

УДК 551.464

И. И. Шихалеев, А. В. Каревин, Г. Н. Шихалеева

Физико-химический институт защиты окружающей среды и человека

МОН УКРАИНЫ И НАН УКРАИНЫ

ул. Преображенская, 3, г. Одесса, 65082, Украина, e-mail: i.l.monitoring@rambler.ru

**МНОГОЛЕТНЯЯ ДИНАМИКА СОДЕРЖАНИЯ СОЕДИНЕНИЙ
КРЕМНИЯ В ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОДАХ БАССЕЙНА
ВОДОСБОРА КУЯЛЬНИЦКОГО ЛИМАНА**

На основании лабораторных и полевых исследований, проведенных в разные сезоны 2003-2010 гг., оценена динамика межгодовых изменений концентрации кремния в водах Куяльницкого лимана и его основных водотоков, выполнен анализ пространственного распределения кремния по акватории лимана в исследуемый период. Рассмотрены основные тенденции изменения концентраций кремния в зависимости от сезона, минерализации воды, объемов поступления кремния в лиман с поверхностным русловым стоком вод из водотоков. Обсуждается миграция кремния в системе вода-донные отложения.

Ключевые слова: кремний, водная экосистема, Куяльницкий лиман, водотоки, многолетняя, межгодовая и сезонная динамика.

Кремний является одним из наиболее распространенных элементов земной коры и входит в состав большого числа природных минералов, вследствие чего является постоянным компонентом химического состава природных вод. В воде может находиться в растворенном, взвешенном состоянии и в виде коллоидов типа $x\text{SiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ [1, 2]. Соотношение указанных форм соединений кремния в воде может меняться в зависимости от состава воды, минерализации, значений pH, температуры. Часть кремния находится в истинно растворенном состоянии в виде кремниевой и поликремниевых кислот. При нейтральной и слабощелочной реакции среды (pH=7-8) кремний в воде находится, в основном, в виде орто-кремниевой кислоты (H_4SiO_4). С увеличением щелочности воды (pH=9-11) увеличивается содержание ионов мета-кремниевой кислоты (H_2SiO_3) и водорастворимые формы представлены, в основном, силикатами щелочных металлов (Na_2SiO_3 , K_2SiO_3). Согласно данным [3], наряду с мономерно-димерными и полимерными формами кремниевых кислот в поверхностных водах могут находиться её формы, связанные с органическими веществами.

При изменении условий среды наблюдается уменьшение содержания водорастворимых соединений кремния в результате перехода кремниевой кислоты в гель, при сорбции и дегидратации [1, 2]. Известно также, что кремний принимает участие в построении кремнеземных оболочек панцирей водных организмов, в частности, диатомовых водорослей [4], обуславливая тем самым изменение его концентраций в экосистеме водоема в результате происходящих продукционно-деструкционных процессов. При образовании органического вещества происходит изъятие кремния с водной толщи и захоронение в донных отложениях. Последующее разложение органического вещества сопровождается регенерацией кремния, определяя тем самым его миграцию в системе вода-донные отложения.

Следует отметить, что кремний обнаруживается практически во всех растительных и животных тканях, организме человека. Активно участвует в процессах обмена и дезинтоксикации, придает прочность и эластичность стенкам кровеносных сосудов, препятствует проникновению липидов в плазму крови, способствует биосинтезу коллагена, участвует в поддержании равновесия с кальцием, которое тесно связано с процессами старения организма [5].

Однако, несмотря на важную биологическую роль кремния в процессе жизнедеятельности биоты и человека, а также бальнеологическую и рекреационную значимость природных ресурсов Куяльницкого лимана (Кл) и более чем вековую историю его исследований [6], вопросы распределения кремния в водной экосистеме лимана в литературе практически не освещены. В опубликованных нами ранее материалах о распределении биогенных элементов в экосистеме Кл из-за отсутствия на тот момент данных не отражены межгодовые колебания кремния в экосистеме лимана, приведены лишь сведения об объемах поступления кремния со стоками водотоков в южную и северную часть Кл в 2003 г. [7].

В данной работе впервые дана оценка динамики межгодовых и сезонных изменений концентраций диоксида кремния в экосистеме Кл и стоках основных водотоков в период 2003-2010 гг.

Материалы и методы исследования

В работе использованы оригинальные материалы электронного банка данных комплексного мониторинга экосистемы Кл, осуществляемого ФХИЗОСИЧ, начиная с 2000 г. Основным материалом для анализа многолетней межгодовой и сезонной изменчивости концентраций кремния (SiO_2) послужили результаты многолетних (2003-2010 гг.) гидролого-гидрохимических исследований по постоянной сети 14 станций мониторинга в акватории Кл, расположенных вдоль прибрежной полосы лимана на расстоянии до 100 м, и сети станций – в местах водосброса в лиман поверхностного стока из основных водотоков – реки Большой Куяльник (РБК), системы прудов Пересыпи, системы Корсунцовских прудов (рис.1).

Проанализированный период охватывает годы с большей (2003-2006 гг.) и меньшей (2007 – 2010 гг.) водностью [8] и репрезентативно отражает динамику сезонных колебаний кремния в воде лимана и его основных водотоках.

Пробы вод и донных отложений в годы съемок отбирались практически ежемесячно в весенне-летне-осенние периоды. Пробы донных отложений отбирались с поверхностного слоя (0-15 см) и доводились до воздушно сухой массы при комнатной температуре в лабораторных условиях.

Измерение концентрации растворенных соединений кремния в растворах и вытяжках проводилось фотометрическим методом, основанным на взаимодействии кремниевой кислоты и силикатов с молибдатом аммония с образованием молибдокремниевой гетерополикислоты желтого цвета [9].

Результаты содержания соединений кремния в пробах вод и донных отложений представлены в пересчете на SiO_2 .

Параллельно с отбором проб осуществлялись измерения уровня воды в лимане на гидрологическом посту (ст.8) и расход вод водотоков, впадающих в лиман. Среднегодовые объемы поступлений соединений кремния с водотоками рассчитывались по данным среднегодовых объемов поступлений вод из водотоков и среднегодовой концентрации SiO_2 в них.

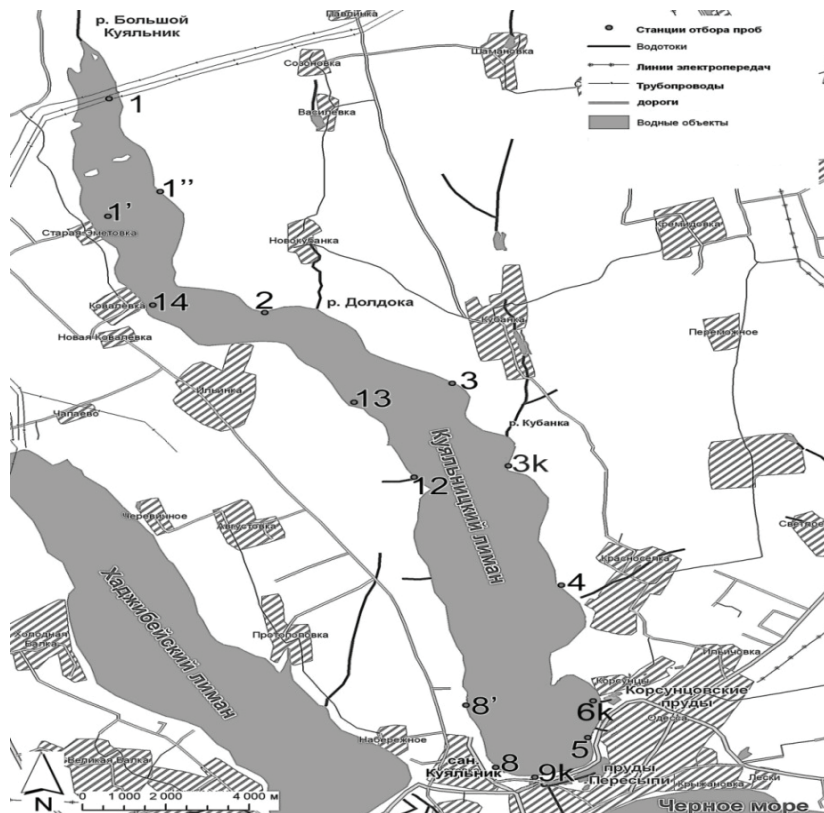


Рис. 1. Схема расположения станций отбора проб воды в акватории Кл (ст. 1-14) и основных водотоках лимана в местах сброса вод в южную (из системы Корсунцовских прудов, системы прудов Пересыпи) и северную (из РБК) части лимана.

Координаты станций определялись с помощью GPS-навигации. При обработке результатов исследований использовались стандартные программы ПК. Статистические расчеты выполнялись с использованием встроенных функций компьютерной программы Excel.

Результаты гидролого-гидрохимических исследований по каждой из станций наблюдений в бассейне Кл хранятся в картографической электронной базе геоданных.

Результаты и их обсуждение

Как отмечено нами ранее [8, 10], к особенностям изменений гидрологического режима Кл, обусловленных климатическими причинами, можно отнести изменение уровня лимана, температуры воды и, как следствие – солености и продуктивности.

Согласно анализу архивных данных гидролого-гидрохимических и гидробиологических исследований, в период 2003-2010 гг. среднегодовые морфометрические размеры лимана изменялись в следующих пределах: уровень лимана колебался в

интервале минус 525 – минус 642 см БС; протяженность лимана по осевой линии – в интервале 26-17 км; площадь зеркала воды – в интервале 52-28 км²; объем водной массы – в интервале 68-19 млн м³, максимальная глубина – в интервале 2,4-0,8 м. Наиболее оптимальным гидрологическим режимом для Кл был период с весны 2004 г. по 2006 гг. (табл. 1). Наблюдаемое с 2007 г. осолонение воды существенным образом сказалось на продуктивности водоема. Величина биомассы макро- и микроводорослей в интервале солености 49,9 – 150 ‰ достигала до 4000 г/м² (при среднем 2000 г/м²) и 3,5 г/м² (при среднем 0,523г/м²), соответственно. Всего в этот период в Кл было выявлено 87 видов водорослей. Причем, в их составе доминируют представители отдела диатомовых водорослей (*Bacillariophyta*) [11]. С повышением солености воды до отметок 200-344 ‰ видовое разнообразие водорослей сократилось до 5-2 видов. Таким образом, в годы низкой водности роль биогенного кремния в круговороте экосистемы лимана значительно снижена и его поступление определяется, главным образом, терригенным стоком. По данным регулярных наблюдений в исследуемый период пресный сток стабильно поступает в южную часть акватории Кл с водотоками из системы Корсунцовских прудов и прудов Пересыпи на участке от курорта (рис. 1, ст. 5, 8) до Корсунцовского залива (рис. 1, ст. 6к). Колебания объемов поступления вод из этих водотоков в лиман также носят сезонный характер (максимум – в зимне-весенний период, минимум – в летне – осенний).

Сток из РБК, поступающий в северную оконечность Кл вследствие пересыхания и зарегулирования реки наблюдается, в основном, только в зимне-весеннее время, а с 2007 г. поверхностный сток практически не достигает акватории водного зеркала лимана даже в весенний период [10].

По критериям минерализации вода Кл относится к рапе, воды Корсунцовских прудов – к классу пресных, категории олигогалинных вод, прудов Пересыпи и РБК – к классу солоноватых вод, категории β – мезогалинных.

Диапазон изменений концентрации SiO₂, величин рН среды и солености в водах Кл и его основных водотоках в период 2003-2010 гг. и их средние значения представлены в табл. 1.

Как видно из данных табл. 1, кислотность водной среды лимана и стоков основных водотоков в исследуемый период изменялась, в основном, от «нейтральной до слабо щелочной» и за исключением единичных случаев была на уровне среднемультилетних за последние 15 лет. Соленость воды в Кл в исследуемый период изменялась в интервале от 49,9 до 344,2 ‰, водотоков – в интервале от 0,5 ‰ (Корсунцовские пруды) до 29 ‰ (пруды Пересыпи). Абсолютные значения концентраций кремния в Кл изменялись в интервале от 0,1 до 9,9 мг/дм³, в стоках вод из всех исследуемых водотоков – в интервале от 0,05 до 19,1 мг/дм³. При этом, его концентрация в прудах колебалась, в основном, в интервале от 2,2 до 14,4 мг/дм³, в РБК – в интервале от 2,3 до 19,1 мг/дм³.

Динамика среднегодовых и среднесезонных изменений водорастворимых соединений кремния в Кл представлена на рис. 2, среднемультилетних сезонных изменений в воде Кл и основных водотоках – на рис. 3.

Как видно из рис. 2, 3, хотя временное распределение концентраций кремния не всегда (из года в год) указывает на выраженную сезонную смену, максимум его концентраций в гиперсоленом Кл приурочен, в основном, к весеннему сезону, водотоках – к осенне-зимнему периоду.

Таблица 1
Интервалы и среденные значения базы использованных данных за период 2003-2010 гг.

Годы наблюдений	Куяльницкий лиман			Стоки основных водотоков (реки Большой Куяльник, системы прудов Пересыпи, Корсунцовских прудов)		
	pH	S‰	SiO ₂	pH	S‰	SiO ₂
2003	7,25 – 8,03 <u>7,67</u>	62,40 – 129,40 <u>105,25</u>	0,10 – 6,47 <u>1,08</u>	7,35 – 8,04 <u>7,84</u>	0,50 – 2,55 <u>1,24</u>	0,15 – 15,00 <u>5,57</u>
2004	6,59 – 8,01 <u>7,44</u>	49,90 – 128,30 <u>104,27</u>	0,45 – 9,90 <u>2,56</u>	7,28 – 8,27 <u>7,86</u>	0,55 – 5,55 <u>3,71</u>	2,22 – 19,10 <u>6,30</u>
2005	7,18 – 8,46 <u>7,77</u>	91,00 – 236,70 <u>137,24</u>	0,30 – 3,40 <u>1,10</u>	7,64 – 8,75 <u>8,13</u>	1,60 – 7,00 <u>3,49</u>	1,25 – 9,05 <u>5,23</u>
2006	6,64 – 7,63 <u>7,23</u>	98,62 – 170,73 <u>145,53</u>		6,67 – 8,24 <u>7,08</u>	1,42 – 6,53 <u>3,63</u>	1,11 – 8,40 <u>4,59</u>
2007	6,95 – 7,61 <u>7,04</u>	132,30 – 344,20 <u>208,76</u>	0,20 – 4,80 <u>2,33</u>	6,66 – 8,34 <u>7,55</u>	0,65 – 7,56 <u>1,86</u>	0,05 – 3,90 <u>2,23</u>
2008	6,97 – 7,93 <u>7,49</u>	194,40 – 344,20 <u>253,19</u>	1,30 – 3,90 <u>2,32</u>	7,09 – 8,31 <u>7,78</u>	1,2 – 11,40 <u>2,58</u>	0,20 – 7,30 <u>4,42</u>
2009	6,95 – 7,56 <u>7,34</u>	115,00 – 327,00 <u>254,37</u>	0,10 – 7,20 <u>2,38</u>	7,55 – 8,25 <u>7,89</u>	0,96 – 7,30 <u>2,87</u>	0,71 – 8,90 <u>3,65</u>
2010	6,46 – 7,79 <u>7,42</u>	198,50 – 331,60 <u>256,55</u>	0,40 – 5,30 <u>2,61</u>	6,97 – 8,76 <u>7,89</u>	0,92 – 29,00 <u>2,46</u>	0,82 – 11,60 <u>4,23</u>

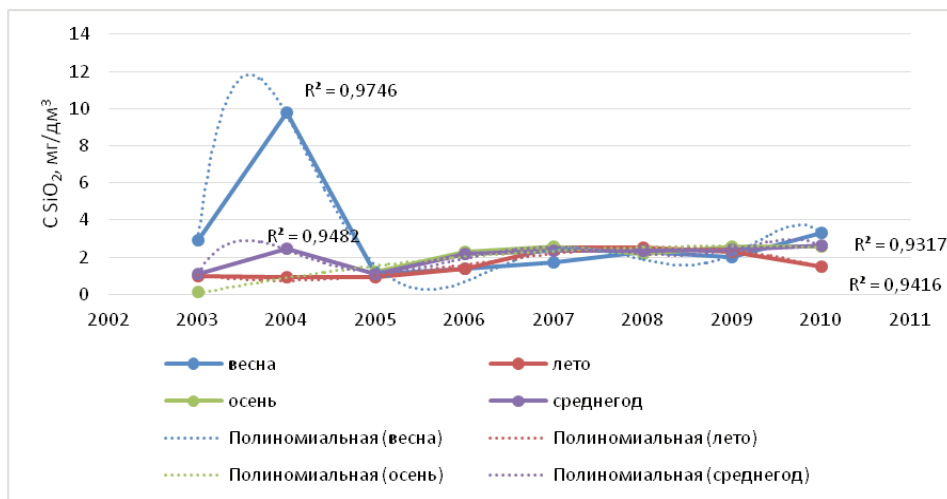


Рис. 2. Динамика среднегодовых и среднесезонных изменений SiO_2 в воде Кл в 2003-2010 гг.

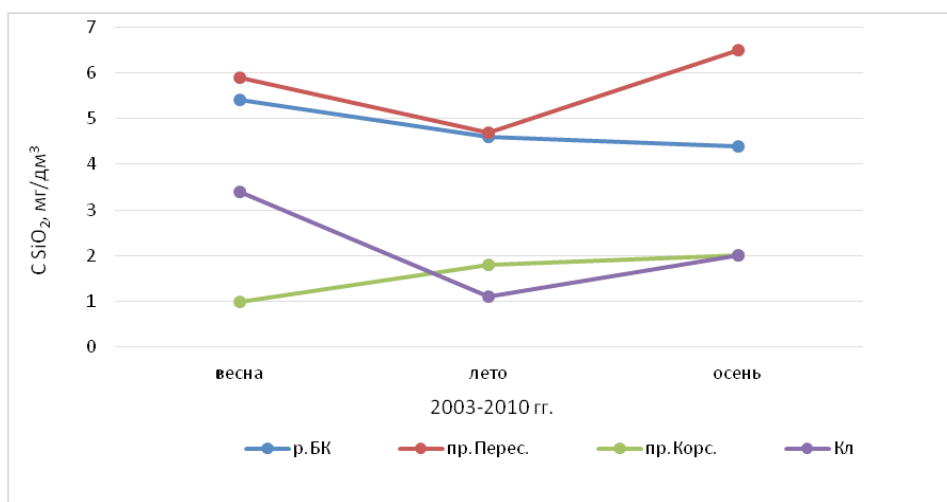


Рис. 3. Ход кривых многолетних среднесезонных изменений концентраций SiO_2 в Кл и основных водотоках (по данным осреднения за 2003-2010 гг.)

Так, по результатам среднегодовых сезонных съёмок в весенний период 2003 – 2010 гг. в поверхностном слое воды концентрация диоксида кремния колебалась от 1,10 до 9,90 мг/дм³ (при среднемноголетнем 3,44 мг/дм³), в летний период – от 0,71 до 2,50 мг/дм³ (при среднемноголетнем 1,12 мг/дм³), а в осенний – от 0,11 мг/дм³ до 2,68 мг/дм³ (при среднемноголетнем 1,95 мг/дм³). Наибольший разброс колебаний концентраций SiO_2 фиксировался в весенние периоды.

Минимальные значения в Кл фиксировались в летние месяцы, в водотоках – в летне-осенние месяцы (рис. 3). Такое распределение в водотоках во многом определяется динамикой изменения продукционно-деструкционных процессов.

В Кл максимальные концентрации SiO_2 зафиксированы нами весной 2004 г., когда во время зимнего паводка 2003 г. в лиман поступило около 50-60 млн. м³ воды, что позволило системе сохранять квазистационарное состояние вплоть до конца 2006 г. Поэтому, несмотря на то, что в периоды распреснения Кл (2003-2006 гг.) мы должны были бы наблюдать весеннее понижение концентраций кремния вследствие возрастания потребления его диатомовыми водорослями [10], нами весной 2004 г. наоборот фиксируются максимальные за весь период исследований концентрации кремния, что связано как с большими объемами поступления с пресными водами водотоков (рис. 4), так и в результате смыва с побережья силикатных частиц коренных пород, так как в мае 2004 г. на западном побережье Кл произошел оползень. Резкое уменьшение концентрации SiO_2 в весенний период 2005 г. происходит, вероятнее всего, за счет потребления кремния, извлекаемого из водной толщи на биологические процессы и выводимого затем с остатками диатомей в донные отложения (рис. 4).

Межгодичное изменение концентраций SiO_2 в воде лимана имеет выраженный максимум в 2004 г., минимум – в 2005 г. Практически с 2007 г., вследствие значительного сокращения объемов поступлений поверхностного руслового стока в лиман, осолонения воды и сокращения видового разнообразия и биомассы водорослей [11, 12], среднегодовая концентрация SiO_2 колеблется в достаточно узком интервале значений (рис. 4). Причем, как видно из приведенных на рис. 2 и 4 данных, ход среднегодовых и среднесезонных изменений концентраций SiO_2 в воде Кл может быть описан полиномом шестой степени с достоверностью аппроксимации 0,93-0,97, в донных отложениях – полиномом третьей степени с достоверностью аппроксимации 0,93 (рис.4).

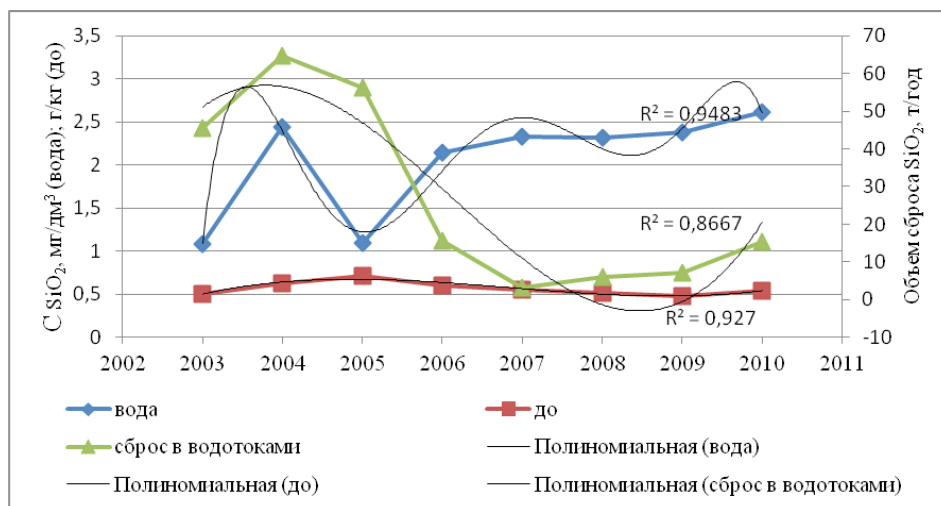


Рис. 4. Ход кривых среднегодовых изменений концентраций SiO_2 в воде, донных отложениях (ДО) Кл и объемах его поступления в лиман со стоками из РБК и системы прудов Пересыпи и Корсунцовских прудов

Внутригодовое распределение концентраций SiO_2 в водной толще по акватории лимана может быть описано полиномом шестой степени с достоверностью аппроксимации 0,68-0,74 (рис. 5).

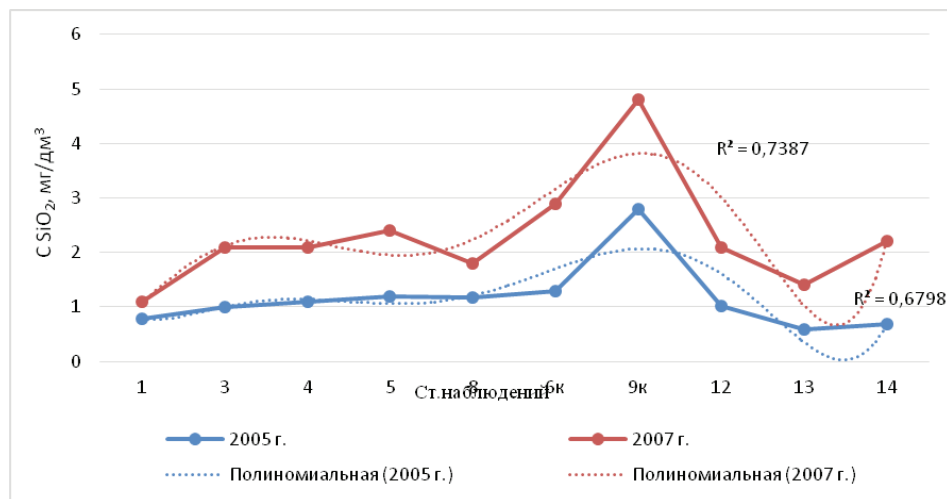


Рис. 5 Распределение средневзвешенных концентраций SiO_2 в разные по водности годы (2005г.- многоводный, 2007 г. – маловодный) по акватории лимана: ст.наблюдений 1,14- северная часть; 3,4,12,13 –центральная часть; 5,8,9к – южная часть.

Характер распределения кремния в акватории Кл показывает, что поступление элемента в лиман во многом определяется стоком обогащенных кремнием пресных вод из водотоков (рис. 5).

ВЫВОДЫ

Выявленные особенности в режиме кремния свидетельствуют о больших колебаниях его концентраций в воде и скорости накопления в донных отложениях Кл. Очевидно, что оно происходит неравномерно и, как видно из приведенных выше данных, определяется многими факторами: климатическими условиями и гидрологическим режимом лимана, минерализацией воды, биологическими и биогеохимическими процессами, хозяйственной деятельностью (карьерные работы, распашка полей, зарегулирование русел местных рек и др.) в бассейне водосбора лимана.

Пространственная неоднородность и сезонная изменчивость концентрации кремния зависят от объемов поверхностного руслового стока, т.е. гидрометеорологических условий года, колебаний численности фитопланктона, в котором диатомеи преобладают [46,47] и геологией бассейна.

Работа выполнена в рамках проекта МОН и НАН Украины (№ ГР 0113U001082).

ЛИТЕРАТУРА

1. *Страхов Н.М.* Геохимия кремнезема. – М.: Наука, 1964. –420 с.
2. *Рыженко Б.Н., Хитаров Н.И.* К вопросу о форме кремнезема в водных растворах // Геохимия. – 1968. – № 8. – С. 957–961.
3. *Варишал Г.М., Драчева Л.А., Ксензенко В.И., Замкина М.С.* Количественное определение различных форм кремнекислоты в поверхностных водах // Материалы XXV гидрохимического совета. – Новочеркасск, 1972. – С. 33–35.
4. *Сорокин В.В., Никитина Э.С., Никитин Д.И.* Элементный состав клеток диатомовых водорослей// Микробиология. – 1998.- Т.67, №3. – С. 371-375.
5. *Воронков М.Г., Кузнецов И.Г.* Кремний в живой природе. – Новосибирск: Наука, Сибирское отделение, 1984. – 160 с.
6. *Розенгурт М.Ш.* Гидрология и перспективы реконструкции природных ресурсов Одесских лиманов.- К.: Наукова думка, 1974. – 213 с.
7. *Шихалева Г.Н., Бабинец С.К., Редько Т.Д. и др.* Изучение динамики содержания биогенных компонентов в акватории Куяльницкого лимана// Межвед.научн. сб. Украины «Метеорология, климатология и гидрология». – Одесса, №48. – 2004. – С. 313-321.
8. МВВ 081/12-0015-01 Методика виконання вимірювань масової концентрації розчинених сполук кремнію у вигляді жовтої кремнемолібденової гетерополікислоти.- Київ, 2002.
9. *Шихалева Г.Н., Эннан А.А., Чурсина О.Д., Шихалеев И.И., Кирюшкина А.Н., Кузьмина И.С.* Многолетняя динамика водно-солевого режима Куяльницкого лимана// Вісник ОНУ. Хімія. – 2013. – Т.18, вип.3(47). – С.67-78.
10. *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 //Наук.-практ.журн. Причорноморський екологічний бюлетень, 2012. – № 1(43). – С.75 -85.
11. *Герасимюк В.П., Шихалева Г.Н., Эннан А.А.* Современное видовое разнообразие альгофлоры Куяльницкого лимана и сопредельных водоемов //Журн. Альгология. – 2011. – №2.- С.226-240.

Стаття надійшла до редакції 28.09.13

І. І. Шихалєєв, О. В. Карєбін, Г. М. Шихалєєва

Фізико-хімічний інститут захисту навколишнього середовища і людини
МОН України та НАН України
вул. Преображенська, 3, м. Одеса, 65082, Україна,
e-mail: i.i.monitoring@rambler.ru

БАГАТОРІЧНА ДИНАМІКА ВМІСТУ СПЛУК КРЕМНІЮ В ПОВЕРХНЕВИХ ВОДАХ БАСЕЙНУ ВОДОЗБОРУ КУЯЛЬНИЦЬКОГО ЛИМАНУ

Резюме

За результатами лабораторних та польових досліджень, проведених в різні сезони 2003-2010 рр., відображена міжрічна та сезонна динаміка змін вмісту SiO₂ у водах Куяльницького лиману та його основних водотоках. Розглядаються багаторічні зміни об'ємів надходження сполук кремнію в лиман з поверхневим русловим стоком водотоків та їх розподіл по акваторії лиману. Обговорюється міграція кремнію в системі вода-донні відклади.

Ключові слова: кремній, водна екосистема, Куяльницький лиман, водотоки, багаторічна, міжрічна та сезонна динаміка, просторовий розподіл.

I. I. Shykhalyeyev, A. V. Karebin, G. N. Shykhalyeyeva
Physical-Chemical Institute for Environment and Human Protection
3 Preobrazhenskaya St., 65082, Odessa, Ukraine
e-mail: i.l.monitoring@rambler.ru

PERENNIAL DYNAMICS OF SILICON COMPOUNDS CHANGE IN SURFACE WATER CATCHMENT OF KUYALNIK ESTUARY

Summary

Based on laboratory and field studies conducted in different seasons during 2003-2010 years we assessed the dynamics of interannual changes in the concentration of silicon in the waters of the estuary and its main watercourses and analyzed spatial distribution of silicon in the waters of the estuary during the study period. Studied the principal tendencies of change in the concentrations of silicon depending on the season, salinity and the volumes of silicon intake with surface streamflow into the estuary. Discussed the migration of silicon between water and sediments.

Keywords: Silicon distribution, migration, water, sediments, Kuyalnik estuary, seasonal dynamics.