

БИОГЕННАЯ МИГРАЦИЯ АЗОТА И ФОСФОРА В СОЛЕННЫХ ОЗЕРАХ КРЫМА: СЕЗОННЫЕ АСПЕКТЫ

© 2020 г. И. И. Руднева^{а, *}, И. Н. Залевская^б, В. Г. Шайда^а, Г. Н. Меметлаева^{б, **}, А. В. Щерба^а

^аФИЦ Институт биологии южных морей им. А.О. Ковалевского РАН,
пр. Нахимова, 2, Севастополь, 229011 Россия

^бКрымский федеральный университет им. В.И. Вернадского,
пр. Вернадского, 4, Симферополь, 295007 Россия

*e-mail: svg-41@mail.ru

**e-mail: inz3@mail.ru

Поступила в редакцию 25.01.2020 г.

После доработки 28.01.2020 г.

Принята к публикации 03.02.2020 г.

Исследовали сезонные флуктуации гидрохимических показателей и динамику поступления биогенных элементов в четырех крымских гиперсолёных озерах: Сасык-Сиваш, Ойбург, Конрад и Сакское (восточный бассейн) в 2017 г. Установлены пути миграции биогенных элементов в гиперсолёных водоемах, зависящие от природных и антропогенных факторов, их роль в экосистемных процессах, образовании лечебных грунтов и функционировании сообществ организмов. Обсуждаются возможные сценарии трансформации экосистем солёных озёр в условиях изменения климата, повышенной антропогенной деятельности и вызванным ею нарастанием поступления биогенов.

Ключевые слова: гиперсолёные озера, Крым, сезонные изменения, нитраты, нитриты, фосфаты, загрязнение

DOI: 10.31857/S001675252010012X

ВВЕДЕНИЕ

Гиперсолёные озера, характеризующиеся различной солёностью, рН, минеральным составом, низким биоразнообразием, находят широкое применение в хозяйственной деятельности человека. Минералы, растворённые в рапе, используются в химической промышленности, грунты – в бальнеологии и в качестве сырья для косметической и фармацевтической индустрии, производства спа-материалов. Основной доминирующий вид беспозвоночных – жаброногий рачок артемия является стартовым кормом для объектов аквакультуры (Wooldridge et al., 2016; Shadkam et al., 2016). Многие гиперсолёные озера располагаются в зонах интенсивной хозяйственной деятельности, которая в той или иной степени затрагивает эти уникальные экосистемы, что наносит им непоправимый вред, приводит к их загрязнению, распреснению и деградации.

В Крыму имеется 45 гиперсолёных озёр (Понизовский, 1965; Гулов, 2007), площадь которых составляет около 52000 га. Губина этих водоемов не превышает 3 м, а солёность варьирует в широких пределах, зависит от сезона, климатических

условий местности и поступления морской воды и атмосферных осадков, а также попадания грунтовых вод. Гиперсолёные озера Крыма образовались около 6.5–7 тыс. лет назад и по своему происхождению делятся на две группы – приморские и внутренние, которые, как предполагают, в отдалённые геологические эпохи также являлись морскими заливами и эстуариями. По географическому расположению они разделены на 5 групп – Перекопская, Евпаторийская, Тарханкутская, Керченская и Херсонесская.

Озера Евпаторийской группы, расположенные на побережье между с. Штормовое и г. Саки, относятся к приморским, они гидрологически связаны с морем, от которого отделены песчаными пересыпями. Эти водоемы находятся в зоне активной хозяйственной деятельности, основными видами которой являются сельское хозяйство, добыча песка, галургическое производство, а также рекреация и туризм. Вследствие этого озера подвергаются интенсивному антропогенному воздействию, сопровождающемуся попаданием в акватории различных чужеродных веществ, таких как тяжёлые металлы, пестициды, СПАВ, нефть

и другие, или изменению концентрации природных компонентов, прежде всего биогенов и минералов, что существенным образом нарушает их экологическое состояние, включая физико-химические свойства рапы и грунтов, влияет на состояние биоты. Следует отметить, что данные процессы имеют выраженный сезонный характер и усугубляются интенсивным испарением в летний период, что может привести к необратимым экологическим последствиям для водных объектов. Учитывая древнее происхождение озер и зависимость их гидроминерального режима от метеорологических и климатических условий, интерес представляло выявить основные факторы, обеспечивающие сезонную циркуляцию биогенных веществ в них, а также влияние антропогенной деятельности на эти процессы.

В настоящее время отмечено изменение биогеохимических циклов природных объектов в связи с интенсивной хозяйственной деятельностью, в том числе искусственным внесением в среду азот- и фосфорсодержащих соединений, приводящих к нарушению циркуляции и трансформации этих элементов в природных водоемах (Моисеенко, 2017). Изменение содержания азота в водной экосистеме влияет не только на физико-химические свойства воды, донных осадков, структуру и состав гидробионтов (Wang et al., 2016), но также оказывает негативные эффекты на качество воды, способствует развитию эвтрофирования, что в значительной степени ухудшает как здоровье водных обитателей (Liu et al., 2018; Huang et al., 2017; Vamba et al., 2017), так и делает непригодными использование их ресурсов человеком. Азот, входящий в состав органического растворенного вещества – важнейший активный компонент донных осадков, в том числе принимающий активное участие в формировании лечебных илов. Поэтому нарушение циркуляции биогенов может существенно нарушить взаимоотношения в водных экосистемах и ухудшить качество их ресурсов, используемых человеком. Помимо этого в условиях изменения климата и в ряде случаев пересыхания водных объектов концентрация биогенных элементов также может оказать крайне негативные эффекты на экосистему и привести к ее необратимым изменениям.

На этом основании целью настоящей работы явилось изучение некоторых гидрохимических показателей воды и сезонной миграции биогенов (нитратов, нитритов и фосфатов) в ней в четырех соленых озерах Евпаторийской группы (Республика Крым) – Ойбург, Конрад, Сасык-Сиваш и восточный бассейн Сакского озера в 2017 г.

ОБЪЕКТЫ, МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Характеристика объектов исследования

Ойбургское озеро – соленое озеро, расположенное на северо-западе Сакского района, между с. Поповка и с. Штормовое, его координаты $45^{\circ}16'55.8''$ N и $33^{\circ}04'18.7''$ E (рис. 1). Площадь водоема составляет от 4.55 км² до 6.3 км², длина 4 км, средняя ширина 1.3 км, максимальная 1.5 км, средняя глубина 2 м, максимальная 3.9 м. Тип общей минерализации – соленое, происхождение лиманное, бессточное. На востоке и северо-западе (у с. Поповка) к озеру прилегают солончаки. Реки не впадают. Акватория озера разделена на две основные части насыпными дамбами. Высота над уровнем моря 0.4 м. Отделено от Черного моря перешейком, по которому проходит дорога без твердого покрытия. В районе озера идет интенсивная добыча песка. Согласно исследованиям сотрудников Сакской гидрогеологической режимно-эксплуатационной станции (ГГРЭС), в разрезе грязевая залежь (сверху вниз) представлена темно-серыми и черными иловыми отложениями мощностью 20 см. Среднегодовое количество осадков составляет 200 мм в год. Питание осуществляется за счет поверхностных и подземных вод (Гулов, 2006, 2007; Васенко, 2011, 2012). Илы озера используются для самолечения местными жителями. По берегам озера илы загрязнены пластиковыми бутылками и другим бытовым мусором, имеются несанкционированные мусорные свалки твердых бытовых отходов и строительных материалов. Источниками загрязнения являются склады ГСМ, заправочная станция, курятники и загон для домашних животных (Чабан, 2012).

Озеро Конрад ($45^{\circ}11'10.3''$ N $33^{\circ}12'30.6''$ E) – второе по величине среди озер Евпаторийской группы, расположено у села Молочное между озерами Круглое и Терекли, от которого отделяется песчаной перемычкой, имеет площадь 1.5 км², длина – 1.36 км, ширина наибольшая – 0.28 км. Конрад отделено от Черного моря перешейком, по которому проходит дорога без твердого покрытия. Разрез грязевой залежи (общей мощностью 0.45 м) представлен темно-серыми до черных илами от поверхности на глубину до 0.2 м (Васенко, 2011; 2012). По берегам озера в опресненных участках имеется высшая водная растительность. Здесь же развиваются водоросли, которые придают воде зеленый или красный цвет. Среднегодовое количество осадков – около 400 мм. Питание, смешанное за счет поверхностных и подземных вод.

Озеро Сасык-Сиваш разделено на две части. Соленая часть, имеющая координаты $45^{\circ}11'17.1''$ N $33^{\circ}30'16.6''$ E и пресная часть $45^{\circ}13'16.2''$ N

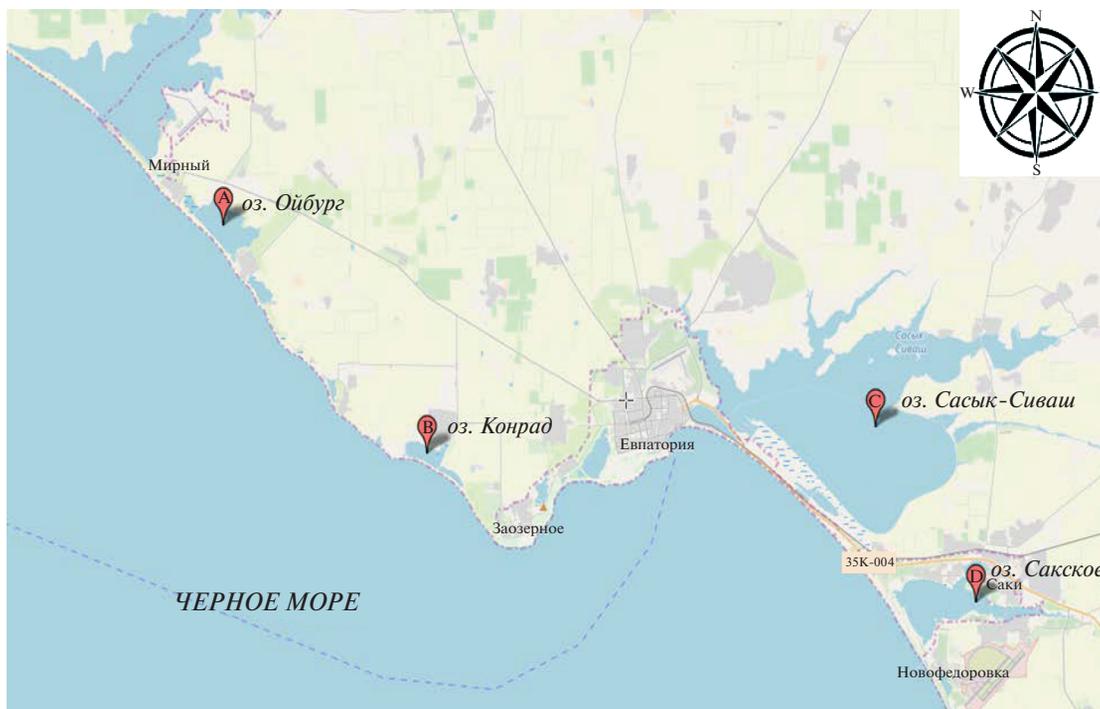


Рис. 1. Карта расположения исследуемых крымских гиперсоленых озер.

33°30'32.5" E. Длина озера около 18 км, наибольшая ширина 8 км, общая площадь около 75 км², из которых 42.3 км² приходится на приморскую соленую акваторию. Это самое большое из соленых озер Крыма, расположено на побережье Каламитского залива Черного моря между городами Саки и Евпатория. Длина соленой части озера 14 км, ширина средняя 5.5 км, наибольшая – 9 км, средняя глубина 0.5 м, наибольшая 1.2 м. В летний период площадь значительно уменьшается, соленость воды увеличивается. Озеро отделено от моря песчано-гравийной пересыпью длиной 13 км, шириной 1.0–1.6 км.

В 50-е годы прошлого столетия озеро было разделено дамбой. Уровень рапы в приморской соленой части акватории озера ниже уровня моря в среднем на 0.6 м. Общая минерализация пресной части озера составляет ≈ 2.1 г/дм³, а уровень воды выше на 1.5–1.7 м, чем в соленой. Питание смешанное, осуществляется поверхностными и подземными водами. Во время бурного развития одноклеточных водорослей и других микроорганизмов соленая часть озера приобретает ярко-розовый цвет. На дне залегают илистые донные отложения в виде узкой полосы (250–300 м) вдоль южного берега дамбы на площади 0.76 км². Физико-химические свойства отложений того и другого слоя определяются как очень близкие и позволяют их отнести к типу высокоминерализованных сульфидных грязей (Гулов, 2006, 2007;

Васенко, 2011, 2012). Среднегодовое количество осадков составляет 400 мм. Для этого района характерны сильные штормовые северо-восточные ветры, достигающие с порывами до 30 м/с, которые образуют волну высотой до 1.5 м.

На Сасык-Сиваше издавна добывалась поваренная соль, сейчас в соленой части озера организованы солепромыслы производственного кооператива “Галит”. В 50–80-е годы прошлого столетия рапа Сасык-Сиваша подавалась по специальному каналу в подготовительные промышленные бассейны Сакского химзавода для извлечения брома, солей магния, сульфата натрия и других продуктов галургии. В настоящее время по берегам озера организована добыча песка для строительных нужд.

Сакское озеро – наиболее изученный водоем Крыма и единственное эксплуатируемое в настоящее время месторождение лечебных грязей и рапы, обеспечивающее учреждения санаторно-курортного комплекса, где применяются бальнеологические методы лечения. Длина озера 5.5 км, ширина средняя 1.6 км, наибольшая 3 км. Средняя глубина озера 0.6 м, наибольшая 1.52 м, высота над уровнем моря 0.7 м. В течение 200 лет эксплуатации Сакское озеро было разделено дамбами на семь водоемов, два из которых лечебные (Восточный и Западный), а пять обеспечивают защитные функции. Восточный (эксплуатируемый) лечебный водоем (45°07'25.8" N 33°35'09.8" E)

используется в настоящее время для добычи лечебной грязи и рапы. На дне соленых бассейнов залегают толща донных отложений: илстые черные в верхнем слое, затем серые и стально-серые, иногда с голубоватым оттенком, которые относятся к лечебным грязям. Высшая водная растительность отмечена в опресненных верховьях озер и у выходов мало минерализованных подземных вод. Среднегодовое количество осадков — около 400 мм. Питание: смешанное — поверхностные и подземные воды. На прилегающих к озеру балках устроены дамбы и запруды, предохраняющие его от опреснения паводковыми и ливневыми водами. По каналу в озеро насосами подается морская вода, что предотвращает высыхание озера, так как влаги испаряется из него почти втрое больше, чем выпадает осадков. В настоящее время вокруг Сакского озера идет интенсивное строительство набережной, что, вероятно, может существенным образом повлиять на гидрогеологическую и экологическую обстановку в озере.

Таким образом, наряду со сходством ряда характеристик и расположением в одном географическом районе, исследуемые озера имеют существенные отличия как водно-солевого режима, так и в интенсивности антропогенной нагрузки на них.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Пробы воды отбирали ежемесячно в трех местах каждого водоема, координаты которых определяли с помощью смартфона GSMA510F/DS (Samsung Electronics. CoLtd, Южная Корея) в течение 2017 г. Температуру воздуха и воды в озерах измеряли с помощью электронного термометра HANNA Instruments Check Temp — 1 (Россия). Соленость воды определяли с помощью рефрактометра PAL-06S LTA GO (Япония) и выражали в промилле ‰. Водородный показатель pH, окислительно-восстановительный потенциал (Eh), концентрацию растворенного в воде кислорода определяли в лабораторных условиях с помощью анализатора Expert-001 (Econix-Expert Моеха CoLtd, Москва, Россия) с использованием соответствующих селективных электродов фирмы Вольта (Санкт-Петербург, Россия)

Содержание нитритов анализировали фотометрическим методом с реактивом Грисса в соответствии с ПНДФ 14.1:2:4.3-951995. (Массовая концентрация нитратов..., 2010). Метод основан на способности нитритных ионов давать интенсивно окрашенные диазосоединения с первичными ароматическими аминами. Проводили реакцию с сульфаниловой кислотой и альфа-нафтиламином (реактив Грисса) с образованием

розовой окраски, интенсивность которой пропорциональна содержанию нитритов в воде. Содержание нитратов определяли потенциометрическим методом согласно РД 52.24.367-2010 (Методика измерений..., 1995). Концентрацию фосфатов в рапе устанавливали фотометрическим методом РД 52.24.382-2006 (Массовая концентрация фосфатов... 2006) Метод основан на взаимодействии фосфатов с молибдатом аммония в кислой среде с образованием молибдофосфорной гетерополиоксидной кислоты $H_7[P(Mo_2O_7)_6] \cdot nH_2O$, которая затем восстанавливается аскорбиновой кислотой в присутствии антимолибдатрата калия до интенсивно окрашенной молибденовой сини.

Статистическая обработка результатов

Все определения проводили в трех повторностях, вычисляли средние значения, которые анализировали. Корреляционный анализ проводили с помощью компьютерной программы CURFVIT (версия 2.10-L).

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Результаты исследований показали, что самая высокая температура воздуха и воды зафиксирована в июне—августе, причем максимальная температура воздуха +34.6°C установлена в августе (рис. 2). Следует отметить, что температура воды в исследуемых озерах была на 1.5—2°C ниже, чем соответствующая температура воздуха. Соленость рапы также зависела от времени года и имела сходную динамику в исследуемых водоемах: повышалась в летний период и снижалась в зимне—весенний (рис. 3). Самые высокие величины солености отмечены в озере Сасык-Сиваш. Если весной эти показатели составили 270‰, то в летние месяцы они повысились до 380‰, но в зимний период снизились до 290—300‰. Соленость рапы в озере Конрад была ниже, но также достигала высоких значений. Если в марте были отмечены минимальные величины (126.3‰), то в августе—сентябре этот показатель возрастал до 300—330‰, после чего падал до 216.7‰ в декабре.

Сезонная динамика солености в восточном бассейне Сакского озера была выражена в меньшей степени и характеризовалась снижением в весенний период до 163—170‰, затем повышалась в летний период до 190—220‰ и падала до 200‰ в осенне—зимний сезон. В наименьшей степени изменялась соленость в Ойбургском озере, хотя и здесь можно отметить уменьшение этого показателя в феврале до 98.5‰, затем последовательное увеличение в весенне—летний период с достижением максимума (156.6‰) в октябре и дальнейшее падение в осенне-зимние месяцы.

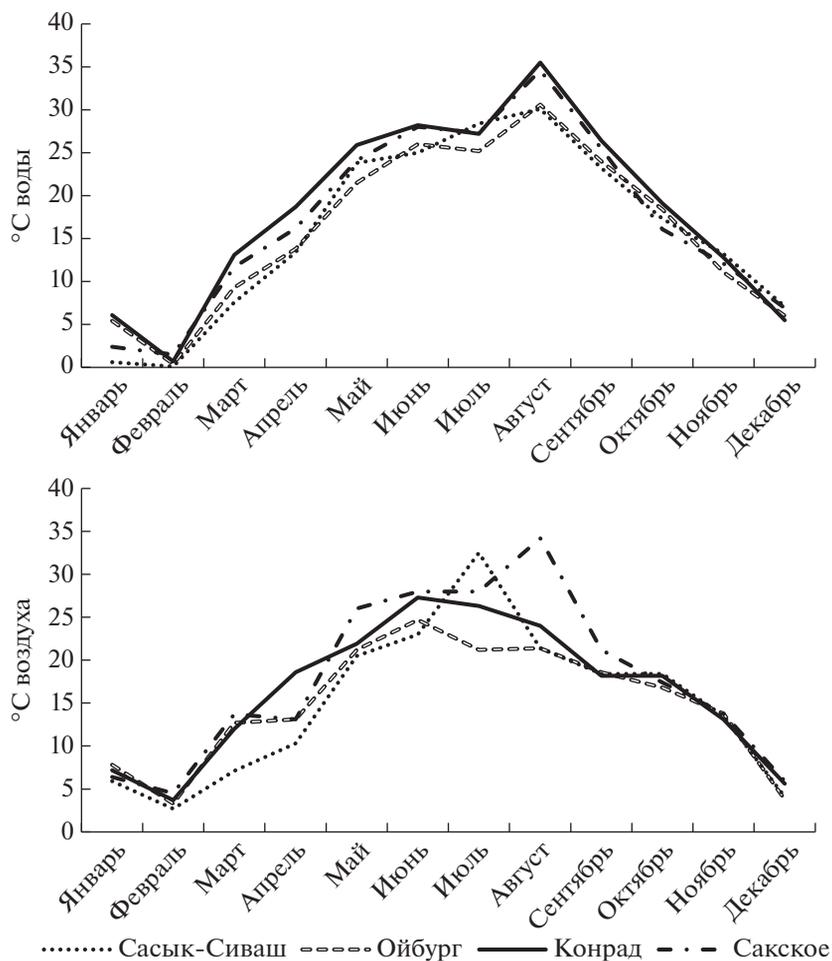


Рис. 2. Сезонная динамика температуры воздуха в районе расположения озер и воды в них.

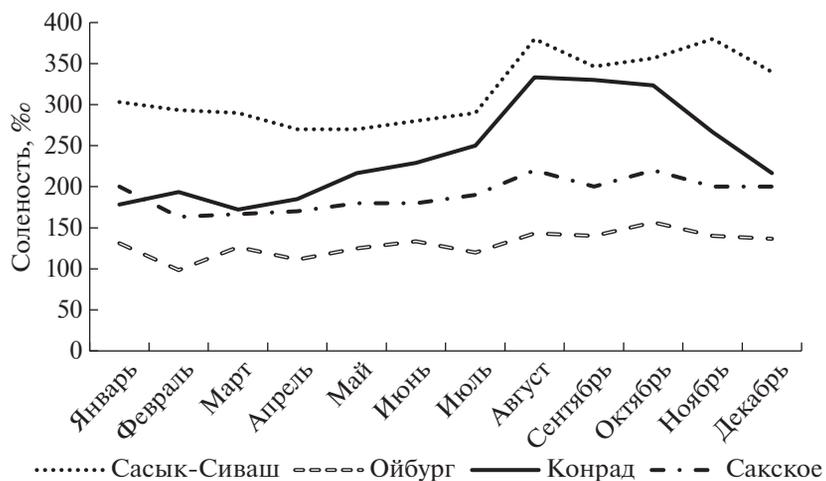


Рис. 3. Сезонная динамика солености в рапе исследуемых озер.

Содержание кислорода также варьировало в различные сезоны в воде четырех тестируемых озер (рис. 4). При этом самые низкие значения отмечены в летние месяцы, а самые высокие – в

зимне–весенний период. Установлены особенности колебания этого показателя для каждого водоема. В воде оз. Сасык-Сиваш максимальное содержание кислорода (14.33 мг л^{-1}) было обнару-

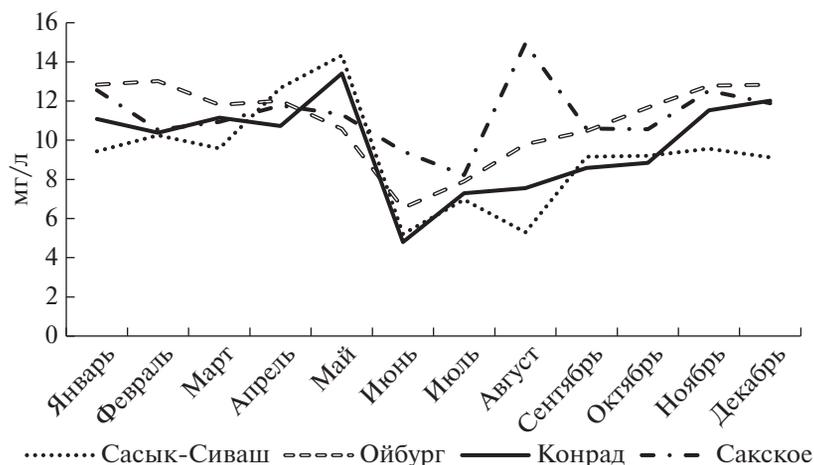


Рис. 4. Сезонная динамика содержания кислорода в рапе исследуемых озер.

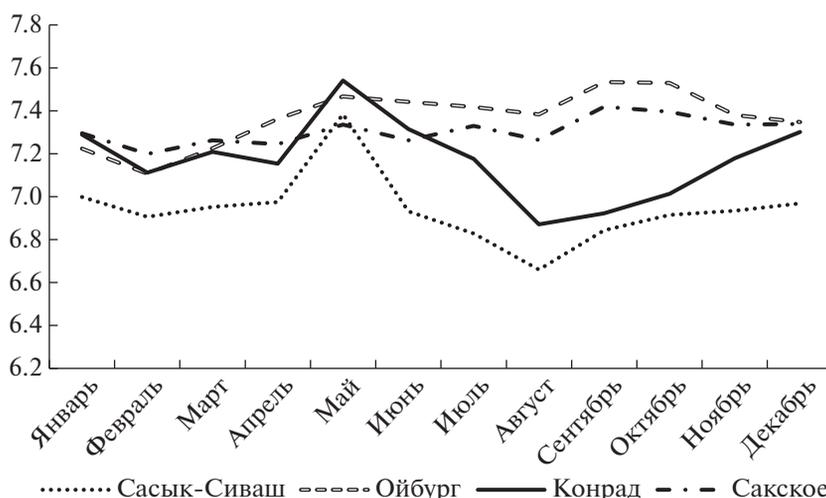


Рис. 5. Сезонная динамика pH рапы исследуемых озер.

жено в мае, тогда как в июне оно резко упало до 4.6 мг л⁻¹, затем постепенно увеличивалось в осенне–зимний период до 9.12–9.46 мг л⁻¹.

Сходная динамика характерна для воды Ойбургского и Конрадского озер, когда самые низкие показатели были выявлены в июне (6.54 и 5.21 мг л⁻¹ соответственно), а самые высокие – в феврале (13.02 мг л⁻¹) в воде Ойбургского озера и в мае (11.31 мг л⁻¹) в воде Конрадского озера. В Восточном бассейне Сакского озера динамика содержания кислорода была несколько иной: максимальные значения были зафиксированы в августе (14.94 мг л⁻¹), а минимальные – в июле (8.22 мг л⁻¹).

Сезонные изменения pH были менее выражены в воде исследуемых озер (рис. 5).

pH рапы в оз. Сасык-Сиваш варьировал в пределах 6.66–7.5, причем самый высокий показатель был отмечен в мае, самый низкий – в августе. Такая же тенденция характерна для рапы Конрадского озера, когда максимальные значения были установлены в мае (7.45), минимальные – в августе (6.66). Значения pH рапы в Сакском и Ойбургском озере варьировали в меньших пределах – от 7.2 в зимние месяцы до 7.5 в августе–сентябре.

Сезонная динамика окислительно-восстановительного показателя Eh рапы тестируемых озер приведена на рис. 6.

Обращает на себя внимание сходная динамика Eh воды в озерах Сасык-Сиваш и Конрад, когда минимальные значения были отмечены в мае (–50.5 и –59.7 мВ соответственно), после чего показатели

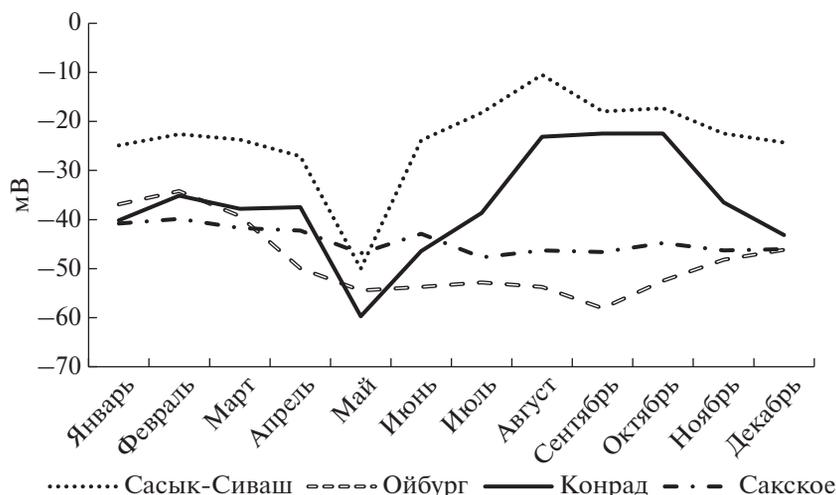


Рис. 6. Сезонная динамика Eh рапы исследуемых озер.

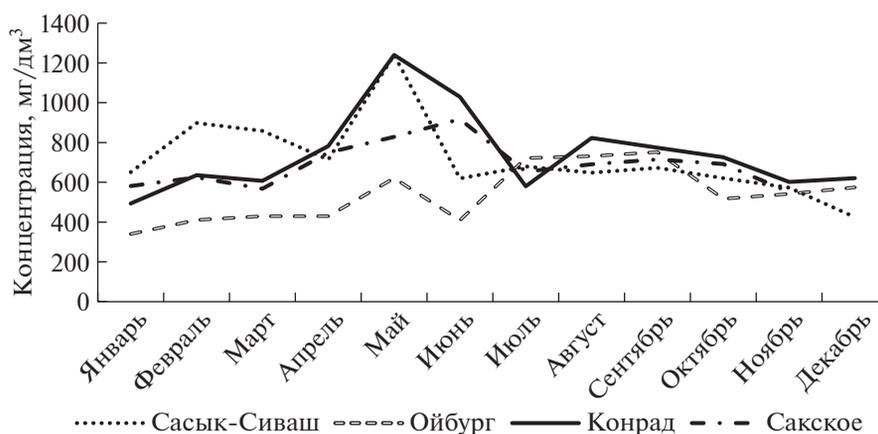


Рис. 7. Сезонная динамика содержания нитратов в рапе исследуемых озер.

возрастали, достигая максимума в августе (-10.5 и -23.1 мВ соответственно). В последующие осенние месяцы параметры варьировали незначительно, но в ноябре снижались до -22.5 и -36.5 мВ соответственно. Такая же тенденция сохранялась и в зимний период. Иная картина характерна для воды Ойбургского и Сакского озер, где Eh изменялся в меньшей степени в пределах от -40.8 до -58.1 в Ойбургском озере и от -36.9 до -53.7 мВ в Сакском озере. При этом окислительно-восстановительный потенциал несколько снижался с мая по сентябрь, но затем незначительно возрастал в зимний период.

Концентрация нитратов в воде исследуемых озер также была подвержена сезонным изменениям (рис. 7). При этом минимальные уровни были обнаружены в зимние месяцы, тогда как максимальные — в мае и в летний период, после чего эти показатели снижались осенью.

Можно отметить сходную динамику рассматриваемых показателей в воде озер Сасык-Сиваш и Конрад, которая характеризовалась увеличением в мае (1240 мг дм^{-3}), после чего снижалось в июле до 721 мг дм^{-3} в озере Сасык-Сиваш и до 579.9 мг дм^{-3} в озере Конрад, а затем значения несколько повышались и стабилизировались в последующий осенне-зимний период. Несколько иная динамика содержания нитратов характерна для Ойбургского озера. В этом случае повышение концентрации нитратов было отмечено в мае (621.4 мг дм^{-3}), затем зафиксировано резкое снижение в июне (409.2 мг дм^{-3}), после чего показатель вновь возрастал до 721.2 – 753.2 мг дм^{-3} в июле–сентябре и снижался в осенне-зимний период. В Сакском озере увеличение содержания нитратов происходило в период с марта по июнь до 917.2 мг дм^{-3} , затем снижалось до 654.3 мг дм^{-3} с дальнейшими незначительными колебаниями и

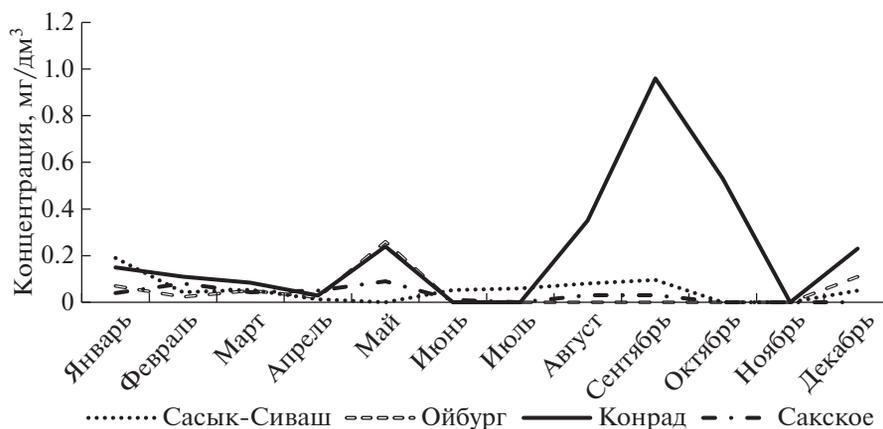


Рис. 8. Сезонная динамика содержания нитритов в рапе исследуемых озер.

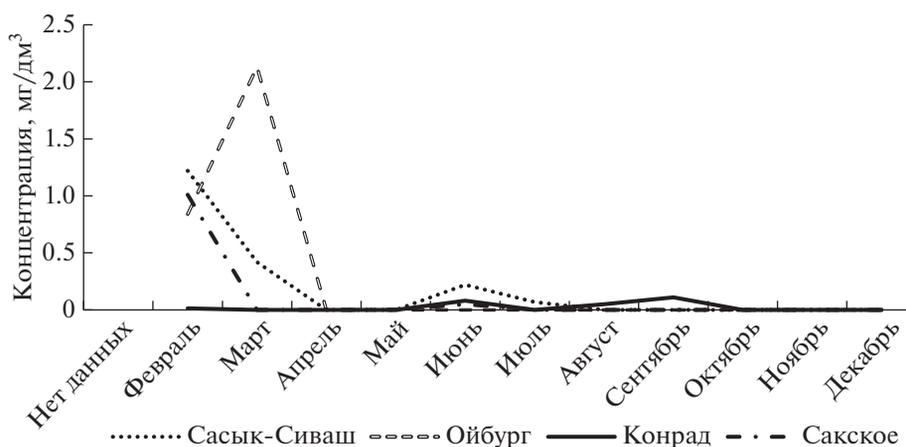


Рис. 9. Сезонная динамика содержания фосфатов в рапе исследуемых озер.

сокращением содержания этих компонентов в зимний период.

Содержание нитритов в воде четырех озер также изменялось в различные сезоны (рис. 8).

Наибольшее содержание нитритов обнаружено в рапе озера Конрад в период август–октябрь с максимумом в сентябре (0.96 мг дм^{-3}). В ноябре эти соединения не обнаружены, а в зимние месяцы и в марте–апреле этот показатель снижался от 0.23 до 0.029 мг дм^{-3} , на порядок возрастал в мае, после чего в летние месяцы эти компоненты не отмечены. В рапе Ойбургского озера содержание нитритов было незначительным, несколько возросло в мае (0.26 мг дм^{-3}), затем они не обнаруживались вплоть до декабря (0.11 мг дм^{-3}). В воде оз. Сасык-Сиваш концентрация нитритов в течение года также колебалась незначительно в пределах от 0.013 до 0.19 мг дм^{-3} , в октябре и ноябре эти соединения не установлены. Самое низкое содержание нитритов отмечено в Сакском озере

($0.01\text{--}0.09 \text{ мг дм}^{-3}$), в октябре и ноябре они не обнаружены.

Сезонная динамика содержания фосфатов в воде четырех исследуемых озер приведена на рис. 9.

Фосфаты в воде оз. Сасык-Сиваш отмечены только в феврале, марте, июне и июле, причем самая высокая концентрация (1.22 мг дм^{-3}) установлена в феврале. В Ойбургском озере фосфаты обнаружены в феврале и марте в концентрации 0.84 и 2.13 мг дм^{-3} соответственно, в остальные периоды исследования они не найдены. В оз. Конрад незначительное содержания фосфатов отмечено в феврале, июне, августе и сентябре (в пределах $0.013\text{--}0.11 \text{ мг дм}^{-3}$), в Сакском озере – в марте (1.01 мг дм^{-3}), в мае и июне (0.001 и 0.05 мг дм^{-3}) соответственно.

Таким образом, результаты исследований позволили установить определенную сезонную динамику гидрохимических показателей и содержания биогенов в четырех крымских соленых озерах, от-

метить как общие тенденции, так и специфические особенности, присущие каждому озеру.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Прибрежно-морские озера Крыма сформировались в отдаленные геологические эпохи в конце фазы четвертичного оледенения. Повышение уровня Мирового Океана и поступление вследствие этого морской воды в пресноводный Эвксинский водоем в пределах Черноморской впадины привело к затоплению устьевых частей балок и речных долин и появлению множества морских лагун вдоль побережья Крымского полуострова. В результате волноприбойных явлений они отделились от акватории моря песчано-галечными пересыпями и на протяжении 5–6 тыс. лет сформировались как прибрежные соленые озера (Гулов, 2007; Васенко, 2012).

В этих бессточных водоемах складывались специфические экологические условия, происходило накопление донных осадков, формирование флоры и фауны, а также уникальных микробных сообществ. Эти процессы были обусловлены как климатическими факторами, включая направление и силу ветра, способствующих перемешиванию вод и изменению их стратификации (Hetzl et al., 2015), так и физико-химическими процессами, минеральным составом, ионным обменом, особенностями растворения и выпадения элементов из солевых растворов, активностью микроорганизмов (галобактерий) (Cherekar, Pathak, 2016). В образовании экосистем соленых озер принимали участие также паводковые воды, с которыми в эти водоемы поступал глинистый материал, компоненты осадочных пород и почвенного слоя с остатками растений и продуктами жизнедеятельности животных. Гидроминеральные и биологические ресурсы прибрежных соленых озер нашли широкое применение в хозяйственной деятельности человека для добычи пищевой соли, использования лечебных свойств донных отложений и высокоминерализованной воды (рапы), оказывающих благотворное действие на организм человека и животных (Гулов, 2007; Васенко, 2011, 2012).

Однако в последнее время антропогенная активность в районе расположения соленых озер приводит к существенным нарушениям тех отношений, которые эволюционно сложились в этих экосистемах. Исследуемые водные объекты находятся в зоне интенсивной хозяйственной деятельности, в результате которой в среду попадают различные загрязнители, нарушающие функционирование этих экосистем (Тарасенко, 2014). В связи с этим мониторинг гиперсоленых водоемов и изучение сезонных закономерностей динамики

физико-химических процессов и миграции разных компонентов, включая биогенные, имеет большое значение для сохранения этих уникальных объектов и рационального использования их ресурсов. Выраженные годовые изменения, характеризующиеся колебаниями физико-химических показателей воды в соленых водоемах, отмечены и другими авторами (Di Meglio et al., 2016; Golan et al., 2016).

Результаты исследований позволили выявить четкую сезонную зависимость между температурой воздуха и воды в озерах, между показателями установлена высокая корреляция ($r = 0.81$ для оз. Ойбург, $r = 0.96$ для оз. Конрад, $r = 0.93$ для Сакского озера и $r = 0.70$ для оз. Сасык-Сиваш). При этом самая высокая температура воды во всех исследуемых озерах отмечена в августе, которая превышала $+30^{\circ}\text{C}$.

Для гиперсоленых озер характерно существенное колебание солености и pH как в течение дня, так и в различные сезоны, что определяется концентрацией отдельных ионов и доминирующими буферными системами, соотношение которых в процессе испарения может меняться, что и приводит к сдвигу pH (Golan et al., 2016; Li et al., 2016; Sirota et al., 2016). Самая высокая соленость отмечена в озерах Сасык-Сиваш и Конрадское с максимальными величинами, превышающими 300‰ , начиная с августа по сентябрь в оз. Конрад, а также с августа и в зимние месяцы в оз. Сасык-Сиваш, что обусловлено интенсивным испарением в летне-осенний период и небольшим количеством осадков в зимний. Вместе с тем не установлено корреляции между температурой воды и соленостью в оз. Сасык-Сиваш и незначительная зависимость ($r = 0.30$) отмечена для Конрадского озера. Соленость в Ойбургском и Сакском озерах варьировала в значительно меньшей степени. В Сакском озере она увеличивалась с августа и в зимний период до $200\text{--}220\text{‰}$, затем снижалась в весенний период до $160\text{--}180\text{‰}$, в Ойбургском озере сезонные колебания солености имели ту же тенденцию, но были выражены в меньшей степени — в августе и в последующие осенне-зимние месяцы соленость повышалась до $140\text{--}156\text{‰}$, весной падала до $98\text{--}125\text{‰}$. При этом между температурой воды и соленостью не установлено значимой корреляции. Особенности колебаний солености в этих озерах могут быть обусловлены питанием слабоминерализованными грунтовыми водами, которые поддерживают соленость на определенном уровне и подпитывают водоемы даже при критически высоких температурах. Помимо этого, восточный бассейн Сакского озера искусственно регулируется специально созданной системой, что способствует поддержанию минерализации на определенном уровне. Далее, во время штормов

происходит перелив морской воды через песчаный барьер, который отделяет Ойбургское озеро от моря. Следствием этого является не только снижение солености рапы, но и насыщение ее кислородом и биогенными элементами. Сходные явления наблюдали и в других гиперсоленых озерах, расположенных в прибрежных зонах морей и океанов (Geldenhuys et al., 2016; Mitchell et al., 2017).

Важной характеристикой экологического состояния водных объектов является активная реакция среды рН и окислительно-восстановительный потенциал Eh, от которых зависят фотосинтез, процессы дыхания населяющих их организмов и окислительно-восстановительные реакции в водоеме (Hargrave et al., 2008). Помимо этого, в летний период в результате интенсивного солнечного излучения происходят фотохимические процессы, которые приводят к образованию свободных радикалов и изменяют окислительно-восстановительный потенциал воды (Pizeta et al. 1996; Cuculic et al., 2017). Значения рН мало изменялись в воде исследуемых озер, однако и в этом случае сходная динамика была установлена для оз. Сасык-Сиваш и оз. Конрад, характеризующаяся последовательным увеличением в мае и затем снижением в осенне-зимний период, тогда как величины Eh показали противоположную зависимость. В этом случае обнаружена высокая корреляция между показателями рН и Eh ($r = 0.76$ для оз. Сасык-Сиваш и $r = 0.93$ для оз. Конрад). Данная закономерность в водах Ойбургского и Сакского озер была выражена в значительно меньшей степени и показатели рН были относительно стабильны в течение года, а взаимосвязь между рН и Eh была существенно меньше ($r = 0.36$ для Ойбургского озера и $r = 0.26$ для Сакского).

Содержание кислорода в рапе всех четырех озер имело выраженную тенденцию к снижению в теплое время года, достигая минимальных значений в июне-июле. При этом обнаружена средняя корреляция между содержанием кислорода в воде Ойбургского озера и температурой ($r = 0.57$), в Конрадском озере связь была слабая ($r = 0.26$), в Сакском и Сасык-Сиваше она отсутствовала. Снижение содержания кислорода в теплое время года обусловлено развитием процессов эвтрофирования, особенно в наиболее жаркие летние месяцы (июнь-август), после чего уровень его заметно повышался. Окислительные процессы уменьшают показатель активной реакции воды рН, восстановительные способствуют увеличению рН. На фоне сезонных изменений физико-химических показателей воды исследуемых озер особо следует отметить закономерности колебания содержания биогенов – нитратов, нитритов и фосфатов, которые имеют как естественные причины, так и обусловлены антропогенной деятельностью.

Для района, расположенного между городами Сакки и Евпаторией, характерна активная хозяйственная деятельность (Тарасенко, 2014), приводящая к загрязнению окружающей среды, в том числе и акваторий исследуемых озер. Производственная и сельскохозяйственная активность, а также коммунальная инфраструктура оказывают существенное и подчас негативное воздействие на состояние водных объектов и приводят к ухудшению качества вод как поверхностных, так и подземных (Иванютин и др., 2016). Основными источниками загрязнения природных вод в Крыму являются жидкие стоки промышленных производств, сельскохозяйственные сточные воды, содержащие остатки пестицидов, минеральных и органических удобрений. Однако наибольший вклад в загрязнение подземных вод на полуострове происходит за счет азотных соединений вследствие инфильтрации неочищенных и недостаточно очищенных стоков, отсутствия или устаревших канализационных коммуникаций, износ которых составляет 75%, что особенно критично для сельской местности, а также свалки бытового мусора и ТБО (Иванютин, 2016). Следует особо отметить, что исследуемые озера находятся в зоне активной рекреации, и количество свалок бытового мусора в летний период исчисляется десятками, что было отмечено нами при проведении экспедиционных исследований. Если до 2014 г. главным источником сточных вод являлось сельское хозяйство, то в последующий период после перекрытия Северо-Крымского канала и в настоящее время – коммунальные стоки. Так общий объем сброса нитратов в сточных водах в 2016 г. составил свыше 100 000 т, нитритов около 4000 т, аммонийного азота 500 т и фосфатов свыше 500 т (Иванютин, Подовалова, 2018). Учитывая, что все исследуемые озера питаются не только осадками, но и подземными водами, следует предполагать, что в этом случае они также подвержены воздействию поллютантов, содержащихся в сточных водах. Загрязнение внутренних водоемов, в том числе соленых озер, за счет грунтовых вод отмечено и другими исследователями (Ravutmaci, Ustun, 2016; Amiri et al., 2016). Во всех исследуемых озерах в теплый период установлено увеличение содержания нитратов в воде. Однако, если в высокоминерализованных озерах Конрадском и Сасык-Сиваше максимум содержания этих компонентов приходился на май, то в рапе Сакского озера повышение концентрации зафиксировано в июне с последующим незначительным снижением вплоть до зимнего периода, а в Ойбургском озере возрастание концентрации нитратов обнаружено в июле-сентябре. Не отмечено корреляции между температурой и содержанием нитратов в Сасык-Сиваше и Конраде, а в двух

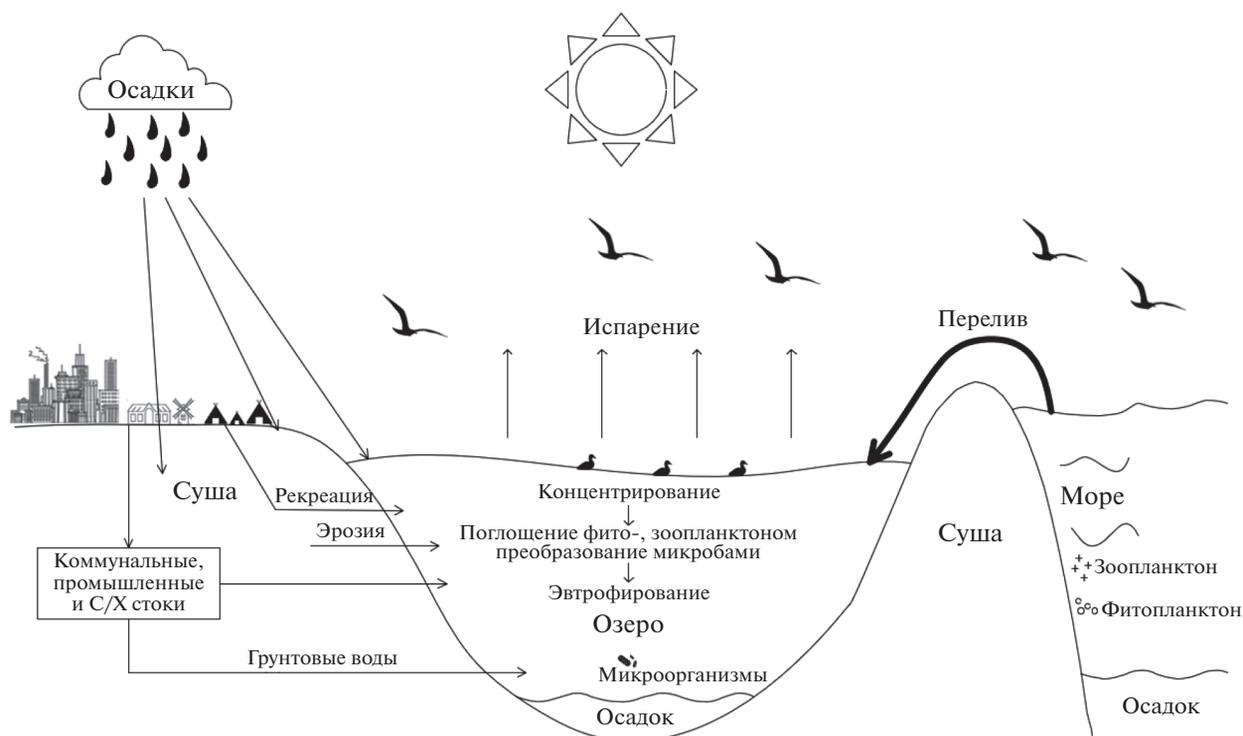


Рис. 10. Пути поступления и миграции биогенов в соленых озерах Крыма.

других тестируемых озерах показано слабое взаимодействие ($r = 0.17$). Повышение содержания нитратов в воде исследуемых озерах в теплый период и разные закономерности изменения их распределения может иметь несколько причин.

Флуктуации концентрации биогенов в воде данных объектов могут зависеть от естественных факторов, обусловленных развитием бактерио- и фитопланктона, принимающего активное участие в трансформации азот- и фосфорсодержащих соединений, которые являются необходимыми компонентами для обеспечения их жизнедеятельности. Бурное развитие микроорганизмов, происходящее при повышенной температуре и наличии биогенов, вызывает явление эвтрофирования водоемов (Hargrave et al., 2008; Li et al., 2016; Viiay et al., 2016). Соленые озера характеризуются высоким разнообразием микроводорослей (Klimiuk, Baripova, 2016), интенсивное размножение которых может происходить последовательно при смене условий в этих водоемах (солености, наличия биогенов, минералов, температуры и т.д.). Для соленых озер Крыма также отмечены эти явления, которые обусловлены прежде всего интенсивным развитием микроводорослей *Dunaliella salina*, содержащей значительные количества бета-каротина. При интенсивном развитии этих микроводорослей вода приобретает оранжевый или ярко-розовый цвет, что характерно для озера

Сасык-Сиваш и Конрадского. В то же время высокие концентрации азотсодержащих соединений в летний период могут быть токсичными для гидробионтов, так как при сильном эвтрофировании происходит образование гипо- и аноксических зон, что приводит к гибели обитателей водоема и еще большего насыщения его биогенами в результате их разложения. Помимо этого, нитраты превращаются в нитриты в результате микробиологических процессов, из которых, в свою очередь, синтезируются токсичные нитрозамины, проявляющие канцерогенную и тератогенную активность (Моисеенко, Руднева, 2008). Таким образом, соленые озера, рапа и грунты которых обладают лечебными свойствами, могут быть опасными для туристов и людей, пользующихся их ресурсами.

Следует отметить, что причиной повышенного содержания нитратов в воде оз. Ойбург и оз. Сакского может быть также интенсивная рекреационная нагрузка на данный водоем в летний период и активная сельскохозяйственная деятельность на побережье. В теплое время года на берегах озера располагаются туристы, которые купаются в воде и используют грязи озера в лечебных целях. В меньшей степени рекреационная активность характерна для оз. Сасык-Сиваш и Конрад.

Сезонная динамика содержания нитритов имеет сходство с динамикой нитратов, но есть и

особенности. В частности, наибольшая концентрация нитритов обнаружена в воде оз. Сасык-Сиваш в сентябре, в осенний период в этом водоеме отмечали бурное развитие микроводоросли *D. salina*, от чего вода приобрела красный цвет. Вероятно, выраженные процессы эвтрофирования способствовали развитию и других микроорганизмов, участвующих в процессах превращения нитратов в нитриты.

Сезонные колебания содержания фосфатов в воде исследуемых объектов отличалась от динамики концентрации азотсодержащих компонентов. Наибольшее содержание фосфатов было обнаружено в зимне-весенний период, что, вероятно, связано с поступлением паводковых вод и продуктов жизнедеятельности птиц, в массовом количестве обитающих в этот период на озерах. Кроме того, для этого времени года характерны штормовые условия и перелив морской воды, содержащей фосфаты, в прибрежные озера. В дальнейшем содержание фосфатов в воде снижалось или не обнаруживалось, однако в летние месяцы их уровень несколько возрастал, что могло быть связано с поступлением со смывом удобрений с полей и индивидуальных огородов, находящихся в районах расположения озер.

Динамика содержания биогенов в воде соленых озер имеет четкую сезонную зависимость. Весной, когда на водоемах обитает большое количество водоплавающих птиц, образующих по берегам гнездовья, происходит увеличение содержания нитратов в воде. Далее в летний период дальнейший рост концентрации нитратов обусловлен интенсивным развитием микроводорослей в связи с прогревом воды и созданием для их вегетации оптимальных условий. Кроме того, возрастает рекреационная нагрузка на эти водоемы, так как по берегам озер располагается большое количество туристов, использующих рапу и грязь для самолечения. Активизируется сельскохозяйственная деятельность, стоки с полей и территорий, на которых происходит выпас животных, также проникают в озера. В начале осени наблюдается второй подъем содержания нитратов в воде, что связано с отмиранием фито- и зоопланктона в связи с экстремально высокой температурой в этих водоемах и повышением солености. В зимний период концентрация нитратов несколько снижается, так как поступление из основных источников сокращается: прекращается бурное развитие фито- и зоопланктона, сельскохозяйственной деятельности, отсутствует рекреационная нагрузка.

Таким образом, поступление биогенов в соленые озера Крыма за счет естественных источников, к которым следует отнести атмосферные осадки, продукты эрозии, перелив морской воды во

время штормов, продукты жизнедеятельности птиц, обитающих в прибрежной полосе моря и на соленых водоемах, процессов, происходящих в экосистемах (эвтрофирование, функционирование беспозвоночных и микроорганизмов). Однако, в настоящее время все больший вклад вносит антропогенный поток азота и фосфора, который происходит в результате попадания сточных вод как непосредственно в водные объекты, так и через грунтовые воды, рекреационная нагрузка на берегах озер, замусоривание побережья ТБО (рис. 10).

При этом в теплое время года, когда происходит сильное испарение, следует ожидать не только увеличения солености до критических уровней, несовместимых с функционированием биоты, но и повышением концентрации различных загрязнителей, в том числе фосфорорганических соединений, нитрозаминов, фармпрепаратов и их производных, опасность которых для экосистемы и здоровья человека пока практически не изучена (Терехова и др., 2019).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Мониторинговые исследования динамики содержания биогенных элементов в крымских озерах позволяют не только оценить их экологическое состояние, выявить развитие процессов эвтрофирования, но и определить рекреационную нагрузку на водоем. Данная информация может быть полезна для разработки мер по оптимальному использованию ресурсов соленых озер как в хозяйственных, так и в рекреационных целях. Сезонные изменения экосистем соленых озер могут служить удобной моделью для изучения взаимодействия между климатическими флуктуациями и поведением загрязнителей в окружающей среде, что в настоящее время является актуальным (Schedek et al., 2007). Увеличение солености в теплый период может привести к увеличению концентрации вредных компонентов в воде и сделать ее непригодной для целей рекреации и лечения, что было отмечено для некоторых минерализованных озер Адриатического побережья (Ciculic et al., 2018).

Учитывая рост численности населения в Крыму, освоение новых, прежде всего прибрежных приморских территорий, а также все возрастающую популярность соленых озер Крыма как туристических объектов можно прогнозировать дальнейшее увеличение антропогенной нагрузки на приморские соленые озера Евпаторийской группы. Это может в значительной степени ухудшить их экологическое состояние и даже привести к их деградации особенно в теплый период, когда совокупное действие природных и антропогенных факторов будет способствовать развитию экстре-

мальных ситуаций и сделать эти объекты непригодными и даже опасными для использования. В ряде случаев возможно полное высыхание озер и засоление близлежащих территорий, что приведет к невозможности использовать эти районы для рекреации и других видов хозяйственного использования. В связи с этим возникает необходимость специального исследования выходов пресных и минеральных подземных вод в этом регионе, которые могут быть загрязнены бытовыми сточными водами, содержащими разные поллютанты, включая биогены.

Работа выполнена по теме государственного задания ФГБУН ИМБИ “Функциональные, метаболические и токсикологические аспекты существования гидробионтов и их популяций в биотопах с различным физико-химическим режимом”, номер гос. Регистрации АААА-А18-118021490093-4.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Гулов О.А. (2006) Комплексное рекогносцировочное обследование крупнейших месторождений лечебных грязей Крыма. *Отчет о геоэкологических работах*. Саки: ГПРЭС, 190 с.
- Гулов О.А. (2007) Экоцид крымских соляных озер. *Теория и практика восстановления внутренних водоемов*. С-Пб: Лема, 60-78.
- Иванютин Н.М. (2016). Влияние антропогенной деятельности на подземные воды Крыма. *Пути повышения орошаемого земледелия* 3(59), 25-31.
- Иванютин Н.М., Подовалова С.В., Кременский В.И. (2016) Водооборот и антропогенная нагрузка в бассейне реки Салгир. *Научный журнал Российского НИИ проблем мелиорации* 4(24), 174-188.
- Иванютин Н.М., Подовалова С.В. (2018) Загрязнение водных объектов Крыма сточными водами. *Экология и строительство* 1, 4-8.
- Васенко В.И. (2011) Результаты рекогносцировочного обследования озера Кизил-Яр. *Отчет СГПРЭС, Саки*, 72 с.
- Васенко В.И. (2012) Результаты рекогносцировочного обследования озера Мойнаки. *Отчет СГПРЭС, Саки*, 2012 г. 49 с.
- Массовая концентрация нитратов в водах. Методика выполнения измерений потенциометрическим методом с ионоселективным электродом. РД 52.24.367-2010.
- Массовая концентрация фосфатов и полифосфатов в водах. Методика выполнения измерений фотометрическим методом. РД 52.24.382-2006.
- Методика измерений массовой концентрации нитрит-ионов в питьевых, поверхностных и сточных водах фотометрическим методом с реактивом Грисса. ПНДФ 14.1:2:4.3-95. 1995.
- Моисеенко Т.И. (2017) Эволюция биогеохимических циклов в современных условиях антропогенных нагрузок: пределы воздействий. *Геохимия* 55(10), 1-22.
- Моисеенко Т.И., Руднева И.И. (2008). Глобальное загрязнение и функции азота в гидросфере. *ДАН* 420(3), 676-680.
- Понизовский А.М. (1965) *Соляные ресурсы Крыма*. Симферополь: Крым, 163 с.
- Тарасенко В.С. (2014) *Экология Крыма. Угрозы устойчивому развитию. План действий*. Симферополь; Ариал, 176 с.
- Терехова В.А., Руднева И.И., Поромов А.А., Парамонова А.И., Кыдралиева К.А. (2019) Распространение и биологические эффекты антибиотиков в водных экосистемах (обзор). *Вода: химия и экология*. № 3-6(119), 92-112
- Чабан В.В. (2012) Применение биоиндикатора *Artemia salina* при экологическом изучении соленых озер Крымского полуострова. *Строительство и техногенная безопасность* 43, 102-105.
- Amiri V., Nakhaei M., Lak R., Kholghi M. (2016). Investigating the salinization and freshening processes of the coastal groundwater resources in Urmia aquifer, NW Iran. *Environ. Monitor. Assess.* 188(4), Article N 233.
- Bamba D., Coulibaly M., Robert D. (2017) Nitrogen-containing organic compounds: origins, toxicity and conditions of their photocatalytic mineralization over TiO₂. *Sci. Total Environ.* 580, 1489-1504.
- Cherekarm N., Pathak A.P. (2016) Chemical assessment of Sambhur Soda Lake, a Ramasar site in India. *J. Water Chem. Technol.* 38(4), 244-247.
- Cuculic V., Cukrov N., Kwokal Z., Strmecki S., Marta Plavsic M. (2018) Assessing trace metal contamination and organic matter in the brackish lakes as the major source of potable water. *Environ. Geochem. Health.* 40, 489-503.
- Di Meglio L., Santos F., Gomariz M., Almansa C., López C., Antón J., Nercessian D. (2016) Seasonal dynamics of extremely halophilic microbial communities in three Argentinian salterns. *FERMS Microbiol. Ecol.* 92(12), Article fiw184.
- Geldenhuis Ch., Cotiyane Ph., Rajkaran A. (2016) Understanding the creek dynamics and environmental characteristics that determine the distribution of mangrove and salt-marsh communities at Nahoon Estuary. *South African J. Botany.* 107, 137-147.
- Golan R., Gavrieli I., Ganor J., Lazarc B. (2016) Controls on the pH of hyper-saline lakes – A lesson from the Dead Sea. *Earth Planet. Sci. Lett.* 434, 289-297.
- Hargrave B.T., Holmer M., Newcombe C.P. (2008) Towards a classification of organic enrichment in marine sediments based on biochemical indicators. *Mar. Pollut. Bull.* 56, 810-824.
- Hetzel Y., Pattiaratchi C., Lowe R., Hofmeister R. (2015) Wind and tidal mixing controls on stratification and dense water outflows in a large hypersaline bay. *J. Geophys. Res. Oceans.* 120(9), 6034-60556.
- Huang J., Xu C.-C., Ridoutt B.G., Wang X.-C., Ren P.-A. (2017) Nitrogen and phosphorus losses and eutrophication potential associated with fertilizer application to cropland in China. *J. Cleaner Prod.* 159, 171-179.

- Klimiuk V., Barinova S. (2016) Phytoplankton cell size in saline lakes. *Research J. Pharmaceut. Biol. Chem. Sci.* **7**(1), 1077-1085.
- Li L., Song W., Deng C., Zhang D., Al-Misned F.A., Mor-tuza M.G., Gadd G.M., Pan X. (2016) Effects of pH and salinity on adsorption of hypersaline photosynthetic microbial mat exopolymers to goethite: A study using a quartz crystal microbalance and fluorescence spectroscopy. *Geomicrobiol. J.* **33**(3-4), 332-337.
- Liu H., Chen Z., Guan Y., Xu S. (2018) Role and application of iron in water treatment for nitrogen removal: a review. *Chemosphere* **204**, 51-62.
- Mitchell S., Boateng I., Couceiro F. (2017) Influence of flushing and other characteristics of coastal lagoons using data from Ghana. *Ocean Coast. Manag.* **143**(1), 26-37.
- Pizeta, I., Omanovic', D., Branica, M. (1996). Application of thallium (I) as an internal standard redox process in voltammetric measurements. *Anal. Chin. Acta.* **331**, 125-130.
- Ravurmaci M., Ustun A.K. (2016) Assessment of ground-water quality using DEA and AHP: a case study in the Serefkiochisar region in Turkey. *Environ. Monitor. Assess.* **188**(4), Article N 25.
- Schiedek D., Sundelin B., Readman J.W., Macdonald R.W. (2007) Interactions between climate change and contaminants. *Mar. Pollut. Bull.* **54**, 1845-1856.
- Shadkam S, Ludwig F, van Vliet T.H, Pastor A, Kabat P. (2016) Preserving the world second largest hypersaline lake under future irrigation and climate change. *Sci. Total Environ.* **559**, 317-325.
- Sirota I., Arnon A., Lensky N.G. (2016) Seasonal variations of halite saturation in the Dead Sea. *Water Res. Res.* **52**(9), 7151-7162.
- Vijay R., Pinto S.M., Kushwaha V.K., Pal S., Nandy T. (2016) A multi-temporal analysis for change assessment and estimation of algal bloom in Sambhar Lake, Rajasthan., India. *Environ. Monitor. Assess.* **188**(9), Article N 510.
- Wang Z., Zheng J., Tang J., Wang X., Z. Wu Z. (2016) A pilot-scale forward osmosis membrane system for concentrating low-strength municipal wastewater: performance and implications. *Sci. Rep.-UK* **6**, Article N 21653.
- Wooldridge T.H., Adams J.B., Fernandes M. (2016) Biotic responses to extreme hypersalinity in an arid zone estuary. *South Africa J. Botany.* **107**, 160-169.
- Zhang M., Chu L., Xu M., Guo J., Zhang Y. (2015) Temporal and spatial variation analysis on nutritive salt of Hongze Lake. *Environ. Engineering Res.* **20**(1), 19-24.