

Атмосферное поступление силикатов в Крыму и факторы, влияющие на него

А. В. Вареник, М. А. Мыслина *, Д. В. Тарасевич

Морской гидрофизический институт РАН, Севастополь, Россия

**e-mail: myslina@mhi-ras.ru*

Аннотация

Кремний относится к основным биогенным элементам (N, P, Si) и входит в состав большого числа природных минералов, вследствие чего постоянно присутствует в природных водах. В природе он в основном присутствует в виде солей кремниевой кислоты (силикатов). Атмосферные осадки могут быть важным дополнительным источником поступления силикатов в экосистему. Целью данной работы является оценка содержания силикатов в атмосферных выпадениях на основе многолетних данных, анализ пространственно-временной изменчивости этого содержания, а также выявление возможных факторов, влияющих на атмосферное поступление силикатов. Представлены результаты непрерывного мониторинга поступления силикатов с атмосферными осадками в районе крымского побережья в 2015–2021 гг. Пробы осадков отбирались в г. Севастополе и п. Качивели в два типа осадкосборников – постоянно открытый для отбора суммарных (сухие + влажные) атмосферных выпадений и для сбора только влажных атмосферных осадков. Показано, что в межгодовой динамике потока силикатов с атмосферными осадками в обоих пунктах отбора проб максимальная величина поступления этого биогенного элемента была определена в 2017–2018 гг. Выявлены основные факторы, влияющие на величину поступления силикатов с атмосферными осадками. Одним из основных факторов, влияющих на величину концентрации силикатов в осадках, является интенсивность пылевого переноса.

Ключевые слова: силикаты, отбор проб, атмосферные осадки, Крым, пылевые атмосферные выпадения, многолетнее изменение

Благодарности: работа выполнена в рамках государственного задания ФГБУН ФИЦ МГИ по теме FNNN-2021-0005 «Прибрежные исследования». Авторы выражают благодарность сотрудникам Морской гидрометеорологической станции г. Севастополя и Черноморского гидрофизического подспутникового полигона ФГБУН ФИЦ МГИ за отбор проб атмосферных осадков и подготовку их к транспортировке в отдел биогеохимии моря ФГБУН ФИЦ МГИ для выполнения химического анализа.

©Вареник А. В., Мыслина М. А., Тарасевич Д. В., 2023



Контент доступен по лицензии Creative Commons Attribution-Non Commercial 4.0 International (CC BY-NC 4.0)
This work is licensed under a Creative Commons Attribution-Non Commercial 4.0 International (CC BY-NC 4.0) License

Для цитирования: Вареник А. В., Мыслина М. А., Тарасевич Д. В. Атмосферное поступление силикатов в Крыму и факторы, влияющие на него // Экологическая безопасность прибрежной и шельфовой зон моря. 2023. № 1. С. 77–90. EDN VYBJPN. doi:10.29039/2413-5577-2023-1-77-90

Atmospheric Input of Silica in Crimea and Factors Affecting it

A. V. Varenik, M. A. Myslina *, D. V. Tarasevich

Marine Hydrophysical Institute of RAS, Sevastopol, Russia

**e-mail: myslina@mhi-ras.ru*

Abstract

Silica is one of the main nutrients (N, P, Si) and is a part of a large number of natural minerals, so it is constantly present in natural waters. It is mainly present as salts of silicic acid (silica). Atmospheric precipitation can be an important additional source of silica in the ecosystem. The purpose of this work is to estimate the silica content in the atmospheric precipitation based on long-term data, analyze the spatial and temporal variability of this content, and identify possible factors influencing the atmospheric silica input. The paper presents the results of continuous monitoring of silica input with the atmospheric precipitation in the Crimean coastal region in 2015–2021. Precipitation samples were collected in Sevastopol and Katsiveli in two types of samplers: a permanently open one to collect total (dry + wet) atmospheric precipitation and a wet-only one. It is shown that in the inter-annual dynamics of silica flux with the atmospheric precipitation in the both sampling points, the maximum input amount of this nutrient was determined in 2017–2018. The main factors influencing the amount of silica input with the atmospheric precipitation were determined. One of the main factors influencing the silica concentration in precipitation is the intensity of dust transport.

Keywords: silica, sampling, atmospheric precipitation, Crimea, dust atmospheric precipitation, long-term changes

Acknowledgements: The work was carried out under state assignment of FSBSI FRC MHI on the subject FNNN-2021-0005 “Coastal research”. The authors are grateful to the staff of the Sevastopol Marine Hydrometeorological Station and the Black Sea hydrophysical sub-satellite test site FSBSI FRC MHI for collecting the atmospheric precipitation samples and preparing them for transportation to the Marine Biogeochemistry Department of the FSBSI FRC MHI for chemical analysis.

For citation: Varenik, A.V., Myslina, M.A. and Tarasevich, D.V., 2023. Atmospheric Input of Silica in Crimea and Factors Affecting it. *Ecological Safety of Coastal and Shelf Zones of Sea*, (1), pp. 77–90. EDN VYBJPN. doi:10.29039/2413-5577-2023-1-77-90

Введение

Кремний (Si) – второй по распространенности (после кислорода) химический элемент в земной коре, где его содержание составляет около 29 % [1]. В природе он в основном присутствует в виде солей кремниевой кислоты (силикатов). Силикаты являются одним из основных элементов в биогеохимических циклах в биосфере и играют важную роль в жизнедеятельности многих живых организмов.

Существуют природные и антропогенные источники поступления Si в окружающую среду. В процессе выветривания соединения кремния попадают в экосистему в форме растворенной ортокремниевой кислоты (H_4SiO_4), чему

способствуют химические, физические и биологические факторы [2]. Природным источником поступления Si в атмосферу может являться также пылевой перенос [3]. Например, в работе [4] было показано, что поднятие большого количества пылевого аэрозоля сильными восходящими потоками способствует миграции микробиоты и минеральных веществ, в том числе высоких концентраций силикатов, на десятки тысяч километров.

Антропогенные источники поступления силикатов в атмосферу имеют локальный характер. Например, при сжигании бурого и каменного углей [5] в процессе образуется зола, содержащая кремний, и ее частицы в большом количестве встречаются в районах с развитой промышленностью. Однако глобальные оценки промышленных выбросов кремния отсутствуют [6]. Другим источником поступления силикатов в атмосферу могут являться компании, занимающиеся зерноперевалочными работами. При разгрузке и транспортировке зерна выделяется значительное количество зерновой пыли, содержащей элементы удобрений, в состав которых входят и силикаты¹⁾. В г. Севастополе, например, находится стивидорная компания «АВАЛ», которая занимается обработкой зерновых, контейнерных, навалочных, негабаритных и тяжеловесных грузов. Общий объем перевалки зерна данной компанией в 2017 г. достигал 583.7 тыс. т, что в 2.5 раза больше, чем в 2016 г.²⁾

Кремний относится к основным биогенным элементам (N, P, Si) и входит в состав большого числа природных минералов, вследствие чего постоянно присутствует в природных водах³⁾. Главным образом Si участвует в формировании экзоскелета простейших гидробионтов, таких как диатомовые водоросли и силикофлагелляты, кораллы, губки и радиолярии. Силикаты потенциально могут лимитировать продуцирование фитопланктона и влиять на продукционный цикл диатомовых водорослей [7].

В работе [8] на примере Геленджикской бухты рассмотрена зависимость развития крупной диатомовой водоросли *Rhizosolenia calcaravis* от концентрации силикатов. Показано, что при снижении содержания силикатов в воде интенсивность ее развития и количество биомассы уменьшается. В результате может происходить восстановление естественного баланса видов черноморского фитопланктона (*Skeletonema costatum* и *Talassionema nitzschioides*) при высоком содержании минеральных соединений азота и фосфора [8].

Согласно работе⁴⁾, снижение численности силикофлагеллят, которые чувствительны к содержанию кремния, совпадает с уменьшением концентрации

¹⁾ Очистка выбросов вредных (загрязняющих) веществ в атмосферный воздух при производстве продукции (товаров), а также при проведении работ и оказании услуг на крупных предприятиях : информационно-технический справочник по наилучшим доступным технологиям : ИТС 22-2016. URL: <https://normativ.kontur.ru/document?moduleId=1&document-Id=386163#h1355> (дата обращения: 16.01.2022).

²⁾ URL: https://www.korabel.ru/news/comments/novorossiyskiy_port_lider_2017_goda_sredi_gruzov_vyh_termi-nalov_rossii.html (дата обращения: 25.11.2022).

³⁾ Массовая концентрация кремния в морской воде. Методика измерений фотометрическим методом в виде синей формы молибдодокремниевой кислоты : РД 52.10.744-2020. Введ. 2021-02-22. Москва : Росгидромет, 2020. 9 с.

⁴⁾ Микаэлян А. С. Временная динамика фитопланктона глубоководного бассейна Черного моря : автореферат дис. ... доктора биологических наук. Москва, 2018. 51 с.

Si в пикноклине и холодном промежуточном слое (ХПС). Автор этой работы предполагает, что, в отличие от диатомовых водорослей, многолетнее снижение содержания силикатов в пикноклине и ХПС и, как следствие, в фотической зоне вполне могло привести к ограничению роста силикофлагеллят в глубоководном бассейне.

Дополнительными источниками поступления силикатов в экосистему могут быть (см. РД³⁾ и [9]):

- бытовые стоки, которые образуются в результате использования синтетических моющих средств, содержащих силикаты;
- сточные воды промышленных предприятий, изготавливающих силикатные материалы;
- подземные воды и реки, которые омывают сушу и выносят огромные количества кремнезема в виде взвесей глинистых частиц, обломков алюмосиликатов и растворов;
- материковый сток.

Вклад крупных рек в баланс биогенных элементов, впадающих в Черное море, по оценкам ученых [10], составляет от 2 до 6 %, однако в работе [10] не учитывается вклад средних и малых рек.

В работе⁵⁾ показано, что в приустьевом районе Дуная в результате подъема придонных вод к поверхности (апвеллинга) было зафиксировано значительное увеличение содержания биогенных элементов в поверхностных водах. При этом при гипоксических условиях в придонных водах отмечались концентрации, которые превышали содержание силикатов в поверхностных приустьевых водах.

Одним из источников поступления Si в водные объекты являются также донные отложения, которые образуются в результате отмирания и разложения остатков наземных (хвойных, злаковых, осоковых) и водных (диатомеи) растений, способных концентрировать кремний [9]. Диатомеи извлекают 70–80 % кремнезема из воды. После гибели они растворяются, кремний высвобождается и переходит в растворимую форму. Нерастворимые части оседают на дне, образуя обширные отложения диатомовых илов. Так формируется биогеохимический цикл кремния⁶⁾.

Деятельность человека в XX веке значительно изменила процесс круговорота биогенных элементов, в том числе и кремния [11]. При этом более консервативные свойства силикатов, в отличие от, например, фосфора и азота, способствуют меньшей интенсивности изменения круговорота кремния. Однако непропорциональные изменения в круговороте и содержании фосфатов и неорганического азота в морских экосистемах могут привести к относительному снижению содержания силикатов. В свою очередь, это ограничение может повлиять на развитие диатомовых водорослей и сдвиг равновесия в экосистемах.

⁵⁾ Еремченко О. З. Учение о биосфере. Организованность биосферы и биогеохимические циклы : учебное пособие. Пермь : Издательство Пермского государственного университета, 2010. 104 с.

⁶⁾ Завальцева О. А. Основы биогеохимии : учебное пособие для студентов, обучающихся по программе бакалавриата специальностей «Почвоведение», «Экология» «Природопользование», «Химия». Ульяновск : УлГУ, 2012. 71 с.

Поступление силикатов в морские экосистемы происходит и в результате процессов сухого и влажного осаждения [12], где они находятся в растворимой форме и в виде взвешенных в воде минеральных частиц³⁾. Химический состав атмосферных осадков характеризуется временной и пространственной изменчивостью, а также является чувствительным индикатором загрязнения атмосферы и в определенной мере может отражать общерегиональную нагрузку на данной территории [13]. По оценкам в работе⁵⁾, с континентов в океан поступает от 600 млн до 1.6 млрд т эоловой пыли. Атмосферные осадки, содержащие биогенные элементы, могут менять классическое соотношение Редфилда [14], что может влиять на общее состояние экосистемы и приводить к эвтрофикации.

Ранее упоминалось [15], что кремний не относится к загрязняющим элементам, однако анализ распределения Si позволяет оценить влияние естественных процессов и антропогенных факторов на формирование гидрохимической структуры вод.

Целью данной статьи является оценка содержания силикатов в атмосферных выпадениях на основе многолетних данных, полученных в МГИ, анализ пространственно-временной изменчивости этого содержания, а также выявление возможных факторов, влияющих на атмосферное поступление силикатов.

Методы и материалы

Район отбора проб

Пробы атмосферных осадков отбирались в двух пунктах крымского побережья – г. Севастополе и п. Качивели (рис. 1). Для каждого случая осадков фиксировались метеоусловия на момент их начала (скорость и направление ветра, температура и влажность воздуха, атмосферное давление), а также количество осадков.

В г. Севастополе пробы отбирались в два типа осадкоборников – постоянно открытый для отбора проб суммарных (влажные + сухие) выпадений и открывающийся только во время выпадения осадков. Автоматический осадкоборник был установлен на высоте 1.5 м над подстилающей поверхностью на метеостанции, работающей в круглосуточном режиме. В п. Качивели до середины 2016 г. в качестве осадкоборника использовался осадкомер Третьякова, что позволяло отбирать только суммарные (сухие + влажные) атмосферные выпадения. В середине 2016 г. нами был приобретен и установлен в п. Качивели автоматический осадкоборник. В результате у нас появилась возможность получать осадки как суммарные, так и только влажные без влияния сухих выпадений. В обоих



Рис. 1. Точка отбора проб атмосферных осадков (источник рисунка на врезке: <https://gidcrima.ru/sevastopol/dostoprimechatelnosti/buh-ty-sevastopolya/>)

Fig.1. The location of the precipitation sampling point (the source of the inset map: <https://gidcrima.ru/sevastopol/dostoprimechatelnosti/buhty-sevastopolya/>)

пунктах отбора проб осадкосборники устанавливались на открытых площадках в удалении от зданий и деревьев.

Метод отбора проб

Пробы атмосферных осадков отбирались за каждый случай выпадения дождя или снега. Если перерыв в осадках был более 1 ч и изменилась облачность, то следующие осадки отбирались как отдельная проба. Отобранные пробы переливались в предварительно промытые нальгеновые банки и замораживались для исключения возможности химической и микробиологической трансформации отобранных проб. Затем пробы доставлялись в отдел биогеохимии моря ФГБУН ФИЦ МГИ для химического анализа.

Химический метод анализа

Анализируются на содержание силикатов только те осадки, объем которых позволял проводить химический анализ. Спектрофотометрический метод определения силикатов основан на образовании голубого кремнемолибденового комплекса. Диапазон определяемых концентраций составляет 0.05–20 мкмоль/л. Согласно работе⁷⁾, погрешность метода составляет 20 % при определении концентраций до 0.36 мкмоль/л, ± 10 % до 0.71 мкмоль/л и $\pm 3...5$ % при определении более высоких концентраций.

Результаты

За исследуемый период было проанализировано более 500 проб для каждого осадкосборника в г. Севастополе, более 200 проб, отобранных в открытый осадкосборник, и более 350 проб – отобранных в закрытый осадкосборник в п. Кацивели. Содержание силикатов в атмосферных осадках г. Севастополя превышало их содержание в осадках п. Кацивели. Максимальная концентрация в открытом осадкосборнике в г. Севастополе была определена в ноябре, в закрытом – в сентябре. В то же время в п. Кацивели для обоих типов осадкосборников максимальные концентрации силикатов были более характерны для теплого периода (июнь – июль), что соответствует ранее опубликованным данным [2].

Некоторые статистические характеристики концентраций силикатов представлены в таблице.

В межгодовой динамике потока силикатов с атмосферными осадками в обоих пунктах мониторинга наблюдается сходное квазипериодическое изменение (рис. 2).

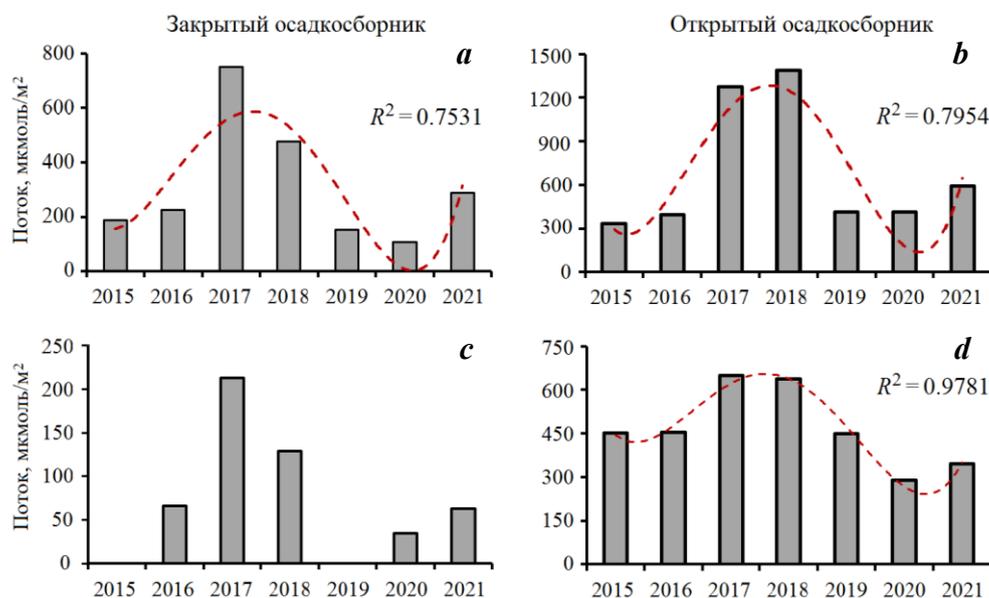
Данных для закрытого осадкосборника в п. Кацивели недостаточно для построения линии тренда, но просматривается то же квазипериодическое изменение потока силикатов. Максимальный их поток с атмосферными осадками был определен в 2017–2018 гг. в обоих пунктах отбора проб. При этом можно увидеть, что поступление силикатов с осадками в п. Кацивели по данным о концентрациях, определенных в пробах закрытого осадкосборника, значительно меньше поступления в г. Севастополе. Однако, оценивая поток поданным для открытого осадкосборника, мы видим, что он меньше только в 2017–

⁷⁾ Методы гидрохимических исследований океана : [руководство / В. Н. Иваненков и др. ; отв. ред. О. К. Бордовский, В. Н. Иваненков]. Москва : Наука, 1978. 271 с.

Статистические характеристики содержания силикатов в пробах атмосферных осадков в пунктах мониторинга

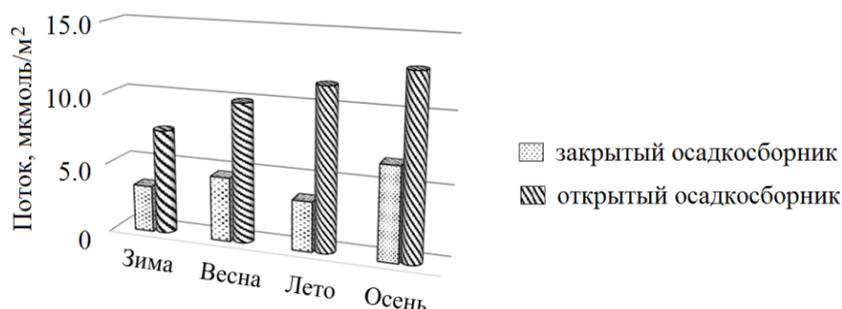
Statistical characteristics of silica content in precipitation samples

| Характеристика / Characteristic | г. Севастополь / Sevastopol | | п. Кацивели / Katsiveli | |
|--|---|---|---|---|
| | Закрытый осадко-сборник / Wet-only sampler | Открытый осадко-сборник / Permanently open sampler | Закрытый осадко-сборник / Wet-only sampler | Открытый осадко-сборник / Permanently open sampler |
| Максимальная концентрация, мкмоль/л / Maximum concentration, $\mu\text{mol/L}$ | 34.46 | 36.79 | 4.96 | 13.58 |
| Минимальная концентрация, мкмоль/л / Minimum concentration, $\mu\text{mol/L}$ | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Средневзвешенная концентрация, мкмоль/л / Weighted average concentration, $\mu\text{mol/L}$ | 0.78 | 1.78 | 0.23 | 1.14 |
| Стандартное отклонение, мкмоль/л / Standard deviation, $\mu\text{mol/L}$ | 2.69 | 4.56 | 0.63 | 1.69 |



Р и с . 2 . Межгодовое изменение потока силикатов с атмосферными осадками в г. Севастополе (a, b) и п. Кацивели (c, d)

Fig. 2. Inter-annual variation in silica flux with the precipitation in Sevastopol (a, b) and Katsiveli (c, d)



Р и с . 3 . Сезонное изменение потока силикатов с атмосферными осадками в г. Севастополе

F i g . 3 . Seasonal variation in silica flux with the atmospheric precipitation in Sevastopol

2018 гг., в то время как в остальные годы даже превышает поток в г. Севастополе. Возможной причиной этого может являться активное освоение и застраивание территории Южного берега Крыма, в том числе и п. Кацивели. И если в г. Севастополе основной вклад в поступление силикатов может давать пылевой атмосферный перенос, то в п. Кацивели, в силу географического положения, вклад пылевого переноса примерно равен вкладу антропогенной составляющей, например строительным работам и связанным с ними выбросом кремния в атмосферу.

При рассмотрении внутригодового изменения потока силикатов с атмосферными осадками в г. Севастополе было получено, что максимальный поток наблюдался в период с сентября по ноябрь как для закрытого, так и для открытого осадкосборников (рис. 3).

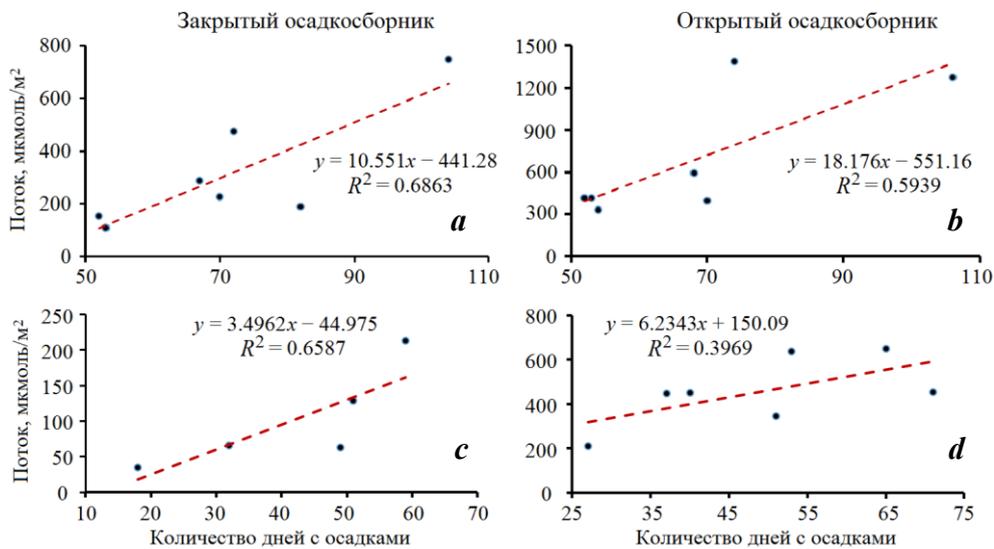
Для открытого осадкосборника было характерно постепенное увеличение потока от зимы к осени. Для проб из закрытого осадкосборника наблюдалось периодическое изменение потока силикатов с плавным повышением весной и осенью и снижением зимой и летом.

Обсуждение результатов

Факторы, влияющие на поток силикатов с атмосферными осадками

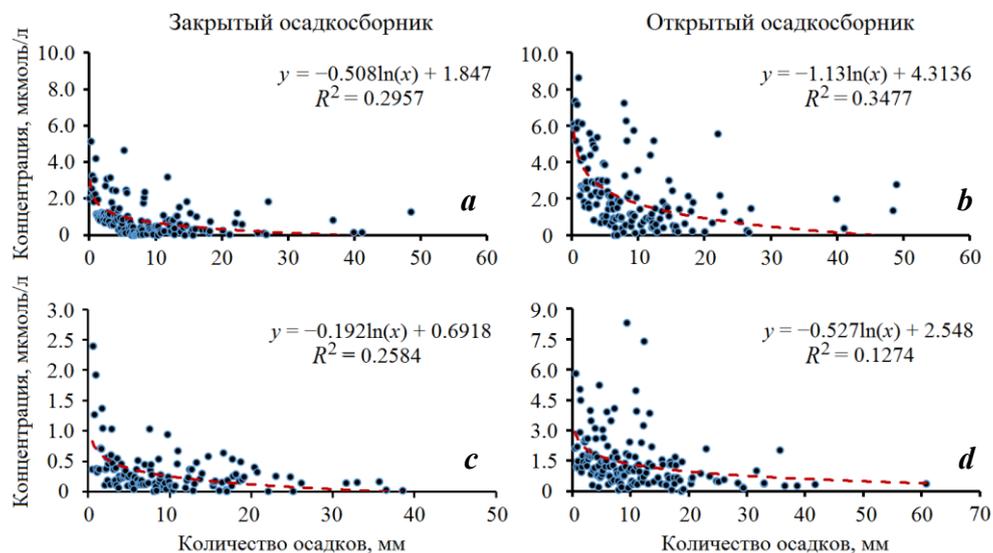
Одним из факторов, определяющих содержание различных загрязняющих веществ в атмосферных осадках, является содержание этих веществ в атмосфере⁸⁾. При этом при определенных условиях, как то: температурные инверсии, безветренная погода, перерыв между выпадениями осадков, – может происходить накопление загрязняющих веществ в воздухе. Поэтому мы оценили изменение концентрации силикатов в пробах осадков в каждом пункте мониторинга в зависимости от количества «сухих» дней между событиями осадков (рис. 4).

⁸⁾ Морозов А. Е., Стародубцева Н. И. Метеорологические условия и загрязнение атмосферы : учебное пособие. Екатеринбург : УГЛТУ, 2020. 128 с. URL: https://elar.usfeu.ru/bitstream/123456789/9800/1/Morozov_20.pdf (дата обращения: 05.03.2023).



Р и с . 4 . Концентрация силикатов в атмосферных осадках г. Севастополя (*a*, *b*) и п. Кацивели (*c*, *d*) в зависимости от количества «сухих» дней между событиями осадков

F i g . 4 . Silica concentration in precipitation in Sevastopol (*a*, *b*) and Katsiveli (*c*, *d*) depending on the number of “dry” days between precipitation events



Р и с . 5 . Концентрация силикатов в атмосферных осадках г. Севастополя (*a*, *b*) и п. Кацивели (*c*, *d*) в зависимости от количества осадков

F i g . 5 . Silica concentration in precipitation in Sevastopol (*a*, *b*) and Katsiveli (*c*, *d*) depending on changes in precipitation amount

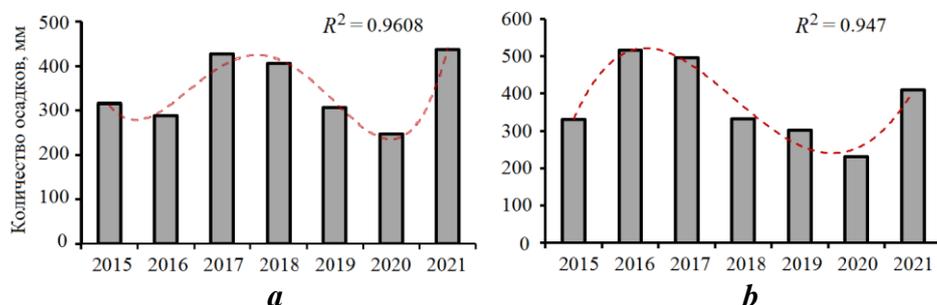
С увеличением длительности перерыва между выпадением осадков наблюдается рост концентрации силикатов в отобранных пробах осадков. Это следствие накопления силикатов в атмосфере.

Атмосферные осадки вымывают примеси, содержащиеся в атмосфере. На рис. 5 показано изменение концентрации силикатов в пробах для открытого и закрытого осадкосборников в каждом пункте наблюдения в зависимости от количества выпавших осадков.

Как видно из графиков на рис. 5, концентрация силикатов с увеличением количества выпавших осадков уменьшается, поскольку происходит разбавление при увеличении количества осадков. Эти данные соответствуют ранее опубликованным результатам [16, 17] относительно других веществ, содержащихся в атмосферных осадках.

Ранее [18] для неорганического азота было показано, что изменения потока этого биогенного элемента в атмосферных осадках определяются в первую очередь изменением количества выпавших осадков: чем больше осадков выпадает, тем больший поток неорганического азота поступает с ними. Поэтому нами был проведен анализ изменения количества осадков за каждый год периода исследования. На рис. 6 показаны гистограммы изменения суммарного за каждый год наблюдения количества выпавших осадков (для проанализированных проб).

Как видно из графиков, в г. Севастополе наблюдается сходная периодичность в изменении как количества осадков (рис. 6), так и потока силикатов (см. рис. 2). Максимальное годовое количество осадков было в 2017–2018 и 2021 гг. В то же время для п. Кацивели наблюдается некоторое различие в периодичности изменения потока силикатов (см. рис. 2) и суммарного годового количества выпавших осадков (рис. 6): в 2016 г. количество выпавших за год осадков было максимальным, в то время как поток силикатов оставался на уровне 2015 г. При этом в г. Севастополе изменение количества выпавших осадков (рис. 6) происходит более плавно по сравнению с изменением потока силикатов в эти же годы (см. рис. 2). Учитывая, что силикаты являются терригенным биогенным элементом и не обладают такой растворимостью, как, например, неорганический азот, на изменение их содержания в большей степени может оказывать влияние как ветровая эрозия почвенного покрова вблизи района отбора проб, так и пылевой трансграничный перенос.



Р и с . 6 . Межгодовое изменение количества выпавших атмосферных осадков в г. Севастополе (а) и п. Кацивели (б)

Fig. 6. Inter-annual variation in precipitation amount in Sevastopol (a) and Katsiveli (b)

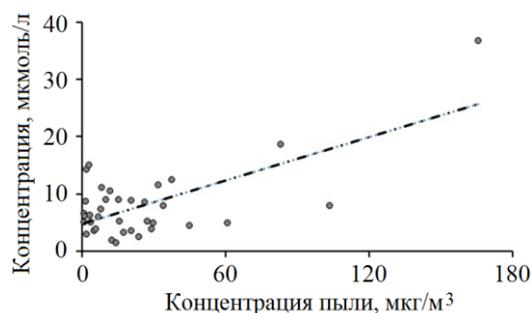


Рис. 7. Поток силикатов с атмосферными осадками в г. Севастополе в зависимости от интенсивности пылевой переноса

Fig. 7. Silica flux with the atmospheric precipitation in Sevastopol depending on the dust transport intensity

Был проведен анализ данных о концентрации силикатов в атмосферных осадках и массовой концентрации пыли в атмосферном воздухе г. Севастополя, которые были получены по результатам спутникового мониторинга⁹⁾, в сентябре–ноябре за весь исследуемый период. В результате было выявлено, что чем интенсивнее наблюдался пылевой перенос, тем выше концентрация силикатов была в пробах атмосферных осадков (рис. 7). Исходя из полученного внутригодового распределения потока силикатов с атмосферными осадками (см. рис. 3) мы предположили, что максимальное влияние на содержание силикатов в атмосферном воздухе исследуемого района пылевой перенос может оказывать именно в этот период.

Проанализировав корреляцию двух массивов данных с помощью пакета анализа «Анализ данных» в Excel, получили, что коэффициент корреляции составил 0.61. Оценка коэффициента корреляции с помощью критерия Стьюдента показала статистическую достоверность полученной зависимости.

Проанализировав корреляцию двух массивов данных с помощью пакета анализа «Анализ данных» в Excel, получили, что коэффициент корреляции составил 0.61. Оценка коэффициента корреляции с помощью критерия Стьюдента показала статистическую достоверность полученной зависимости.

Потенциальное влияние атмосферного выпадения кремния на морские экосистемы

Возможное влияние атмосферного выпадения силикатов на величину первичной продукции может быть посчитано исходя из соотношения C:N:P:Si, которое составляет 106:16:1:15 [19]. Морская первичная продукция зависит от многих как внешних (атмосферное, речное и промышленное поступление биогенных элементов), так и внутренних (поступление биогенных элементов в результате апвеллинга) факторов.

За исследуемый период средний поток силикатов с атмосферными осадками в г. Севастополе составил $0.75 \text{ ммоль} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{год}^{-1}$. При соотношении C:Si = 106:15 дополнительное количество продуцируемого органического углерода составит $5.30 \text{ ммоль} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{год}^{-1}$. Согласно [20], среднегодовая первичная продукция в прибрежных районах составляет $140 \text{ гC} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{год}^{-1}$ ($11667 \text{ ммоль} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{год}^{-1}$). Исходя из полученных данных среднегодовое поступление силикатов с атмосферными осадками в г. Севастополе может привести к незначительному изменению содержания органического углерода в атмосфере – менее 0.1 %. При этом, по данным анализа поступления с атмосферными осадками основных биогенных элементов, соотношение N:P:Si в атмосферных осадках г. Севастополя составляет 79:1:1.9, что сильно отличается от классического соотношения Редфилда. Это может способствовать

⁹⁾ URL: <https://giovanni.gsfc.nasa.gov/giovanni/> (дата обращения 28.10.2022).

тому, что в условиях высокого поступления неорганического азота с атмосферными осадками силикаты могут стать лимитирующим биогенным элементом в прибрежных акваториях Черного моря.

Заключение

В работе рассмотрено поступление силикатов с атмосферными осадками в двух пунктах крымского побережья – г. Севастополе и п. Качивели. Показано, что в межгодовой динамике потока силикатов с атмосферными осадками в обоих пунктах мониторинга наблюдается сходное квазипериодическое изменение: максимальный поток этого биогенного элемента определен в 2017–2018 гг. Выявлены основные факторы, влияющие на величину поступления силикатов с атмосферными осадками. С увеличением длительности перерыва между выпадением осадков наблюдался рост концентрации силикатов в отобранных пробах осадков, что является следствием накопления силикатов в атмосфере. В результате анализа данных о концентрации силикатов в атмосферных осадках и массовой концентрации пыли в атмосферном воздухе г. Севастополя получено, что чем интенсивнее наблюдался пылевой перенос, тем выше концентрация силикатов в пробах атмосферных осадков. При оценке возможного влияния поступления силикатов с атмосферными осадками на величину первичной продукции прибрежных районов Крыма получено, что непосредственный вклад потока силикатов может составлять незначительную величину. Однако в условиях меняющегося поступления неорганического азота и фосфатов с атмосферными осадками необходимы дальнейшие исследования для оценки вклада силикатов в состояние морских прибрежных экосистем.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Wedepohl K. H.* The composition of the continental crust // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1995. Vol. 59, iss. 7. P. 1217–1232. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(95\)00038-2](https://doi.org/10.1016/0016-7037(95)00038-2)
2. Atmospheric silicon wet deposition and its influencing factors in China / Y. Xi [et al.] // *Environmental Research*. 2022. Vol. 214, part 3. 114084. doi:10.1016/j.envres.2022.114084
3. *Kalinskaya D., Varenik A.* The research of the dust transport impact on the biogeochemical characteristics of the Black Sea surface layer // *Proceedings of SPIE*. SPIE, 2019. Vol. 11208: 25th International Symposium on Atmospheric and Ocean Optics: Atmospheric Physics. 1120845. doi:10.1117/12.2540432
4. *Калинская Д. В., Вареник А. В., Папкова А. С.* Фосфор и кремний как маркеры переноса пылевого аэрозоля над Черноморским регионом // *Современные проблемы дистанционного зондирования Земли из космоса*. 2018. Т. 15, № 3. С. 217–225. EDN XSNFSP. doi:10.21046/2070-7401-2018-15-3-217-225
5. *Леонова М. С., Потапова Е. А.* Кварцевое сырье для производства кремния в руднотермических печах // *Молодежный вестник ИрГТУ*. 2012. № 4. С. 49. EDN XTDHGB.
6. *Tegen I., Kohfeld K.* Atmospheric transport of silicon // *The silicon cycle: human perturbations and impacts on aquatic systems*. Washington, DC : Island Press, 2006. P. 81–91.

7. *Матвеев В. И., Тихомирова Е. А., Лучин В. А.* Первичная продукция Охотского моря в годы с различными термическими условиями // *Биология моря*. 2015. Т. 41, № 3. С. 179–187. EDN TTVDJX.
8. *Полякова Т. В., Полякова А. В.* Влияние изменчивости биогенной базы на фитопланктон Геленджикской бухты Черного моря // *Вопросы современной альгологии*. 2017. № 1 (13). URL: <http://algology.ru/1148> (дата обращения: 05.03.2023).
9. *Мокиенко А. В.* Кремний в воде: от токсичности к эссенциальности // *Вестник морской медицины*. 2020. № 4 (89). С. 136–142. doi:10.5281/zenodo.4430795
10. *Маккавеев П. Н., Завьялов П. О.* Сток малых и средних рек российского побережья Черного моря и его влияние на характеристики вод // *Система Черного моря*. Москва : Научный мир, 2018. С. 287–322. EDN THXBYZ. doi:10.29006/978-5-91522-473-4.2018.287-322
11. *Зоткин Г. А., Караваев Д. А.* Влияние деятельности человека на биогеохимические циклы // *Современные наукоемкие технологии*. 2013. № 8, ч. 2. С. 330.
12. *Spokes L. J., Jickells T. D.* Is the atmosphere really an important source of reactive nitrogen to coastal waters? // *Continental Shelf Research*. 2005. Vol. 25, iss. 16. P. 2022–2035. doi:10.1016/j.csr.2005.07.004
13. *Баранов Д. Ю., Моисеенко Т. И., Дину М. И.* Геохимические закономерности формирования атмосферных выпадений в условно фоновом районе Валдайского национального парка // *Геохимия*. 2020. Т. 65, № 10. С. 1025–1040. EDN VBERZN. doi:10.31857/S0016752520100039
14. *Redfield A. C.* On the proportions of organic derivatives in sea water and their relation to the composition of plankton // *James Johnstone Memorial Volume / J. Johnstone, R. J. Daniel*. Liverpool : University Press of Liverpool, 1934. P. 176–192.
15. *Хоружий Д. С., Коновалов С. К.* Кремний в водах Севастопольской бухты весной 2008 года // *Морской гидрофизический журнал*. 2010. № 3. С. 40–51. EDN TMJWNJ.
16. *Вареник А. В., Козловская О. Н., Симонова Ю. В.* Оценка поступления биогенных элементов с атмосферными выпадениями в районе Южного берега Крыма (Кацивели) в 2010–2015 годах // *Морской гидрофизический журнал*. 2016. № 5. С. 65–75. doi:10.22449/0233-7584-2016-5-65-75
17. *Iavorivska L., Boyer E. W., DeWalle D. R.* Atmospheric deposition of organic carbon via precipitation // *Atmospheric Environment*. 2016. Vol. 146. P. 153–163. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2016.06.006>
18. *Вареник А. В.* Применение метода Брандона для оценки содержания неорганического азота в атмосферных осадках // *Метеорология и гидрология*. 2019. № 5. С. 26–31. EDN LLDLGB.
19. *Brzezinski M. A.* The Si:C:N ratio of marine diatoms: interspecific variability and the effect of some environmental variables // *Journal of Phycology*. 1985. Vol. 21, iss. 3. P. 347–357. <https://doi.org/10.1111/j.0022-3646.1985.00347.x>
20. *Демидов А. Б.* Сезонная изменчивость и оценка годовых величин первичной продукции фитопланктона в Черном море // *Океанология*. 2008. Т. 48, № 5. С. 718–733. EDN JSJSHX.

Поступила 20.12.2022 г.; одобрена после рецензирования 25.01.2023 г.; принята к публикации 01.02.2023 г.; опубликована 24.03.2023 г.

Об авторах:

Вареник Алла Валерьевна, старший научный сотрудник, Морской гидрофизический институт РАН (299011, Россия, Севастополь, ул. Капитанская, 2), кандидат географических наук, **ResearcherID: H-1880-2014**, *alla.varenik@mhi-ras.ru*

Мыслина Мария Андреевна, младший научный сотрудник, Морской гидрофизический институт РАН (299011, Россия, Севастополь, ул. Капитанская, 2), **ORCID ID: 0000-0002-0054-0379**, *myslina@mhi-ras.ru*

Тарасевич Диана Вячеславовна, инженер-исследователь, Морской гидрофизический институт РАН (299011, Россия, Севастополь, ул. Капитанская, 2), **ORCID ID: 0000-0003-4893-9685**, *ledi_di2020@bk.ru*

Заявленный вклад авторов:

Вареник Алла Валерьевна – общее научное руководство исследованием, формулировка целей и задач исследования, качественный и количественный анализ результатов и их интерпретация, обсуждение результатов работы, подготовка графических материалов, формулирование выводов

Мыслина Мария Андреевна – обзор литературы по проблеме исследования, качественный и количественный анализ результатов, их интерпретация

Тарасевич Диана Вячеславовна – обзор литературы по проблеме исследования, качественный и количественный анализ результатов, их интерпретация

Все авторы прочитали и одобрили окончательный вариант рукописи.