

Г. Н. Шихалева, А. А. Эннан, А. Н. Кирюшкина, А. В. Карбин
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 ФТОРА В ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОДАХ БАССЕЙНА КУЯЛЬНИЦКОГО ЛИМАНА

На основании данных исследований, проведенных в разные сезоны 2005-2013 гг., оценена динамика межгодовых и сезонных изменений концентрации фтора в Куяльницком лимане и его основных водотоках, выполнен анализ пространственного распределения фтора по акватории лимана. В результате статистической проверки многолетних рядов наблюдений выявлено нарушение однородности их изменений в лимане и водотоках. Установлено, что такие изменения связаны с водным режимом и антропогенными факторами. Выявлены значимые корреляционные связи между концентрациями фторидов в воде и рН среды, водорастворимых фторидов и органического вещества в донных отложениях. Установлена тесная взаимосвязь между концентрацией F^- и отношениями F^-/Ca^{2+} , F^-/Mg^{2+} ($r = 0,94-0,96$). Рассчитаны коэффициенты подвижности фторидов, учитывающие способность фторидов накапливаться в донных отложениях. Полученные данные свидетельствуют об определяющей роли кислотности среды в сорбционной иммобилизации фтора в системе вода-донные отложения.

Ключевые слова: фтор, Куяльницкий лиман, водотоки, водный режим, многолетняя, межгодовая и сезонная динамика, статистический анализ, корреляция.

Фтор относится к числу наиболее распространенных элементов в природе, обладает высокой реакционной способностью, вследствие чего встречается исключительно в виде соединений [1-3]: в почве, в основном, в составе апатита, флюорита, алюмосиликатов, силикатов и других фторсодержащих минералов; в природных водах – в виде фтор – иона F^- и комплексных ионов. Предельно-допустимые концентрации соединений фтора (в пересчете на фтор) в воздухе атмосферы составляют 0,02 мг/м³ и 0,005 мг/дм³ (максимально разовые и среднесуточные, соответственно); в поверхностных водах водоемов хозяйственно-бытового назначения – 0,7, 1,2 и 1,5 мг/дм³ (в зависимости от климатических районов), рыбохозяйственного – 0,05 к фону, но не более 0,70 мг/дм³. Необходимо отметить, что фтор обладает высокой физиологической активностью. Недостаточность фтора в питьевой воде (менее 0,5 мг/дм³) вызывает у людей поражение зубов – кариес, избыточное поступление фтора в организм приводит к развитию флюороза (появление крапчатой эмали), возникновению остеопороза, развитию опухолей пищеварительной системы [4-5]. Последствия загрязнения фтором проявляются также в повреждении растений, снижении урожая [6]. Таким образом, при дефиците содержания фтора в компонентах природной среды его рассматривают как микроэлемент, при высоких содержаниях – как токсикант. Учитывая это, а также бальнеологическую и рекреационную значимость природных ресурсов Куяльницкого лимана (Кл), актуальными являются исследования содержания фтора в экосистеме Кл.

Несмотря на большое число публикаций, посвященных изучению распространения фтора в компонентах природной среды на территории Северо-Западного Причерноморья, в частности, в почвах и подземных водах [7-12], до сих пор не охвачен детальными исследованиями Кл, бальнеологические ресурсы (рапа, сульфидно-иловые отложения) которого широко используются в курортной практике.

Цель настоящей работы состояла в обобщении оригинальных результатов исследований содержания фтора в водах Кл и его основных водотоках за период 2005-2013 гг., проведении сравнительного анализа его многолетних изменений, миграции в системе «вода-донные отложения».

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Исходным материалом для анализа межгодовой и сезонной изменчивости концентраций фтора послужили результаты исследований, полученные в ходе комплексного мониторинга по сети станций наблюдений (рис. 1) в акватории Кл и территории водосбора – в местах сброса в лиман поверхностного стока из действующих водотоков – водотока на территории санатория «Куяльник», по которому идет сброс из системы прудов Пересыпи (или так называемых Лузановских прудов) и сточных вод с территории между Объездной дорогой и ж.д. станцией Одесса-Сортировочная, водотока Корсунцовской балки из системы Корсунцовских прудов, рек Большой Куяльник, Кубанка и ручья на правом берегу лимана на траверзе с. Августовка (ст. наблюдений 12').

Параллельно с отбором проб осуществлялись измерения уровня воды в лимане на гидрологическом посту (ст.8) и расход вод водотоков, впадающих в лиман. Измерения расходов воды проводили в створах, расположенных на устьевых участках водотоков.

Пробы вод и донных отложений отбирались регулярно в весенне-летне-осенние периоды практически ежемесячно, но не реже 1 раза в сезон; эпизодически в зимний период.

Учитывая мелководность лимана, пробы вод отбирались с одного горизонта, донных отложений – с поверхностного слоя (0-15 см) и доводились до воздушно сухой массы при комнатной температуре в лабораторных условиях.

Исследования уровня загрязнения поверхностных вод фторидами проводились в период 2005-2013 гг. Анализ образцов вод и донных отложений осуществлялся по стандартным методикам в аттестованной испытательной лаборатории «Мониторинг» ФХИЗОСИЧ (Свид-во об аттест. №№ РО-864/2004 от 29 марта 2004 г., РО-504/2007 от 13.04.2007, РО-409 / 2010 от 12.07.2010 г., РО-409а / 2012 от 17.05.2012 г.)

Всего на содержание фтора было проанализировано 370 образцов вод, 160 образцов донных отложений и 6 проб твердых атмосферных осадков (снега), 5 проб грунтовых вод.

Среднегодовые объемы стока фторид-ионов с водотоками рассчитывались по данным среднегодовых объемов поступлений вод из водотоков и среднегодовой концентрации F^- в них. Антропогенная составляющая определялась путем вычитания из суммарного ионного стока фторидов его природной составляющей, полученной умножением суммарного объема стока вод на концентрацию фторидов в незагрязненных водотоках (фоновую).

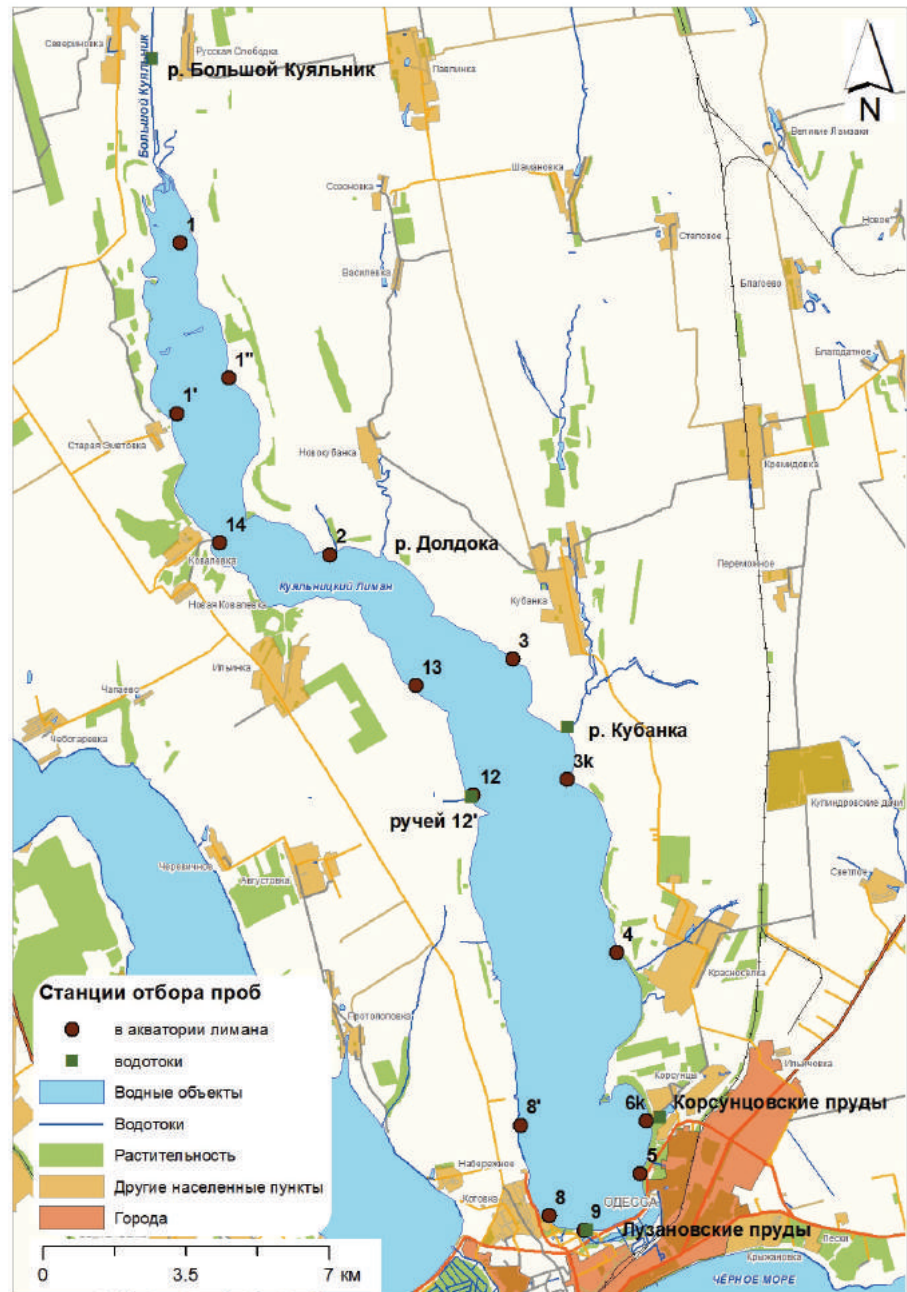


Рис. 1. Схема станций отбора проб воды и донных отложений в акватории КЛ и водотоках.

Для выявления возможных корреляционных связей между концентрациями фтора и других растворенных компонентов основного солевого состава в пробах поверхностных вод бассейна Кл (рапы Кл, пресных и солоноватых вод рек, ручьев, прудов) использовались данные архива электронного банка, сформированного в ФХИЗОСИЧ. Координаты станций определялись с помощью GPS-навигации. Исследования включали расчет среднегодовых, среднемноголетних (средних арифметических) значений и погрешностей их определения, визуальный и статистический анализ рядов срочных наблюдений. Статистические расчеты выполнялись с использованием встроенных функций компьютерной программы Excel. Факторный анализ проводился с учетом коэффициентов корреляции (r) и детерминации (r^2) по Пирсону, определяющих тесноту связи между результатом и фактором в соответствии со шкалой Чеддока (0,1-0,3 – слабая; 0,3-0,5 – умеренная; 0,5-0,7 – заметная; 0,7-0,9 – высокая; 0,9-0,99 – весьма высокая связь) и долю дисперсии результата, вызванную влиянием всех остальных не учтенных в регрессионной модели факторов, соответственно. Чем ближе коэффициент детерминации к единице, тем меньше роль других факторов и линейное уравнение регрессии описывает лучше исходные данные.

Моделирование пространственного распределения фторидов по акватории лимана осуществлялось с помощью современных геоинформационных систем на основе растра фторидов, интерполированного методом средневзвешенных по значениям концентраций на станциях наблюдений.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Основной особенностью современного состояния Кл, как отмечено нами ранее [13, 14], является его бессточность и нестабильный гидрологический режим. Это является последствием не только изменений климата, но и деградации основных водотоков Кл под воздействием негативных антропогенных факторов – перехват речного стока прудами, распашка прибрежной зоны, разработка карьеров, зарегулирование русел рек и уничтожение растительности. В настоящее время водный баланс лимана формируется за счет атмосферных осадков, склонового, руслового, подземного стоков и фильтрации воды через пересыпь, причем два последних компонента приходной части не достигают 1% от суммарного поступления [15]. Начиная с конца прошлого века основной объем руслового стока поступает в южную и центральную части лимана, составляя в среднем по данным за 2000-2014 гг. около 1,5 млн. м³/год. Река Большой Куяльник, которая ранее была основным звеном руслового стока в лиман, в последние годы совершенно деградировала и с 2007 г. ее поверхностный сток не достигает зеркала воды лимана даже в весеннее половодье [13]. Сток реки Кубанка наблюдается, как правило, только в период с ноября по май и составляет около 50 м³/сутки. Объем стока из ручья поступает в лиман практически круглогодично и составляет около 100 м³/сутки. Колебания расходов вод из водотоков в лиман носят сезонный характер (максимум – в зимне-весенний период, минимум – в летне-осенний). По критериям минерализации вода Кл относится к классу соленых вод, категории ультрагалинных, Лузановских прудов, ручья, рек Кубанка и Большой Куяльник – к классу солоноватых вод, категории β -мезогалинных; Корсунцовской балки – к классу пресных, категории олигогалинных вод. Кислотность водной среды лимана и стоков основных водотоков в исследуемый период изменялись от «слабо кислой до слабо щелочной»;

водных вытяжек донных отложений Кл – в основном, от «нейтральной до слабо щелочной» и за исключением единичных случаев были на уровне среднемноголетних за последнее десятилетие.

Предельные и средние концентрации фторидов в воде Кл и его основных водотоках за период 2005-2013 гг. представлены в табл. 1. Распределение концентраций фторидов (рис. 2) в поверхностных водах бассейна Кл неравномерное и в 2005-2013 гг. изменялось в интервале 0,04-2,3 мг/дм³. Максимальные концентрации фторидов наблюдались в Кл (до 2,3 мг/дм³) и антропогенных водотоках – из системы Лузановских прудов (до 1,45 мг/дм³) и ручья (до 1,15 мг/дм³). Менее загрязненными были стоки из реки Большой Куяльник и Корсунцовских прудов (рис.2; табл.1): наиболее высокие концентрации фторидов (0,18-0,21 мг/дм³) регистрировались в периоды весеннего половодья. О неравномерном загрязнении поверхностных вод в бассейне Кл и сложной комбинации антропогенных факторов свидетельствуют значения коэффициентов вариации (табл. 1, 2).

Таблица 1
Среднемноголетние концентрации фторидов в поверхностных водах бассейна Куяльницкого лимана и статистический анализ (по данным осреднения за период 2005-2013 гг.)

Объекты	Содержание F ⁻ , мг/дм ³			Число проб	Медиана	Мода	Среднее квадратичное отклонение	Доверит. интервал	Коеф. вариации, %	Экссесс
	Минимум	Максимум	Средние							
Куяльницкий лиман	0,04	2,30	0,227	173	0,140	0,140	0,175	0,066	77,09	20,85
Река Большой Куяльник (створ с. Севериновка)	0,04	0,21	0,110	39	0,11	0,04	0,052	0,023	47,27	-0,88
Река Кубанка	0,04	0,35	0,217	17	0,25	0,04	0,119	0,095	54,84	-1,15
Лузановские пруды (лоток сброса вод в лиман)	0,05	1,45	0,277	47	0,210	0,08	0,183	0,127	66,06	8,75
Корсунцовские пруды (лоток сброса вод в лиман)	0,04	0,30	0,096	47	0,075	0,04	0,069	0,030	70,40	1,87
Ручей (ст.12 ²)	0,04	1,15	0,183	47	0,130	0,04	0,137	0,138	73,26	11,92

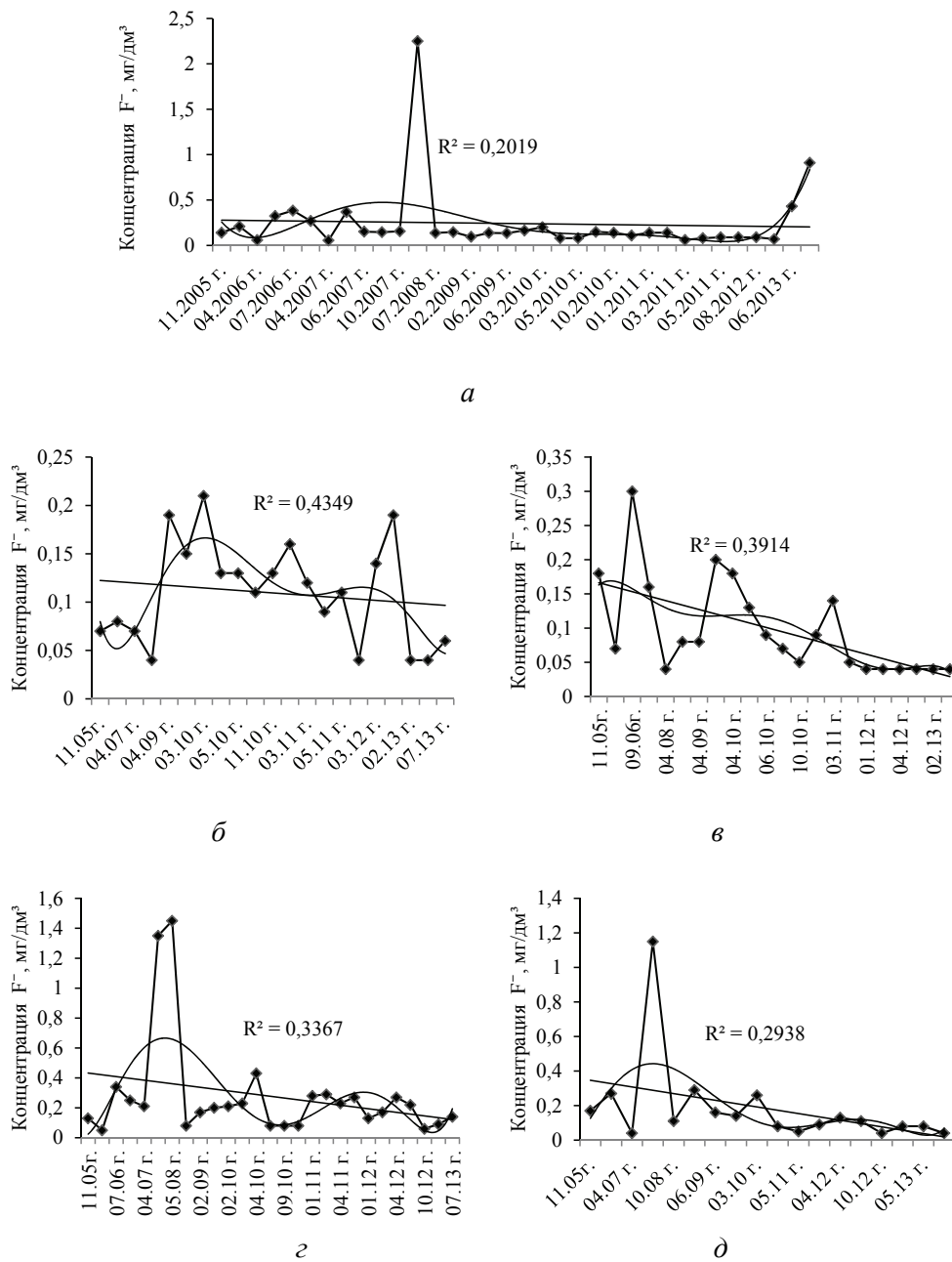


Рис. 2. Среднемесячная динамика изменения концентраций фторид-ионов в период 2005-2013 гг. в Кл (а) и водотоках из р. Большой Куяльник (б); Корсунцовских прудов (в); Лузановских прудов (г), ручья (д)

Таблица 2

Среднегодовые концентрации (мг/дм³) фторидов в воде Кузьяльницкого лимана в 2005-2013 гг. и статистические характеристики

Год исследования	Средние значения	Число проб	Медиана	Среднее квадратич. отклонение	Доверит. интервал	Коэффициент вариации, %	Экссесс
2005	0,130	18	0,13	0,036	0,033	27,69	1,35
2006	0,243	29	0,30	0,115	0,048	53,99	-1,29
2007	0,199	27	0,14	0,156	0,113	78,78	10,17
2008	0,668 *0,189	18 *14	0,15 *0,14	0,790 *0,086	0,542 *0,455	118,26 *45,50	0,02 *1,29
2009	0,139	24	0,15	0,024	0,013	17,27	-1,51
2010	0,123	17	0,13	0,037	0,033	30,08	-0,47
2011	0,104	21	0,12	0,036	0,025	34,62	-1,24
2013	0,410 *0,166	19 *16	0,11 *0,09	0,440 *0,132	0,521 *0,065	107,31 *79,51	4,97 -0,50

* Статистические характеристики после исключения аномальных проб, отмеченных при аварийном сбросе канализационных вод с пос. Котовского в мае 2008 г. и ливневых стоков с сельскохозяйственных угодий в июне 2013 г.

Проведенный анализ межгодовых рядов наблюдений за содержанием фторид-ионов в воде Кл (табл.2) позволил выявить нарушение их внутригодовой однородности в исследуемый период.

Среднее квадратическое отклонение (σ) находится в границах 0,036-0,79, однако в 2008 г. и 2013 г. величина σ практически соизмерима со средним значением, что указывает на значительную асимметрию распределения концентраций. На разброс внутригодовых концентраций указывает и отрицательная величина эксцесса (табл.2). Как видно из табл. 2, в 25 % случаев эксцесс существенный ($|E| > 3$), то есть сформирован под влиянием неслучайных факторов. Нарушения средних концентраций, их дисперсий совпадают с зафиксированными в эти годы случаями аварийного стока канализационных вод с пос. Котовского (май 2008 г.) и антропогенного стока с территории водосбора по непостоянным водотокам, функционирующим в периоды ливневых дождей и таяния снега по балкам, оврагам, ложбинам, рытвинам.

Динамика годовых объемов стока действующих водотоков и ионного стока фторидов в Кл представлена на рис. 3. Установлена корреляция между объемами поверхностного руслового стока действующих водотоков и ионным стоком фторидов (коэффициент корреляции Пирсона $r=0,81$, что говорит о сильной положительной связи между исследуемыми переменными по шкале Чеддока; коэффициент детерминации $r^2 = 0,66$ свидетельствует о том, что независимая

переменная модели объясняет 66 % вариации зависимой переменной, т.е. заметна роль и других факторов, средняя ошибка аппроксимации – 20,7 %).

Как видно из представленных на рис. 3 данных, в последнее время в условиях пониженной водности наметилась тенденция к стабилизации режима фторид-ионов в водотоках Кл.

Годовой сток фторидов с водотоками в Кл в исследуемый период изменялся в пределах 0,17-1,66 тонн в год. Среднее многолетнее поступление 0,66 тонн в год. Интенсивный сток фторид-ионов зафиксирован в годы большей водности (2005-2006 гг.).

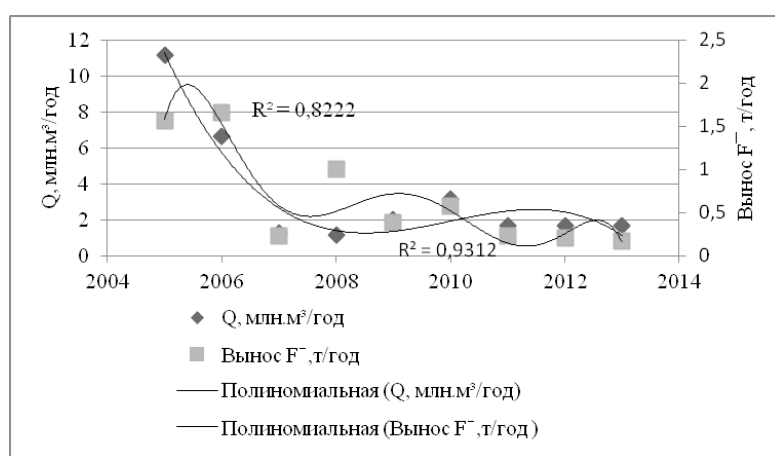


Рис. 3. Межгодовой тренд взаимосвязи объемов поверхностного руслового стока водотоков и стока фтора.

С сокращением объемов поверхностного руслового стока с 15-12 млн. м³ (2003-2006 гг.) до 1,5-2 млн. м³ (2007-2014 гг.) вынос фторид-ионов с водотоками снизился практически в 10 раз. Однако такое существенное сокращение стока фторидов с действующими водотоками не привело к аналогичному изменению концентраций фторидов в лимане (рис. 4).

Отсутствие значимых корреляционных связей между выносом фторидов с водотоками и его концентрацией в воде Кл ($r=0,15$; $r^2=0,02$) свидетельствует о наличии других источников загрязнения. Данные пространственного распределения (рис.5) фторидов по акватории Кл в 2005-2013 гг. указывают на то, что антропогенные фторидные гидрохимические аномалии приурочены к урбанизированным территориям. Максимальная локализация концентрации фторидов наблюдается в центральной части Кл и связана, главным образом, с поступлением поверхностных ливневых стоков с сельхозугодий и близлежащих населенных пунктов. Повышенные концентрации фторидов в южной и северной оконечностях лимана определяются, как русловым стоком из антропогенных водотоков, так и аэрозольным переносом выбросов дымовых газов [13].

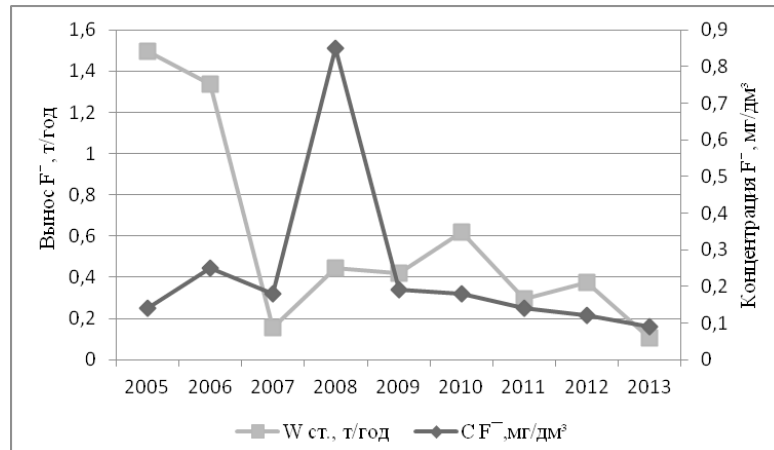


Рис. 4. Межгодовой тренд взаимосвязи объемов выноса фтора со стоками водотоков с концентрациями фторидов в Кл в период 2005-2013 гг.

Поскольку показатель стока химических веществ является критерием направленности процессов взаимодействия воды с корой выветривания и биосферой, то его существенные изменения за десятки лет могут свидетельствовать о влиянии антропогенных факторов. Обычно оценка антропогенной составляющей ионного стока производится методом гидрохимического фона путем сопоставления величин стока растворенных веществ за расчетный период и фона (до индустриализации) с учетом поправки на водность [16]. Ввиду отсутствия таких данных фонового содержания фторидов, нами антропогенная составляющая определялась путем вычитания из суммарного стока фторидов его природной составляющей, полученной умножением суммарного стока водотоков из рек Большой Куяльник, Кубанка, прудов Лузановских и Корсунцовских, ручья на фоновую концентрацию. В качестве фоновой принимается верхняя статистически обоснованная граница возможных средних, рассчитанная по данным результатов наблюдений в 2005-2013 гг. Доля антропогенных поступлений (рис.6) в общем стоке фторидов по данным натурных измерений в период с ноября 2005 г. по август 2013 г. колеблется от 35,7 до 95,3 %.

Предложенный способ определения антропогенного вклада стоков достаточно условный и не претендует на большую точность, однако дает возможность оценить роль техногенного стока в уровне загрязнения Кл фторидами. Из приведенных данных (рис.5,6) видно, что доминирующую роль в формировании стока фторидов играют антропогенные источники.

Следует отметить, что важную роль в миграции фторидов играют основные ионы солевого состава (Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}). Увеличение концентрации Na^+ способствует миграции фторидов за счет образования водорастворимых соединений, а концентрирование Ca^{2+} и Mg^{2+} наоборот, подавляет миграцию вследствие образования слаборастворимого фторида кальция и органических комплексных соединений магния. Самым существенным является изменение соотношений $\text{F}^-/\text{Ca}^{2+}$, $\text{F}^-/\text{Mg}^{2+}$, определяющих распределение фтора в системе «вода-донные» ($r = 0,94-0,96$; $r^2 = 0,88-0,92$).

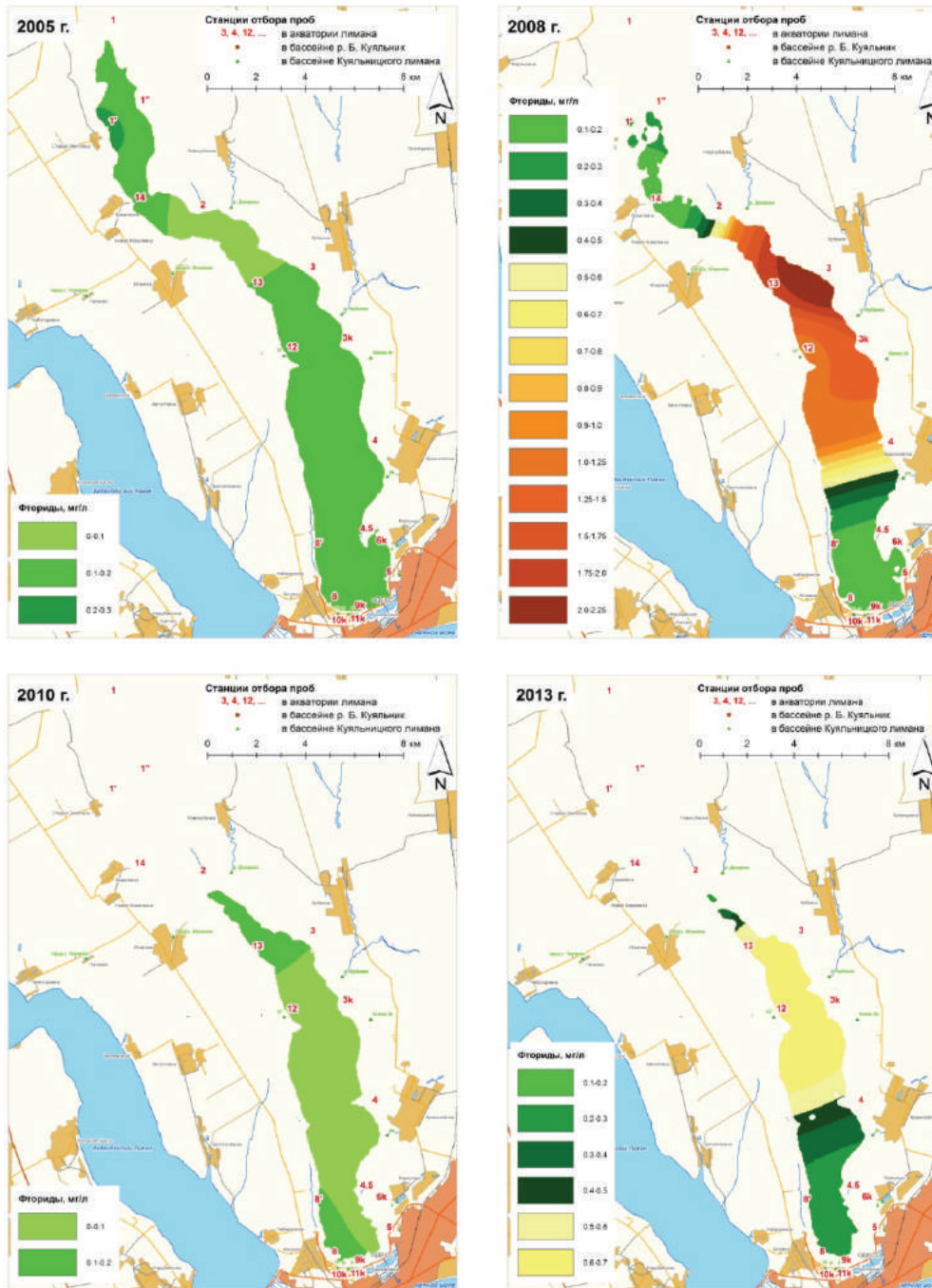


Рис. 5. Карты распределения фторид-ионов по акватории Кл в разные годы (построены по среднегодовым данным с учетом изменений морфометрических размеров лимана)

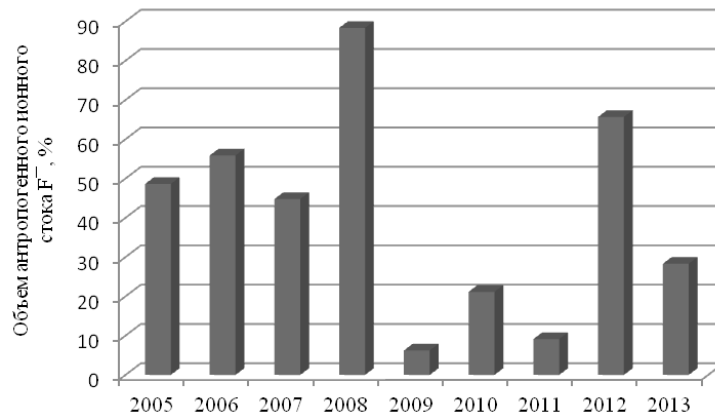


Рис. 6. Доля антропогенной составляющей в общем загрязнении ионного стока фторидов

Результаты анализа уровня содержания фторидов в системе «вода-донные отложения» показали, что наблюдается положительная корреляция ($r = 0,56$ - средняя теснота связи по шкале Чеддока) между концентрацией фторидов в воде и коэффициентом подвижности ($K_{п} = C_{F^- \text{ в воде}} / C_{F^- \text{ в донных отложениях}}$)

Причем, интенсивность миграции фторид-ионов определяется величиной рН: в слабокислой среде отмечается снижение концентрации фторидов в воде, а в слабощелочной – увеличение. На процесс выщелачивания фтора из донных отложений оказывает влияние и растворенное органическое вещество. Установлена заметная отрицательная связь ($r = - 0,61$) между содержаниями водорастворимых фторидов и органического вещества в донных отложениях Кл. Коэффициент детерминации ($r^2 = 0,37$) свидетельствует о высоком вкладе комплекса других факторов, влияющих на особенности поведения фторидов в системе вода-донные отложения (температурного режима, кислотности среды, минерализации и химического состава воды, физико-механических свойств донных отложений и др. [13].

Анализ результатов исследований снежного покрова побережья Кл, проб грунтовых вод в верховье Кл и колодце (с. Новая Ковалевка) показал, что содержание фторид-ионов в атмосферных осадках колебалось в интервале 0,17-0,21 мг/дм³, в грунтовых водах – 0,13-0,19 мг/дм³ – и мало отличалось от средних значений для грунтовых вод в зоне умеренного климата (0,26 мг/дм³).

Средние значения содержания водорастворимых фторидов в донных отложениях Кл изменялись в пределах 0,39-4,37 мг/кг (в пересчете на сухое вещество) и были соизмеримы с содержанием водорастворимого фтора в грунтах территории межлимана Куяльницкого и Хаджибейского лиманов [12].

ЛИТЕРАТУРА

1. *Виноградов А.П.* Среднее содержание химических элементов в главных типах изверженных горных пород земной коры. – М.: Наука, 1962. – С. 555-571.
2. *Жовинский Э.Я.* Геохимия фтора в осадочных формациях юго-запада Восточно-Европейской платформы. – К.: Наук. думка, 1979. – 200 с.

3. Крюченко Н. О., Кураєва І. В., Радченко А. І., Билык В. Ж. Форми міграції мікроелементів в підземних фтороносних водах України // Пошукова та екологічна геохімія. – 2001. – № 1. – С. 50-54.
4. Крюченко Н. О. Гідрогеохімічні умови виникнення осередків ендемічного флюорозу на території України // Пошукова та екологічна геохімія. – 2003. – № 2/3. – С. 93-94.
5. Габович Р. Д. Фтор и его гигиеническое значение. – М.: Медгиз, 1957. – 251 с.
6. Танделов Ю. П. Фтор в системе почва-растение // Под ред. В. Г. Минеева. – 2-ое изд., перераб. и доп. – Красноярск, 2012. – 146 с.
7. Жовинский Э. Я., Кураева И. В., Крюченко Н. О., Шурпач Н. А., Колябина И. А. Основные формы миграции химических элементов в некоторых типах подземных вод Украины // Минерал. журн. – 2001. – Т. 23, № 2 – 3. – С. 68 – 70.
8. Жовинский Э. Я., Крюченко Н. О., Ильинский Ю. Ф., Титовец М. Ф. Фтор в подземных водах Молдовы и приграничной территории Украины // Минерал. журн. – 2003. – Т. 25, № 4. – С. 97-100.
9. Жовинский Э. Я., Крюченко Н. О., Дмитренко К. Е. Геохимические критерии влияния зон тектонических нарушений на экологическую обстановку в Белорусии и Украине // Пошукова та екологічна геохімія. – 2009, № 1(9). – С. 32-41.
10. Крюченко Н. О. Наличие фтора в подземных водах Украины и заболевания, связанные с ним // Пошукова та екологічна геохімія. – 2001, № 1. – С. 9-13.
11. Тригуб В. І., Ігнат Я. І. Фтор у природних та стічних водах Південного Заходу України // Вісник ОНУ. Геогр. та геол. науки. – 2011. – Т. 16, № 1. – С. 76-85.
12. Тригуб В. І., Позняк С. П. Фтор у чорноземах південного заходу України: Монографія. – Львів: ВЦ ЛНУ, 2008. – 148 с.
13. Шихалеева Г. Н., Эннан А. А., Чурсина О. Д., Шихалеев И. И., Кирюшкина А. Н., Кузьмина И. С. Многолетняя динамика водно-солевого режима Куяльницкого лимана // Вестник ОНУ. Химия. – 2013. – Т. 18, № 3. – С. 67-78. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2013.3\(47\).31160](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2013.3(47).31160)
14. Эннан А. А., Шихалеева Г. Н., Адобовский В. В., Шихалеев И. И., Кирюшкина А. Н. Причины и последствия деградации экосистемы Куяльницкого лимана // Вестник ОНУ. Химия. – 2014. – Т. 17, № 3. – С. 62-71. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2014.3\(51\).40404](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2014.3(51).40404)
15. Тимченко В. М. Эколого-гидрологические исследования водоемов северо-западного Причерноморья. – Киев: Наукова Думка, 1990, – 237 с.
16. Пелешенко В. И. Оценка взаимосвязи химического состава различных типов природных вод на примере равнинной части Украины. – Киев: Вища школа, 1975. – 168 с.

Стаття надійшла до редакції 28.07.15

Г. М. Шихалєєва, А. А. Еннан, Г. М. Кірюшкіна, О. В. Карєбін
Фізико-хімічний інститут захисту і людини МОН України та НАН України
вул. Преображенська, 3, м. Одеса, 65082, Україна, e-mail: i.l.monitoring@rambler.ru

БАГАТОРІЧНА ДИНАМІКА ВМІСТУ ФТОРУ У ПОВЕРХНЕВИХ ВОДАХ БАСЕЙНУ КУЯЛЬНИЦЬКОГО ЛИМАНУ

На основі результатів досліджень, проведених у різні сезони 2005-2013 рр., оцінена динаміка міжрічних і сезонних змін концентрації фтору в Куяльницькому лимані та його основних водотоках, проведено картування рівня забруднення акваторії лиману фторидами. Показано, що міжрічні коливання концентрацій фторидів в лимані, головним чином, визначаються його гідрологічним режимом, нерегульованою господарською діяльністю на водозбірній території, стоком з сільськогосподарських угідь. Наведено дані щодо вивчення закономірностей розподілу фторид-іонів у системі «вода – донні відклади». Розглянуто основні тенденції змін концентрацій фтору в лимані в залежності від мінералізації води, сольового складу, рН середовища, органічної речовини. Отримані дані свідчать про визначальну роль кислотності середовища в сорбційній іммобілізації фтору системі вода-донні відклади.

Ключові слова: фтор, Куяльницький лиман, водотоки, водний режим, багаторічна, міжрічна, сезонна динаміка, статистичний аналіз, кореляція.

G. N. Shykhalyeyeva, A. A. Ennan, A. N. Kiryushkina, A. V. Karebin

Physical-Chemical Institute for Environment and Human Protection

3 Preobrazhenskaya St., 65082, Odessa, Ukraine

e-mail: i.l.monitoring@rambler.ru

LONG-TERM FLUORINE CONTENT DYNAMICS IN THE SURFACE WATERS OF THE KUYALNIK ESTUARY

This article summarizes the original results of a study of fluorine levels in the water of Kuyalnik estuary and its watercourses for the period 2005-2013. We estimated dynamics of annual and seasonal changes of the fluorine concentration in Kuyalnik estuary and main waterways of income. It is shown that the interannual fluctuations in the concentrations of fluoride in the estuary is mainly determined by its hydrological regime, of irregular economic activities on the territory of the catchment area, rainfall run-off from agricultural land. The distribution of fluoride in the water area of Kuyalnik estuary are presented on maps. We found a significant correlations between fluoride and pH in water and organic matter in sediments of the Kuyalnik estuary. A strong correlation was found between the concentration of fluoride and the F:Ca, F:Mg ratio in waters of the estuary. Obtained data indicate the determining role of acidity in adsorption immobilization of fluorine.

Keywords: Kuyalnik estuary, watercourses, fluorine, water regime, temporal variations, statistical analysis, correlation.

REFERENCES

1. Vinogradov A.P. *Srednee sodershanie khimicheskikh elementov v glavnykh tipakh izverzhennykh gornykh porod zemnoyi kory*. K.: Naukova dumka, 1962, pp. 555-571. (in Russian).
2. Shovinskiy E. Ya. *Geokhimiya flora v osadochnykh formatsiyakh yugo-sapada Vostochno-Evropeiskoi platfomy*. K.: Naukova dumka, 1979, 200 p. (in Russian).
3. Kryuchenko N.O., Kuraeva I.V., Radchenko A.I., Bilyk V.Zh. *Formy migratsiyi mikroelementov v podzemnykh ftonosnykh vodakh Ukraine* [Forms of trace elements migration in underground waters of Ukraine feromony]. Zhurn. Exploration and Environmental Geochemistry, 2001, no 1, pp. 50-54.
4. Kryuchenko N.O. *Hidroheokhimichni umovy vynykennya oseredkiv endemicnogo fluorosu na teritoriyi Ukrayine*. [Hydrogeochemical conditions of the occurrence of endemic fluorosis in Ukraine] Zhurn. Exploration and Environmental Geochemistry, 2003, no 2/3, pp. 93-94.
5. Gabovich R.D. *Ftor i ego gigienicheskoe snachenie* [Fluorine and its hygienic importance]. Moskva: Medgiz, 1957, 251 p. (in Russian).
6. Tandelov Yu.P. *Ftor v sisteme pochva-rastenie* [Fluorine in system soil-plant]. Pod red. akad. V.G. Mineeva. Izd. 2-e, pererab. Krasnoyarsk, 2012, 146 p. (in Russian).
7. Shovinskiy E. Ya., Kuraeva I.V., Kryuchenko N.O., Shurpach N.A., Kolyabina I.A. *Osnovnye formy migratsiyi khimicheskikh elementov v nekotorykh tipakh podzemnykh vod Ukraine*. [The main forms of migration of chemical elements in some types of underground waters of Ukraine]. Mineralogical Journal (in Ukraine), 2001, vol. 23, no 2-3, pp. 68-70.
8. Shovinskiy E. Ya., Kryuchenko N.O., Ilinskii Yu. F., Titovets M.F. *Ftor v podzemnykh vodakh Moldova i pri-granichnoy territorii Ukraine* [Fluoride in ground waters of Moldova and border regions of Ukraine]. Mineralogical Journal (in Ukraine). 2003, vol. 25, no 4, pp. 97-100.
9. Shovinskiy E. Ya., Kryuchenko N.O., Dmitrenko K.E. *Geokhimichni kryteriyi vplyvu son tektonichnykh porushhen na ekologichnu obstanovku v Bilorusi y Ukraine* [Geochemical criteria of impact zones of tectonic disturbances on ecological situation in Belarus and Ukraine]. Zhurn. Exploration and Environmental Geochemistry, 2009, no1(9), pp. 32-41. (in Ukraine).
10. Kryuchenko N.O. *Nalichie flora v podzemnykh vodakh Ukraine i sabolevaniya, svyazannye s nim* [The presence of fluoride in water underground Ukraine and disease related to it]. Zhurn. Exploration and Environmental Geochemistry, 2001, no 1, pp. 9-13. (in Russian).

11. Trigub V.I., Ignat Y. I. *Ftor u pryrodnykh ta stichnykh vodakh Pivdenного Sakhodu Ukraine*. [Fluorine in natural water and sewage of the southwest of Ukraine]. *Visn. Odes.nac.univ. Geographical and geological sciences*. 2011, vol. 16, no 1, pp. 76–85. (in Ukraine).
12. Trigub V.I., Poznyak S.P. *Ftor u chornosemakh pivdenного sakhodu Ukraine* [Fluorine in black soils of southwest Ukraine]. *Vydavnykhyy tsentr Lviv. nac. univ., Lviv*. 2008, 148 p. (in Ukraine).
13. Shykhalyeyeva G.N., Ennan A.A., Chursina O.D., Shykhalyeyev I.I., Kiryushkina A.N., Kuzmina I.S. *Mnogoletnyaya dinamika vodno-solevogo rezhima Kuyalnikhogo limana*. [Long-term studies of water-salt regime dynamics in Kuyalnik estuary]. *Visn. Odes.nac.univ., Him.*, 2013, vol. 18, no 3, pp. 67-78. (in Russian). [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2012.4\(44\).31892](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2012.4(44).31892).
14. Ennan A.A., Shykhalyeyeva G.N., Adobovsky V.V., Shikhaliev I. I., Kiryushkina A.N. *Prizhyny i posledstviya degradatsiy ekosistemy Kuyalnikhogo limana. (Northwest black sea region, Ukraine)*. [Effects of Kuyalnik estuary degradation (Northwest black Sea region, Ukraine)]. *Visn. Odes.nac.univ., Him.*, 2014, vol. 19, no 3, pp. 60-69. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2014.3\(51\).40404](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2014.3(51).40404).
15. Timchenko V.M. *Ekologo-gidrologicheskie issledovaniya vodoyomov severo-sapadного Prichernomorya*. [Ecological and hydrological studies of water bodies of the northwestern black sea]. K.: Naukova dumka, 1990, 237 p. (in Russian).
16. Peleshenko V. I. *Otsenka vsaimosvyasi khimicheskogo sostava raslichnykh tipov prirodnykh vod na primere ravninnoy chaste Ukraine*. [Evaluation of the relationship between chemical composition of different types of natural waters by the example of the plain part of Ukraine]. K.: Vishcha school, 1975, 168 p. (in Russian).