного при  $\lambda_{\text{люм.}}=520$  нм ( $\lambda_{\text{возб.}}=460$  нм). Это явление, по-видимому, можно объяснить наличием в составе органических веществ ахтальской грязи одновременно нефтяных смол и производных окси- и кетокислот, фенолов и пигментов, люминесцирующих в синей области спектра, т.е. при  $\lambda=440-480$  нм.

**Рис. 4.10. Спектры люминесценции веществ, выделенных из грязи Ахтала (а) и Центральная Кила-Купра (б) экстракцией ацетоном и хлороформом из нейтральной среды**



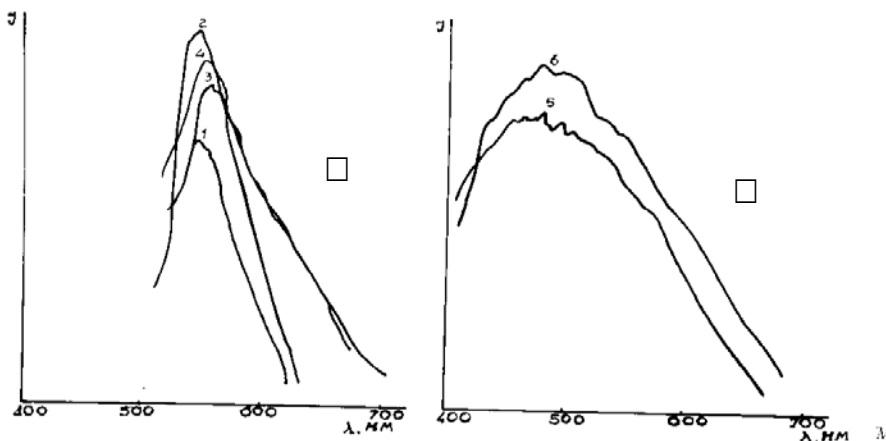
- |                   |                                    |
|-------------------|------------------------------------|
| а) 1. $R_f=0-0,1$ | ( $\lambda_{\text{возб.}}=460$ нм) |
| 2. $R_f=0,4-0,6$  | ( $\lambda_{\text{возб.}}=460$ нм) |
| 3. $R_f=0,7-1,0$  | ( $\lambda_{\text{возб.}}=380$ нм) |
| б) 4. $R_f=0-0,1$ | ( $\lambda_{\text{возб.}}=480$ нм) |
| 5. $R_f=0,4-0,6$  | ( $\lambda_{\text{возб.}}=460$ нм) |
| 6. $R_f=0,7-1,0$  | ( $\lambda_{\text{возб.}}=360$ нм) |

Анализ спектров, полученных для веществ, выделенных из кумисской грязи, позволяет сделать заключение об отсутствии люминесцирующих компонентов нефтяного происхождения. Спектры люминесценции окисленных соединений ( $R_f=0,3-0,5$  и  $0-0,1$ ) имеют по два максимума: небольшой в области  $\lambda_{\text{люм}}=480-500$  нм ( $\lambda_{\text{в.}}=360$  нм) и интенсивный пик в области  $\lambda_{\text{люм}}=680$  нм ( $\lambda_{\text{в.}}=360$  нм). Последний принадлежит хлорофиллу, что дополнительно подтверждает красная окраска люминесценции, наблюдаемая на пластинке при облучении ее ультрафиолетовым светом. Появление пика в области 480-500 нм может быть отнесено к производным органических кислот, фенольных соединений и пигментов, поглощающих в этой области спектра. Отсутствие на спектрах люминесценции окисленных веществ, присущих смолистым компонентам нефти, свидетельствует о том, что содержащиеся в кумисской грязи углеводороды биогенного происхождения. Последнее было дополнительно подтверждено методом газовой хроматографии – хроматомасспектрометрии.

Спектры люминесценции веществ, выделенных из сопочной грязи Центральная Кила-Купра, очень напоминали картину, характерную для нефтей и нефтепродуктов (рис. 4.10, б). Последнее согласуется с визуальным видом пластинки, на которой четко выделяются три характерные для нефтей хроматографические зоны, люминесцирующие голубым, желтым и коричневым цветами. По-видимому, в генезисе образования этого месторождения грязей немаловажную роль играют процессы нефтеобразования.

Спектры люминесценции кислых экстрактов ( $R_f=0-0,1$  и  $0,3-0,5$ ), выделенных из грязей этих месторождений (рис.4.11), пока-зали также существенные различия между ними. На спектрах элюатов, выделенных из различных люминесцирующих зон грязей Ахтала и Центральная Кила-

Купра, наблюдали интенсивные пики, имеющие максимумы в области  $\lambda_{\text{люм.}}=545-560$  нм ( $\lambda_{\text{возб.}}=480$  нм). Последнее может свидетельствовать о присутствии смолистых веществ, в спектре люминесценции которых преобладает (более 50% энергии



излучения) зеленовато-желтый ( $\lambda_{\text{люм.}}=550-575$  нм) цвет.

**Рис. 4.11. Спектры люминесценции веществ, выделенных из сопочных и иловых грязей экстракцией хлороформом из кислой среды**

Ахтала: 1.  $R_f=0-0,1$  2.  $R_f=0,3-0,5$   $\lambda_{\text{возб.}}=480$  нм,

Центральная Кила-Купра:

3.  $R_f=0-0,1$ , 4.  $R_f=0,3-0,5$   $\lambda_{\text{возб.}}=480$  нм,

Кумиси: 5.  $R_f=0-0,1$ , 6.  $R_f=0,3-0,5$   $\lambda_{\text{возб.}}=380$  нм

Спектры люминесценции кислых экстрактов, выделенных из кумисской грязи (рис. 4.11), располагаются в более короткой области спектра ( $\lambda_{\text{люм.}}=480$  нм,  $\lambda_{\text{возб.}}=380$  нм) и, по-видимому, связаны с наличием в их составе веществ типа оксикислот, их эфиров и других производных, люминесцирующих в ультрафиолетовой, фиолетовой и синей областях спектра ( $\lambda=396-515$  нм), а также биологических пигментов. В табл. 4.7 приведены

характеристики спектров люминесценции органических веществ, выделенных из грязей остальных месторождений, которые подтверждают вышеупомянутые различия в составе органических веществ сопочных и иловых грязей.

Спектры люминесценции органических веществ, выделенных из грязевых растворов месторождений Ахтала и Кумиси экстракцией при рН 7 и рН 2, оказались аналогичны спектрам органических веществ соответствующих грязей, интенсивность люминесценции элюатов намного ниже. Этот факт указывает на

Таблица 4.7

Максимумы спектров люминесценции органических веществ сопочных и иловых грязей, выделенных методами экстракции из нейтральной и кислой среды и тонкослойной хроматографии

Проба	Хроматографические зоны									
	рН 7						рН 2			
	R <sub>f</sub> =0-0.1		R <sub>f</sub> =0.4-0.6		R <sub>f</sub> =0.7-1.0		R <sub>f</sub> =0-0.1		R <sub>f</sub> =0.3-0.5	
	λ <sub>возб.</sub> , нм	λ <sub>люм.</sub> , нм	λ <sub>возб.</sub> , нм	λ <sub>люм.</sub> , нм	λ <sub>возб.</sub> , нм	λ <sub>люм.</sub> , нм	λ <sub>возб.</sub> , нм	λ <sub>люм.</sub> , нм	λ <sub>возб.</sub> , нм	λ <sub>люм.</sub> , нм
Сопочные грязи										
Ахтала	460	530	460	520	380	470	480	545	480	545
Центральная Кила-Купра	480	540	460	520	360	480	480	560	480	550
Восточная Кила-Купра	460	530	460	520	380	480	475	550	460	520
Южная Тюльки-тапа	460	510	460	510	380	460	470	530	470	530
Пховели	460	540	460	520	390	460	480	530	440	510
Полпой-теби	460	520	460	510	380	480	470	540	460	520
Иловые грязи										
Кумиси	380	490, 680	360	480, 680	360	480	380	480	380	480
Палиастоми	не определ.		420	510	360	480	не определ.		390	480

то, что в грязевой раствор переходит лишь незначительная часть люминесцирующих веществ, в основном низкомолекулярных, обладающих большой растворимостью в воде.

## Компонентный состав органических веществ грязей и грязевых растворов (метод газовой хроматографии- хроматомасспектрометрии)

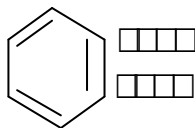
### Состав углеводов

Предварительно выделенные хроматографически вещества, в составе которых предполагалось преобладание алифатических углеводов, подвергли анализу методом ГХ-ХМС. Данные представлены на рис. 4.12, 4.13 и 4.14. Как видно из рис. 4.12, спектр углеводов, выделенных из кумисской грязи, представлен гомологическим рядом  $C_{14}$ - $C_{30}$  и напоминает картину, характерную для природных вод, содержащих биогенные углеводороды. Наблюдалось заметное преобладание углеводов в области их высококипящих компонентов с нечетным числом углеродных атомов ( $C_{25}$ ,  $C_{27}$ ,  $C_{29}$ ), что дополнительно подтверждает их биогенное происхождение.

Спектр углеводов сопочной грязи Ахтала (рис. 4.13) в большей степени напоминает спектр углеводов нефти (наличие «неразрешенного горба») и содержит многочисленные изомеры. Вместе с тем отмечено заметное преобладание углеводов с нечетным числом атомов углерода, т.е. биогенных углеводов. Следовательно, углеводороды сопочной грязи Ахтала имеют смешанное происхождение.

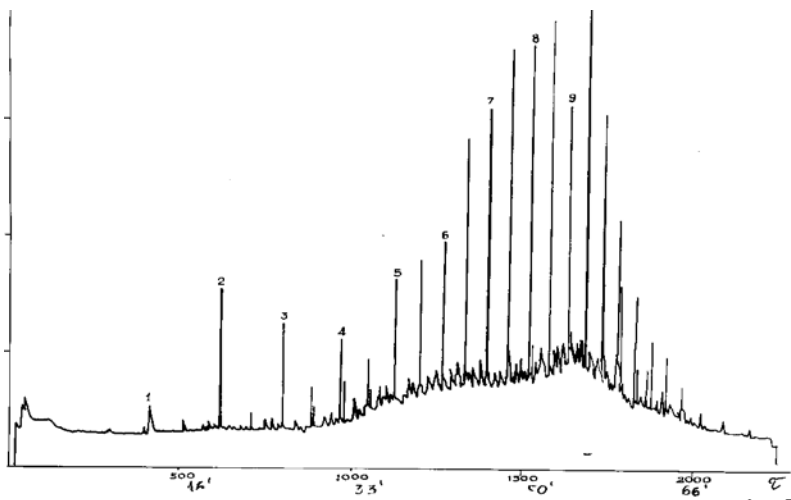
На спектре углеводов (рис. 4.14), выделенных из грязи месторождения Центральная Кила-Купра, в основном преобладают алифатические углеводороды  $C_{14}$ - $C_{28}$ .

Обнаружены интенсивные пики





веществ, структуры которых принадлежат эфирам фталевой кислоты с двумя октановыми радикалами и их изомером. Появление производных фталевой кислоты в



экстрактах органических веществ грязей труднообъяснимо.

Рис. 4.12. Хроматограмма органических веществ, выделенных из кумисской грязи экстракцией ацетоном и хлороформом из нейтральной среды ( $R_f=0.7-1,0$ )

1-9 – алифатические углеводороды  $C_{14}H_{30}-C_{28}H_{58}$

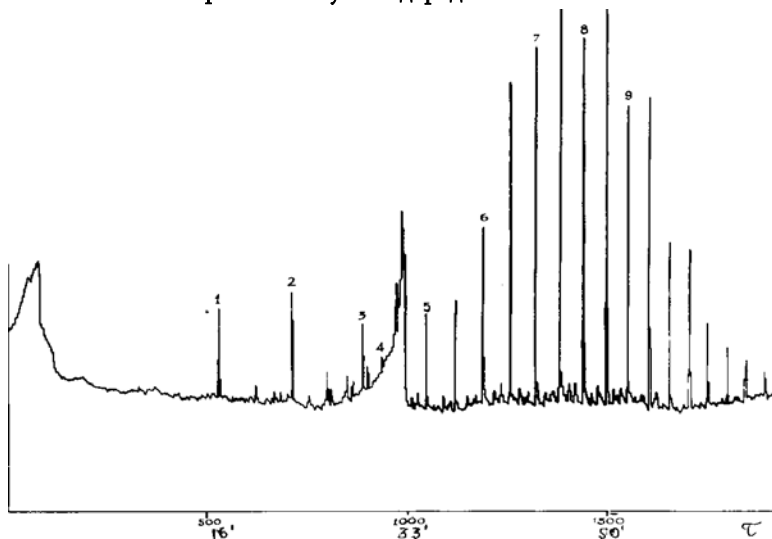


Рис. 4.13. Хроматограмма органических веществ, выделенных из ахтальской грязи экстракцией ацетоном и хлороформом из нейтральной среды ( $R_f=0,7-1,0$ )  
1-9 – алифатические углеводороды  $C_{12}H_{26}-C_{28}H_{58}$

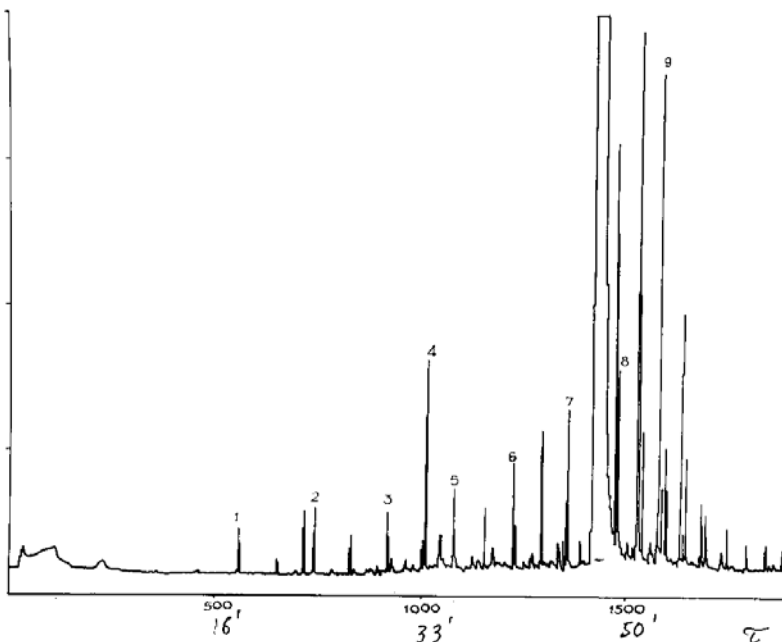
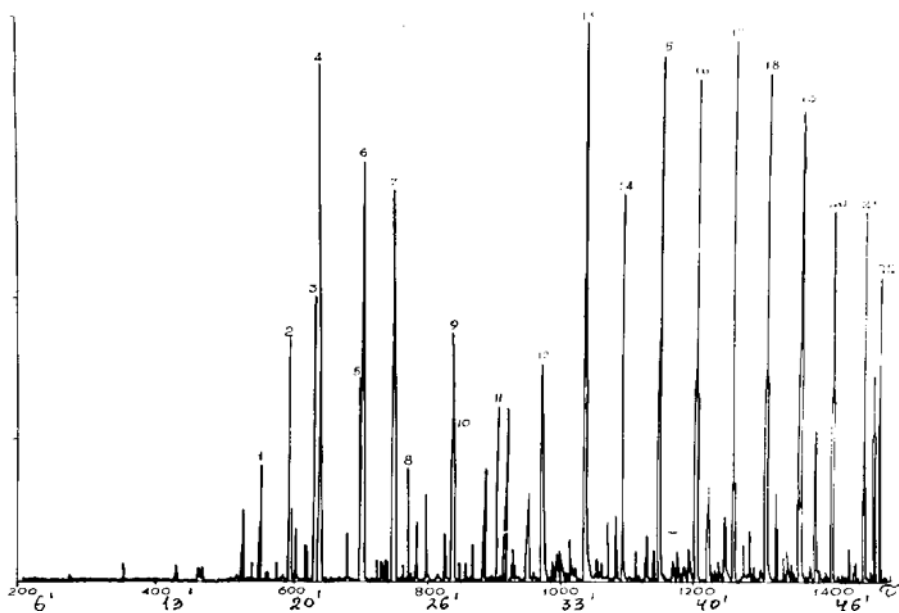


Рис. 4.14. Хроматограмма органических веществ, выделенных из грязи Центральная Кила-Купра экстракцией из нейтральной среды ( $R_f=0,7-1,0$ )  
1-9 - алифатические углеводороды  $C_{14}H_{30}-C_{28}H_{58}$

## Состав окисленных соединений

Аналізу были подвергнуты органические вещества, выделенные из сопочных и иловых грязей и грязевых растворов экстракцией при рН 7 (хроматографические зоны  $R_f=0-0,6$ ) и рН 2 (хроматографические зоны  $R_f=0-0,5$ ). Перед введением в хроматомаксетрометр пробы концентрировали под вентилятором и растворяли в гексане. Поэтому априори на хроматограммах не представлялось возможным обнаружить

летучие вещества и вещества, нерастворимые в гексане, в частности, высокомолекулярные люминесцирующие вещества типа смол, асфальтенов, ряда органических кислот, фенолов и т.д. Окисленные соединения нейтральных экстрактов грязей месторождений Ахтала и Кумиси представлены на рис. 4.15 и 4.16. Характерно наличие фона неразрешенных пиков



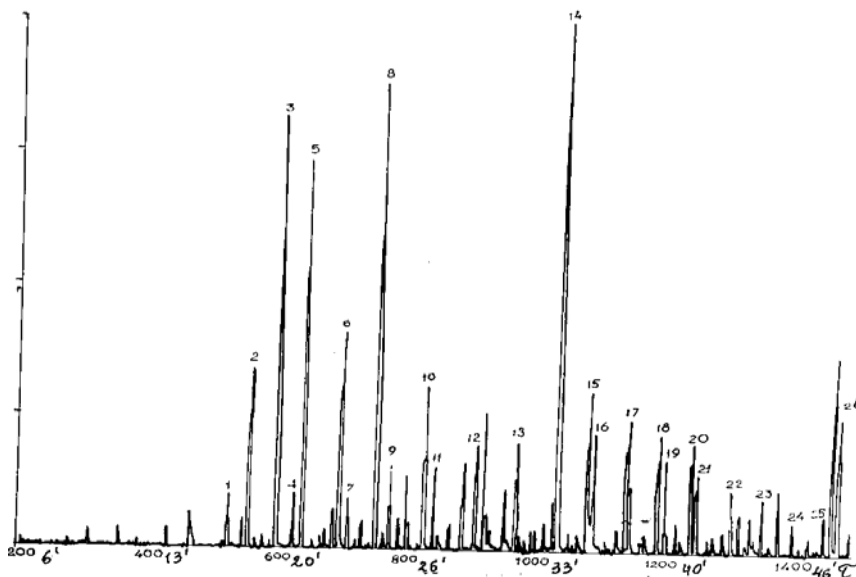
неидентифицированных соединений. Основными

компонентами химического состава являются спирты ( $C_{16}$ ,  $C_{18}$ ), карбоновые кислоты ( $C_{14}$ ,  $C_{16}$ ,  $C_{18}$ ,  $C_{20}$ ), содержащиеся в незначительных количествах, и соответствующие им эфиры.

Характерно, что на хроматограммах были обнаружены лишь  
представители

Рис. 4.15. Хроматограмма органических веществ, выделенных из кумисской грязи экстракцией ацетоном и хлороформом из нейтральной среды ( $R_f=0-0,5$ )

1 – тетрадекановая кислота –  $C_{14}H_{28}O_2$ ; 2 – гексадеканол –  $C_{16}H_{34}O$ ;  
3, 5, 7, 8, 10, 12, 14–21 – алифатические углеводороды –  $C_{19}H_{40}-C_{33}H_{68}$ ;  
4 – дибутиловый эфир фталевой кислоты –  $C_{16}H_{22}O_4$ ; 6 – гексадекановая кислота –  $C_{16}H_{32}O_2$ ; 7 – октадеканол –  $C_{18}H_{36}O$ ; 9 – октадекановая кислота –  $C_{18}H_{36}O_2$ ; 13 – диоктиловый эфир фталевой



кислоты –  $C_{24}H_{48}O_4$

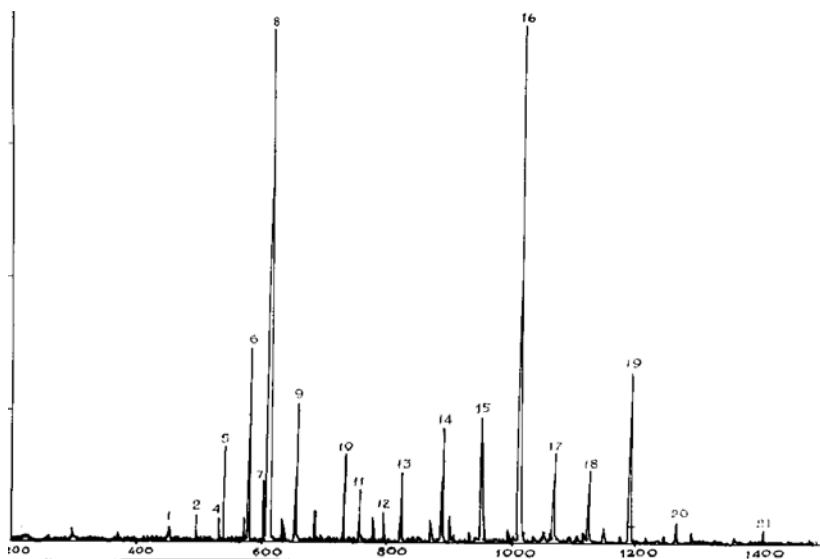
Рис. 4.16. Хроматограмма органических веществ, выделенных из ахтальской грязи экстракцией ацетоном и хлороформом из нейтральной среды ( $R_f=0-0,6$ )

1,4,7,9,11,12,13,16,19,21-25 – алифатические углеводороды –  $C_{18}H_{38}-C_{33}H_{68}$ ,  
2 – тетрадекановая кислота, 3 – гексадеканол, 5 – дибутиловый эфир фталевой кислоты, 6 – гексадекановая кислота, 8 – октадекановая кислота, 14 – диоктиловый эфир фталевой кислоты, 15, 17, 18, 20 – эфиры

**фталевой кислоты, 26 – гексадециловый эфир гексадекановой кислоты**

этих классов, содержащие четное число углеродных атомов. На хроматограмме органических веществ кумисской грязи обнаружены значительные количества твердых, по-видимому, биогенных, высокомолекулярных парафинов  $C_{27}-C_{35}$ . На хроматограмме ахтальской грязи найдены эфиры фталевой кислоты с двумя октильными радикалами  $C_{24}H_{38}O_4$  и их изомеры. Отмечен пик, принадлежащий гексадециловому эфиру гексадекановой кислоты  $C_{32}H_{64}O_2$ .

Полярные органические соединения сопочных и иловых грязей, выделенные экстракцией из кислой среды, представлены широким спектром веществ, в составе которых преобладают кислоты с числом атомов углерода  $C_{13}$ - $C_{20}$ , жирные



спирты, незначительные количества твердых высокомолекулярных парафинов (рис.4.17 и 4.18). Максимальные пики могут быть интерпретированы как дибутиловые и диоктиловые эфиры фталевой кислоты, особенно характерные для органических веществ ахтальской грязи.

Рис. 4.17. Хроматограмма органических веществ, выделенных из ахтальской грязи хлороформом из кислой среды ( $R_f=0-0,5$ )  
 1,4,7,11,13,14,15,17-21 – алифатические углеводороды –  $C_{17}H_{36}$ - $C_{31}H_{62}$ ,  
 2 – тридекановая кислота, 5 – тетрадекановая кислота, 6 – гексадеканол, 8 – дибутиловый эфир фталевой кислоты, 9 – гексадекановая кислота, 10 – октадеканол, 12 – октадекановая кислота, 16 – диоктиловый эфир фталевой кислоты

Состав органических веществ, выделенных из грязевых растворов ахтальской и кумисской грязей, несравненно более прост (рис. 4.19-4.22). В экстрактах, выделенных из нейтральной среды, найдены углеводороды  $C_{14}$ - $C_{32}$ , причем количества их в экстрактах кумисской грязи очень низки. Отчетливо выделяются пики, принадлежащие дибутиловым и диоктиловым эфирам фталевой кислоты. На хроматограммах кислых экстрактов эти пики являются, по существу,

един  
стве  
нны  
ми.

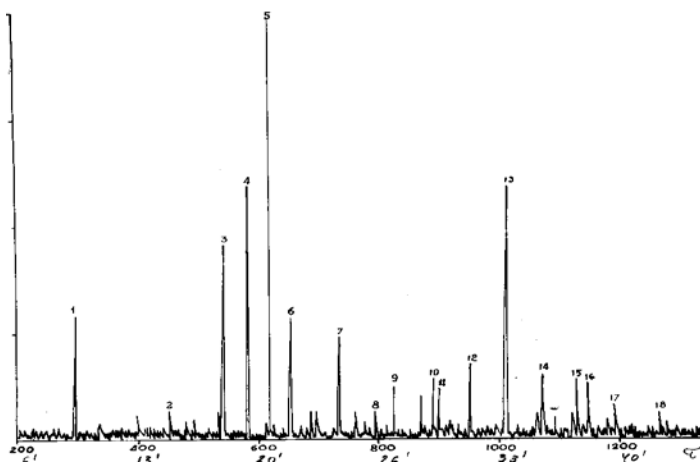
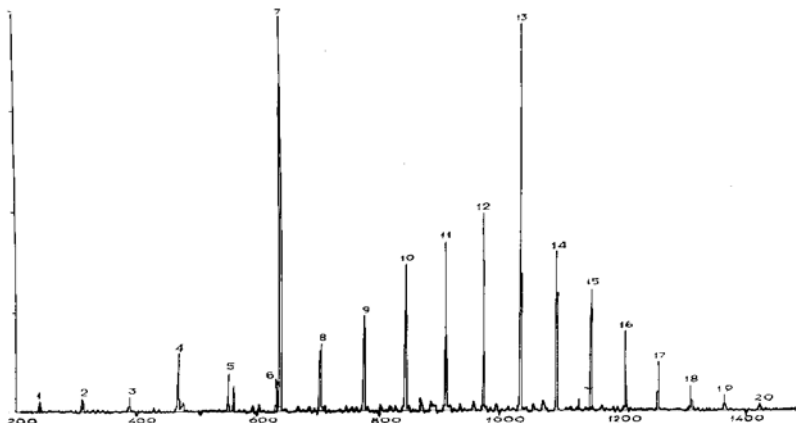


Рис. 4.18. Хроматограмма органических веществ, выделенных из кумисской грязи экстракцией хлороформом из кислой среды ( $R_f=0,0,5$ )

- 1 – циклогексанол, 2,9,10,12,14,15,17,18 – алифатические углеводороды –  $C_{17}H_{36}$ - $C_{29}H_{60}$ , 3 – тетрадекановая кислота; 4 – гексадеканол, 5 – дибутиловый эфир фталевой кислоты, 6 – гексадекановая кислота,



7 – октадеканол, 8 – октадекановая кислота, 11 – октан-оксибис,

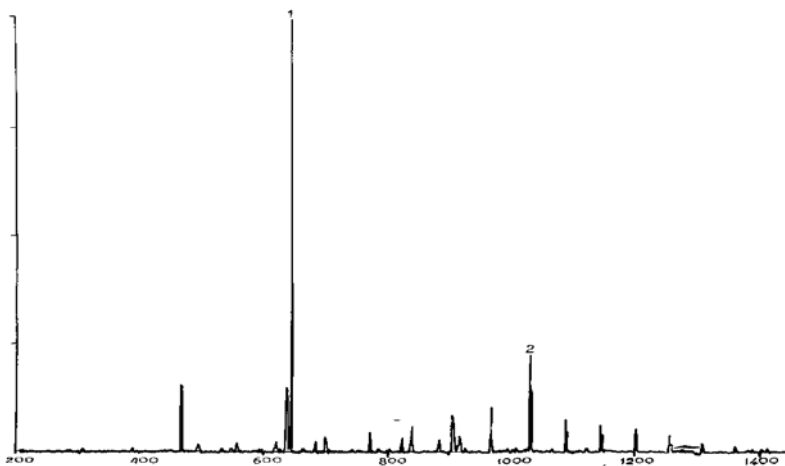


13 – диоктиловый эфир фталевой кислоты

Рис. 4.19. Хроматограмма органических веществ, выделенных из грязевого раствора Ахтала хлороформом из нейтральной среды ( $R_f=0-0,5$ )

1-6, 8-20 – алифатические углеводороды  $C_{14}H_{30}-C_{32}H_{66}$ ;

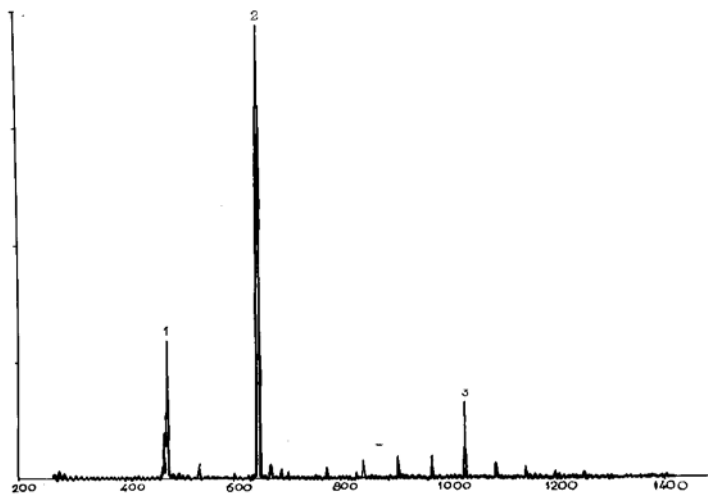
7 – дибутиловый эфир фталевой кислоты,



13 – диоктиловый эфир фталевой кислоты

Рис. 4.20. Хроматограмма органических веществ, выделенных из

грязевого раствора Кумиси экстракцией хлороформом из  
нейтральной среды ( $R_f=0,5$ )  
1 – дибутиловый эфир фталевой кислоты,



2 – диоктиловый эфир фталевой кислоты

Рис. 4.21. Хроматограмма органических веществ, выделенных из грязевого  
раствора Ахтала экстракцией из кислой среды ( $R_f=0,5$ )

1 – дибутиловый эфир фталевой кислоты,

2 – диоктиловый эфир фталевой кислоты

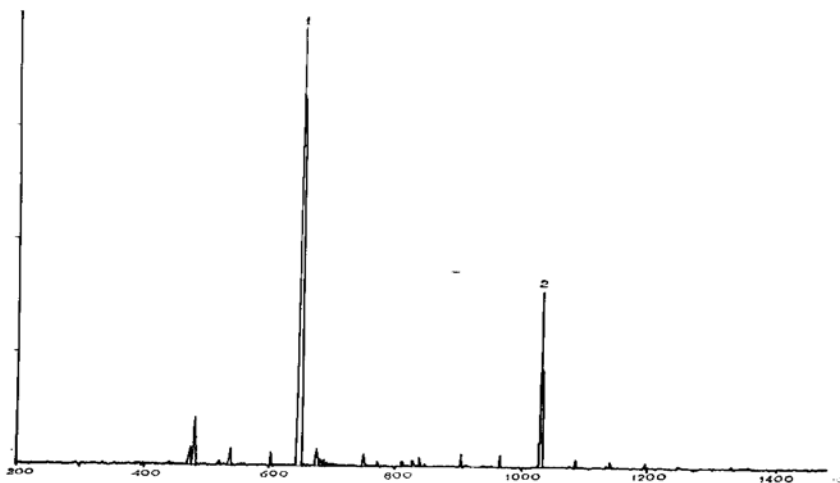


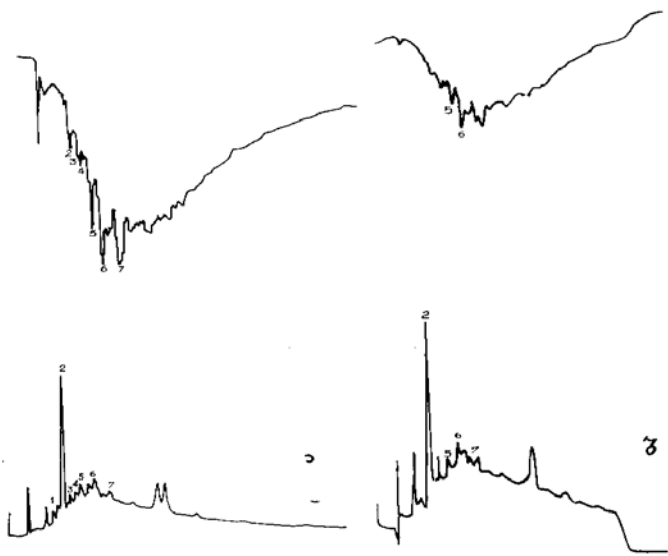
Рис. 4.22. Хроматограмма органических веществ, выделенных из грязевого раствора Кумиси экстракцией из кислой среды ( $R=0-0,5$ )  
 1 – дибутиловый эфир фталевой кислоты,  
 2 – диоктиловый эфир фталевой кислоты

**Компонентный состав полициклических углеводородов  
 (метод высокоэффективной жидкостной хроматографии  
 с УФ-спектрофотометрическим и люминесцентным  
 детектированием)**

Изучение этого класса соединений представляло особый интерес, поскольку ПАУ относятся к числу одних из наиболее распространенных и опасных веществ, многие из которых обладают повышенной токсичностью и даже канцерогенностью.

Анализ ПАУ был выполнен методом ВЭЖХ. Наряду с информацией об их качественном составе были получены данные, характеризующие их количественное содержание.

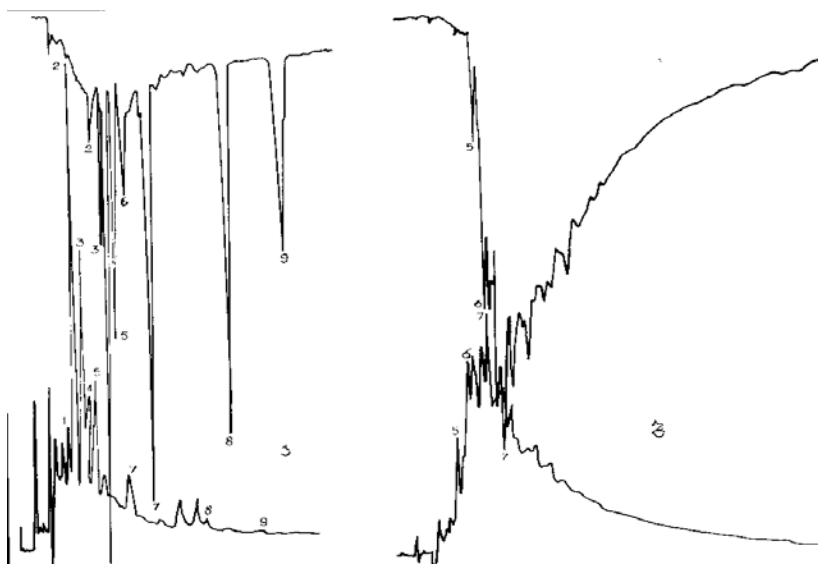
На хроматограммах исследуемых сопочных и иловых грязей было обнаружено по 18-25 пиков, принадлежащих ароматическим соединениям неизвестной природы (рис. 4.23-4.28).



Из них лишь некоторая часть была идентифицирована.

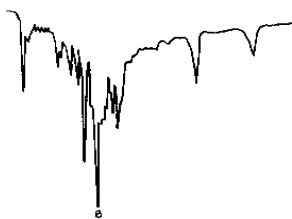


Рис. 4.23. Хроматограммы разделения ПАУ, выделенных из



грязей Ахтала (а) и Южная Тюльки-тапа (б)

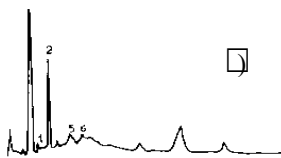
Рис. 4.24. Хроматограммы разделения ПАУ, выделенных из  
грязей Пховели (а) и Центральная Кила-Купра (б)



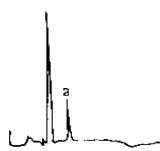
□



□



□



□

□

Рис. 4.25. Хроматограммы разделения ПАУ, выделенных из грязей Полпой-Теби (а) и Восточная Кила-Купра (б)

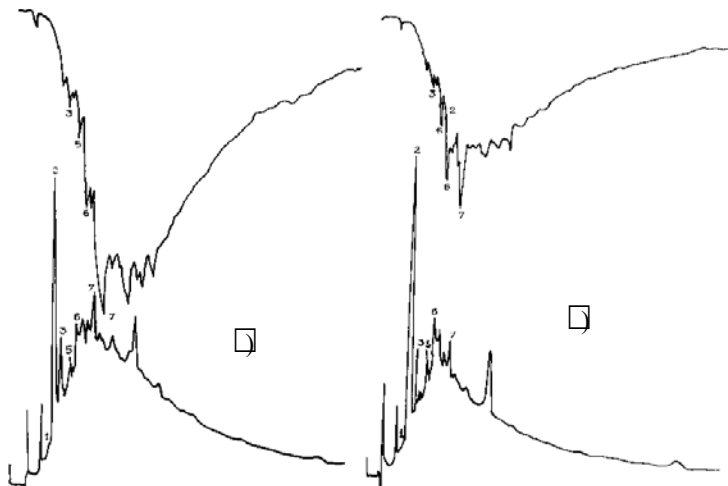
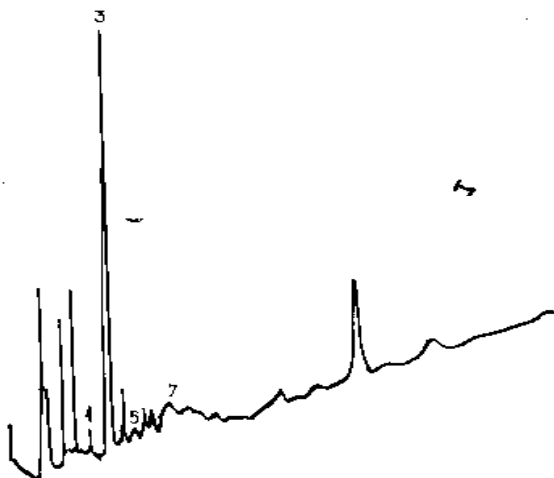


Рис. 4.26. Хроматограммы разделения ПАУ, выделенных из грязей Кумиси (а) и Палиастоми (б)



**Рис. 4.27. Хромотограмма разделения ПАУ, выделенных из  
грязи Дманиси**

Характерно значительное преобладание ПАУ как по числу компонентов, так и по величинам их концентраций в сопочных грязях. Более высокие содержания характерны для грязей место-рождений Ахтала, Восточная Кила-Купра и особенно Пховели, где в незначительных количествах был обнаружен метилхолантрен. Как видно из табл. 4.8, одним из наиболее распространенных и содержащихся в наибольших количествах является пирен, который обнаружен во всех сопочных и в ряде иловых грязей (Кумиси). Следует отметить, что пирен в количествах, на порядок превышающих содержание других ПАУ, встречается часто во многих природных средах (вода, донные отложения и т.д.), не подверженных антропогенному влиянию, и наличие его в лечебных грязях дополнительно подтверждает возможность образования его биогенным путем.

Таблица 4.8

Результаты определения качественного состава и количественного содержания ПАУ в сопочных и иловых грязах

Исследуемая проба	Общее число найденных пиков		Полициклические ароматические углеводороды								
	по УФ	по люм.	Нафталин			∑ аценафтена флуорен			Фенантрен		
			Время удерживания Rt, (сек) по УФ	Подтвержден. по люм	мкг/г сух. гязи	Rt, (сек) по УФ	мкг/г сух. гязи	Rt, (сек) по УФ	Rt, (сек) по УФ	мкг/г сух. гязи	Rt, (сек) по УФ
Ахтала	25	20	415	+	0,90	494	+	0,30	516	+	0,10
Центр. Кила-Купра	22	20-22	381	+	1,60	445	-	0,27	-	-	-
Пховели	19	20-22	410	+	0,50	455	+	2,10	521	+	0,10
Восточн. Кила-Купра	22	20-22	416	+	0,30	455	-	0,70	513	+	0,10
Полпой-Теби	24	18-20	410	+	0,30	449	-	1,90	509	+	0,10
Южная Тюльки-Тапа	21	18-20	414	-	0,10	454	-	0,30	513	+	0,10
Кумиси	22	20-24	430	-	0,30	480	-	0,60	-	-	-
Палиастоми	9	12-14	-	-	-	479	-	0,20	-	-	-
Дманиси	25	24-26	-	-	-	-	-	-	-	-	-



Продолжение таблицы 4.8

Исследуемая проба	Полициклические ароматические углеводороды								
	Антрацен			Σ ДМБА флуорантен			Пирен		
	Rt, (сек) по УФ	Подтвержд. по люм.	мкг/г	Rt, (сек) по УФ	Подтвержд. по люм.	Rt, (сек) по УФ	Rt, (сек) по УФ	Подтвержд. по люм.	Rt, (сек) по УФ
Ахтала	581	+	0,10	604	-	0,60	682	+	0,80
Центр. Кила-Купра	-	-	-	597	+	0,30	670	+	0,80
Пховели	551	+	0,02	623	-	0,10	698	+	0,10
Восточн. Кила-Купра	-	-	-	603	+	0,40	680	+	0,30
Полпой-Теби	-	-	-	599	+	0,40	672	+	0,20
Южная Тюльки-тапа	-	-	-	602	+	0,20	679	+	0,20
Кумиси	-	-	-	649	-	0,10	747	+	0,10
Палиастоми	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Дманиси	-	-	-	578	-	0,10	-	-	-

Продолжение таблицы 4.8

Исследуемая проба	Хризен			3,4 бензпирен			Метилхолантрен		
	Rt, (сек) по УФ	Подт-вержд. по люм.	мкг/г	Rt, (сек) по УФ	Подт-вержд. по люм.	мкг/г	Rt, (сек) по УФ	Подт-вержд. по люм.	мкг/г
Ахтала	851	+	0,40	-	-	-	-	-	-
Центр. Кила-Купра	838	+	1,60	1422	-	0,53	-	-	-
Пховели	884	+	0,10	1496	+	0,01	1937	+	0,01
Восточн. Кила-Купра	845	+	0,30	1280	-	0,10	-	-	-
Полпой-Теби	839	+	0,50	-	-	-	-	-	-
Южная Тюльки-тапа	845	-	0,10	-	-	-	-	-	-
Кумиси	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Палиастоми	-	-	-	1580	-	0,10	-	-	-
Дманиси	806	-	0,10	-	-	-	-	-	-

## Содержание основных групповых компонентов органических веществ грязей

Проведенные исследования качественного состава органических веществ и анализ единичных сведений, имеющихся в литературе, привели к выводу о том, что наиболее характерными компонентами органических веществ лечебных грязей могут быть углеводороды, окисленные нефтяные компоненты (для сопочных грязей), гуминовые вещества, органические кислоты, фенолы.

В связи с этим представляло интерес изучить содержание этих компонентов в исследуемых сопочных и иловых грязях и дать их сравнительную оценку.

Ниже приводятся результаты определения их в сопочных и иловых грязях и грязевых растворах исследуемых месторождений.

### Углеводороды

Ранее приведены данные, подтверждающие наличие в грязях широкого спектра углеводородов. Количественное их содержание в исследуемых объектах представлено в табл. 4.9.

Таблица 4.9

Суммарное содержание углеводородов в сопочных  
и иловых грязях

№	Исследуемая проба	Углеводороды, мг/г сухой грязи
1	Ахтала	2,8
2	Центральная Кила-Купра	8,7
3	Пховели	1,5
4	Восточная Кила-Купра	1,6
5	Полпой-Теби	0,7
6	Южная Тюльки-тапа	4,9
7	Кумиси	2,0

8	Палиастоми	0,3
9	Дманиси	0,9

Как видно из приведенных данных, для сопочных грязей наблюдаются гораздо более высокие концентрации углеводов, значительная часть которых, как показано выше, нефтяного происхождения. Особенно много углеводов найдено в грязи месторождения Центральная Кила-Купра, что согласуется с аномально высоким содержанием в ней органического вещества.

В иловых грязях более высокие концентрации углеводов характерны для месторождения Кумиси.

### Смолы, асфальтены

Эти нефтяные компоненты могут быть характерны только для сопочных грязей. Содержание их приведено в табл. 4.10. Количество смолистых компонентов равно и превышает концентрацию углеводов, что указывает на накопление этих более устойчивых к биодegradации компонентов в процессе формирования.

Таблица 4.10

Содержание смолистых компонентов в сопочных  
грязях

Исследуемая проба	Смолистые компоненты, мг/г сухой грязи	
	Смолы	Асфальтены
Ахтала	3,2	0,6
Центральная Кила-Купра	5,2	2,9
Пховели	1,3	0,7
Восточная Кила-Купра	1,5	0,8
Полпой-Теби	0,9	0,6

Южная Тюльки-тапа	3,0	0,6
-------------------	-----	-----

В табл. 4.11 приведены данные, характеризующие долю нефтяных компонентов (углеводородов, смол, асфальтенов) в общей сумме органических веществ, содержащихся в глинах (по величине  $C_{орг.}$ ). Одновременно представлены данные по содержанию битумов.

Таблица 4.11

Доля нефтяных компонентов и битумов в общей сумме органических веществ в глинах

Исследуемая проба	Доля от общего содержания органических веществ, %	
	Битумы	Нефтяные компоненты
Ахтала	36	20
Центральная Кила-Купра	42	20
Пховели	24	11
Восточная Кила-Купра	22	5.5
Полпой-Теби	28	4.5
Южная Тюльки-тапа	22	17
Кумиси	6,3	5
Палиастоми	12	0.5
Дманиси	4.1	0.6

Как видно из табл. 4.11, доля нефтяных компонентов от суммы органических веществ в различных сопочных глинах колеблется от 4,5 до 20%. Максимально их содержание в глинах месторождений Ахтала и Центральная Кила-Купра.

В иловых глинах содержание углеводородов гораздо ниже (0,5-5%). Как было установлено выше, они биогенного происхождения.

В табл. 4.11 одновременно представлены данные по содержанию битумов. Более высокие величины, характеризующие содержание битумов, естественны, так как в

состав последних, помимо нефтяных компонентов, входят другие извлекаемые спирто-бензольной смесью вещества (спирты, эфиры, частично жирные кислоты). Обращает внимание, что близкие величины, характеризующие содержание битумов, получены при изучении битуминологического состава сопочных грязей Грузии (содержание битумов в грязи Ахтала - 36%).

### Гуминовые вещества

Изучение содержания и качественного состава гуминовых веществ (табл. 4.12) в исследуемых сопочных и иловых грязях показало, что содержание их колеблется от 22 до 70%, в среднем составляет 25-40% от общей суммы в них органического вещества. Наиболее богаты гуминовыми веществами месторождения Центральная Кила-Купра (44%). Для иловых грязей характерны более высокие концентрации, на долю гуминовых веществ в них приходится до 70% от общей суммы органических веществ (Кумиси, Палиастоми).

Обращают внимание необычные соотношения гуминовых и фульвокислот  $C_{гк}/C_{фк}$ , которые для поверхностных вод в большинстве случаев равны 1:10. В исследуемых грязях концентрации гуминовых и фульвокислот одного порядка и соотношения их колеблются в основном от 0,5 до 1,1.

Таблица 4.12

Содержание гуминовых и фульвокислот в сопочных  
и иловых грязях

Исследуемая проба	Содержание С, мг/г	Углерод гуминовых веществ от общего органического углерода, %	С гк/фк
Ахтала	3,7	23	0,80
Пховели	3,9	26	0,85
Восточн. Кила-Купра	6,3	35	0,50
Центр. Кила-Купра	28,0	44	1,16
Южная Тюльки-тапа	5,5	22	0,22
Полпой-Теби	6,7	28	0,37
Кумиси	13	60	1,09
Палиастоми	27	69	1,07
Дманиси	29	40	0,70

### Органические кислоты

В табл. 4.13 приведены результаты определения суммарного содержания органических кислот потенциметрическим методом.

Интерпретируя полученные данные, можно сделать вывод о том, что органические кислоты вносят существенный вклад (до 20-26%) в общую сумму содержащихся в гязях органических веществ. Высокие абсолютные количества их найдены в иловых гязях высокопродуктивных озер Дманиси, Палиастоми и сопочных гязях месторождений Центральная и Западная Кила-Купра. В сопочных гязях концентрации органических кислот более равномерны и в общем виде выше, чем в иловых гязях.

Таблица 4.13  
Результаты определения суммарного содержания органических кислот в сопочных и иловых гязях

Исследуемая проба	Органические кислоты, мкг-экв/г сухой грязи	Доля органических кислот от общего органического углерода, %
Ахтала	128	25
Пховели	104	20
Восточная Кила-Купра	105	16
Западная Кила-Купра	415	26
Центральная Кила-Купра	524	25
Южная Тюльки-тапа	134	15
Северная Тюльки-тапа	127	11
Полпой-Теби	139	16
Кумиси	100	14
Надарбазеви	76	5
Дманиси	410	18
Палиастоми	260	19
Базалети	81	4
Цаиши	103	7

Полученные методом распределительной хроматографии сведения о содержании и составе летучих жирных кислот и непредельных, окси-и кетокислот (табл. 4.14) показали, что на долю летучих кислот приходится от 13-40%.

При этом доля летучих кислот в сопочных гязях гораздо выше (31-40%), что согласуется с известным фактом о том, что повышенные концентрации их характерны для подземных вод нефтегазоносных горизонтов.

В общей сумме органических кислот на долю летучих и непредельных одно- и двухосновных, кето- и оксикислот приходится в сопочных гязях 40-60%, в иловых 20-50%. Остальную часть их, повидимому, составляют высшие жирные и другие кислоты.

Таблица 4.14

Содержание летучих и нелетучих органических кислот



В СОПОЧНЫХ И ИЛОВЫХ ГРЯЗЯХ

Исследуемая проба	Летучие, мкг-экв/г сухой грязи		Нелетучие, мкг-экв/г		Доля летучих кислот, %
	масляная, пропионовая	уксусная	Г <sup>x</sup>	П <sup>xx</sup>	
Ахтала	6,0	10,0	18,0	16,0	31
Центральная Кила-Купра	7,0	9,5	17,4	14,7	31
Восточная Кила-Купра	7,4	11,4	10,5	18,4	34
Пховели	12,8	11,0	17,0	18,0	40
Южная Тюльки- тапа	11,6	7,9	17,5	16,3	36
Полпой-Теби	11,0	12,8	17,0	18,0	39
Кумиси	5,0	5,0	14,1	17,2	24
Дманиси	1,6	10,1	15,6	14,1	14
Палиастоми	3,0	5,0	15,2	16,3	22

<sup>x</sup> фумаровая, глутаровая, адепиновая, пировиноградная, молочная, янтарная, щавелевая, галловая, малоновая;

<sup>xx</sup> лимонная, винная, яблочная.

### Фенолы

Результаты определения фенолов в сопочных и иловых грязях приведены в табл. 4.15. Как видно из полученных данных, содержание фенолов в иловых грязях в 4-7 раз выше, чем в сопочных грязях. Вероятно, столь значительная разница в их концентрациях обусловлена некоторым привнесением фенолов извне, а также за счет их продуцирования в богатых микрофлорой иловых грязях, особенно в объектах, где протекает интенсивный процесс гумусообразования.

В сопочных же грязях содержание фенолов отражает их естественный характер формирования и залегания.

Таблица 4.15

Суммарное содержание фенолов в сопочных и иловых  
грязях

№	Исследуемая проба	Фенолы, мкг/100 г сухой грязи
1	Ахтала	230
2	Пховели	290
3	Восточная Кила-Купра	250
4	Западная Кила-Купра	300
5	Центральная Кила-Купра	360
6	Южная Тюльки-тапа	200
7	Северная Тюльки-тапа	260
8	Полпой-Теби	210
9	Кумиси	590
10	Палиастоми	2180
11	Дманиси	1400
12	Надарбазеви	940
13	Базалети	900
14	Цаиши	850

## 5. РЕГЕНЕРАЦИЯ ПЕЛОИДОВ И ИСПОЛЬЗОВАНИЕ «СУХОЙ» ГРЯЗИ

При использовании пелоидов для лечебных процедур актуальным является вопрос вторичного употребления грязи, что становится возможным после их регенерации, т.е. восстановления физических свойств, физико-химического состава и санитарно-бактериальных показателей.

Перемешивание первичной грязи, нагревание, разбавление водой, перенос, контакт с больным во время процедуры, в

значительной степени меняют все вышеназванные показатели грязи.

С физико-химической точки зрения, грязь становится менее вязкой и пластичной, уменьшается сопротивление сдвигу. Замечается уменьшение количества сероводорода, наблюдается сдвиг в положительную сторону окислительно-восстановительного потенциала, что объясняется частичным окислением грязи во время подогрева и бальнеопроцедур. Происходят значительные микро-биологические изменения, что отражено в публикациях [10].

После употребления грязь становится более светлой, часто приобретает неприятный «гнилой» запах, начинает «кипеть». Все это, естественно, ухудшает качество грязи, но является значительным этапом регенерации, поскольку способствует разложению органических веществ и заполнению легко усвояемыми углеводородами, гуминовыми кислотами и битумами. Одновременно происходит очищение грязи от извне попавших во время использования веществ.

Интенсивность бактериального «взрыва» и его продолжительность, в основном, зависят от химического состава грязи и, после ее использования, от условий хранения. Протекание микробиологических процессов ускоряет высокая температура (25-40°C) при хранении, надежная изоляция от воздуха – для всех сульфидных разновидностей, что достигается хранением грязи в бассейне под слоем воды. Или, наоборот, аэрация грязи – для окисления железистых компонентов.

Одним из условий правильного ведения грязевого хозяйства является режим хранения грязи, добытой из озера и предназначенной для лечения, а также грязи, уже использованной после приема процедур.

Были выделены три стадии регенерации:

1. гниения длительностью 10-15 дней;

2. накопления сероводорода за счет сульфатредукции;
3. затухания биопроцессов через 2-3 месяца.

Для высокоминерализованных грязей интенсивность накопления сероводорода в 1,5 раза меньше, чем в слабоминерализованных грязях, что предопределило, соответственно, больший срок регенерации.

Для сокращения сроков регенерации в использованную грязь вносили чистую натуральную грязь в количестве 1/3, 1/2 от использованной. Наблюдение за оседанием и уплотнением грязи продолжалось в течение года. Отбирались пробы для физико-химического, санитарно-бактериологического и микробиологического анализа. Изучались бактерицидные свойства грязи.

Результаты наблюдений отражены в таблице 5.1.

При сравнении физико-химических показателей сделаны следующие выводы:

- при регенерации использованной грязи добавление к ней натуральной является положительным фактором, который ускоряет процесс регенерации и способствует ее самоочищению. Лучшие результаты получены при добавлении к использованной грязи 1/3 натуральной грязи.
- труднее всего поддается регенерации отстойная грязь. Очевидно, здесь играет разрушение скелета и структуры при вымывании грязи пресной или слабо соленой водой. Добавление 1/3 отработанной грязи способствует оструктуриванию обмывочной грязи, однако этот процесс длительный (10-12 месяцев).

Рост пластичности грязи за этот период является результатом восстановления структуры грязи.

Сам процесс осаждения твердой фазы в начале опыта протекает быстро, однако затем особенно замедляется в результате

создания тиксотропной структуры грязи, которая в свою очередь, разрушается при механическом перемешивании.

Таблица 5.1

Физико-химические показатели сопочной и иловой грязи

Показатели	Продолжительность регенерации, месяц	Сопочные грязи		Иловые грязи	
		До регенерации	После регенерации	До регенерации	После регенерации
Влажность, %	2-3	48	46-50	40	40-45
Липкость, дин/см <sup>2</sup>		6638	6000-6200	8550	8000-8500
Соппротивление сдвигу, дин/см <sup>2</sup>		3595	3000-3500	4200	4000-4200
Теплоемкость, кал/см <sup>2</sup> сек		0,55	0,5	0,68	0,6-0,7
pH		7,7	7,6	7,6	7,5-7,6
Нефтяные компоненты, мг/г		6,6	6,2-6,5	2,0	1,5-2,0
Гуминовые и фульвокислоты, мгС/г		3,7	3,0-3,2	13	11,0-12,0
Органические кислоты, мкг-экв/г		128	120-125	100,0	95,0
Санитарно-бактериологический показатель, Колититр		0,1-1	0,1	0,1-1	0,1-1

Микробиологическими исследованиями отмечается длительный срок регенерации стадии гниения.

Процесс набирания сероводорода при сульфатредукции продолжается от 2 до 10 месяцев.

Проведенные опыты позволили выработать практические рекомендации для регенерации грязей.

Наилучшей является смесь, полученная при равном соотношении использованной и натуральной грязи, однако практически можно принять добавление 1/3 натуральной грязи непосредственно при размещении использованной грязи в бассейне.

Таким образом, основная суть регенерации лечебной грязи состоит в восстановлении физико-химических свойств, существовании бактериального взрыва с его последующим тушением, восстановлении первоначального качественного и количественного состава физиологических групп микроорганизмов и, наконец, нормализации санитарно-бактериологических показателей.

Выдвинута идея лечения «сухой» грязью, в основу чего легло использование застывшей толстыми слоями сухой грязи. Ее большое накопление обнаружено на грузинских грязевых вулканах. Для изучения своеобразия «сухих» сопочных грязей проведены физико-химические исследования, в результате чего установлено, что в них сохранены биологически активные вещества – микроэлементы, гуминовые кислоты, углеводороды, органические кислоты, которые обуславливают биологическую ценность грязи.

Использование «сухой» сопочной грязи с лечебной целью положит начало значительному расширению возможностей грязелечения. Станет возможным приблизить курортное лечение к месту обитания больного.

## 6. КЛАССИФИКАЦИЯ И ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ЛЕЧЕБНЫХ ГРЯЗЕЙ ГРУЗИИ

Как отмечалось выше, одной из конечных задач настоящих исследований являлась систематизация изучаемых сопочных и иловых грязей Грузии в соответствии с существующей классификацией и оценка перспективности использования ряда мало эксплуатируемых или нетронутых до настоящего времени место-рождений, находящихся на территории республики, по аналогии их химического, минералогического, механического состава и физико-химических свойств с аналогичными параметрами грязей Ахтала и Кумиси, а также месторождений других регионов, бальнеологическая ценность которых доказана бесспорно.

Проведенный нами анализ, систематизация и интерпретация результатов исследований, представленных в предыдущей главе, направленные на решение этой задачи, изложены ниже.

В первую очередь было проведено сравнение тех характеристик, которые широко используются в анализе грязей и заложены в качестве критериев при оценке их свойств и их дифференциации. Для удобства и наглядности обобщенные результаты собственных исследований по определению этих показателей объединены в сводную таблицу 6.1.

Анализ данных, приведенных в табл. 2.7 и 6.1, позволил сделать следующие выводы:

- по основным физико-химическим свойствам (влажности, объемному весу, теплоемкости, величине, рН, Eh и другим параметрам) все исследуемые грязи Грузии довольно близки между собой и практически не отличаются от грязей месторождений других регионов. Величины сопротивления сдвигу

и липкость у грязей месторождений Кумиси и Ахтала (а также для грязи Цаиши) гораздо выше по сравнению с другими исследуемыми грязями. Тем не менее, последние по этим параметрам удовлетворительно укладываются в диапазон величин, наблюдаемых при изучении месторождений лечебных грязей других регионов;

Таблица 6.1

Характеристика химического, минералогического состава и физико-химических свойств сопочных и иловых грязей и грязевых растворов Грузии

№	Исследуемый показатель	Единицы измерения	Сопочные грязи	Иловые грязи
1	2	3	4	5
1.	Влажность	%	48-60	42-63
2.	Объемный вес	г/см <sup>3</sup>	1,22-1,62	1,20-1,84
3.	Соппротивление сдвигу	дин/см <sup>2</sup>	1945-3600	1820-6500
4.	Липкость	дин/см <sup>2</sup>	2090-6638	1470-9529
5.	Теплоемкость	кал/см <sup>2</sup> ·сек	0,55-0,69	0,54-0,70
6.	рН		7,0-8,6	6,6-7,9
7.	Окислительно-восстановительный потенциал, Eh	mV	-115-145	-110-180
8.	Зольность	%	82-93	86-95
9.	H <sub>2</sub> S	%	0,09-0,14	0,05-0,30
10.	FeS	%	0,08-0,16	0,10-0,50
11.	SiO <sub>2</sub>	%	40-53	44-56
12.	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	%	12-16	9-17
13.	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	%	3,5-5,9	2,5-14
14.	CaO	%	6,7-11,0	4,9-11,4
15.	MgO	%	2,1-4,0	2,1-4,6
16.	SO <sub>3</sub>	%	0,5-2,0	2,4-5,6
17.	Na <sub>2</sub> O	%	2,0-4,6	1,0-2,1
18.	K <sub>2</sub> O	%	1,6-2,7	1,1-2,5



19.	С <sub>орг</sub>	%	1,5-6,3	0,1-7,2
20.	N <sub>орг</sub>	%	0,06-0,25	0,01-0,34
21.	P <sub>орг</sub>	%	0,06	0-0,06

Продолжение таблицы 6.1

№	Исследуемый показатель	Единицы измерения	Сопочные грязевые растворы	Иловые грязевые растворы
22.	Натрий+калий	г/л	3,00-13,36	0,03-3,13
23.	Кальций+магний	г/л	0,03-1,10	0,01-0,63
24.	Хлориды	г/л	4,32-21,76	0,01-5,66
25.	Сульфаты	г/л	0,0006-0,24	0,03-3,27
26.	Минерализация	г/л	8,5-37,6	0,6-10,5

- по механическому составу исследуемые грязи идентичны (табл. 2.6) и могут быть отнесены к грязям тонкого остова, особенно сопочные грязи, в которых частицы диаметром менее 0,001 мм составляют значительную часть (15-30%);
- минералогический состав грязей также достаточно однороден и характеризуется преобладанием в кристаллическом скелете диоксида кремния SiO<sub>2</sub>, доля которого составляет 40-56% (табл. 2.4). В то же время минерализация грязевых растворов сопочных и иловых грязей колеблется в довольно широких пределах как внутри отдельных генетических групп, так и, особенно, между ними (табл. 2.3). Последнее дает основание по содержанию водорастворимых солей отнести их к различным типам (табл.6.2);
- по содержанию С<sub>орг.</sub>, N<sub>орг.</sub> и P<sub>орг.</sub> сопочные и иловые грязи относятся к так называемым минеральным грязям, содержание в них органического вещества находится в пределах 1,5-7,2% на сухую грязь.

Таким образом, на основании полученных данных можно заключить, что по основным физико-химическим характеристикам, используемым в настоящее время для оценки качества грязей, исследуемые сопочные и иловые грязи могут быть перспективны для применения в бальнеологических целях.

Результаты настоящих исследований позволили провести дифференциацию сопочных и иловых грязей на основе существующей классификации (1.3). Данные представлены в табл. 6.2.

Таблица 6.2

Классификация исследуемых лечебных грязей Грузии \*

№	Исследуемый показатель	Грязи			
		Сопочные		Иловые	
		На сухую грязь	Группа, тип	На сухую грязь	Группа, тип
1.	Зольность, %	82-93	высоко-зольные	86-95	высоко-зольные
2.	Компонентный состав золы, %	40-53	глинистые	44-56	глинистые
3.	Сульфиды, %	0,09-0,13	слабосульфидные	0,14-0,35	слабосульфидные
4.	Органическое вещество, $S_{орг}$ , %	1,5-6,3	минеральные	0,1-7,2	минеральные
5.	pH	7,0-8,7	слабощелочные	7,3-7,9	слабощелочные
6.	Водорастворимые соли, г/л	8,5-37,6	среднеминерализованные	0,6-10,5	низкоминерализованные пресноводные

По общепринятым критериям (зольность грязи, ее компонентный состав, содержание сульфидов, органических веществ, водорастворимых солей, величины рН) все исследуемые грязи можно отнести к высокозольным, глинистым, минеральным, слабощелочным. Существенные различия между ними наблюдаются по содержанию сульфидов и величине минерализации.

Выполненные исследования по изучению природы, функцио-нальных групп, качественного состава широкого круга органических и неорганических веществ и количественного содержания основных компонентов, содержащихся в лечебных грязях Грузии, позволили дать более глубокую, дифференцированную их оценку с использованием новых дополнительных критериев.

Анализ данных по распределению в грязях нейтральных и кислых гидрофильных и гидрофобных веществ (табл. 4.2) и их компонентного состава (табл. 6.3) позволил выявить основные черты сходства и различия как внутри сопочных и иловых грязей, так и между этими группами. Они состоят в следующем:

- основную массу органических веществ исследуемых грязей составляют гуминовые вещества, нефтяные компоненты (для сопочных грязей) и соединения кислой природы (табл. 6.3);

Таблица 6.3

Групповой состав основных органических компонентов в пелоидах Грузии (в абсолютных единицах и % к  $C_{орг.}$ )

№	Проба	Нефтяные компоненты (УВ+СМ+АС)		Гуминовые и фульво-кислоты		Органические кислоты	
		мг/г	%	мгС/г	%	мгК-экв/г	%
1.	Сопочные грязи Ахтала	6,6	20	3,7	23	128	25
2.	Пховели	3,5	11	3,9	26	104	20

3.	Восточная Кила-Купра	3,9	5,5	6,3	35	105	16
4.	Центральная Кила-Купра	16,8	20	28	44	524	25
5.	Южная Тюльки-тапа	8,5	17	5,5	22	134	15
6.	Полпой-Теби Иловые грязи	2,2	4,5	6,7	28	139	16
7.	Кумиси	2	5	13	60	100	14
8.	Палиастоми	0,3	0,5	27	69	260	19
9.	Дманиси	0,9	0,6	29	40	410	18

- в составе иловых грязей преобладают биологически активные гуминовые и фульвокислоты, на долю которых приходится 40-70% от общей суммы органических веществ. В сопочных грязях их содержание заметно ниже (20-35%), за исключением грязи месторождения Центральная Кила-Купра (44%). Соотношение между концентрациями гуминовых и фульвокислот ( $C_{гк}/C_{фк}$ ) существенно отличается от наблюдаемых для поверхностных вод и составляет 0,5-1,2;
- для сопочных грязей характерно наличие значительных количеств нефтяных компонентов (до 20%), в составе которых присутствуют углеводороды, нейтральные и кислые смолы, асфальтены. Содержание смолистых компонентов составляет 50 и более процентов. В иловых грязях нефтяные компоненты отсутствуют. Найденные в незначительных концентрациях (0,1-2 мг/г) углеводороды-биогенного происхождения;
- вещества кислой природы представлены, в основном, летучими и нелетучими жирными органическими кислотами, предельными и непредельными окси- и кетокислотами, для сопочных грязей – также кислыми смолистыми веществами. Состав и содержание их в сопочных и иловых грязях приблизительно одного порядка (100-500 мкг-экв/г). Характерно наличие в сопочных грязях летучих органических

кислот (масляная, пропионовая, уксусная, муравьиная), на долю которых приходится до 30%. Качественно методом ГЖХ-ХМС в образцах сопочных и иловых грязей был обнаружен широкий спектр высокомолекулярных жирных кислот – простагландинов (в основном с четным числом атомов углерода  $C_{14}-C_{20}$ ), биологическая активность которых в настоящее время не вызывает сомнений.

Обращает особое внимание наличие среди специфических, ранее не исследованных органических соединений, сложных органических эфиров, главным образом, дибутиловых и диоктиловых эфиров фталевой кислоты и полициклических ароматических углеводородов, в том числе и обладающих высокой токсичностью (нафталин, аценафтен, флуорен, фенантрен, метилхолантрен, пирен, хризен, 3, 4 –бензпирен). Последние, за исключением пирена, характерны только для сопочных грязей. По их суммарной концентрации исследуемые сопочные грязи располагаются в следующем порядке: Южная Тюльки-Тапа (0,5 мкг/г), Восточная Кила-Купра (1,4 мкг/г), Полпой-Теби (1,5 мкг/г), Ахтала (2,6 мкг/г), Пховели (2,9 мкг/г), Центральная Кила-Купра (4,3 мкг/г). Аналогичная тенденция отмечена и для эфиров фталевой кислоты, максимальные количества которых найдены в грязи месторождения Центральная Кила-Купра.

Исследования микроэлементного состава сопочных и иловых грязей выявили заметное сходство в компонентном составе элементов и их количественном распределении. Среди биологически активных элементов во всех исследуемых грязях найдены железо, кобальт, марганец, никель, йод, бром, цинк, медь. Характерно повсеместно наличие ранее не идентифицированных значительных количеств титана (0,1-0,6%), стронция ( $2-9 \cdot 10^{-2}$  %), рубидия ( $4,0 \cdot 10^{-3}-1,9 \cdot 10^{-2}$ ), фармакологическое действие которых не выявлено. Установить какую-либо закономерность в количественном содержании и

качественном составе микроэлементов сопочных и иловых грязей затруднительно. Можно отметить лишь более низкое содержание (на порядок) йода и брома в иловых грязях.

Вышесказанное позволяет констатировать, что сравнительно близкий химический состав входящих в исследуемые грязи органических и неорганических соединений, многие из которых являются биологически активными, наряду с одинаковыми, традиционно используемыми для оценки их качества свойствами, обуславливают идентичность терапевтического эффекта сопочных и иловых грязей. Вместе с тем очевидно, что интенсивность воздействия грязей различных месторождений на человеческий организм неодинакова.

Для сравнительной оценки качества исследуемых сопочных и иловых грязей по отношению к грязям Ахтала и Кумиси на основе идентичности величин абсолютных концентраций основных групп веществ, и в первую очередь биологически активных (микроэлементы, гуминовые вещества, органические кислоты, нефтяные компоненты), а также по аналогии величин  $S_{орг.}$ ,  $N_{орг.}$ ,  $P_{орг.}$  был применен метод многомерных, евклидовых расстояний.

Суть метода заключается в следующем. Имеется  $M$  различных грязей. В каждой грязи определено  $N$  различных показателей органических и неорганических веществ. Имеем множество  $\{X_{ij}\} \quad i=1 \div M, j=1 \div N$ .

Считая, что первая ( $i = 1$ ) грязь является эталонной (для сопочных грязей – Ахтала, для иловых – Кумиси), остальные  $M-1$  ( $i=2, \dots, M$ ) грязи ранжируются с учетом близости их химического состава к соответствующему эталону.

Для того, чтобы влияние всех  $N$  показателей было равнозначным, производится нормировка в исходное множество наблюдений по формуле:

$$X_{ij}^H = \frac{X_{ij}}{X_j}, \quad i=1 \div M, j=1 \div N$$

где  $\bar{X}_j = \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M X_{ij}$ .

В качестве меры близости  $i$ -ой и  $j$ -той грязей берется евклидово расстояние:

$$S_{(1,j)} = \sqrt{\sum_{k=1}^N (X_{iK}^H - X_{jK}^H)^2},$$

тогда расстояние между эталонной ( $i=1$ ) и  $j$ -ой ( $j=2 \div M$ ) грязью:

$$S_{(1,j)} = \sqrt{\sum_{k=1}^N (X_{1K}^H - X_{jK}^H)^2}, \quad j=2 \div M.$$

Ранжируя величины  $S_{(1,j)}$  в порядке роста, получаем решение поставленной задачи.

На основании проведенных расчетов установлено, что исследуемые по отношению к эталону грязи располагаются следующим образом:

Сопочные: Ахтала-Пховели-Восточная Кила-Купра, Полпой-Теби, Южная Тюльки-тапа, Центральная Кила-Купра.

Иловые: Кумиси-Палиастоми.

Сравнивая в целом химический состав сопочных и иловых грязей, можно предположить, что иловые грязи оказывают более мягкое воздействие на человеческий организм. Наличие в составе сопочных грязей таких остроотоксичных веществ, как полицикли-ческие углеводороды, а также нормируемых предельно допустимыми концентрациями смолистых нефтяных компонентов, эфиров, ароматических кислот, в частности, дибутиловых и диоктиловых эфиров фталевой кислоты и их изомеров, может являться причиной побочных явлений при грязелечении. Однако этот вопрос требует проведения специальных исследований.

Таким образом, проведенные комплексные исследования позволили впервые получить подробные сведения о химическом составе пелоидов Грузии и их грязевых растворов, включая данные о количественном содержании и качественном составе широкого круга органических и неорганических соединений, в том числе обладающих биологической активностью. К ним относятся как вещества, присутствие которых в других лечебных грязях уста-новлено или предполагается (гуминовые вещества, микроэлементы, минеральные макрокомпоненты, нефтяные компоненты, фенолы, органические кислоты, сероводород и др.), так и малоизученные, неидентифицированные ранее соединения (ПАУ, кислые и нейтральные смолы, высокомолекулярные спирты, жирные кислоты, эфиры, в том числе эфиры фталевой кислоты и др.).

Наряду с данными о физико-химических свойствах, минера-логическом, механическом, газовом составе грязей эти сведения могут служить базой, на которой по-новому, научно обоснованно могут решаться вопросы, связанные с объяснением механизма их действия, способности к регенерации и т.д.

Вместе с тем выполненные исследования позволили решить еще ряд самостоятельных, не менее важных вопросов, связанных с проведением классификации пелоидов Грузии и оценкой пер-спективности использования в лечебных целях.



## საქართველოს სამკურნალო ტალახები

### რეზიუმე

სამკურნალო ტალახი (პელოიდი) უკანასკნელი ათწლეულის განმავლობაში მრავალ ქვეყანაში იპყრობს ყურადღებას, როგორც პროფილაქტიკურ-სამკურნალო და პარფიუმერიულ-კოსმეტიკური დანიშნულების ეფექტური საშუალება. ამგვარი ყურადღება ცალკეულ ქვეყანაში არსებული პელოიდების კონკრეტული საბადოების თანამედროვე ხერხებით შესწავლის შედეგია. დადგინდა, რომ ბუნების ამ წარმონაქმნის შესაძლებლობები კაცობრიობის მრავალი წლის განმავლობაში მოპოვებული გამოცდილებით არ ამოიწურება. ადამიანის სოციალური სფეროს შემდგომი გაუმჯობესების თვალსაზრისით, დღეისათვის პელოიდები მოიხსენება XXI საუკუნის მასალად.

პელოიდების თვისებრივი ღირებულების დასადგენად საჭიროა მათი შესწავლის მიმართ განხორციელდეს ახალი მიდგომა, რათა გაირკვეს ადამიანის ორგანიზმზე ტალახის თითოეული შემადგენლის ცალკე და ერთობლიობაში შესაძლებელი გავლენა. ამისათვის, პირველ რიგში, საჭიროა პელოიდის შემადგენელთა განსაზღვრა, რაც მეტად რთულ ამოცანას წარმოადგენს. შემადგენელთა რაოდენობა ხშირად აღემატება ბუნებითა და მდგომარეობით განსაკუთრებულ არა ერთ ათეულ ნივთიერებასა თუ ბუნებრივ წარმონაქმნს. პელოიდების შესწავლით მსოფლიოს ცალკეული რეგიონების გეოქიმიური წარმომავლობის საკითხის გარკვევაც ხერხდება. ამდენად, გასაგებია, თუ რატომ მიაკუთვნებენ ამ მიმართულებით შესრულებულ აქტუალური კვლევების რიცხვს, ხოლო მიღწევებს – კაცობრიობისათვის ერთ-ერთი მნიშვნელოვანი პრობლემის გადაწყვეტაში გადადგმულ ნაბიჯს.

საქართველო, სხვა წიაღისეულ სიმდიდრეებთან ერთად, პელოიდებით ერთ-ერთი უმდიდრესი ქვეყანაა. ამდენად, ქვეყნის

ეკონომიკური განვითარების მიზნით, სამკურნალო ტალახების შესწავლითა და გამოყენებით დაინტერესება დიდია.

სამწუხაროდ, საქართველოში არსებულ პელოიდების ოცდაათამდე ადგილმდებარეობიდან, მხოლოდ ორი – ახტალა და კუმისია შედარებით შესწავლილი.

ნაშრომში განხილულია სამკურნალო ტალახის შესწავლისა და გამოყენების მოკლე ისტორია.

წარმოდგენილია საქართველოს სოკური და ლამოვანი ტალახების კვლევის სრული ანალიზის სქემა, რომელშიც გაერთიანებულია მინერალური, ორგანული და ბიოლოგიური შედგენილობის ფართო სპექტრის შესწავლა ზოგადად მიღებული, ავტორის მიერ მოდიფიცირებული და შემუშავებული თანამედროვე ფიზიკურ-ქიმიური მეთოდების გამოყენებით.

განხილულია ტალახისა და მისი ხსნარის მინერალიზაციის, იონურ-მარილოვანი, მექანიკური, მინერალოგიური და ქიმიური შედგენილობის განსაზღვრის შედეგები.

ატომურ-აბსორბციული და რენტგენოფლოუორესცენციული მეთოდებით ტალახებში პირველადაა განსაზღვრული ბიოლოგიურად აქტიური ელემენტების დიდი რიცხვი, რომელთა ფარმაკოლოგიური მოქმედება უდავოდ დამტკიცებულია.

გრავიმეტრიული და დიფერენციალურ-თერმული ანალიზით სავარაუდოდ დადგენილია ტალახში შემავალ ორგანულ ნივთიერებათა კლასი და ორივე ტიპის ტალახებში თიხური მინერალების მრავალფეროვნება და ინდივიდუალობა.

ტალახისა და მისი ხსნარის შედგენილობაში შემავალ ორგანულ ნივთიერებათა შესასწავლად დამუშავებულია თანამიმდევრული სისტემური ანალიზის კომპლექსური სქემა, როგორც პელოიდების ფიზიკურ-ქიმიური კვლევის ერთიანი მეთოდოლოგიური საფუძველი. იგი მოიცავს ორგანულ ნივთიერებათა გამოყოფას მრავალჯერადი ექსტრაქციით სხვადასხვა pH მქონე ორგანული და არაორგანული გამხსნელებით; ძირითადი ჯგუფური კომპონენტების ქრომატოგრაფიულ დაყოფას სორბენტის თხელ ფენაში; მათი ბუნებისა და შედგენილობის შესწავლას ინფრაწითელი, ულტრაიისფერი სპექტრომეტრის, ლუმინესცენციის, ქრომატო-

მასსპექტრომეტრიის მეთოდებით და მათ რაოდენობრივ განსაზღვრას.

ორგანულ ნივთიერებათა ჯამური რაოდენობის განსაზღვრისათვის დამუშავებული, მოდიფიცირებული და მეტროლოგიურად შეფასებულია ორგანული მჟავების განსაზღვრის პოტენციომეტრიული, ქრომატოგრაფიული, ფენოლების ექსტრაქციულ-ფოტომეტრიული,  $C_{org}$ ,  $N_{org}$ ,  $P_{org}$  განსაზღვრის მეთოდები.

თანამიმდევრული სისტემური ანალიზის მეთოდით, ინფრაწითელი, ულტრაიისფერი, ლუმინესცენციის სპექტრების, ორგანულ ნივთიერებათა მასსპექტრების, ასევე ჯგუფური და კომპონენტური შედგენილობის შესწავლით, ჩატარებულია სოკური და ლამოვანი ტალახების შედარებითი შეფასება, როგორც ცალკეულ საბადოებს, ასევე ჯგუფებს შორის.

სპეციფიკურ ორგანულ ნივთიერებებს შორის აირთხევადი ქრომატოგრაფიის, ქრომატო-მასსპექტრომეტრიის და მაღალეფექტური თხევადი ქრომატოგრაფიის მეთოდებით იდენტიფიცირებულია ადრე შეუსწავლელ ორგანულ ნივთიერებათა დიდი რიცხვი, როგორცაა უმადლესი ცხიმოვანი სპირტები, მაღალმოლეკულური პარაფინები, რთული ეთერები, ასევე პოლიციკლური არომატული ნახშირწყლები,

წამოყენებულია ტალახის რეგენერაციის საკითხი, რომელშიც იგულისხმება მკურნალობის შედეგად გამოყენებული ტალახის, შესაბამის პირობებში შენახვისას, ფიზიკურ-ქიმიური თვისებების, მიკრობიოლოგიური და სანიტარულ-ბაქტერიული მაჩვენებლების აღდგენა. პროცედურის შედეგად მოხმარებულ ტალახზე 1/3 ნატურალური ტალახის დამატება აჩქარებს რეგენერაციის პროცესს და ხელს უწყობს მის თვითგაწმენდას.

შემოთავაზებულია “მშრალი” ტალახით მკურნალობის იდეა, რომელთა დიდი დაგროვება აღმოჩენილია საქართველოს ტალახის ვულკანებზე. “მშრალი” სოკური ტალახის გამოყენებით ავადმყოფს მიეცემა საშუალება საკურორტო მკურნალობა მიუახლოვოს ადგილსამყოფელს.

ჩატარებულია საქართველოს სოკური და ლამოვანი ტალახების კლასიფიკაცია არსებული კრიტერიუმების საფუძველზე. ასევე

საქართველოს ტერიტორიაზე არსებული, ნაკლებად ექსპლუატირებული ან ხელუხლებელი საბადოების გამოყენების პერსპექტიულობის შეფასება, მათი ქიმიური, მინერალოგიური, მექანიკური შედგენილობის და ფიზიკურ-ქიმიური თვისებების ანალოგიით ახტალისა და კუმისის ტალახების შესაბამის პარამეტრებთან, რომელთა ბალნეოლოგიური მნიშვნელობა უდავოდ დამტკიცებულია.

კომპლექსური კვლევის შედეგად მიღებული მონაცემები შეიძლება გამოყენებულ იქნას ბაზად, სადაც ახლებურად, მეცნიერულად დასაბუთდება საკითხები, რომლებიც დაკავშირებულია ტალახის მოქმედების მექანიზმის ახსნასთან, რეგენერაციის უნართან, პელოიდების კლასიფიკაციასთან და არაექსპლუატირებული საბადოების სამკურნალო მიზნით გამოყენების პერსპექტიულობის შეფასებასთან.

## **Therapeutic muds of Georgia**

**Nana Bokuchava**

### **Summary**

For the last decade, the therapeutic mud (peloid) as an effective preventive-and-medicinal and perfume-and-cosmetic means has been attracting a great deal of interest in many countries of the world. Such an interest in peloids has arisen after studying the concrete peloid deposits in different countries by modern methods. It has been established that the prospects of this gift of nature cannot be exhausted through the human's experience gained for years. In respect of the further progress of a human's social life, at present the peloids have been named the material of the XXI century.

In order to define the qualitative values of peloids, a new approach in their study is necessary to identify the possible individual and aggregate impact of every component of peloids on a human body. With this thought in mind, first of all, the peloid components should be identified what is quite a complex task, as the number of components frequently exceed not one ten of substances and natural formations, which are peculiar with their nature and state. The study of peloids also allows clarifying the problem of geo-chemical origination of different regions of the world. Therefore, it is understandable why the studies in his direction are considered as the urgent ones and the achievements in this direction are thought as of a step in solving one of the most important problems of the humankind.

Georgia, besides having different ore deposits, is one of the richest countries in peloids. Therefore, the interest in studying and using the therapeutic muds for the economic development of the country is keen.

Unfortunately, out of approximately thirty peloid deposits of Georgia only two of them – Akhtala and Kumisi are more or less studied.

The work deals with a brief history of study and application of the therapeutic muds.

The work presents a diagram of a thorough analysis of the study of volcanic and silt muds of Georgia, which combines the study of a wide spectrum of mineral, organic and biological composition by using common modern physical-chemical methods, which were modified and developed by the author.

The results of identifying the mineralization, ion-salt, mechanical, mineralogical and chemical compositions of the mud and its solution are discussed.

By using atomic absorption and X-ray fluorescence methods, a great number of biologically active elements in the muds with their

pharmacological properties approved has been established for the first time.

The gravimetric and differential-thermal analyses have been used to presumably identify the class of the organic substances of the mud and the diversity and individuality of the clay minerals in both types of mud.

Aiming at studying the organic substances of the mud and its solution, a complex scheme of sequential systems analysis has been developed as the basis for the single methodological study of the physical-chemical properties of peloids. It covers the separation of organic substances by means of multiple-batch extraction with organic and inorganic solvents of different pH; chromatographic separation of main group components in a thin sorbent layer; study of their nature and content by infrared, UV spectrometry, luminescence, chromatography-mass spectrometry methods and their quantitative identification.

In order to determine the general number of the organic substances in peloids, the electrometric methods to identify organic acids, chromatographic, extinction-photometric methods to identify phenols and the ones to establish  $C_{org}$ ,  $N_{org}$  and  $P_{org}$  have been developed, modified and given a metrological estimation.

By using the method of sequential systems analysis and by studying the infrared, UV and luminescence spectra and mass-spectra of organic substances, as well as by studying their group and component contents, a relative assessment of individual deposits and groups of volcanic and silt muds has been undertaken.

The methods of gas-liquid chromatography, chromatography-mass spectrometry and high-yield liquid chromatography were used to identify a great number of organic substances among the specific organic substances unstudied in the past such as high fatty alcohols, high-molecular paraffins, esters and multiring aromatic hydrocarbons.

The problem of mud regeneration has been put into agenda meaning the restoration of the physical-chemical, microbiological and sanitary-bacterial properties of the mud already used for therapeutic purposes under the proper storage conditions. Adding 1/3 of the natural mud to the mud used during the procedure accelerates the regeneration and promotes the self-purification of the mud.

The work proposes the idea of a treatment with 'dry' mud, with its great accumulation on the mud volcanoes of Georgia. The use of 'dry' volcanic mud will enable a patient to make the resort treatment maximally similar to the one at the mud deposit.

The volcanic and silt muds of Georgia have been classified by the existing criterion. In addition, the work considers the prospect of evaluation of the prospects of using the mud deposit on the territory of Georgia, which are less exploited or untouched, by drawing parallels between their chemical, mineralogical and mechanical composition and physical-chemical properties and those of Akhtala and Kumisi muds with their balneal properties clearly established.

The results gained through the complex study can be used as a basis for a novel, scientific approval of the problems of interpreting the mud action mechanism, ability of regeneration, peloid classification and evaluation of the prospect of using unexploited deposits with the medicinal purpose.

## Литература

1. Алекин О.А., Семенов А.Д., Скопинцев Б.А. - Руководство по химическому анализу вод суши. – Л.: Гидрометеиздат, 1973. с.162-185.
2. Александров В.А. Пелоиды (лечебные грязи) Советского Союза. – В кн.: Основы курортологии, М., 1956, с. 347-371.
3. Алиев С.А., Эфендиева Ф.Х., Алиев А.А., Кадыров А.А. Органическое вещество сопочных грязей Азербайджанской ССР. – Вопросы курорт., физиотерапии и лечебной физкультуры, 1981, 2, с.22-25.
4. Бахман В.И., Овсянникова К.А., Водковская А.Д. Методика анализа лечебных грязей (пелоидов). – М., 1965. – с.5-107.
5. Вериго А.А. Характер химических реакций, вызывающих образование лиманной грязи. Отчет о деятельности Одесского бальнеологического общества, 1892, вып.4, с.3-38.
6. Дзвеляя Н.Ф. Грязевые вулканы Грузии. – Тбилиси, 1978. – с.29-76.
7. Коренман И.М. Экстракция в анализе органических веществ. – М.: Химия, 1974. – с.200.
8. Страдомская А.Г., Павленко Л.Ф. Методика изучения загрязнения вод нефтепродуктами. – Материалы конференции молодых ученых и специалистов гидрометеослужбы. Труды ГПИ, 1972, вып.167, с.231-239.
9. Страдомская А.Г., Павленко Л.Ф. Методика систематического группового определения нефтепродуктов в природных водах. – В кн.: Методы анализа объектов окружающей среды. М.: Наука, 1983, с.182-183.
10. Лечебные грязи Киргизской ССР. – Фрунзе, 1973, вып. 10, с.22-60.



11. Природные ресурсы ГССР. – Тбилиси, 1961, т. 3. - с.414-418.
12. Эбралидзе Т.И., Бидзинашвили Г.Г. и др. Грязевые вулканы Грузии. – Тбилиси: ВНИГНИ, 1976, с.37-112.
13. Минералогическая энциклопедия. Под ред. К.Фрея, - Л., “Недра”, 1985.
14. Нейланд О.Я. Органическая химия – М., “Высшая школа”, 1990.
15. Лечебные грязи и минеральные водоемы. Курортология и физиотерапия. Т.1 – М., “Медицина”, 1985, с.130-135.
16. Царфис П.Г., Киселев В.В. Лечебные грязи и другие природные теплоносители. – М.: Высш.шк., 1990. – с.125-130.
17. Казьмин В.Д. Грязелечение. Ростов-на-Дону, «Феникс», 2005, 211 с.
18. Корзунова А. Целебные глина и грязи. – М., Изд-во Эксмо, 2004, 128 с.
19. Ученые Томского университета – разработчики лекарств на основе пелоидов. Интернет, 2004, 21.05.04.
20. Сакович В.Н. К вопросу об использовании пелоидов в комплексной терапии. Интернет, 2004.
21. Касьяненко Н. Крымские целебные грязи обретут хозяина. Интернет, 2004, Симферополь.
22. Полевая М. Целебная глина и лечебные грязи. – Санкт-Петербург, Изд-во «Весь», 2004, 86 с.
23. Милаш М. Целебная глина и лечебные грязи. – М., Изд-во «Сева», 2006, 155 с.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

<b>ВВЕДЕНИЕ</b> .....	3
<b>1. К ИСТОРИИ ГРЯЗЕЛЕЧЕНИЯ</b> .....	6
Свойства, обуславливающие бальнеологическую ценность грязей .....	7
Механизм образования грязей .....	12
Классификация пелоидов .....	13
Химический состав грязей и грязевых растворов .....	16
Лечебные грязи Грузии .....	19
<b>2. СОСТАВ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЛЕЧЕБНЫХ ГРЯЗЕЙ И ГРЯЗЕВЫХ РАСТВОРОВ</b> .....	21
Материал и методика исследования .....	21
Отбор, предварительная подготовка и хранение проб .....	26
Минеральные компоненты .....	27
Механический состав грязей .....	34
Физико-химические свойства грязей .....	35
Водосодержащие силикаты .....	37
Микроэлементный состав .....	46
Газы .....	50
<b>3. РАЗРАБОТКА И УСОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ МЕТОДОВ ИССЛЕДОВАНИЯ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ ГРЯЗЕЙ И ГРЯЗЕВЫХ РАСТВОРОВ</b> .....	52
Последовательный анализ органических веществ грязей и грязевых растворов .....	54
Способ выделения органических веществ из грязей и грязевых растворов .....	54
Выделение нейтральных органических веществ из грязей .....	54

Выделение полярных органических веществ из грязей .....	56
Выделение гуминовых и фульвокислот из грязей .....	56
Выделение органических веществ из грязевых растворов .....	57
Хроматографическое разделение органических веществ грязей и грязевых растворов на групповые компоненты .....	58
Методы исследования функциональных групп и химического состава основных компонентов органического вещества лечебных грязей и грязевых растворов .....	59
Инфракрасная спектromетрия .....	59
Ультрафиолетовая спектromетрия .....	62
Люминесценция .....	63
Газовая хроматография-хроматомасспектromетрия (ГХ-ХМС) .....	63
Высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ) .....	64
Схема последовательного анализа и исследования группового и компонентного состава органических веществ лечебных грязей и грязевых растворов .....	66
Определение органических кислот .....	68
Суммарное содержание органических кислот .....	68
Раздельное определение органических кислот .....	71
Определение фенолов .....	73
Определение органического углерода, азота, фосфора .....	75
<b>4. ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ ГРЯЗЕЙ И ГРЯЗЕВЫХ РАСТВОРОВ .....</b>	<b>78</b>
Органический углерод, азот, фосфор .....	78
Весовое распределение между органическими соедине-	

ниями, выделенными из грязей и грязевых растворов при проведении экстракции из нейтральной и кислой среды, и гуминовым веществами .....	81
Характеристика функциональных групп и группового состава органических веществ грязей и грязевых растворов .....	82
Инфракрасные спектры .....	86
Ультрафиолетовые спектры .....	97
Спектры люминесценции .....	100
Компонентный состав органических веществ грязей и грязевых растворов (метод газовой хроматографии-хроматомасспектрометрии) .....	105
Состав окисленных соединений .....	107
Компонентный состав полициклических углеводородов (метод высокоэффективной жидкостной хроматографии с УФ-спектрофотометрическим и люминесцентным детектированием) .....	113
Содержание основных групповых компонентов органических веществ грязей .....	120
Углеводороды .....	120
Смолы, асфальтены .....	121
Гуминовые вещества .....	123
Органические кислоты .....	124
Фенолы .....	126
5. Регенерация пелоидов и использование «сухой» грязи .....	127
6. Классификация и перспективы использования лечебных грязей Грузии .....	131
7. Резюме на грузинском и английском языках .....	140
8. Литература .....	146
9. Оглавление .....	148