

УДК 628.19(285.32)(477.75)

И. И. Руднева¹
П. В. Гайский¹
В. В. Чабан²
Н. В. Гуськова²
В. Г. Шайда³
О. В. Шайда¹

**Сезонная динамика содержания
карбонатов в рапе Восточного бассейна
Сакского озера (Республика Крым)**

¹ Морской гидрофизический институт РАН, Севастополь,
Российская Федерация
e-mail: svg-41@mail.ru

² ГУ НПП РК «Крымская гидрогеологическая режимно-
эксплуатационная станция», г. Саки, Российская Федерация
e-mail: vic_84@list.ru

³ ООО «Экосервис А+», Москва, *e-mail: svg-41@mail.ru*

Аннотация. Сакское озеро — одно из наиболее крупных приморских соленых озер Крыма на юго-западном побережье Черного моря. Под воздействием климатических факторов и биоты в озере сформировались специфические условия, изменяющиеся в течение года. Содержание карбонатов в рапе Сакского озера имело выраженную сезонную динамику: при увеличении температуры и снижении количества атмосферных осадков: возрастало летом в результате интенсивного испарения и уменьшалось в холодное время. Полученные данные отражают характерные флуктуации процессов в соленом озере, обусловленные климатическими и сезонными факторами.

Ключевые слова: гиперсоленые озера, Крым, карбонаты, сезонные изменения, профиль температуры, климатические факторы

Введение

В настоящее время большое внимание уделяется изменению углеродного цикла, который является одним из важнейших биогеохимических циклов на планете. поскольку его составляют процессы, обеспечивающие обмен углекислым газом между океаном, атмосферой и наземными экосистемами. Карбонатная система морской воды включает многообразие реакций между абиотической (газообмен между водой и атмосферой, перемещение водных масс, образование и трансформация карбонатов) и биотической компонентами океана (фотосинтез, разложение органического вещества, дыхание, микробная активность в донных осадках и в воде, биогенное образование и дегградация карбонатов). Она является основной буферной системой океана, регулирует рН морской воды, влияет на соотношение химических элементов. их формы и миграцию. протекание геохимических и биологических процессов.

Считается, что глобальное потепление климата в настоящее время связано с возрастанием поступления в атмосферу парниковых газов, в том числе соединений углерода (CO₂, CH₄, СО и др.), что существенным образом нарушает углеродный баланс на планете. В доиндустриальный период моря и океаны утилизировали все увеличивающееся количество CO₂ из атмосферы, при этом рН, насыщение кальцитом и арагонитом последовательно снижалось со временем. Этот процесс получил название «закисление океана». Предполагают, что рН океанической воды к концу столетия понизится на 0,3 единицы в связи с

насыщением атмосферы CO_2 [1], что приведет к нарушению биогеохимического цикла углерода на планете.

Другим важнейшим парниковым газом после CO_2 является метан CH_4 , его доля увеличивается в атмосфере на 16–25% в связи с потеплением [2]. Общая концентрация метана в атмосфере значительно возросла по сравнению с преиндустриальным периодом с 722 ± 25 ppb в 1750 г. до 1803 ± 2 ppb in 2011 в основном за счет антропогенной деятельности [3]. Эмиссия приповерхностного CH_4 с 2000 to 2009 гг. составила 678 Tg CH_4 в год и варьировала в пределах 542–852 Tg CH_4 ежегодно. Большой вклад в обогащение атмосферы метаном вносят насыщенные кислородом поверхностные воды океана, которые содержат повышенные концентрации метана по отношению к содержанию этого газа в атмосфере [4], но этому парадоксу пока нет объяснения. Все вышесказанное свидетельствует о необходимости изучения биогеохимических циклов углеродсодержащих соединений в морской среде и на границе донные отложения-вода-воздух, а также роли морских организмов в этих процессах в современных условиях.

Существенная роль в трансформации углеродсодержащих соединений принадлежит внутренним водоемам – озерам, водохранилищам и болотам, которые взаимодействуют с наземными экосистемами и во многом определяют особенности биогеохимических циклов в данной местности [5, 6]. В связи с этим возникает необходимость мониторинга динамики углеродсодержащих соединений в таких водоемах и выяснение факторов, которые влияют на процессы взаимодействия соединений углерода для получения реальной картины распределения растворенного CO_2 , общего содержания растворенного неорганического углерода и других, связанных с ними параметров.

Сакское озеро – одно из наиболее крупных приморских соленых озер Крыма (рис. 1). Под воздействием климатических факторов и жизнедеятельности гидробионтов в нем сформировались специфические условия, характеризующиеся переменной соленостью в различные сезоны года, наличием лечебных грунтов и рапы, которые интенсивно применяются в бальнеологии, косметологии и фармацевтике. Минеральные ресурсы Сакского озера в течение долгих лет используются в галургической промышленности и в бальнеологии [7, 8].



Рис. 1. Восточный бассейн Сакского озера
Составлено авторами

Восточный бассейн Сакского озера является участком промышленной добычи лечебных грязей и рапы. Изучение динамики гидроминерального состава рапы, включая изменения углеродсодержащих компонентов в ней, представляет как практический интерес, так и теоретический, поскольку позволяет понять механизмы и факторы, влияющие на особенности биогеохимического цикла углерода в соленых озерах, в том числе при изменении климата и под влиянием антропогенной деятельности. Сезонный мониторинг этих соединений может способствовать разработке мероприятий по сохранению и оптимальному использованию гидроминеральных ресурсов Восточного бассейна Сакского озера.

Целью настоящей работы явилось изучение сезонной динамики содержания карбонатных соединений в рапе Восточного бассейна Сакского озера в 2019 году.

Материалы и методы

Площадь водного зеркала Восточного бассейна Сакского озера составляет 1,27 км². Максимальные глубины (0,7–2,0 м) отмечены в восточной части водоема в районе добычи лечебных грязей. Среднемноголетний уровень водоема –1,02 м абс. На протяжении последних пятидесяти лет Восточный бассейн Сакского озера используется для добычи пелоидов (лечебных иловых сульфидных грязей) и озерной рапы. Он почти полностью исключен из естественной системы питания поверхностными и грунтовыми водами и привносимыми ими продуктами почвенной эрозии. В результате этого водоем практически трансформировался в грязевой бассейн, в котором геохимическая функция литосферы оказывает незначительное влияние на процесс формирования донных отложений, вследствие чего произошло некоторое приостановление естественного грязеобразования в последние годы [9].

Пробы рапы отбирали ежемесячно в 2019 г. в контрольной точке Восточного бассейна Сакского озера (рис. 2). Показатели pH оценивали в лабораторных условиях при помощи анализатора Expert-001 («Econix-Expert Моеха CoLtd», Россия) с использованием соответствующих селективных электродов фирмы «Вольта» (Россия). Определение содержания гидрокарбонат-иона проводили титриметрическим методом с помощью 0,1 Н раствора соляной кислоты с индикатором метилоранжевый. Для анализа содержания карбонат-ионов применяли тот же метод, используя в качестве индикатора фенолфталеин. [10,11]. Определения проводили в трех повторностях и вычисляли среднее значение. Корреляционный анализ между содержанием карбонатов и гидрокарбонатов в исследуемый период времени проводили с помощью компьютерной программы CURFVIT.

В конце 2021 г. на границе грузевого пелоида Восточного бассейна у контрольной точки была установлена система сопутствующих измерений с периодом 10 секунд 5-метрового вертикального профиля температуры с дискретностью 20 см на границах раздела воздух-рапа-грунт до глубины 3 м грязевых отложений с одновременным контролем приводной концентрации-выделения углекислого газа и метана

Результаты и обсуждение

Результаты исследований показали, что в 2019 г. температура воздуха и рапы последовательно увеличивалась с конца марта и наибольшие величины были отмечены в июне-июле (свыше $+30^{\circ}\text{C}$). Осенью температура снижалась вплоть до отрицательных значений. Между температурой рапы и температурой воздуха была обнаружена высокая корреляция ($r=0.77$).



Рис. 2. Место отбора проб в Восточном бассейне Сакского озера
Составлено авторами

В исследуемый период значения рН рапы незначительно изменялись в пределах 7,6 – 7,9, однако в августе отмечено некоторое снижение этого показателя до 7.2.

Динамика изменения содержания карбонатов и гидрокарбонатов представлена на рис. 3. Концентрация карбонатов изменялась в пределах 0.02 - 0.07 г/дм³, гидрокарбонатов - 0.15-0.26 г/дм³. Как можно видеть, содержание гидрокарбонатов значительно превышало концентрацию карбонатов во все исследуемые сезоны. Наибольшее содержание карбонатов было отмечено в январе (0.07 г/дм³), затем этот показатель снижался к марту (0,02 г/дм³), вновь возрастал в мае, падал до минимальных значений (0,02 г/дм³) в августе и вновь увеличивался в осенне-зимний период.

Несколько иная зависимость установлена для содержания гидрокарбонатов. В этом случае показатель увеличивался в феврале, затем снижался в апреле-мае, достигал максимальных значений в августе (0.31 г/дм³) и незначительно падал в осенне-зимний период. Соотношение карбонаты/гидрокарбонаты приведено на рис. 4. При этом обнаружена существенная корреляция между содержанием карбонатов и гидрокарбонатов ($r=0,74$). Следует отметить, что самый высокий показатель установлен в январе, затем доля карбонатов по отношению к гидрокарбонатам снижалась, нарастала в апреле-июле, вновь падала летом и повышалась в осенне-зимний период.

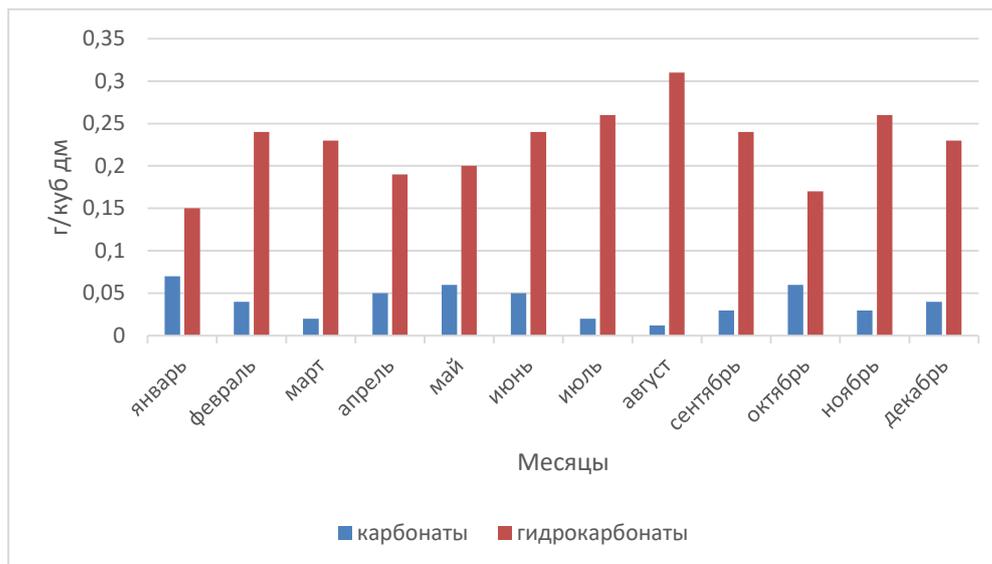


Рис. 3. Сезонные колебания содержания карбонатов в рапе Восточного бассейна Сакского озера в 2019 г.

Составлено авторами

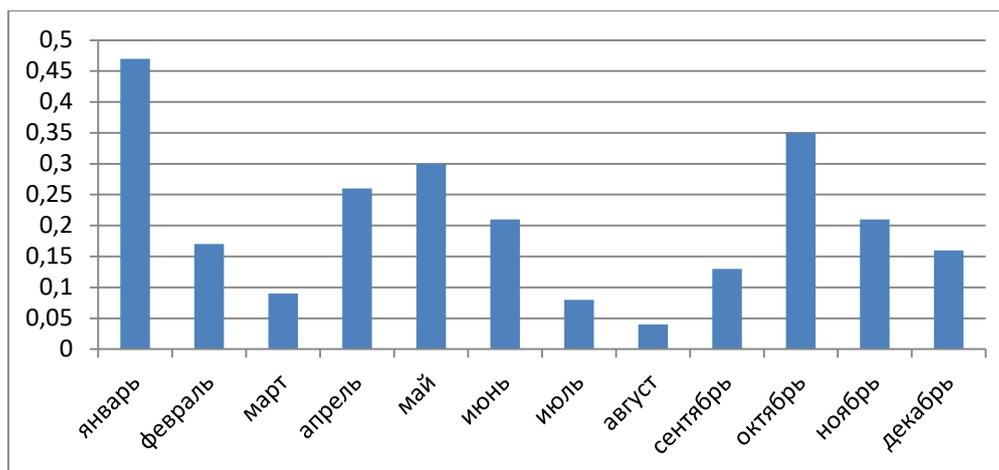


Рис. 4. Сезонные колебания соотношения карбонаты/гидрокарбонаты в рапе Восточного бассейна Сакского озера в 2019 г.

Составлено авторами

Таким образом, результаты исследований показали выраженную сезонную динамику содержания карбонатов и бикарбонатов в рапе Восточного бассейна Сакского озера. Карбонатная система представляет собой одну из наиболее сложных многокомпонентных равновесных систем природных вод, поддерживающих баланс кислотно-восстановительных условий водных сред. Соотношение ее элементов (угольная кислота (H_2CO_3), карбонат- (CO_3) и бикарбонат- (HCO_3) ионы, свободная углекислота (CO_2), поддерживают постоянство величины рН и реагируют на любые изменения биохимических и физических параметров среды. Как было показано ранее, несмотря на

существенные изменения температуры и солености рапы Восточного бассейна, рН ее варьировала незначительно.

Карбонаты принимают участие в многообразии биологических, физических и химических процессов. Они характеризуются широким спектром химических модификаций, разнообразием степени порядка/беспорядка в структуре, и в связи с этим выполняют важную функцию в протекании геологических процессов и жизнедеятельности организмов [12]. Как показали наши исследования, на динамику соотношения углеродсодержащих соединений влияли как метеорологические условия (температура, осадки), так и жизнедеятельность биоты, которая изменяла физико-химические свойства рапы, способствовала поглощению и усвоению органического углерода, что приводило к взаимопревращению карбонатных соединений [13]. Это имеет важное значение для цикла углерода в водоемах, поскольку предполагают, что в настоящее время концентрация растворенного в воде CO_2 будет возрастать, а содержание иона карбоната CO_3^{2-} снижаться, что создаст определенные проблемы для морских организмов и обитателей гиперсоленых водоемов, образующих биогенный карбонат кальция CaCO_3 для формирования раковин и экзоскелета.

Анализ динамики распределенного вертикального профиля температуры показал, что в грязевых отложениях на глубинах свыше 1 м происходят активные биохимические процессы, сопровождающиеся круглогодичными завышенными значениями температур (14–16⁰ С). Результаты 9-ти месячных сопутствующих наблюдений концентрации приводных CO_2 и CH_4 показали несущественную изменчивость в пределах нормы (0,03–0,09%) содержания углекислого газа над поверхностью озера и наличие систематических выбросов метана (до 0,98%), имеющих сезонный характер с увеличением интенсивности к летнему периоду.

Изучение особенностей естественной временной изменчивости карбонатного цикла в различных водоемах необходимо как для понимания причин и основных тенденций изменения климата на планете и для составления прогноза их изменений в будущем, для контроля антропогенной активности и мероприятий по охране водной среды.

Выводы

Установленная сезонная динамика содержания карбонатных соединений в рапе Восточного бассейна Сакского озера зависела от климатических факторов и от жизнедеятельности гидробионтов. Учитывая данные о других гидрохимических параметрах (рН, Eh, температуры, солености, содержания кислорода), соотношение концентраций карбонатов может дать важную информацию об интенсивности биохимических реакций, процессов переноса и трансформации вод, влияния загрязнителей антропогенного происхождения на экологическое состояние водоема. Вместе с тем интерес представляет изучение взаимодействия комплекса углеродсодержащих соединений, прежде всего сезонная динамика метана, что будет способствовать более детальному установлению механизмов изменения концентрации углеродсодержащих соединений в соленом озере. В связи с этим возникает необходимость создания специальных прибрежных комплексов, оснащенных автономными системами контроля приводных газов в морских и прибрежных акваториях, позволяющих в

течение достаточно длительного периода времени исследовать газовыделение и те биогеохимические процессы, которые ему сопутствуют.

Работа выполнена по теме государственного задания МГИ РАН 0555-2021-0004 «Фундаментальные исследования океанологических процессов, определяющих состояние и эволюцию морской среды под влиянием естественных и антропогенных факторов, на основе методов наблюдения и моделирования» (шифр «Океанологические процессы»).

Литература

1. Dore J., Roger Lukas R., Daniel W. Sadler D.W., Church M.J., David M. Karl D.M. Physical and biogeochemical modulation of ocean acidification in the central North Pacific. // PNAS, 2009, vol. 106, No 30, p. 12235-12240.
2. Etminan M. G., Myhre E., J. Highwood J., Shine K. P. (2016), Radiative forcing of carbon dioxide, methane, and nitrous oxide: A significant revision of the methane radiative forcing, // Geophysical. Reserch. Letters. 2016, vol. 43, No 12, p.614–623.
3. Kirschke S., Bousquet P., Ciais, P. et al. Three decades of global methane sources and sinks // Nature Geoscience, 2013, vol. 6, No 10, p. 812-824.
4. Rudneva I. I., Shaida V. G., Shcherba A. V. Features of the Interannual and Seasonal Dynamics of the Ecological State of Salt Lakes under the Arid Climate of Crimea // Arid Ecosystems, 2022, vol. 12, No. 3, p. 336–343.
5. Karl D. M., Beversdorf L. C.M., Orkman B. J. et al. Aerobic production of methane in the sea // Nature geoscience, 2008, vol. 1, p. 472-478.
6. Моисеенко Т. И., Гашкина Н. А. Формирование химического состава вод озер в условиях изменения окружающей среды. 2010. М: Наука. 275 с.
7. Тютюник Е. В., Хохлов В. А. Практическое значение биологических исследований на Сакском грязевом месторождении // Сборник статей специалистов ДП «Сакская ГГРЭС» 1995–2007 гг. Саки: ДП «Сакская ГГРЭС». 2007, с. 53–58.
8. Иваницкий В. А, Васенко В. И., Чабан В. В. Геоэкологическое изучение, режим, эксплуатация и горно-санитарная охрана месторождений гидроминеральных ресурсов Республики Крым в зоне действия ГУ НПП РК «Крымская ГГРЭС». Отчет о научно-практической работе за 2019 г. Саки: ГУ НПП РК «Крымская ГГРЭС». 2020, 213 с.
9. Чабан В. В. Влияние техногенных изменений геологической среды на экологическое состояние Сакского соленого озера // Вестник Днепропетровского национального университета. Серия «Геология. География». 2013, Т. 2, вып. 16, с. 77–84.
10. Критерии оценки качества лечебных грязей при их разведке, использовании и охране». Методические указания №10-11/40 от 11.03.1987 г. Минздрав СССР, Москва, 1987г.
11. СанПиН 2.1.5.2582-10 Санитарно-эпидемиологические требования к охране прибрежных вод морей от загрязнения в местах водопользования населения
12. Солотчина Э. П., Скляр Е. В., Вологина Е. Г., и др. Карбонаты в осадочной летописи соленого озера Цаган-Тырм (западное Прибайкалье): новый тип палеоклиматических сигналов высокого разрешения // Доклады Академии наук, 2008, т. 421, № 3, с. 391-398.

13. Ge Y., Della Porta G., Pederson C. L., Lokier S. W., Hoffmann R., Immenhauser A. Botryoidal and Spherulitic Aragonite in Carbonates Associated with Microbial Mats: Precipitation or Diagenetic Replacement Product? // *Frontiers Earth Sciences*, 2021, vol. 9, p. 698-952.

I. I. Rudneva¹
P. V. Gaiskiy¹
V. V. Chaban²
E. F. Guskova²
V. G. Shaida³
O. V. Shaida¹

Seasonal dynamics of the carbonate concentration in the brine of the Eastern basin of Saky Lake (Crimean Republic)

¹ Marine Hydrophysical Institute RAS, Sevastopol,
e-mail: svg-41@mail.ru

² Crimean GRES Saki, *e-mail: vic_84@list.ru*

³ Ecoservice A+ LLC, Moscow, *e-mail: svg-41@mail.ru*

Abstract. *Saky lake is one of the largest marine salt lake in Crimea located in the eastern-west coast of the Black Sea. Under influence of climate factors and biota in the lake was formed the specific conditions, changing due the year. The concentration of the carbonates ranged seasonally: at high temperature and low precipitation it increased at summer resulted high level of the insolation and decreased at cold time. The obtained results reflect the characteristic fluctuations of the processes in the salt lake, caused climate and seasonal changes.*

Keywords: *hypersaline lakes, Crimea carbonates, seasonal changes, temperature profile, climate factors.*

References

1. Dore J., Roger Lukas R., Daniel W. Sadler D.W., Church M.J., David M. Karl D.M. Physical and biogeochemical modulation of ocean acidification in the central North Pacific. *PNAS*. 2009., vol. 106, No 30, p. 12235-12240.
2. Etminan M. G., Myhre E., J. Highwood J., Shine K. P. (2016), Radiative forcing of carbon dioxide, methane, and nitrous oxide: A significant revision of the methane radiative forcing, *Geophysical. Reserch. Letters*. 2016, vol. 43, No 12, p.614–623,
3. Kirschke S., Bousquet P., Ciais, P. et al. Three decades of global methane sources and sinks *Nature Geoscience*, 2013, vol. 6, No 10, p. 812-824.
4. Rudneva I. I., Shaida V. G., Shcherba A. V. Features of the Interannual and Seasonal Dynamics of the Ecological State of Salt Lakes under the Arid Climate of Crimea. *Arid Ecosystems*. 2022, vol. 12, No. 3, p. 336–343.
5. Karl D. M., Beversdorf L.C.M., Orkman B. J. et al. Aerobic production of methane in the sea *Nature geoscience*, 2008, vol. 1, p. 472-478.
6. Moiseenko T. I. and Gashkina N. A., Formirovanie khimicheskogo sostava vod ozer v usloviyakh izmeneniya okruzhayushchei sredy (Chemical Composition of Lake Water Affected by Environmental Changes), Moscow: Nauka, 2010, 275 p. (in Russian)
7. Tutunik E. V., Hohlov V. A. *Practicheskoe znachenie biologicheskikh issledovaniy na Saksom grayzevom mestorojdenii.*(Practical importance of the biological

- studies on Saki mud site). Proceedings of the papers of the specialists of DP 'Sakskaya GGRES' 1995–2007. Saky. 2007. p. 53–58. (in Russian)
8. Ivanitskiy V. A., Vasenko V. I., Chaban V. V. Geoekologicheskoe izuchenie, regime, ekspluatsiay i gorno-sanitarnaya ohrana mestorojdenii gidromineralnykh resurov Respubliki Krym v zone deistviya GU NPP RC «Krymskaya GGRES». (Geoecological studies, regime, exploitation, and mountain-sanitary protection of the hydromineral resources of Crimean republic in the zone of activity of GU NPP CR) Report of the scientific-practical work at the period of 2019 г. Saki: GU NPPCR «Crimean GGRES». 2020, 213 p. (in Russian)
 9. Kriterii ocenki kachestva lechebnykh grayzeq pri ih razvedke, ispolzovanii i ohrane (Criteria of the evaluation of treatment mud at the case of their search, application and protection) Methodological recommendations №10-11/40 от 11.03.1987 Minzdrav of the USSR, Moscow, 1987. (in Russian)
 10. SanPin 2.1.5.2582-10 Sanitarno-epidemiologicheskie trebovaniya k ohrane pribrejnykh vod morei ot zagryazneniya v mestah vodopolzovaniya naseleniya. Sanitary-epidemiological recommendations for the protection of the coastal marine waters against pollution at the sites of anthropogenic activity of the population. (in Russian)
 11. Chaban V. V. Vliyeniye tehnogennykh izmeneniy geologicheskoy sredy na ekologicheskoye sostoyaniye salskogo solenogo ozera. (The influence of technogenetic changes of the geological environment on the ecological state of Saki lake). Proceedings of Dnepropetrovsk National University. Part «Geology. Geography». 2013 vol. 2, No. 16. p. 77–84. (in Russian)
 12. Ge Y., Della Porta G., Pederson C. L., Lokier S. W., Hoffmann R., Immenhauser A. (2021) Botryoidal and Spherulitic Aragonite in Carbonates Associated with Microbial Mats: Precipitation or Diagenetic Replacement Product? *Frontiers Earth Sciences*, 2021, vol. 9, p. 698-952.
 13. Solotchina E. p., Sklyarov E. V., Vologina E. G., et al. Karbonaty v osadochnoi letopisi solenogo ozera Cagan-Tyrm (zapadnoye Pribaikalie): noviy tip paleoklimaticheskikh signalov vysokogo razresheniya. (Carbonates in the sediment history of the salt lake Cagan-Tyrm (western Pribaikalie); new type of paleoclimate signals of high resolution. Reports of the Academy of Sciences, 2008, vol. 421, № 3, p. 391-398 (in Russian).

Поступила в редакцию 13.10.2022 г.