

*Костик В. В.,*

*кафедра химии окружающей среды  
Одесского государственного экологического университета*

## МОНИТОРИНГ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА И СВОЙСТВ ПЕСКА ОДЕССКИХ ПЛЯЖЕЙ

**Аннотация.** В осенне-зимний период проведен мониторинг динамики изменения физико-химических свойств и химического элементного состава песка, намывтого осенью 2007 г. на одесские пляжи «Золотой берег», «Лагуна», сформировавшего свой состав в естественных условиях на пляже «Дача Ковалевского». В исследованный период прослеживалась четкая зависимость положения равновесий окислительно-восстановительных систем, сложившихся в пляжном песке, от природных факторов – температуры и влажности атмосферы. Концентрация бария в намывтом песке значительная – 1,389%. Соединения бария могут трансформироваться в растворимые и очень ядовитые вещества.

**Ключевые слова:** мониторинг пляжей, окислительно-восстановительный потенциал (Eh) почв, элементный состав песка.

**Постановка проблемы.** Программа комплексного социально-экономического развития Одессы на 2005–2015 гг. предусматривает капитальный ремонт берегозащитных сооружений, восстановление городских пляжей путем наполнения их песком. При благоустройстве пляжей песок либо получают на месте с помощью специальной технологии дробления сравнительно мягких пород, либо завозят, перераспределяя с пляжа на пляж. В Одессе решили применить новый способ наполнения пляжей песком – намыв на пляж песка, взятого с морского дна.

Известно [1], что любые почвы, в том числе и пляжный песок, обладают буферностью, обусловленной определенным набором одновременно протекающих химических реакций между почвенным раствором и твердой фазой почвы. Буферность почвы – это совокупность свойств почвы, определяющих ее барьерную функцию, обуславливающую уровни вторичного загрязнения химическими веществами контактирующих с почвой сред: растительности, поверхностных и подземных вод, атмосферного воздуха и т. п. Стабильная концентрация почвенного раствора поддерживается за счет твердой фракции почвы, которая при поступлении соединений извне либо адсорбирует эти вещества, либо сама частично растворяется и переходит в почвенный раствор. Буферные свойства почвы складываются в условиях природной среды долгие годы, а сформированный при этом химический состав делает ее устойчивой к природным и антропогенным воздействиям. Кроме того, химический состав любой почвы (в том числе и пляжного песка) является основой для формирования сообщества населяющих ее микроорганизмов, а последние, в свою очередь, изменяют химический состав

почвы [2]. Это связано с микробными циклами элементов, входящих в состав почвы. В ходе эволюции почвы развивается экологическая сукцессия – постепенная и необратимая смена одних биоценозов другими под влиянием природных факторов и антропогенного воздействия.

В связи с изложенным, следует ожидать, что намывтый из моря песок, со своим веками сформировавшимся химическим составом, оказавшись в новых условиях (на пляже), вначале должен претерпеть определенные изменения в химическом составе и биоценозе, после чего будет полноценно самоочищаться и выполнять псаммотерапевтические функции. Проверить такое предположение достаточно просто – надо провести сезонные наблюдения за динамикой изменения в намывтом песке окислительно-восстановительного режима, который, как известно [1], оказывает решающее влияние на процессы самоочищения почв. Результаты мониторинга, по нашему мнению, позволят определить стратегию мероприятий по ускорению адаптации намывтого песка.

**Цель** данной экспериментальной работы – наблюдение в осенне-зимний период за динамикой изменения физико-химических свойств и химического состава песка, намывтого осенью 2007 г. на одесские пляжи «Золотой берег», «Лагуна», сформировавшего свой состав в естественных условиях на территории пляжа «Дача Ковалевского». Экологическое состояние пляжного песка оценивали по изменению величин окислительно-восстановительного потенциала (Eh) и результатам анализа его элементного химического состава. Величина Eh характеризует окислительно-восстановительный режим почвы и позволяет судить об относительном соотношении в ней концентраций окисленной и восстановленной форм вещества, т. е. о способности почвы к самоочищению.

**Изложение основного материала исследования.** Работа выполнялась в лаборатории «Научно-экспертного центра мониторинга и исследования окружающей среды», организованной при кафедре химии окружающей среды ОГЭЖУ.

Значения величины Eh и pH определяли по ГОСТ 26423-85, этот стандарт устанавливает методику определения pH водной вытяжки из почв при проведении их обследования. Сущность метода заключается в извлечении водорастворимых солей из почвы дистиллированной водой, при отношении почвы к воде 1:5 и последующем потенциометрическом определении характеристик водной вытяжки с помощью pH-метра.

Пробы песка – на глубину 25 см, с площадок размером 5x5 м и на расстоянии 0, 5 и 10 метров от уреза

воды – отбирали в центральном секторе пляжа. Отбор проб производили специально изготовленным буром-пробоотборником, который представлял собой отрезок пластмассовой трубы длиной 50 см, диаметром 4,5 см с зазубренным краем.

Перед началом анализа пробы песка доводили (как этого требует стандартная методика) до воздушно-сухого состояния, высушивали до постоянной массы при температуре и влажности лабораторного помещения. В ходе анализа 30 г усредненной пробы песка помещали в стеклянный стакан, приливали к ним по 150 мл дистиллированной воды, тщательно перемешивали в течение 3 мин и оставляли на 5 мин для отстаивания. Часть почвенной суспензии сливали в химический стаканчик, емкостью 50 см<sup>3</sup> и измеряли величины Eh и pH на универсальном иономере ЭВ-74. Показания прибора считывали не ранее 1,5 мин после погружения электродов в измеряемую среду, т. е. после прекращения дрейфа измерительного прибора.

При измерении pH использовали электродную систему, включающую электрод сравнения ЭВЛ-1М 3.1 и стеклянный электрод с водородной функцией ЭСЛ-63-07. Окислительно-восстановительный потенциал почв измеряли в милливольтках (mV) как обратимый потенциал комбинированного электрода ЭСК-10601/7. Настройку pH-метра проводили по трем буферным растворам с pH 4,01, 6,86 и 9,18 приготовленным из стандарт-титров.

Для определения элементного состава пляжного песка был применен метод рентгеновского флуоресцентного анализа. Он позволяет определять в твердых объектах все элементы периодической системы и имеет предел обнаружения 10<sup>-3</sup> – 10<sup>-4</sup>%. Пляжный песок исследовали на анализаторе элементного состава «EXPERT 03L»: диапазон контроля от <sup>12</sup>Mg до <sup>92</sup>U; режим с подачей гелия; время экспозиции – 211,3 – 230,2 с; ток рентгеновской трубки – 92,99 – 99,72 мкА; напряжение 11,00 – 45,00 кВ.

Температуру и влажность атмосферы фиксировали в день отбора пробы, как среднесуточные фактические показатели по г. Одессе [3].

Контроль динамики величины Eh проводили в осенне-зимний период: с 24 сентября по 22 декабря.

Экспериментальные исследования, результаты которых представлены на Рис. 1А, продемонстрировали, что динамика изменения величины окислительно-восстановительного потенциала носит экстремальный характер. На экспериментальных кривых наблюдаются минимумы величины Eh, приходящиеся на первую декаду ноября, и максимумы – в конце ноября и в начале декабря. Величины Eh имеют отрицательные значения, которые на протяжении осенне-зимнего периода в целом уменьшались от –30 до –98 mV.

Анализируя полученные экспериментальные данные, следует отметить, что в почвах любого типа всегда имеется несколько окислительно-восстановительных систем (ОВС). Причем величина окислительно-восстановительного потенциала почвы – это некоторое среднее значение отдельных ОВС. Она ближе к Eh той системы, окисленные или восстановленные формы которой содержатся в почве в наибольшем количестве [1].

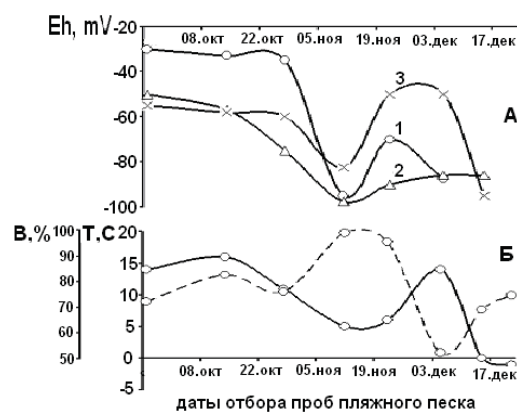


Рис. 1. Динамика изменения величин окислительно-восстановительного потенциала – Eh (А) пляжного песка, температуры – Т и влажности атмосферного воздуха (Б).

Приведенные кривые отражают: на рис. А: место отбора проб песка:

1 – урез воды; 2 и 3, соответственно – 5 и 10 метров от уреза воды;

на рис. Б: сплошная кривая – температура; пунктирная – влажность атмосферы.

В пляжном песке так же, как и в любой почве, формируется ряд окислительно-восстановительных систем, которые можно записать следующим общим гипотетическим уравнением:



где A<sup>n</sup> и A<sup>x</sup> – ионы, соответственно окисленной и восстановленной форм; В и D – твердые фазы; C<sup>c</sup> и Z<sup>z</sup> – ионы в составе песка, которые не участвуют в окислительно-восстановительных реакциях;  $\bar{e}$  – электроны.

Величина Eh такой системы может быть рассчитана по уравнению:

$$Eh = E^\circ + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln \frac{[A^n] \cdot [C^c]}{[A^x] \cdot [Z^z]},$$

где E<sup>°</sup> – нормальный потенциал ОВС; R – универсальная газовая постоянная; T – абсолютная температура, при которой протекает реакция; n – число электронов ( $\bar{e}$ ), участвующих в окислительно-восстановительном процессе; F – число Фарадея.

Отрицательные значения Eh свидетельствуют о том, что равновесия ОВС в песке смещены влево – в сторону восстановительных процессов. Это значит, что в исследуемом межсезонном периоде в намывом на пляж песке наблюдался преимущественно восстановительный режим. Без специальных химических исследований, которые мы планируем провести, трудно сказать, какие именно ионы преобладают в исследованных нами пробах песка и, тем самым, определяют отрицательные значения Eh. Относительно полученных результатов исследований отметим, что восстановительный режим в почвенных системах обычно складывается в тех условиях, когда кислород почвы быстро истребляется бактериями и другими микроорганизмами, перерабатывающими органическое вещество [2].

На рис. 1Б приведены данные по изменению температуры и влажности атмосферного воздуха в осенне-зимний период 2008 г. Температура атмосферы с сентября до первой декады ноября снижалась с 14–17°C до 7°C, затем в первой декаде декабря возросла до 15°C и к концу дека-

бря понизилась до  $-1^{\circ}\text{C}$ . Динамика изменения влажности атмосферы также носит экстремальный характер. Максимальная влажность (93–100%) отмечена вначале ноября (в это время прошли ливневые дожди); минимальная (около 50%,) – в первой декаде декабря.

Сравнивая экспериментальные кривые динамики изменения Eh пляжного песка (рис. 1А) с кривыми, отражающими динамику природных факторов, температуры и влажности воздуха (рис. 1Б), видно, что они сходны по форме. Анализируя ход кривых, отметим, что относительно увеличению значений Eh вначале декабря предшествует высокая влажность атмосферы, обусловленная выпадением ливневых осадков. Очевидно, дождевая вода, содержащая значительные количества окислителей (прежде всего кислород), впитывалась пляжным песком, протекающие в нем равновесные процессы ОВС сместились влево – в песке несколько повысилась концентрация ионов окисленной формы. Причем наибольшее влияние выпавших осадков на равновесие ОВС отмечается в пробах песка, отобранных в 10 метрах от уреза воды, – здесь величина Eh повысилась от  $-83$  до  $-43$  mV. В этом месте пляжный песок относительно сухой и поэтому хорошо впитывал дождевую воду.

В 5 метрах от уреза воды пляжный песок влажный – насыщен морской водой от набегающей волны. Ввиду существенной разности в плотностях морской и пресной воды, дождевая вода не впитывалась песком и стекала в

море. Поэтому в отобранных здесь пробах отмечалось незначительное увеличение Eh (от  $-98$  до  $-90$  mV). В пробах песка, отобранных у береговой кромки, величина Eh повысилась от  $-95$  до  $-70$  mV. Здесь транспорту окислителей в песок способствовало разбавление прибрежной морской воды ливневыми стоками.

То обстоятельство, что положение равновесий ОВС после дождей достаточно быстро возвратилось (понижилась величина Eh) к тем, что были до дождей, может косвенно свидетельствовать о высокой концентрации в песке органического вещества, на переработку которого микрофлора интенсивно расходовала окислители, поступавшие с дождевой водой.

Исследования химического состава песка пляжей, результаты которых представлены в таблице, показали, что элементный состав песка на пляже «Дача Ковалевского» значительно богаче, чем на намывном пляже «Лагуна». Так, песок пляжа «Дача Ковалевского» на 96,948% состоит из соединений кальция и содержит лишь 1,445% соединений кремния. Намытый на пляж «Лагуна» песок содержит 68,701% кальция, 23,958% кремния и 5,133% железа. Следует отметить, что в намытом с морского дна песке на пляже «Лагуна» отсутствуют такие важные макро- и микроэлементы: фосфор, марганец, цинк, селен. В намытом песке относительно высокое содержание серы и обнаруживаются элементы с мало изученной биологической активностью – иттрий и барий.

Таблица 1

Элементный химический состав пляжного песка

Элемент	Пляж «Дача Ковалевского»	Пляж «Лагуна»	Примечания
	Массовая доля, %		
12Mg	0,006	0,029	<b>Магний</b> – макроэлемент, большинство солей магния хорошо растворимо в воде.
14Si	1,445	23,958	<b>Кремний</b> – микроэлемент, устойчив к химическим воздействиям. В больших количествах кремний концентрируют морские организмы.
15P	0,044	–	<b>Фосфор</b> – макроэлемент, биологическая роль Фосфора исключительно велика.
16S	0,047	0,417	<b>Сера</b> – макроэлемент, биологическая роль Серы исключительно велика.
20Ca	96,948	68,701	<b>Кальций</b> – макроэлемент, регулятор проницаемости клеточных мембран.
22Ti	0,080	–	<b>Титан</b> – биологическая роль не изучена.
25Mn	0,080	–	<b>Марганец</b> – микроэлемент.
26Fe	0,891	5,133	<b>Железо</b> – макроэлемент, входит в состав сотен минералов.
30Zn	0,004	–	<b>Цинк</b> – микроэлемент, играет важнейшую роль в процессах регенерации кожи.
33As	0,004	–	<b>Мышьяк</b> – все его соединения ядовиты. Более 90% неорганических соединений мышьяка растворимы в воде.
34Se	0,004	–	<b>Селен</b> – микроэлемент, его соединения токсичны даже в средних концентрациях.
37Rb	0,013	0,043	<b>Рубидий</b> – биологическая роль не изучена.
38Sr	0,258	0,273	<b>Стронций природный</b> – биологическая активность его проявляется только при нарушении соотношения в почве таких элементов, как Барий, Молибден, Селен и др.
39Y	–	0,057	<b>Иттрий</b> – биологическая роль не изучена.
40Zr	0,080	–	<b>Цирконий</b> – биологическая роль не изучена.
47Ag	0,010	–	<b>Серебро</b> – в ионном виде обладает бактерицидными свойствами.
50Sn	0,034	–	<b>Олово</b> – биологическая роль не изучена.
55Cs	0,123	–	<b>Цезий</b> – микроэлемент.
56Ba	–	1,389	<b>Барий</b> – биологическая роль изучена недостаточно. Все растворимые соли Бария сильно ядовиты.

**Выводы.**

1. Динамика изменения величины Eh песка одесского пляжа «Золотой берег» в осенне-зимний период носила экстремальный характер, соответствовала установившемуся в системе восстановительному режиму.

2. Величины окислительно-восстановительного потенциала понизились от -30 до -98 mV.

3. В исследованный период прослеживалась четкая зависимость положения равновесий окислительно-восстановительных систем, сложившихся в пляжном песке, от природных факторов – температуры и влажности атмосферы.

4. Количественный и качественный состав намывного песка заслуживает специального изучения. Особое внимание следует уделить соединениям Бария. Концентрация Бария в намывом песке значительная – 1,389%. Соединения под действием продуктов жизнедеятельности микрофлоры могут трансформироваться в растворимые и очень ядовитые вещества.

**Литература:**

1. Орлов Д.С., Садовникова Л.К., Суханова Н.И. Химия почв. Изд-во Высшая школа, 2005. – 558 с.
2. Ананьева Н.Д. Микробиологические аспекты самоочищения и устойчивости почв – М. : Наука, 2003. – 223 с.
3. Погода в Одессе. [Электронный ресурс]: – 2013. – Режим доступа : <http://sinoptik.ua>.

**Костік В. В. Моніторинг хімічного складу і властивостей піску одеських пляжів**

**Анотація.** В осінньо-зимовий період проведено моніторинг динаміки зміни фізико-хімічних властивостей

і хімічного елементного складу піску, намитого восени 2007 р. на одеські пляжі «Золотий берег», «Лагуна» та піску, який сформував свій склад у природних умовах на пляжі «Дача Ковалевського». У досліджений період простежувалася чітка залежність положення рівноваги окислювально-відновних систем, що склалися в пляжному піску, від природних чинників – температури і вологості атмосфери. Концентрація Барію в намитому піску була виявлена як значна – 1,389%. Сполуки барію можуть трансформуватися в розчинні і дуже отруйні речовини.

**Ключові слова:** моніторинг пляжів, окислювально-відновний потенціал (Eh) ґрунтів, елементний склад піску.

**Kostik V. Monitoring of chemical composition and properties of sand of Odessa beaches**

**Summary.** In the autumn-winter period the dynamics of change in physical properties and chemical elemental composition of artificial installing sand in the autumn of 2007 on the Odessa beaches «Gold Coast», «Laguna» and formed sand composition naturally on the beach «Dacha Kovalevsky» was monitored. In the investigated period it had been found a clear prevailing dependence of the equilibrium redox systems in the beach sand from natural factors like temperature and humidity of the atmosphere. The concentration of Barium in the raised sand was significant (1,389%). Barium compounds can be transformed into soluble and very toxic substances.

**Key words:** monitoring beaches, redox potential (Eh) of soil, the elemental composition of artificial raised sand.