

Н.А.Орехова, Е.В.Медведев, Е.И.Овсяный

*Морской гидрофизический институт, г.Севастополь*

## **ВЛИЯНИЕ ВОД РЕКИ ЧЕРНОЙ НА ГИДРОХИМИЧЕСКИЙ РЕЖИМ СЕВАСТОПОЛЬСКОЙ БУХТЫ (ЧЕРНОЕ МОРЕ)**

На основании экспедиционных данных по Севастопольской бухте и реке Черной, полученных в период с 2007 по 2017 гг., проведен анализ содержания элементов главного биогенного цикла, изучено распределение компонентов карбонатной системы и солености в паводочный и меженный периоды. Определена протяженность геохимической барьерной зоны «р.Черная – б.Севастопольская». Оценен вклад компонентов карбонатной системы и биогенных элементов в бюджет Севастопольской бухты, вносимый с речным стоком. Установлено, что наблюдаемые изменения гидрохимического режима Севастопольской бухты определяются влиянием вод р.Черной и антропогенным воздействием в период паводка и антропогенным воздействием – в меженный период.

**КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА:** *геохимическая барьерная зона, карбонатная система, р.Черная, Севастопольская бухта*

doi: 10.22449/2413-5577-2018-3-84-91

Речной сток характеризует материковый сток в акватории [1] и играет важную роль в формировании гидрохимического режима и, как следствие, экологического состояния морских экосистем [2]. При этом в условиях увеличения антропогенной нагрузки на районы, примыкающие к устьям рек, первостепенную актуальность приобретает проблема исследования зоны смешения речных и морских вод [3]. Вследствие протекания процессов трансформации вещества здесь формируется определенный гидрохимический режим, особенностью которого являются значительные градиенты солености воды. Пространственное положение внутренней и внешней границ зоны смешения речных и морских вод и ее протяженность зависит от сезонной изменчивости объема стока пресных вод, сгонно-нагонных и приливо-отливных явлений, солености вод моря и морфометрических характеристик [3].

В условиях наблюдаемого роста концентрации атмосферного углекислого газа, в результате протекания естественных процессов и антропогенного влияния, наиболее актуальными являются исследования именно этих зон как зон, имеющих наиболее быстрый отклик на все происходящие в экосистемах изменения, а также как зон, определяющих режим примыкающих к ним прибрежных морских экосистем.

При этом, исключительное значение приобретают исследования карбонатной системы вод, которая определяет способность экосистем поглощать углекислый газ ( $\text{CO}_2$ ) из атмосферы, а также характеризует их способность к самовосстановлению. Одной из характеристик карбонатной системы вод является содержание общего растворенного неорганического углерода, ко-

© Н.А.Орехова, Е.В.Медведев, Е.И.Овсяный, 2018

*Экологическая безопасность прибрежной и шельфовой зон моря. 2018. вып.3. С.84-91.*

торый определяется суммой концентраций гидрокарбонатного, карбонатного ионов и диоксида углерода:  $T\text{CO}_2 = [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{CO}_2]$ . Другая характеристика – общая щелочность, включающая карбонатную щелочность, которая достигает 96 – 99 % от общей, и не карбонатные составляющие. В данном случае общая щелочность может быть условно приравнена к карбонатной и, таким образом, определяться суммой концентрации карбонатного и гидрокарбонатного ионов с учетом их зарядов и записывается как  $\text{TA} = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}]$  [4]. Соотношение компонентов карбонатной системы является удобным индикатором, показывающим преобладание процесса продукции или деструкции органического вещества, регулирующих интенсивность и направление перехода между неорганическим углеродом  $\text{CO}_2$  и углеродом органического вещества. Многолетние изменения в состоянии карбонатной системы обусловлены, преимущественно, изменением биогеоценоза морских бассейнов, увеличением атмосферного парциального давления  $\text{CO}_2$ , эвтрофикацией прибрежных экосистем, приводящими к росту содержания  $\text{CO}_2$  в поверхностных водах моря, а также более интенсивным вертикальным переносом углерода в результате перехода неорганического углерода  $\text{CO}_2$  в состав взвешенного органического вещества в поверхностном слое вод, оседания в более глубокие слои и его окислением с выделением  $\text{CO}_2$ .

В результате этих процессов закономерно увеличивается содержание свободного  $\text{CO}_2$  и общего содержания неорганического углерода ( $T\text{CO}_2$ ), а также снижается величина водородного показателя  $\text{pH}$ . Вместе с тем, величина общей щелочности остается почти неизменной, поскольку поступление и удаление  $\text{CO}_2$  не влияет непосредственным образом на ее величину.

Целью данной работы было изучить гидрохимические особенности зоны смешения вод реки Черной и Севастопольской бухты, исследовать протяженность и временную изменчивость этой зоны, а также вклад вод реки Черной в общий бюджет растворенного неорганического углерода Севастопольской бухты по данным 2007 – 2017 гг.

**Материалы и методы.** Объектом исследования были воды р.Черной и Севастопольской бухты (рис.1). Река Черная является единственным постоянным водотоком, который разгружает свои воды в Севастопольскую бухту и оказывают заметное влияние на ее полузамкнутую акваторию. Это проявляется в постоянном о阿森нении поверхностных вод, значительном поступлении с речным стоком минеральных и органических веществ, в том числе биогенных элементов и растворенных форм неорганического углерода [2, 5]. Внутригодовое распределение стока р.Черной преимущественно определяется характером питания реки и климатическими особенностями территории водосбора. Климат района относится к субсредиземноморскому. Преобладание атмосферного питания при выпадении основной массы осадков в зимне-весенний период, а также значительная площадь водосбора обуславливают относительно большую водоносность реки с четко выраженнымами периодами стока. Максимальные расходы воды наблюдаются в период половодья (с декабря по апрель). Минимальные расходы – в летние и осенние месяцы (в августе – сентябре) в связи с уменьшением или отсутствием атмосферных осадков и истощением подземного стока [2, 6]. До 70 % речного материала выносится в сторону моря и оказывает заметное влияние на гидрохи-

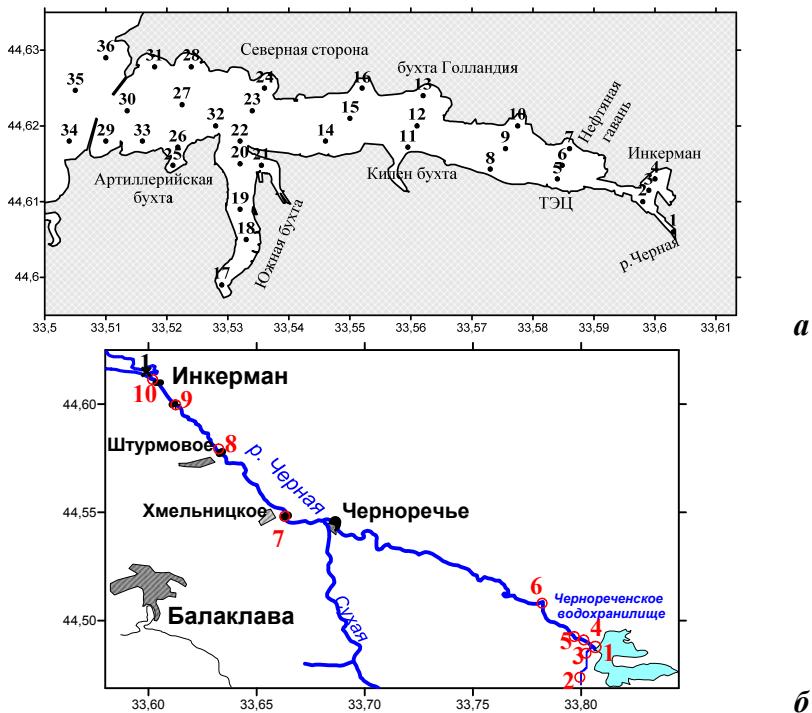


Рис. 1. Схема станций отбора проб в Севастопольской бухте (а) и реке Черной (б).

мический режим бухты. В период половодья объём речного стока бывает сопоставимым с объёмом воды в самой бухте [2]. Таким образом, межгодовая и сезонная изменчивость гидрохимических характеристик Севастопольской бухты определяется также флуктуацией объема речного стока.

Подробное описание исследуемых районов приведено в [2, 5, 6].

Наибольшее внимание уделялось району Инкермана Севастопольской бухты (ст.1 – 10, рис.1, а) и устьевой части р.Черной (ст.7 – 10, рис.1, б). Отбор проб был осуществлен с поверхностного горизонта в соответствии с сеткой станций, приведенной на рис.1, в различные гидрологические сезоны в период с 2007 по 2017 гг.

Химический анализ включал определение содержания кислорода, биогенных элементов (неорганических форм азота, фосфора и кремния), величин pH и общей щелочности и был выполнен в соответствии со стандартизованными методиками [7, 8]. Величины  $p\text{CO}_2$ ,  $\text{TCO}_2$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  были получены расчетным путем по [9, 10].

**Обсуждение результатов.** В зонах эстuarного типа, к которым можно отнести и экосистему Севастопольская бухта – устьевая часть р.Черной [11], биогеохимические процессы трансформации веществ и формирование определенного гидрохимического режима протекают не равномерно, а локализуются в активных зонах, слоях или активных поверхностях получивших название геохимических барьерных зон (ГБЗ) [3].

Основной количественной характеристикой геохимических барьеров является градиент  $G$ :

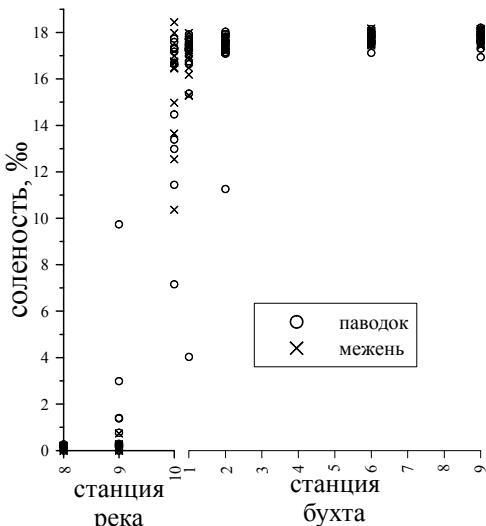


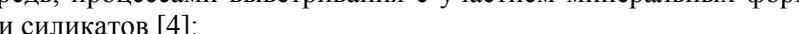
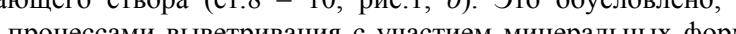
Рис. 2. Изменение солености на геохимическом барьере.

$$G = \frac{C_1 - C_2}{L}, \quad (1)$$

где  $C_1$  и  $C_2$  – концентрация элемента до и после барьера соответственно,  $L$  – ширина барьера. Считают, что пограничный слой кончается там, где влияние границы с удалением от нее уменьшается до 10 – 20 % [3].

В данной работе авторами была определена зона геохимического барьера между ст.9 – 10 р.Черной: соленость снижается на ~ 80 % (рис.1, б, 2), что согласуется с результатами работы [5]. Ширина пограничного слоя была определена как 1,19 км, а по отношению к водам бухты – 1,28 км.

Характер питания и особенности реки [2] определяют ее гидрохимический режим: воды р.Черной являются основным естественным источником гидрокарбонатов и биогенных элементов (преимущественно фосфатов) для вод Севастопольской бухты. Концентрация гидрокарбонатов достигает 6323 мкмоль/кг в отдельных ее районах (ст.2, 3, рис.1, б), а на замыкающем створе г/п Хмельницкий изменяется в пределах 2501 – 4862 мкмоль/кг, при среднем значении 3247 мкмоль/кг. В водах Севастопольской бухты среднее значение этого параметра составляет ~ 2660 ± 310 мкмоль/кг. Кроме того, являясь материковым стоком, воды р.Черной также содержат значительное количество силикатов (до 200 мкмоль/л) при среднем значении 31 мкмоль/л в районе замыкающего створа (ст.8 – 10, рис.1, б). Это обусловлено, в первую очередь, процессами выветривания с участием минеральных форм карбонатов и силикатов [4]:



При этом изменение концентрации  $\text{HCO}_3^-$  сказывается на  $\text{TCO}_2$  и ТА. Однако, последний параметр не зависит от концентрации  $\text{CO}_2$ .

Хотя влияние речного стока на гидрохимическую структуру прибрежных вод и сказывается на величинах всех измеряемых параметров, наиболее чувствительными индикаторами распространения речного стока являются величины растворенного кремния и компонентов карбонатной системы, в частности, общей щелоч

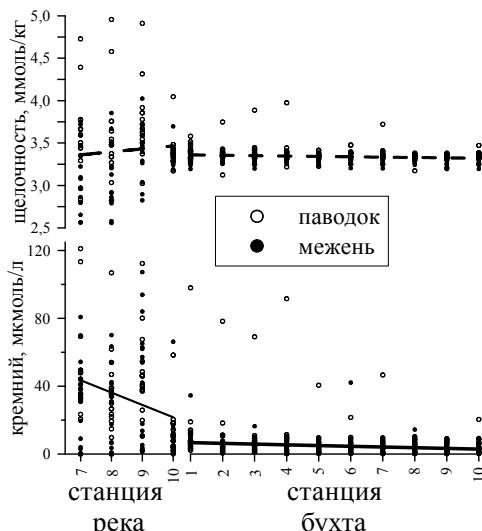


Рис. 3. Изменение концентрации кремния и щелочности в зоне геохимического барьера и по мере удаления от нее в мористую часть.

величина равна  $\sim 35,7$  млн. м<sup>3</sup>/год [2].

При переходе к речным водам в зоне геохимического барьера отмечено снижение pH, что определяется минерализацией органического вещества и продукцией углекислого газа, сопровождающейся увеличением  $p\text{CO}_2$  вод. Воды реки, пересыщенные углекислым газом ( $p\text{CO}_2 = 1433$  мкатм) по сравнению с атмосферным  $\text{CO}_2$  ( $\sim 400$  мкатм), и являются источником углекислого газа для атмосферы.

Однако, судя по средним величинам  $p\text{CO}_2$  в течение года в меженный и паводковый периоды (1733 и 1133 мкатм соответственно), внутригодовое изменение  $p\text{CO}_2$  обусловлено, в первую очередь, климатическими факторами.

Основным источником углекислого газа в речных водах является  $\text{CO}_2$ , образуемый в результате окисления органического вещества в водной толще и донных отложениях; кроме того, выветривание терригенных пород, содержащих карбонаты и силикаты, способствует поглощению  $\text{CO}_2$  в результате образования  $\text{HCO}_3^-$  (уравнения (2), (3)). Так как, как отмечено выше, величина щелочности не зависит от концентрации  $\text{CO}_2$ , то по величине отношения  $T\text{CO}_2$  к ТА можно судить о преобладании продукционно-деструкционных процессов, основным участником которых является  $\text{CO}_2$  и его источники. Для вод р.Черной по данным 2006 – 2017 гг. средняя величина этого отношения составила 1,01. Это значит, что несмотря на высокие значения  $p\text{CO}_2$ , воды реки испытывают недостаток  $\text{CO}_2$  (по отношению к  $\text{HCO}_3^-$ ), который, вероятно, связывается в результате протекания процессов в соответствии с уравнениями (2) и (3).

Дефицит  $\text{CO}_2$  по отношению к  $\text{HCO}_3^-$  также подтверждается соотношением компонентов карбонатной системы в районе биогеохимического барьера (ст.8, 9 р.Черной, табл.1) и в бухте. Таким образом, воды р.Черной являются источником преимущественно гидрокарбонатов по отношению к раство-

ТА и  $\text{SiO}_2$  снижаются (рис.3). Максимальные колебания исследуемых параметров относятся к речной зоне, и по мере перемещения в мористую часть эстуария изменение характеристик происходит в меньшем диапазоне. Необходимо отметить, что наиболее явные изменения в гидрохимической структуре верхнего слоя вод Севастопольской бухты наблюдаются до ст.9 – 10, далее по площади бухты происходит их монотонное изменение в сторону мористой части. Наибольшие величины щелочности и концентрации  $\text{SiO}_2$  отмечены в период половодья (рис.3), когда сток р.Черной увеличивается почти в 1,5 раза и составляет  $\sim 86,8$  млн. м<sup>3</sup>/год, в то время как в межень эта

Таблица 1. Соотношение форм карбонатной системы в реке и бухте.

период	год	паводок	межень
река			
$\text{HCO}_3^- : \text{CO}_3^{2-} : \text{CO}_2$	69 : 0,6 : 1	72 : 0,6 : 1	62 : 0,5 : 1
бухта			
	170 : 13 : 1	164 : 11 : 1	184 : 17 : 1

ренному углекислому газу для Севастопольской бухты.

Помимо оценки геохимического барьера, был изучен вклад вод реки Черной в бюджет биогенных элементов и растворенного неорганического углерода бухты (табл.2).

Для оценки речного вклада в водный и солевой баланс Севастопольской бухты рассмотрены данные по многолетнему стоку р.Черной и содержанию химических показателей биогенных элементов и компонентов карбонатной системы для замыкающего створа (г/п Хмельницкий, ст.8 – 10), а также дана предварительная оценка выноса биогенных элементов в Севастопольскую бухту. Установлено что в водах, поступающих в бухту с речным стоком, средние концентрации биогенных элементов выше, чем в морской воде в 4 – 6 раз, за исключением фосфатов, концентрация которых в реке выше в 10 раз. Это обусловлено как общим более высоким уровнем содержания биогенных веществ в речных водах, так и загрязнением вод реки. Кроме того, был выявлен существенный вклад вод р.Черной в поступление  $\text{HCO}_3^-$  в бухту и, соответственно, в бюджет неорганического углерода в целом, который по данным [5] составляет ~ 2300 т/год.

По данным, полученным за период 2006 – 2017 гг., эта величина значительно не изменилась (табл.2), однако, если рассматривать период 2015 – 2017 гг., то отмечено увеличение поступления  $\text{TCO}_2$  (до 3600 т/год\*). При этом существенно увеличилось поступление  $\text{HCO}_3^-$  и  $\text{CO}_2^-$  на ~ 30 % (3502 и 58 т/год\* соответственно). Необходимо отметить, что наиболее значимые изме-

Таблица 2. Вклад р.Черной в бюджет компонентов карбонатной системы и биогенных элементов Севастопольской бухты (по результатам наблюдений за период 2006 – 2017 гг.).

параметр	год	паводок	межень
$\text{TCO}_2$ , т	2280	1522	771
$\text{HCO}_3^-$ , т	2211	1452	735
$\text{CO}_3^{2-}$ , т	22	17	6
$\text{CO}_2$ , т	34	21	0,01
$\text{SiO}_3^{2-}$ , т	55	27	13
$\sum \text{N}_{\text{неорг}}$ , т	24,5	22	7,5
$\text{PO}_4^{3-}$ , т	0,38	0,30	0,14

\* Данные получены авторами.

нения в бюджете этих величин характерны для меженного периода (май – ноябрь), что, вероятно, обусловлено увеличением антропогенной нагрузки на воды реки в теплый период года.

**Выводы.** Зона биогеохимического барьера, как и было определено в более ранних работах (2014 г.), не претерпела изменения и по-прежнему находится между ст.9 – 10 р.Черной, на расстоянии 1,275 км от места впадения в бухту.

Воды реки Черной являются одним из основных естественных источников гидрокарбонатов и биогенных элементов в воды Севастопольской бухты.

Несмотря на значительные изменения, отмеченные в экосистеме Севастопольской бухты за период с 2007 г., вклад в бюджет поступающих с водами р.Черной компонентов карбонатной системы и биогенных элементов практически не изменился.

Таким образом, наблюдаемые изменения гидрохимического режима Севастопольской бухты в период паводка определяются природно-климатическим (влияние вод р.Черной) и антропогенным воздействием, в меженный период – в значительной мере антропогенным.

Работа выполнена в рамках темы 0827-2018-0004 (шифр «Прибрежные исследования») и проекта РФФИ 16-35-60006 мол\_а\_дк «Многолетние изменения характеристик цикла углерода Севастопольской бухты».

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Маккавеев П.Н., Полухин А.А., Степанова С.В.* Работы по изучению приусտьевых областей малых и средних рек в прибрежной зоне Российского сектора Черного моря // Экологическая безопасность прибрежной и шельфовой зон и комплексное использование ресурсов шельфа.– Севастополь, 2013.– вып.27.– С.412-417.
2. *Овсяный Е.И., Артеменко В.М., Романов А.С., Орехова Н.А.* Сток реки Черной как фактор формирования водно-солевого режима и экологического состояния Севастопольской бухты // Экологическая безопасность прибрежной и шельфовой зон и комплексное использование ресурсов шельфа.– Севастополь, 2007.– вып.15.– С.57-65.
3. *Скибинский Л.Э.* Значение геохимических барьерных зон в формировании эколого-гидрохимического состояния прибрежных вод Белого моря // IX междунар. конф. «Проблемы изучения, рационального использования и охраны ресурсов Белого моря». Петрозаводск, 11-14 октября 2004 г.– Петрозаводск: КарНЦРАН, 2005.– С.280-284.
4. *Joesoef A., Kirchman D.L., Sommerfield Ch.K., Cai I.W.-J.* Seasonal variability of the inorganic carbon system in a large coastal plain estuary // Biogeosciences.– 2017.– 14.– P.4949-4963.
5. *Моисеенко О.Г., Хоружий Д.С., Медвеедев Е.В.* Карбонатная система вод реки Черной и зоны геохимического барьера река Черная – Севастопольская бухта (Черное море) // Морской гидрофизический журнал.– 2014.– № 6 – С.47-60.
6. *Овсяный Е.И., Орехова Н.А.* Гидрохимический режим реки Черной (Крым): экологические аспекты // Морской гидрофизический журнал.– 2018.– 34(1).– С.82-94.
7. *Методы гидрохимических исследований океана.*– М.: Наука, 1978.– 271 с.
8. *Современные методы гидрохимических исследований океана.*– М.: ИО АН СССР, 1992.– 199 с.

9. *Unesco technical papers in marine science. № 51. Thermodynamic of the carbon dioxide system in seawater.* – Unesco, 1987.– P.3-21.
10. *Millero F.J. Chemical Oceanography. 2nd Edition.* – CRC Press, 1996.– 469 p.
11. *Михайлов В.Н. Гидрологические процессы в устьях рек.* – М.: ГЕОС, 1997.– 176 с.

Материал поступил в редакцию 10.08.2018 г.  
После доработки 29.08.2018 г.

N.A.Orehkova, E.V.Medvedev, E.I.Ovsyany

## INFLUENCE OF THE RIVER CHERNAYA WATER ON HYDROCHEMICAL REGIME OF THE SEVASTOPOL BAY (THE BLACK SEA)

Based on the expedition data for the Sevastopol Bay and the Chernaya River, obtained in 2007 – 2017 the elements of the main biogenic cycle was analyzed, the components of the carbonate system and salinity in the high and low periods was studied. The length of the geochemical barrier zone “River Chernaya – Sevastopol Bay” is defined. The contribution of the components of the carbonate system and nutrients to the budget of the Sevastopol Bay, introduced with river runoff, is estimated. It is established that the observed changes in the hydrochemical regime of the Sevastopol Bay are determined by the influence of the River Chernaya water and anthropogenic impact in low water period, whereas anthropogenic pressure, only, in flood period.

KEYWORDS: geochemical barrier zone, carbonate system, the Chernaya River, the Sevastopol Bay