

УДК 504.3.52.003.1

**А. А. Эннан, Г. Н. Шихалеева, И. И. Шихалеев, О. Д. Чурсина,
А. Н. Кирюшкина**

Физико-химический институт защиты окружающей среды и человека
ул. Преображенская, 3, г. Одесса. 65082, Украина, e-mail: i.l.monitoring@rambler.ru

ЭКОЛОГО-ГЕОХИМИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ЭКОСИСТЕМЫ КУЯЛЬНИЦКОГО ЛИМАНА

На основе данных комплексных системных наблюдений за содержанием тяжелых металлов (Cu, Zn, Pb, Cr, Cd, V, Mn) рассмотрены закономерности их распределения в различных звеньях экосистемы Куяльницкого лимана (вода-донные отложения-почва-растения), выявлены наиболее загрязненные участки акватории и прибрежной зоны лимана. В основе эколого-геохимической оценки распределения микроэлементов в природной экосистеме лимана лежит сопоставление их концентраций с показателями естественного фона.

Ключевые слова: тяжелые металлы, донные отложения, поверхностные воды, почвенно-растительный покров, Куяльницкий лиман, распределение, экологическая геохимия.

Куяльницкий лиман (Кл) относится к группе лиманов закрытого типа и входит в число уникальных природных объектов Северо-Западного Причерноморья, известных своими лечебными грязями, целебной рапой, источниками минеральной воды [1-2]. По данным экспертов, только илы лимана оцениваются приблизительно в 7,5 млрд. долл. США. Результаты комплексных сезонных исследований компонентов природной среды в бассейне Кл, осуществляемых нами с 2000 г. показали, что сегодня экосистема лимана находится под угрозой уничтожения [3]. С целью сохранения этого уникального рекреационного объекта, рационального использования и широкомасштабного вовлечения в хозяйственный оборот его природного ресурсного потенциала в интересах г. Одесса и Одесского региона, возникает необходимость в глубоких системных исследованиях, направленных на выявление негативных процессов, происходящих в экосистеме лимана. В этой связи особую актуальность приобретают вопросы количественной оценки уровня загрязнения основных звеньев природной экосистемы Кл.

В данной работе на основании обобщения результатов исследований основных звеньев водной и наземной экосистемы Кл рассмотрены закономерности распределения и накопления в миграционной цепи «вода - донные отложения - почва - растения» широко распространенных в окружающей природной среде токсичных элементов (Cu, Cr, Mn, V, Pb, Cd, Zn).

Материалы и методы

Материалом для работы послужили результаты микроэлементного анализа основных природных компонентов экосистемы Кл (воды, донных отложений, почвы и произрастающих на них доминантных для побережья лимана галофитных растений – сообществ “*Salicornia Europa*”).

Расположение станций отбора проб исследуемых природных компонентов в акватории и прибрежной зоне КЛ представлено на карте-схеме рис. 1.

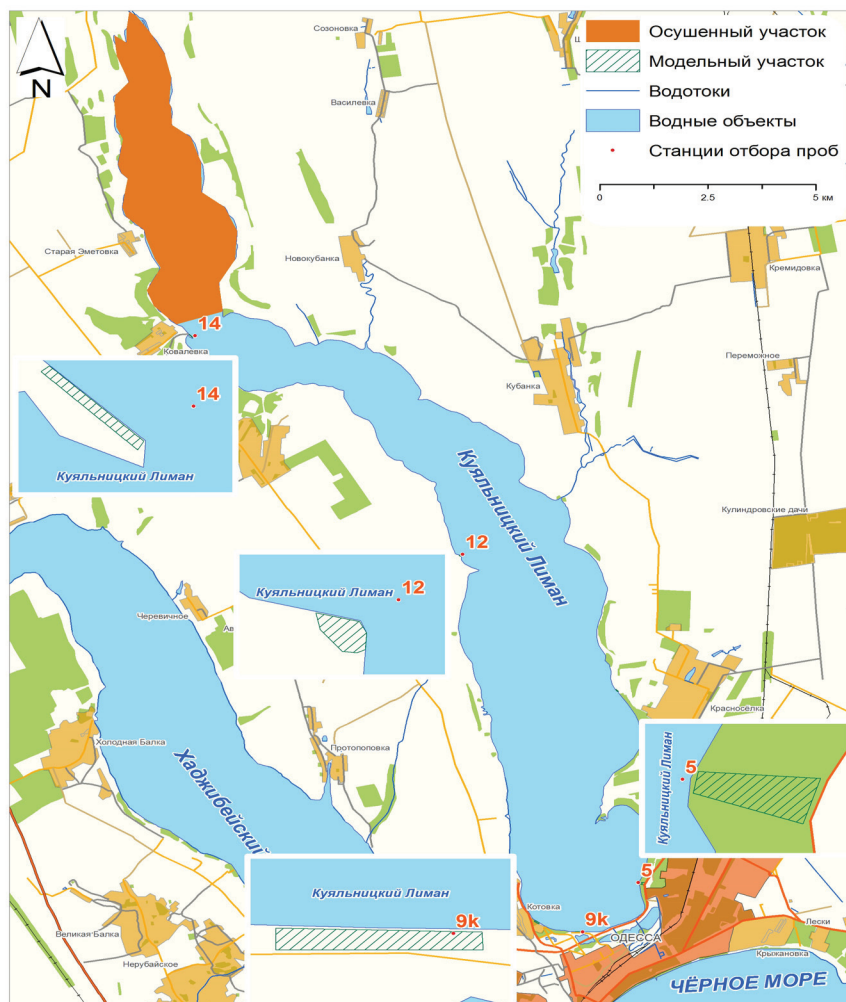


Рис.1. Карта-схема района исследований с указанием станций отбора проб

Станции отбора проб воды, донных отложений и модельные участки для отбора проб почв и произрастающих на них растений, расположены вдоль южной оконечности (ст.5, 9к), центральной (ст.12) и северной (ст.14) частей акватории и прибрежной зоны лимана на расстоянии от уреза воды до 200 м. Отбор проб природных компонентов осуществлялся одновременно в период с марта по октябрь 2012 г. Учитывая мелководность лимана и хорошую перемешиваемость водных масс, пробы воды отбирались с одного горизонта, донных отложений с поверхностного слоя (0-20 см). Пробы доминантных для побережья КЛ галофитных растений – сообществ “*Salicornia Europa*” отбирались с прикорневой почвой.

Определение валовых и подвижных форм Cu, Mn, Zn, Cr, Cd, Pb, V в исследуемых природных компонентах осуществлялось методом атомно-абсорбционной спектрофотометрии с электротермической атомизацией [4]. Измерения выполнены на спектрофотометре «Сатурн 3» с приставкой «Графит-2». При определении валовых форм металлов образцы проб озоляли и растворяли в 10% азотной кислоте. Подвижные формы металлов извлекались аммонийным буферным раствором с $pH = 4,8$. Параллельно в подготовленных для анализа образцах донных отложений, почв и растений определяли содержание гигроскопической влажности [5]. Результаты определений использовали для расчета содержания металлов в природных компонентах с учетом их влажности.

Оценка современного экологического состояния природной экосистемы Кл проводилась с использованием геохимических критериев по [6-8], позволяющих оценить техногенное загрязнение его экосистемы тяжелыми металлами и их миграционную активность. В качестве показателя аккумулирующей способности основных компонентов (донные отложения, почва, растения) экосистемы Кл использовали коэффициент концентрации (КК), рассчитанный как отношение среднего содержания металла в исследуемом компоненте к его природному фону (т.е. кларку в исследуемом компоненте). Для донных отложений мы использовали величины кларков элементов в земной коре, для почв и растений – величины кларков в почвах по А.П. Виноградову [9,10], для воды – величины кларков поверхностных вод [6]. Для характеристики миграционной способности металлов использовали коэффициент водной миграции (K_w), равный отношению содержания элемента в минеральном остатке воды к его содержанию в земной коре [9]. При расчете суммы солей принята средняя за период исследования минерализация воды в лимане, равная 274 г/дм^3 . Вынос металлов из почв оценивали по коэффициенту биоаккумуляции K_a , отражающему увеличение содержания элемента в зольном остатке солеросовых сообществ в сравнении с почвой, на которой они произрастают [11].

В отобранных образцах проб природных компонентов определяли также содержание главных ионов, pH среды, общей минерализации, которые оказывают существенное влияние на миграционную активность металлов в экосистеме. Анализ проводили по общепринятым методикам.

Всего для микроэлементного анализа отобрано более 100 проб природных компонентов в бассейне Кл. Статистические расчеты выполнялись с использованием встроенных функций компьютерной программы Excel.

Параллельно с отбором проб осуществлялись измерения уровня воды в лимане и расхода водотоков, впадающих в лиман. Результаты исследований по каждой из станций наблюдений в бассейне Куяльницкого лимана хранятся в картографической электронной базе геоданных.

Результаты и их обсуждение

Основной особенностью гидрологического режима Кл являются резкие колебания уровня и солености, что сопровождается оголением дна лимана или затоплением прибрежных участков. В настоящее время в условиях наблюдаемого потепления климата и катастрофического уменьшения объемов поступлений поверхностного руслового стока в лиман [3], гидрологический режим лимана фактически определяется объемами поступления атмосферных осадков и процессами испарения. Следует отметить, что в последние 5 лет, особенно в летние периоды при солености

воды, превышающей 270 ‰, когда происходит осаждение солей, интенсифицируются процессы испарений воды, так как при этих условиях испарение практически зависит только от температурного режима. Местные реки, когда-то питавшие лиман (река Большой Куяльник, водохранилище на реке Кошкова, реки Долдока и Кубанка), как показано нами ранее [3, 12], в настоящее время не играют существенной роли в стабилизации уровня воды в лимане. Режим рек нарушен до такой степени, что движение по руслам наблюдается, в основном, только в весеннее половодье. Отрицательные экологические последствия не ограничились только акваторией лимана, а охватили обширные пространства прибрежной полосы, о чем свидетельствуют результаты аэрофотосъемки акватории и побережья КЛ, проведенной нами 29 сентября 2012 г. (рис. 2-3). Береговая линия в южной оконечности лимана местами ушла на 500 м, все северная оконечность лимана превратилась практически в «пустыню». В настоящее время площадь «осушки» уже достигает порядка 30 км² и процесс этот, как показали результаты многолетних исследований, при прогнозируемом потеплении климата будет идти стремительными темпами.



Рис. 2. Фрагменты состояния южной акватории и побережья Куяльницкого лимана в районе ст. 5, 9к (см. рис. 1).

К августу 2012 г. площадь зеркала воды в лимане сократилась до 23 км², объем уменьшился до 15 млн. м³ (при уровне 660 см БС), а соленость в южной части лимана (ст.5, рис.1) достигла отметки 360 ‰, в северной (ст.14, рис.1) – 400 ‰. Катастрофически снизились объемы поверхностного руслового стока: в июне 2012 г. прекратился сток воды из рек Большой Куяльник, Кубанка, из системы Корсунцовских прудов, а расход вод из системы прудов Пересыпи составлял 3,0-3,5 м³/час.

Соленость воды в лимане в настоящее время достигла практически критических пределов. Результаты наблюдений последнего десятилетия показывают, что в настоящее время лиман превратился практически в бес-сточное озеро и вступил в регрессивную фазу обводнения, когда происходит переход в более высокие разряды солености, вплоть до выпадения твердых солевых отложений NaCl, NaHCO₃,

$MgCl_2$, $MgCO_3$, $CaSO_4$ и др. Осаждение солей мы наблюдали в акватории Кл уже в первой декаде июля 2012 г. Так как Кл мелководный, на нем сильнее отражаются происходящие в настоящее время колебания климата.

Сложившиеся экстремальные условия состояния экосистемы Кл превысили адаптационные возможности многих гидробионтов [13,14]. Так, в интервале солености воды в лимане 135-300‰ нами фиксировались микроскопические водоросли *Dunaliella salina* Teodor, причем массовое их развитие было характерно для периодов большей водности года (2004-2006 гг.) при солености воды до 200‰. Экстремально высокий уровень солености и высокие температуры воды, наблюдавшиеся еще в начале мая, привели и к массовой гибели молоди солеустойчивого рачка *Artemia salina* – постоянного обитателя лимана.



Рис. 3. Фрагменты состояния акватории лимана и побережья в северной части лимана в районе ст. 14 (см. рис.1).

Осолонение и уплотнение подстилаемой поверхности прибрежной зоны, существенно изменяет и почвенно-растительный покров. В приустьевой полосе побережья Кл (на расстоянии 50-200 м) на отдельных участках находятся солончаковые луга. Среди галофитной растительности здесь доминируют сообщества солероса европейского (*Salicornia Europa*). Почвы под солеросами характеризуются высокой засоленностью (от 0,6% до 9,3 %) и относятся к типу солончаковых. Для почв модельных площадок (рис.1) характерен хлоридный тип засоления. Содержание хлоридов доминирует над содержанием сульфатов, что связано с особенностями химического состава рапы лимана. Среди основных ионов в рапе, донных отложениях и почвах прибрежной зоны преобладают Cl^- и Na^+ , величина pH в рапе и водных вытяжках донных отложений и почв изменяется в диапазоне от слабо кислой до слабо щелочной (6,98-8,07). По критериям минерализации вода Кл относится к классу соленых вод, категории ультрагалинных.

Образцы исследованных проб донных отложений по текстуре представляют собой ил и мелкозернистый песок, илистый и мелкозернистый песок, почв – суглинки с вкраплениями мелкозернистого песка и обломочного материала.

Микрокомпонентный состав и коэффициенты концентрации исследованного ряда микрокомпонентов по компонентам природной экосистемы Кл представлены в табл. 1 и табл. 2, соответственно. По данным среднесезонных за 2000-2012 гг.

Таблица 1
Валовое содержание химических элементов по компонентам природной экосистемы КЛ
 (по результатам исследований 2012 г.)

природный компонент	Cu	Mn	Pb	Cd	Cr	V	Zn
Вода, мг/дм ³	$\frac{0,0353-0,1550}{0,0718}$	$\frac{0,066-0,213}{0,178}$	$\frac{0,0277-0,0653}{0,0471}$	$\frac{0,0029-0,0076}{0,0050}$	$\frac{0,0289-0,1365}{0,0538}$	$\frac{1,44-3,66}{2,15}$	$\frac{0,02198-0,03540}{0,03360}$
Донные отложения, г/кг сух. в-ва	$\frac{2,70-18,45}{6,24}$	$\frac{0,684-2,588}{1,562}$	$\frac{1,34-10,97}{3,27}$	$\frac{0,197-0,405}{0,280}$	$\frac{1,094-2,894}{1,375}$	$\frac{2,03-14,26}{7,62}$	$\frac{47,61-139,38}{73,97}$
Соль, мг/кг сух. в-ва	$\frac{37,60-53,45}{35,95}$	$\frac{10,70-15,28}{13,31}$	$\frac{55,67-70,39}{63,75}$	$\frac{1,98-3,07}{2,56}$	$\frac{3,30-3,79}{3,51}$	$\frac{10,75-22,34}{14,79}$	$\frac{130,23-627,54}{296,08}$
Почвы, мг/кг сух. в-ва	$\frac{6,30-20,02}{12,59}$	$\frac{2,69-8,07}{4,59}$	$\frac{4,15-5,23}{4,85}$	$\frac{0,50-1,76}{0,75}$	$\frac{1,87-2,31}{2,03}$	$\frac{14,58-21,62}{18,60}$	$\frac{59,53-381,41}{94,59}$
<i>Salicornia Europa</i> , мг/кг сух. в-ва	$\frac{3,74-14,92}{7,84}$	$\frac{3,99-6,15}{5,24}$	$\frac{0,89-2,85}{1,81}$	$\frac{0,237-0,622}{0,433}$	$\frac{0,58-3,08}{1,91}$	$\frac{36,52-60,88}{50,68}$	$\frac{163,80-409,41}{262,54}$

Примечание: в числителе – пределы изменений, в знаменателе – среднее значение

исследований, донные отложения Кл, как правило, характеризуются повышенными концентрациями большинства исследованных металлов по сравнению с почвами (рис.4). В текущем году, как видно из табл. 1 и рис.4, исследуемые металлы в донных отложениях находятся в пониженных концентрациях по сравнению с почвами, что вероятнее всего, связано с осадждением солей, обладающих высокой сорбционной емкостью (табл. 1) и выполняющих роль геохимического барьера на пути осадждения металлов с водной толщи и концентрирования элементов на границе «донные отложения-соль».

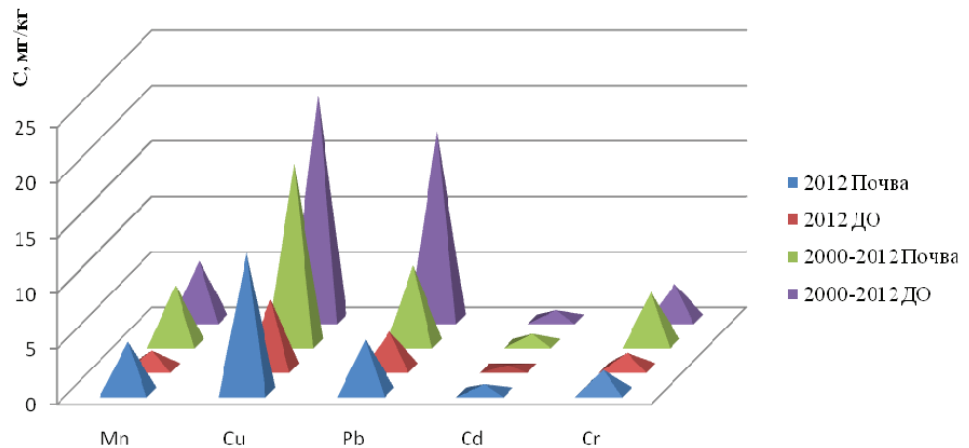


Рис.4. Динамика изменений содержания металлов в поверхностном слое донных отложений (ДО) Кл и почв прибрежной зоны (по данным среднееголетних исследований за период 2000-2012 гг. и средним за 2012 г.)

Применение коэффициентов концентрации позволяет оценить степень концентрирования металлов в цепи компонентов природной экосистемы Кл (рис. 5, табл. 2).

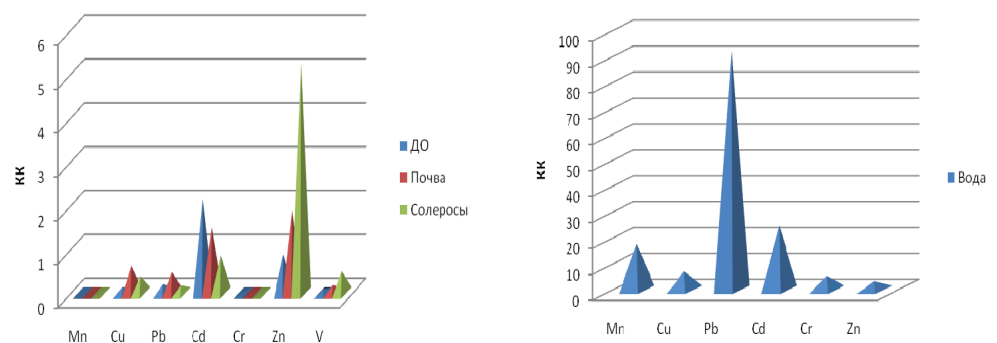


Рис. 5. Коэффициенты концентраций (КК) металлов в различных компонентах природной экосистемы Кл (по усредненным данным за 2012 г.)

Таблица 2

Фоновые значения (кларки) и коэффициенты концентрации (КК) тяжелых металлов по компонентам природной экосистемы Кл

Исследуемый элемент	Кларки лито-, гидросферы			КК по компонентам экосистемы Кл				К _в [9]	К _а [6]
	для земной коры, мг/кг [9]	для почв, мг/кг [10]	для поверхн. вод, мг/дм ³ [11]	вода	донные отложения	почва	зола растений <i>Salicornia</i> Еуропа		
Mn	1000	850	0,01	17,8	0,0016	0,005	0,006	0,0006	1,4
Cu	47	20	0,007	10,3	0,133	0,63	0,392	0,005	6,2
Pb	16	10	0,001	47,1	0,21	0,485	0,18	0,103	0,4
Cd	0,13	0,5	0,0002	25,0	2,15	1,51	0,866	0,135	0,6
Cr	83	200	0,005	10,8	0,017	0,01	0,0096	0,002	0,9
V	90	100	-	-	0,085	0,186	0,507	0,001	2,7
Zn	83	50	0,01	3,4	0,89	1,89	5,25	0,084	2,8

Примечание: расчет проводили по средним за 2012 г. концентрациям исследуемых металлов (табл.1).

Из приведенных в табл.2 и на рис. 5 данных видно, что местный геохимический фон донных отложений лимана характеризуется избыточными концентрациями Cd. Незначительно ниже кларка земной коры содержание Zn. Накопление Pb, Cu и V выражено слабо. По сравнению с мировым кларком почв [10], исследованные участки почв побережья лимана характеризуются избыточными концентрациями Zn и Cd.

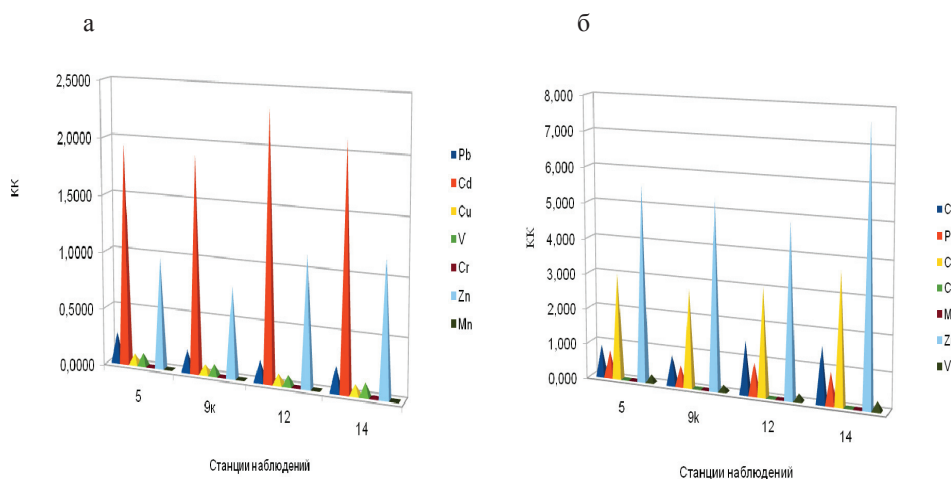


Рис.6. Коэффициенты концентрации (КК) элементов по станциям наблюдений: а– в донных отложениях, б – в почвах

Наибольшее концентрирование биогенных металлов Zn, Cu и V фиксируется в золе растений. Причем, рассчитанные для растений *Salicornia Europa* коэффициенты концентрации указывают на пятикратное превышение содержания Zn по сравнению с мировым кларком почв, шестикратное превышение Cu и практически трехкратные превышения содержания Zn и V по сравнению с их средним содержанием в почвах, на которых они произрастают (см. КК и K_a , табл.2).

В водах гиперсоленого Кл наибольшее превышение по сравнению с кларком элементов в поверхностных водах выявлено для Pb и Cd, наименьшее характерно для цинка. По величине коэффициента водной миграции K_v (табл.2) водомиграционная активность металлов убывает в следующем ряду: $Cd > Pb > V > Cu > Cr > Zn > Mn$.

Пространственное распределение микрокомпонентов по значениям КК в донных отложениях и почвах по станциям наблюдений, расположенным вдоль южной оконечности и правобережья лимана (рис.1) представлено на диаграммах рис. 6. Отмечен временной, «пульсирующий» характер «всплесков» содержаний отдельных элементов.

Выводы

Расчет коэффициентов концентрации (кларков концентрации) показал, что в водной экосистеме лимана наблюдаются превышения естественного фона (кларка) по кадмию и свинцу, в наземной экосистеме – по кадмию и цинку. Накопление этих металлов обусловлено значительным поступлением с водосборной площади, с атмосферным переносом в результате близости расположения транспортных магистралей и промышленных объектов энергетического и нефтеперерабатывающего комплексов [3,15], а также может быть связано с аккумуляцией их гидробионтами и наземной растительностью. Полученные данные свидетельствуют о том, что акватория лимана и прибрежная зона испытывают постоянное воздействие антропогенных факторов.

По соотношению концентраций металлов в компонентах экосистемы можно судить о направленности процесса обмена металлами между отдельными компонентами и их аккумуляции в отдельных звеньях экосистемы.

Анализ основных компонентов природной экосистемы Кл с использованием коэффициентов концентрации показал различие соотношений ряда металлов на границе вода-донные отложения-прибрежная почва-растения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бурксер Е.С. Одесские лиманы (гидрохимические исследования). Серия петрографии, минералогии и геохимии.-1953.- Вып.2.-143 с.
2. Брусиловский Е.М. Одесские лиманы и их лечебные средства.-Одесса-Москва: Изд. журн. «Терапевтическое обозрение», 1914.-167 с.
3. Эннан А.А., Шихалева Г.Н., Адобовский В.В., Герасимюк В.П., Шихалеев И.И., Кирюшкина А.Н. Деградация водной экосистемы Куяльницкого лимана и пути ее восстановления / Причерноморский экологический бюллетень.- Одеса, 2012, № 1 (43).- С.75-85.
4. Симонова В.И. Атомно-абсорбционные методы определения элементов в породах и минералах.– Новосибирск: Наука,1986. – 543 с.
5. Алексеенко В.А. Экологическая геохимия. М.: Логос, 2000. – 627 с.
6. Добровольский В.В. География микроэлементов: Глобальное рассеяние. М.: Мысль, 1983. – 272 с.
7. Перельман А.И. Геохимия. – М.: Высш.шк., 1979. – 423 с.

8. Сает Ю.Е., Ревич Б.А., Янин Е.П и др. Геохимия окружающей среды.- М.: Недра, 1990.
9. Виноградов А.П. Среднее содержание химических элементов в главных типах изверженных горных пород земной коры // Геохимия. 1962, №7. – С.555-571.
10. Виноградов А.П. Геохимия редких и рассеянных элементов в почвах. М.: Изд-во АН СССР, 1957.- 238 с.
11. Добровольский В.В. Основы биогеохимии. М.: Издат.центр «Академия», 2003. – 307 с.
12. Сизо А.В., Кирюшкина А.Н., Шихалева Г.Н., Адобовский В.В. К вопросу о гидролого-гическом режиме и геоморфологии Куяльницкого лимана/ Сб.докл.и ст. «Экологические проблемы Черного моря» / за заг. ред. В.М.Небрат. – Одеса: ИНВАЦ, 2011. – С. 288-291.
13. Герасимюк В.П., Шихалева Г.Н., Эннан А.А. Современное видовое разнообразие альгофлоры Куяльницкого лимана и сопредельных водоемов/Международный научно-технический журн.Альгология.- 2011. – Т.21, № 2. – С. 226-240.
14. Герасимюк В.П., Шихалева Г.Н. Таксономический состав водорослей Куяльницкого лимана и прилегающих к нему водоемов / IY Международная конференция «Актуальные проблемы современной альгологии» (23-25 мая 2012 г. г. Киев).- Киев, 2012.- с.73-74.

Стаття надійшла до редакції 09.09.12

А. А. Эннан, Г. М. Шихалєва, І. І. Шихалєв, О. Д. Чурсіна, Г. М. Кірюшкіна
Фізико-хімічний інститут захисту навколишнього середовища та людини
вул.Преображенська, 3, м.Одеса. 65082, Україна, e-mail: i.l.monitoring@rambler.ru

ЕКОЛОГО-ГЕОХІМІЧНА ОЦІНКА ЕКОСИСТЕМИ КУЯЛЬНИЦЬКОГО ЛИМАНУ

Резюме

За даними комплексних системних спостережень за вмістом важких металів (Cu, Zn, Pb, Cr, Cd, V, Mn) розглянуті закономірності їх розподілу в різних ланцюгах екосистеми Куяльницького лиману (вода-донні відкладення-грунти-рослини), виявлені ділянки локального забруднення. За основу еколого-геохімічної оцінки стану екосистеми лиману покладено співставлення вмісту мікроелементів у окремих природних компонентах з показниками природного фону геосистем (кларка ми літо -, гідросфери).

Ключові слова: мікроелементи, метали, донні відкладення, вода, ґрунти, рослинність, розподіл, геохімічна оцінка.

**A. A. Ennan, G. N. Shykhalyeyeva, I. I. Shykhalyeyev, O. D. Chursina,
A. N. Kiryushkina**
Physical-Chemical Institute of the Environment and Human Protection
3, Preobrazhenskaya St., 65082, Odessa, Ukraine, e-mail: i.l.monitoring@rambler.ru

ECOLOGICAL AND GEOCHEMICAL ECOSYSTEM ASSESSMENT OF KUYALNIK ESTUARY

Summary

Based on complex systemic observation of the heavy metals contents (Cu, Zn, Pb, Cr, Cd, V, Mn) examined a mechanism of their distribution in the various parts of Kuyalnik estuary ecosystem (water-sediment-soil-plants), identified the most polluted parts of coastal area and the estuary. The basis of ecological and geochemical evaluation of trace elements distribution in natural ecosystem of the estuary is comparison with indicators of the natural background.

Key words: heavy metals, sediment, surface water, soil and vegetation cover, Kuyalnik estuary, distribution, environmental geochemistry.