

УДК 504.455:549.766.2:543.31

**В. П. Антонович, И. И. Желтвай, Н. А. Чивирева, И. В. Стоянова,  
О. И. Желтвай, А. О. Стоянов, К. К. Цымбалюк**  
Физико-химический институт им. А.В.Богатского НАН Украины  
Люстдорфская дорога, 86, г. Одесса, 65080, Украина  
e-mail: antonovichvp@ukr.net

### ОБОСНОВАНИЕ БЕЗОПАСНОСТИ НАПОЛНЕНИЯ ОБМЕЛЕВШЕГО КУЯЛЬНИЦКОГО ЛИМАНА МОРСКОЙ ВОДОЙ. ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ

Установлено, что в настоящее время в рапе Куяльника содержания сульфатов и ионов кальция близки к произведению растворимости  $\text{CaSO}_4$ . Если не разбавлять рапу, то в ближайшей перспективе можно ожидать осаждения гипса. Показано, что разбавление рапы Куяльника морской водой уменьшает концентрации ионов кальция и сульфатов, снижая их ионное произведение, делая невозможным образование труднорастворимого сульфата кальция и выпадение осадка гипса.

На основании установленных содержаний некоторых тяжелых металлов, полиаренов, хлорированных пестицидов и полихлорированных бифенилов в воде и донных отложениях Одесского залива, рапе и пелоидах Куяльницкого лимана констатирована большая загрязненность приоритетными токсикантами рапы лимана по сравнению с морской водой. Сделан вывод об экологической безопасности заполнения Куяльницкого лимана водой Черного моря.

**Ключевые слова:** Куяльницкий лиман, вода Черного моря, рапа, пелоиды, гипс, органические токсиканты.

Куяльницкий лиман (КЛ), один из ценнейших соляных водоемов Украины, сегодня находится на грани полного исчезновения. В течение последних лет влияние климатических условий и антропогенных факторов привели к значительному изменению его водно-солевого режима, который выражается в уменьшении водной площади и объема лимана, а также в повышении солёности его воды. Несмотря на то, что изменение уровня и солёности воды лимана (вплоть до выпадения солей) неоднократно происходило в разные годы и периодически имело затяжной характер [1], его гидрологические характеристики сохранялись в норме, благодаря наличию природных механизмов самовосстановления [2]. В настоящее время баланс между испарением и поступлением воды в КЛ безвозвратно нарушен (в основном в результате хозяйственной деятельности), поэтому одним из реальных и быстрых способов его спасения может быть наполнение лимана морской водой. Этот вариант рассматривается как один из самых быстрых, дешевых и экологически безопасных методов спасения закрытых лиманов с ограниченным водообменом [3, 4]. В то же время высказываются опасения, что увеличение водности КЛ за счет морской воды приведет к возрастанию его солёности [5] или даже выпадению гипса. Поэтому в настоящей работе нами проведена расчетная и экспериментальная оценка вероятности выпадения гипса при смешивании морской воды и рапы КЛ в различных объемных соотношениях.

В химическом плане обоснование безопасности заполнения Куяльницкого лимана водой Черного моря, помимо указанных выше причин, должно учитывать возможные изменения содержания неорганических и органических токсикантов.

Общепринято, что Черное море более антропогенно нагруженный водоем (по сравнению с КЛ). При этом необходимо отметить, что к настоящему времени воды, донные отложения и биота из разных регионов Черного моря (включая экологически чистые акватории Тендры, острова Змеиный, филлофорного поля Зернова) достаточно разнообразно охарактеризованы на содержание металлов-токсикантов (ртути, кадмия, свинца, мышьяка, хрома и др.) и приоритетных загрязнителей органической природы (пестицидов, полиаренов, полихлорированных бифенилов и др.) [6-8]. Существенно в меньшей степени проведены подобные химико-аналитические исследования для рапы и пелоидов Куяльницкого лимана [8-12]. Загрязненность лимана такими приоритетными токсикантами, как полициклическими ароматическими углеводородами (полиаренами, ПАУ), пестицидами, хлорированными бифенилами практически не изучена.

Поэтому для достижения поставленной в данной работе цели было необходимо установить содержания приоритетных органических токсикантов в морской воде, рапе и пелоидах Куяльницкого лимана.

### Материалы и методы исследования

Все эксперименты, результаты которых представлены в данной статье, выполнены на образцах рапы и грязи Куяльницкого лимана, отобранных 15.05.2013 г. Пробы морской воды (с поверхности) и донных отложений (с глубины 2,5 м) отобраны 16.05.2013 г с пирса станции УНЦЭМ мыс М.Фонтан, удаленной от сброса очищенных сточных вод. Исходные данные этих образцов приведены в табл. 1.

Таблица 1

**Ионный состав и основные характеристики рапы  
Куяльницкого лимана и воды Черного моря**

Компонент	Рапа Куяльника		Вода Черного моря	
	Наши данные	Лит. данные	Наши данные	Лит. данные
Хлориды	208 г/л (5,859 моль/л)	60-86 г/л [9]	0,3183 моль/л (11,32 г/л)	0,5359 моль/л [13]
Сульфаты	6,6 г/л (0,09875 моль/л)	3.2-4.4 г/л [9]	1,4539 г/л (0,015 моль/л)	0,0281 моль/л 1,43 г/л [13] (0,014896 моль/л) [7]
Кальций	1,613 г/л (0,04 моль/л)	1.1-2.0 г/л [9]	0,25 г/л (0,00625 моль/л)	0,01 моль/л 0,25 г/л [13] (0,00625 моль/л) [7]
Магний	15,13 г/л (0,6226 моль/л)	5.0-7.5 г/л [9]	0,7 г/л (0,029 моль/л)	0,0555 моль/л [13]
Натрий		23-31 г/л [9]	6,25 г/л (0,2717 моль/л)	0.4565 моль/л [13]
Калий			0,236 г/л (0,0061 моль/л)	0,0097 моль/л [13]
Одновалентные катионы (K <sup>+</sup> , Na <sup>+</sup> )	Рассчитано ≈ 4,7313 моль/л		0,2778 моль/л	
Минерализация	360 г/л	94-132 г/л [9]	19 г/л	

Модельные растворы готовили смешиванием рапы Куяльника и морской воды в различных объемных соотношениях (табл. 2). Полученные растворы выдерживали в течение суток, затем измеряли их плотность с помощью набора ареометров АОН-1. Общую минерализацию (соленость) находили упариванием 100 мл раствора с последующим высушиванием твердого остатка в сушильном шкафу при температуре 120 °С до постоянной массы.

Таблица 2

Состав модельных растворов и их физико-химические характеристики

№ р-ра	Объем рапы Куяльника, $V_{аликв.}^{рапа}$ , мл	Объем морской воды, $V_{аликв.}^{море}$ , мл	Плотность $\rho$ , г/см <sup>3</sup>	Содержание Са <sup>2+</sup> , моль/л		Содержание SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , моль/л	
				Найдено	Вычислено	Найдено	Вычислено
1	200	0	1.185	0.0400		0.09875	
2	180	20	1.168	0.0355	0.0366	0.0895	0.0903
3	160	40	1.154	0.0326	0.0332	0.0820	0.0820
4	140	60	1.139	0.0302	0.0298	0.0721	0.0736
5	120	80	1.122	0.0262	0.0265	0.0658	0.0652
6	100	100	1.097	0.0236	0.0231	0.0574	0.0568
7	80	120	1.080	0.0204	0.0197	0.0486	0.0484
8	60	140	1.062	0.0166	0.0163	0.0399	0.0401
9	40	160	1.044	0.0128	0.0130	0.0314	0.0317
10	20	180	1.025	0.0098	0.0096	0.0231	0.0233
11	0	200	1.007	0.0063		0.0149	

Равновесные концентрации ионов кальция и сульфат-ионов находили методом титрования. Для определения сульфат-ионов наиболее удобным оказался метод титрования хлоридом бария в присутствии индикатора карбоксиарсеназо, который при pH 5,5-6,5 дает чувствительную и контрастную реакцию с ионом бария с переходом окраски из малиновой (реагент) в синюю [14]. Для определения концентрации ионов кальция использовали метод комплексонометрического титрования с индикатором кислотным хром темно-синим [15].

Кроме метода титрования, общую концентрацию кальция и сульфат-иона в модельных растворах (табл. 2) рассчитывали, исходя из линейности смешения с использованием формулы

$$C_x^{м.р.} = \frac{V_{аликв.}^{рапа} \cdot C_{исх.}^{рапа} + V_{аликв.}^{море} \cdot C_{исх.}^{море}}{V^{м.р.}}, \quad (1)$$

где  $C_x^{м.р.}$ ,  $C_{исх.}^{рапа}$ ,  $C_{исх.}^{море}$  – концентрации соответствующего иона в модельном растворе, рапе и морской воде,  $V^{м.р.}$  – объем полученного модельного раствора,  $V_{аликв.}^{рапа}$ ,  $V_{аликв.}^{море}$  – аликвотные объемы рапы и морской воды соответственно.

Используя данные табл. 1, по этой же формуле находили общую соленость модельных растворов, а также концентрации основных солеобразующих ионов ( $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Cl^-$ ). Результаты этих расчетов использовали для вычисления ионной силы ( $I$ ) каждого модельного раствора (табл. 3).

Таблица 3

Содержание основных солеобразующих ионов, соленость и величина ионной силы модельных растворов (рассчитано по формуле 1)

№ р-ра	$C_{Na^+ + K^+}$ 'моль/л	$C_{Mg^{2+}}$ 'моль/л	$C_{Cl^-}$ 'моль/л	Общая минерализация, г/л	Ионная сила, I
1	4.731	0.623	5.859	360.0	6.817
2	4.286	0.563	5.305	325.8	6.175
3	3.841	0.504	4.750	291.6	5.533
4	3.395	0.445	4.197	257.4	4.891
5	2.950	0.385	3.643	223.2	4.250
6	2.505	0.326	3.089	189.0	3.608
7	2.059	0.266	2.535	154.8	2.966
8	1.614	0.207	1.981	120.6	2.324
9	1.169	0.148	1.426	86.4	1.682
10	0.723	0.088	0.872	52.2	1.040
11	0.278	0.029	0.318	18.0	0.398

Определение ионов металлов-токсикантов проводили методом атомной абсорбции (прибор AAS-800 «Varian») с электротермической атомизацией в графитовой печи GTA-100.

Хлорированные пестициды (ХОП) и полихлорированные бифенилы (ПХБ) определяли методом газожидкостной хроматографии (прибор Mega-2 HRGC 8560 «Fisons Inst.») с электронно-захватным или масс-спектральным детекторами. Для градуировки прибора использовали стандартную смесь, содержащую хлорорганические пестициды – **46845-U Supelco**, полихлорированные бифенилы – **BCR365 Fluka**. В качестве внутренних стандартов использовали полихлорированные бифенилы № 119 и 155. Для подтверждения контроля правильности получаемых результатов использовали международный стандартный образец донных отложений SRM IAEA – 383 с аттестованным содержанием ХОП и ПХБ.

Полициклические ароматические углеводороды (ПАУ, полиарены) определяли хромато-масс-спектрометрически на приборе Agilent7890A/5975C. Для его градуировки использовали стандартную смесь, содержащую 16 полиаренов, производства фирмы Supelco (кат. № 4-9156).

### Результаты и их обсуждение

Вычисленные (по формуле 1) и найденные (титрованием) значения концентраций ионов кальция и сульфат ионов (табл. 2), а также общая соленость модельных растворов хорошо согласуются между собой. Это свидетельствует о том, что в процессе приготовления и хранения модельных растворов не образуется твердая фаза гипса, приводящая к снижению экспериментально определенных

концентраций указанных ионов в растворах по сравнению с расчетной. В то же время, как и ожидалось, по мере разбавления рапы морской водой (увеличение номера модельного раствора) происходит снижение общей концентрации основных солеобразующих ионов (табл. 3).

Из полученных результатов можно сделать предварительные выводы. Как видно из приведенных данных, соленость исходной рапы Куяльника составляет 360 г/л, что является рекордным показателем, значительно превышающим максимальное значение 336 г/кг, зарегистрированное в засушливом 2002 г. [2]. В то же время известно, что нижний, благоприятный для лечебных целей, предел солености составляет 100 г/л, а верхний – 200 г/л [16]. При солености больше 250 г/л все специфические организмы, живущие в соленой рапе Куяльницкого лимана, гибнут, а образование лечебной грязи прекращается. Как видно из графика, представленного на рис. 1, для обеспечения оптимального режима солености воды Куяльницкого лимана (100-200 г/л) в него необходимо закачать 50-80 объемных % морской воды. При этом контроль ее солености можно осуществлять по значениям плотности.

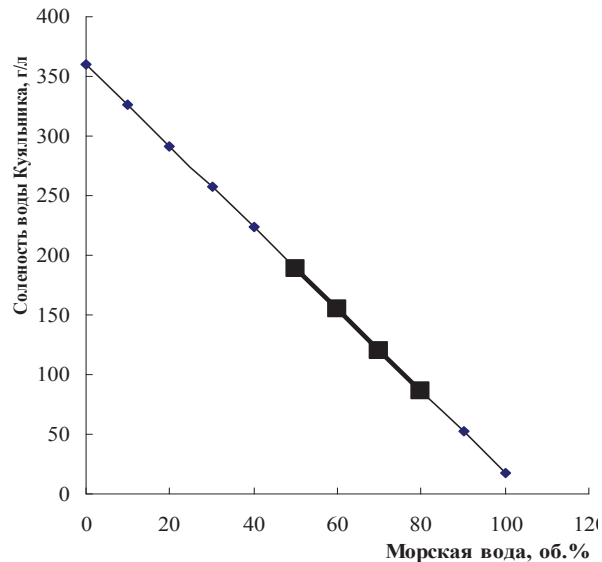


Рисунок 1. График изменения солености рапы Куяльника в зависимости от количества закачанной морской воды (жирными точками и линией выделен интервал оптимальных значений солености Куяльницкого лимана).

Из термодинамической теории активности водных солевых систем известно, что равновесное состояние раствора будет наблюдаться при равенстве произведения растворимости сульфата кальция ( $\text{ПРСаSO}_4$ ) с произведением активности ионов ( $\alpha_{\text{Ca}^{2+}}[\text{Ca}^{2+}] \cdot \alpha_{\text{SO}_4^{2-}}[\text{SO}_4^{2-}]$ ) [17]:

$$\text{ПРСаSO}_4 = \alpha_{\text{Ca}^{2+}}[\text{Ca}^{2+}] \cdot \alpha_{\text{SO}_4^{2-}}[\text{SO}_4^{2-}], \quad (2)$$

где  $\alpha_{\text{Ca}^{2+}}$  и  $\alpha_{\text{SO}_4^{2-}}$  – коэффициенты активности.

Для оценки возможности выпадения гипса сравнивают табулированную величину  $PPCaSO_4$  с найденным (расчетным или экспериментальным путем) произведением активности ионов.

Морская и лиманская воды относятся к высокоминерализованным растворам, которые характеризуются значительными отклонениями от свойств идеальных растворов. Это означает, что как произведение растворимости  $CaSO_4$ , так и коэффициенты активности  $\alpha_{Ca^{2+}}$  и  $\alpha_{SO_4^{2-}}$  будут изменяться в зависимости от состава раствора.

В сети Интернет, без указания на первоисточник, имеются табличные данные по величинам произведения растворимости  $CaSO_4$  при высоких ионных силах [18]. Эти данные можно представить в виде зависимости  $PPCaSO_4 = f(I)$ , которая хорошо аппроксимируется степенным уравнением:

$$PPCaSO_4 = 0.000003I^4 - 0.000007I^3 - 0.0004I^2 + 0.0021I + 0.0001 \quad (3)$$

Используя эту функциональную зависимость, можно рассчитать величины  $PPCaSO_4$  для произвольных значений ионной силы.

Что касается коэффициентов активности ионов кальция и сульфат-ионов в высокоминерализованных растворах, то в литературе имеются только отрывочные данные [13, 19-22]. Однако существенно, что при увеличении ионной силы растворов коэффициенты активности ионов основательно снижаются. Для своих расчетов мы использовали данные работы [13] ( $\alpha_{Ca^{2+}} = 0,25$ ,  $\alpha_{SO_4^{2-}} = 0,115$ ).

Если уравнение (2) переписать в виде  $[SO_4^{2-}] = \frac{PPCaSO_4}{\alpha_{SO_4^{2-}} \cdot \alpha_{Ca^{2+}} \cdot [Ca^{2+}]}$ , то можно найти предельные равновесные концентрации одного иона (например  $[SO_4^{2-}]$ ) при известной равновесной концентрации другого ( $[Ca^{2+}]$ ), при которых начинается выпадения гипса. Соответствующие оценки этих концентраций для каждого модельного раствора приведены на рис. 2. Его результаты можно интерпретировать следующим образом. Кривая (а) соединяет величины произведений растворимости  $CaSO_4$  при различных ионных силах раствора. Кривая (б) соединяет произведения активностей ионов  $Ca^{2+}$  и  $SO_4^{2-}$  при заданных реальных концентрациях в данном модельном растворе. Например, для модельного раствора № 6 ионная сила составляет 3,608 (табл. 3). Соответствующее произведение растворимости  $CaSO_4$  для этой  $I$  равно 0,002649 (точка 6 на кривой (а) рис. 2). В этом же растворе  $[Ca^{2+}] = 0.02312$  моль/л и  $[SO_4^{2-}] = 0.05682$  моль/л. Соответствующее произведение активностей для этих концентраций изображено точкой на кривой (б) рис. 2. Расстояние по оси ординат между двумя точками кривых (а) и (б) указывает на вероятность выпадения гипса. Чем это расстояние больше, тем вероятность образования гипса меньше.

Для модельных растворов №1 и №2 (исходная рапа и разбавленная морской водой на 10%) величины  $PPCaSO_4$  и ионного произведения активностей  $Ca^{2+}$  и  $SO_4^{2-}$  практически совпадают, что указывает на высокую вероятность выпадения гипса из этих растворов. По мере разбавления рапы морской водой ионное произведение активностей  $Ca^{2+}$  и  $SO_4^{2-}$  снижается (за счет уменьшения общей концентрации по сравнению с исходной концентрацией в рапе), а величина  $PPCaSO_4$  резко возрастает. Это означает, что наполнение Куяльницкого лимана морской водой резко

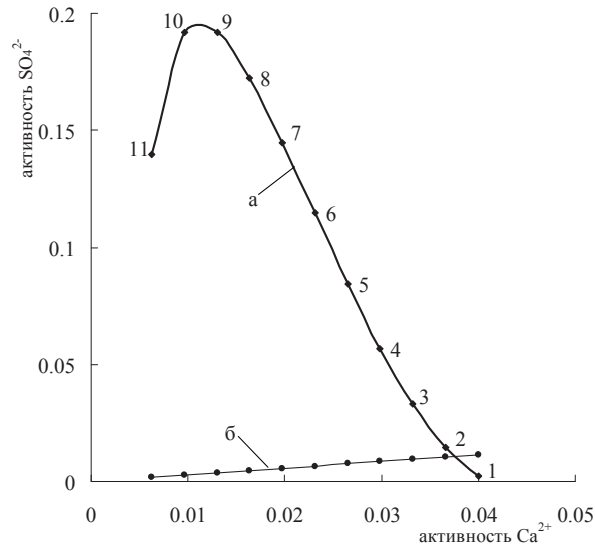


Рисунок 2. Кривые произведения растворимости (а) и произведения активностей (б) ионов  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{SO}_4^{2-}$  для исследованных модельных растворов. Цифры у точек соответствуют номеру модельного раствора.

уменьшает вероятность осаждения гипса. Практически уже при добавлении 20% морской воды этот процесс становится невозможным.

Для подтверждения гипотезы о невозможности загрязнения тяжелыми металлами Куяльницкого лимана при его наполнении морской водой мы провели в ней определения некоторых нормируемых ионов. Полученные результаты приведены в табл. 4.

Таблица 4  
Результаты определения некоторых металлов-токсикантов в морской воде

Металл	ПДК в морской воде (мкг/л)	Установленные содержания (мкг/л)	Содержания в рапе по данным [9] (мкг/л)
Ртуть	0.1	0.05	-
Кадмий	1	0.2	5
Свинец	10	1.2	47
Хром	5	1.9	54
Мышьяк	10	<1	-
Цинк	50	7.4	34
Медь	5	8.4	72
Железо	50	36.4	-

Для сопоставления в таблице приведены значения ПДК (для морской воды) и результаты определения металлов-токсикантов в рапе Куяльницкого лимана [10]. На основании анализа данных этой таблицы можно заключить, что в морской воде

Одесского залива содержания металлов-токсикантов не превышают ПДК (за исключением меди) и много меньше их концентраций в рапе лимана. Анализ смесей морской воды с рапой и пелоидами показал пропорциональное увеличение концентраций ионов металлов, которое при соотношении 1:1 и 5:1 практически приблизилось к их фоновому содержанию в воде Одесского залива. Некоторое увеличение концентраций ионов меди, цинка и кадмия в смесях морской воды с рапой и грязью лимана не вызывает опасений, так как в условиях практически нейтральной или слабощелочной среды эти халькофильные ионы свяжутся в труднорастворимые сульфиды, которые не проявляют токсические свойства.

На основании полученных данных можно однозначно утверждать, что внесение воды Черного моря в Куяльницкий лиман экологическую ситуацию в нем (по металлам-токсикантам) только улучшит.

Установленные нами в объектах морской и лиманской среды концентрации полиаренов, хлорированных пестицидов и полихлорированных бифенилов приведены, соответственно, в табл. 5 и табл. 6. В скобках приведены значения ПДК в нг/л (для воды) и мкг/кг сухого вещества (для донных отложений).

Таблица 5

**Результаты определения полиаренов в воде и донных отложениях Одесского залива, рапе и пелоидах Куяльницкого лимана**

Полиарен	Одесский залив		Куяльницкий лиман	
	Вода, нг/л	Донные отложения, мкг/кг	Рапа, нг/л	Пелоиды, мкг/кг
Нафталин	(100) 2.3	(15) 2.5	12.5	36.7
Аценафтилен	0.5	3.1	1.1	2.3
Аценафтен	0.6	3.7	2.5	3.7
Флуорен	2.1	6.4	16.3	25.7
Фенантрен	(20) 1.3	(45) 44.3	12.3	99.8
Антрацен	(20) 0.7	(50) 4.6	14.1	12.5
Флуорантен	(6) 0.5	(15) 106.7	7.5	44.5
Пирен	0.7	82.3	5.2	24.7
Бенза(а)антрацен	(3) <0.5	(20) 40.1	12.5	22.9
Хризен	(3) 0.6	(20) 62.2	13.7	73.8
Бенз(в)флуорантен	<0.5	10.7	1.7	9.5
Бенз(к)флуорантен	(3) <0,5	(0,3) 6.7	≤1.0	10.7
Бенз(а)пирен	(3) 1.5	(25) 11.5	≤1.0	5.9
Индено(1,2,3-сd)пирен	<0.5	8.4	≤1.0	5.1
Дибенз(а,h)антрацен	<0.5	9.7	≤1.0	1.9
Бензо(g,h,i)перилен	1 <0.5	(20) 6.2	≤1.0	2.7



Таблица 6  
**Результаты определения хлорированных пестицидов и полихлорированных бифенилов в воде и донных отложениях Одесского залива, рапе и пелоидах Куяльницкого лимана**

Определяемый компонент	Одесский залив		Куяльницкий лиман	
	Вода, нг/л	Донные отложения, мкг/кг	Рапа, нг/л	Пелоиды, мкг/кг
α-ГХЦГ	0.1	(2.5) 0.2	1.3	≤0.1
ГХБ	(100) 0.1	(2.5) 0.1	0.4	≤0.1
β-ГХЦГ	1.1	(2.5) 0.5	≤0.1	0.2
Линдан	(0.2) 0.2	(0.5) 0.1	0.3	0.1
гептахлор	1.2	(2.5) 0.2	0.4	0.2
Альдрин	(10) -	(2.5) 0.1	≤0.1	≤0.1
ДДЕ	0.1	0.6	1.2	0.7
ДДД	0.2	0.4	0.7	0.1
ДДТ	(25) 1.3	(2.5) 1.2	2.0	2.1
Аг 1254	14.3	12.1	30.2	21.2
Аг 1260	4.5	2.9	68.9	9.6
ПХБ №8	0.6	0.4	0.5	0.2
№18	0.2	0.2	5.3	0.1
№31	0.8	0.6	≤0.1	-
№28	-	-	0.2	0.1
№52	<0.1	0.3	1.5	0.25
№49	<0.1	0.1	≤0.1	≤0.1
№44	0.2	0.2	≤0.1	0.3
№66	0.2	0.4	1.4	0.7
№101	0.3	0.7	0.6	1.2
№110	0.7	0.9	1.2	1.6
№149	3.4	1.6	11.2	2.2
№118	0.3	0.5	1.9	2.6
№153	0.2	0.5	0.6	0.3
№138	0.1	0.3	1.4	1.7
№183	<0.1	0.1	16.3	0.5
№174	<0.1	0.2	13.8	0.1
№177	<0.1	0.1	≤0.1	≤0.1
№180	-	-	≤0.1	≤0.1

Анализ полученных данных позволил заключить, что донные морские отложения и пелоиды Куяльницкого лимана примерно в одинаковой степени содержат полиарены, пестициды и полихлорированные бифенилы. Лишь в случае полициклических ароматических углеводородов нефтяного происхождения их концентрации превышают ПДК (в случае бенз(к)флуорантена более чем на порядок). Установлено, что рапа лимана более загрязнена органическими ксенобиотиками, чем морская вода (как и в случае тяжелых металлов). Это подтверждает ранее сделанный вывод [10] о достаточно высоком уровне антропогенной нагрузки на акваторию Куяльницкого лимана.

Существенно, что химический анализ смесей морской воды с рапой показал уменьшение концентраций органических токсикантов в полученных растворах. Принципиально важно, что мы не зафиксировали увеличения их концентраций в смесях пелоидов с морской водой. Это соответствует известной закономерности о трудностях перехода гидрофобных органических соединений в воду, и об их накоплении в илах и донных отложениях.

На основании полученных нами результатов можно заключить, что поступление морской воды в Куяльницкий лиман не приведет к его дополнительному загрязнению полиаренами, пестицидами и полихлорированными бифенилами.

К общему выводу относительно химической и экологической безопасности наполнения Куяльницкого лимана водой Одесского залива необходимо добавить пожелание периодического возврата воды из заполненного лимана в море. Это связано с тем, что запуск больших объемов морской воды в лиман существенно увеличит в нем общее солесодержание. Для выяснения влияния такого избыточного количества солей (по сравнению с природной нормой) на биоту, пелоиды потребуются проведение дополнительных исследований. В том случае, если подпитка лимана пресными водами не будет восстановлена, целесообразно предусмотреть периодический обмен соленой воды лимана на морскую воду.

Работа выполнена за счет бюджетных средств Одесского областного фонда охраны окружающей природной среды. Код НИР согласно КВЕД-2010 72.19 «Исследования и экспериментальные разработки в сфере других естественных и технических наук».

## Литература

1. Черкез Е.А., Шмуратко В.И., Вахрушев О.А. История изучения и проблемы динамики уровня Куяльницкого лимана // Матеріали всеукраїнської науково-практичної конференції «Лимани північно-західного Причорномор'я: актуальні гідроекологічні проблеми та шляхи їх вирішення». – Одеса, 2012. – С. 42-46.
2. Адобовский В.В., Большаков В.Н. Природный механизм восстановления гидрологических условий лиманов с ограниченным водообменом. Экологичні проблеми Чорного моря, – Одеса, ЦНТЕП ОНЮА, 2003. – С. 3-7.
3. Адобовский В.В. Влияние природных условий и антропогенного воздействия на деградацию и восстановление закрытых лиманов // Матеріали всеукраїнської науково-практичної конференції «Лимани північно-західного Причорномор'я: актуальні гідроекологічні проблеми та шляхи їх вирішення». – Одеса, 2012. – С. 34-37.
4. Тучковенко Ю.С., Гопченко Е.Д., Адобовский В.В., Большаков В.Н. Регулирование гидроэкологического режима Дофиновского лимана // Укр. гидромет. журн. – 2008, № 3. – С. 124-147.
5. Гопченко Е.Д., Лобода Н.С., Гриб О.М. Сучасний стан Куяльницького лиману та рекомендації по гідроекологічному менеджменту водойми // Матеріали всеукраїнської науково-практичної конференції «Лимани північно-західного Причорномор'я: актуальні гідроекологічні проблеми та шляхи їх вирішення». – Одеса, 2012. – С. 47-50.

6. Стан довкілля Чорного моря. Національна доповідь України. 1996-2000 роки. Міністерство екології та природних ресурсів України.
7. Скопинцев Б.А. Формирование современного химического состава вод Черного моря. – Л.: Гидрометеоздат, 1975. – 336 с.
8. Стан навколишнього природного середовища в Одеській області. МОНПС України. Держуправління охорони навколишнього природного середовища в Одеській області. – Одеса, 2009.
9. Эннан А.А., Шихалева Г.Н., Бабинец С.К., Мариняко Л.А., Чурсина О.Д., Сизо А.В., Гордеева Л.В. Особенности ионно-солевого состава воды Куяльницкого лимана // Вісник ОНУ. – 2006. – Т. 11, № 2. – С. 67-74.
10. Эннан А.А., Шихалева Г.Н., Шихалев И.И., Чурсина О.Д., Кирюшкина А.Н. Эколого-геохимическая оценка экосистемы Куяльницкого лимана. // Вісник ОНУ. – 2012. – Т. 17, №3 – С. 62-71.
11. Кравченко И.А., Ларионов В.Б., Овчаренко Н.В., Коберник А.А., Скипа М.И. Сравнительная характеристика физико-химических свойств и противовоспалительного действия восстановленной и нативной лечебной грязи. // Актуальные проблемы транспортной медицины. – 2011, № 1. – С. 87-93.
12. Некіпелова О.М., Мокіснюк А.В., Солодова Л.Б., Боровська Ж.М., Ціома О.А., Косва Х.О., Шевченко М.В. Характеристика фізико-хімічних властивостей пелоїдів причорноморських лиманів. // Вісник ОНУ. – 2012. – Т.17, №2. – С. 42-48.
13. Крайнов С.Р., Швец В.М. Гидрогеохимия. – М.: Недра, 1992. – 463 с.
14. Archer E.E., White D.C., Mackison R. An Improved Titration Medium for Sulphate-ion Indicators. // Analyst. – 1971. – V. 96, № 12. – P. 879-880.
15. Желтвай І.І. Андрианов А.М. Быстрый комплексонометрический метод определения примеси кальция в препаратах магния // Компл. использов. мин. сырья. – 1990, №5. – С. 82-84.
16. Гонченко Є.Д., Гриб О.М. Оптимізація рівнів і солоності води Куяльницького лиману в умовах водогосподарських перетворень на його басейні // Наук. зап. Терноп. нац. пед. ун-ту. Сер. Біол. – 2010, № 3. – С. 50-52.
17. Кумок В.Н., Кулешова О.М., Карабин Л.А. Произведения растворимости. Наука, Сибирское отд. 1983. – 266 с.
18. [http://corrosion.su/the\\_reasons\\_and\\_conditions\\_of\\_adjournment\\_of\\_inorganic\\_salts.php#1.1.1](http://corrosion.su/the_reasons_and_conditions_of_adjournment_of_inorganic_salts.php#1.1.1)
19. Leyendekkers J.V. The chemical potentials of seawater components // Mar. Chem. – 1973. – V. 41, №1(2). – P. 75-88.
20. Скопинцев Б.А. Коэффициенты активности некоторых ионов, находящихся в воде Черного моря. В кн. Исследования по химии моря. – М.: Наука, 1973. – С. 140-147.
21. Whitfield M. A comprehensive specific interaction model for seawater. Calculation of the osmotic coefficient // Deep-Sea Res. – 1974. – V. 21, № 1. – P. 57-67.
22. Попов Н.И., Федоров К.Н., Орлов В.М. Морская вода. – М.: Наука, 1979. – 327 с.

Стаття надійшла до редакції 12.09.13

**В. П. Антонович, І. І. Желтвай, Н. О. Чивірьова, І. В. Стоянова,  
О. І. Желтвай, О. О. Стоянов, К. К. Цимбалюк**  
Фізико-хімічний інститут ім. О.В.Богатського НАН України  
Люстдорфська дорога, 86, м. Одеса, 65080, Україна  
e-mail: antonovichvp@ukr.net

## ОБГРУНТУВАННЯ БЕЗПЕКИ НАПОВНЕННЯ ОБМІЛЛОГО КУЯЛЬНИЦЬКОГО ЛИМАНУ МОРСЬКОЮ ВОДОЮ. ХІМІЧНІ АСПЕКТИ

Встановлено, що в даний час у ропі Куяльника вміст сульфатів та іонів кальцію близький до добутку розчинності  $\text{CaSO}_4$ . Якщо не розбавляти ропу, то у найближчій перспективі можна очікувати осаження гіпсу. Показано, що розбавлення ропи Куяльника морською водою зменшує концентрації іонів кальцію та сульфатів, знижуючи їх іонний добуток, роблячи неможливим утворення важкорозчинного сульфату кальцію та випаданню осаду гіпсу.

На основі встановлених вмістів деяких важких металів, поліаренів, хлорованих пестицидів та поліхлорованих біфенілів у воді та донних відкладеннях Одеської затоки, ропі та пелоїдах Куяльницького лиману констатована більша забрудненість пріоритетними токсикантами ропи лиману у порівнянні з морською водою. Зроблений висновок про екологічну безпеку наповнення Куяльницького лиману водою Чорного моря.

**Ключові слова:** Куяльницький лиман, вода Чорного моря, ропа, пелоїди, гіпс, органічні токсиканти.

**V. P. Antonovich, I. I. Zheltvay, N. A. Chivireva, I. V. Stoyanova, O. I. Zheltvay, A. O. Stoyanov, K. K. Tymbalyuk**

A.V. Bogatsky Physico-Chemical Institute of the National Academy of Sciences of Ukraine, Lustdorfskaya doroga, 86, Odessa, 65080, Ukraine

#### **RATIONALE OF KUYALNIK ESTUARY FILLING ENVIRONMENTAL SAFETY BY THE BLACK SEA WATERS. CHEMICAL ASPECTS**

It was found that currently sulphate and calcium ions content in Kuyalnik brine close to the solubility product of  $\text{CaSO}_4$ . If brine will not by dilute precipitation of gypsum may be expect in prospectstive. It is shown that the dilution of the Kuyalnik brine by seawater will reduces the concentration of calcium and sulfate ions reducing their solubility product and making it impossible the formation of calcium sulfate and precipitation of gypsum.

On the basis of established the contents of some heavy metals, polyarenes, chlorinated pesticides and polychlorinated biphenyls which were in water and sediments of the Gulf of Odessa, brine and peloids Kuyalnik estuary pronounced more pollution by priority toxicants of estuary compared with seawater. Concluded tht environmental safety of Kuyalnik estuary filling by the Black Sea waters.

**Keywords:** Kuyalnik estuary, Black sea waters, brine, peloids, gypsum, organic pollution.