

## Численное моделирование динамики окислительно-восстановительных условий на границе вода – донные отложения в Севастопольской бухте

Ю. С. Гурова<sup>1\*</sup>, Е. В. Якушев<sup>2,3</sup>, А. В. Березина<sup>2,3</sup>,  
М. О. Новиков<sup>2</sup>, К. И. Гуров<sup>1</sup>, Н. А. Орехова<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Морской гидрофизический институт РАН, Севастополь, Россия,  
<sup>2</sup> Институт океанологии имени П.П. Ширшова РАН, Москва, Россия  
<sup>3</sup> Norwegian Institute for Water Research, Oslo, Norway

\*e-mail: kurinnaya-jul@yandex.ru

### Аннотация

Цель работы – оценка изменчивости характеристик окислительно-восстановительных условий в водной толще и поверхностном слое отложений при изменяющейся антропогенной нагрузке с использованием данных натурных наблюдений и результатов численного моделирования на примере Севастопольской бухты. Выполнен комплексный анализ химических характеристик водной толщи и поровых вод, а также геохимических характеристик донных отложений. Подтверждено, что происходит установленное ранее нарушение естественного гидрохимического режима, связанное с цветением фитопланктона в летнее время и расположением в акватории бухты большого количества ливневых и коммунальных стоков. Несмотря на насыщение придонного слоя вод кислородом (94–113 % нас.), в верхнем слое донных отложений зафиксированы субкислородные условия. Это объясняется преобладанием мелкозернистой фракции и высоким содержанием органического углерода. Математические расчеты выполнялись с помощью одномерной бентосно-пелагической модели *Bottom RedOx Model (BROM)*. С использованием данных натурных наблюдений проведена валидация результатов численного моделирования. Полученные результаты показали, что модель воспроизводит естественный сезонный ход гидрохимических параметров, связанный с цветением фитопланктона, появлением высоких концентраций органического вещества и его окислением растворенным кислородом. Для оценки последствий поступления различного количества органического вещества в акваторию бухты были проведены два численных эксперимента с уменьшением и увеличением его концентрации. Установлено, что увеличение нагрузки на акваторию бухты приводит к снижению концентрации кислорода (до 12 мкМ) и развитию анаэробных условий в придонном слое вод. Сокращение поступления органического вещества способствует формированию аэробных условий в водной толще и придонном слое вод.

© Гурова Ю. С., Якушев Е. В., Березина А. В., Новиков М. О.,  
Гуров К. И., Орехова Н. А., 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

Однако для донных отложений, с учетом уровня накопленного в них избыточного органического вещества, подобного снижения нагрузки недостаточно. В поровых водах все еще происходит интенсивное потребление кислорода и нитратов и образуются восстановленные формы железа и марганца.

**Ключевые слова:** донные отложения, поровые воды, кислород, органический углерод, моделирование, Черное море, Севастопольская бухта, модель *BROM*

**Благодарности:** работа выполнена в рамках государственного задания ФГБУН ФИЦ МГИ по теме № FNNN-2021-0005 «Прибрежные исследования» и государственного задания ФГБУН ИО РАН № FMWE-2021-0001, при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках Соглашения № 075-15-2021-946, а также при поддержке грантов РФФИ № 20-35-90103 и РНФ № 21-17-00191. Авторы выражают благодарность д-ру физ.-мат. наук А. И. Кубрякову за предоставленные результаты расчета гидродинамических характеристик, полученные с помощью модели *POM*.

**Для цитирования:** Численное моделирование динамики окислительно-восстановительных условий на границе вода – донные отложения в Севастопольской бухте / Ю. С. Гурова [и др.] // Экологическая безопасность прибрежной и шельфовой зон моря. 2023. № 2. С. 71–90. EDN RIPXZQ. doi:10.29039/2413-5577-2023-2-71-90

## Numerical Modelling of RedOx Condition Dynamics at the Water-Sediment Interface in Sevastopol Bay

Yu. S. Gurova<sup>1\*</sup>, E. V. Yakushev<sup>2,3</sup>, A. V. Berezina<sup>2,3</sup>,  
M. O. Novikov<sup>2</sup>, K. I. Gurov<sup>1</sup>, N. A. Orekhova<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Marine Hydrophysical Institute of RAS, Sevastopol, Russia

<sup>2</sup> Shirshov Institute of Oceanology RAS, Moscow, Russia

<sup>3</sup> Norwegian Institute for Water Research, Oslo, Norway

\*e-mail: kurinnaya-jul@yandex.ru

### Abstract

The paper aims at assessing the variability of characteristics of redox conditions in the water column and the surface layer of sediments under changing anthropogenic load using *in situ* observational data and results of numerical modelling (the case of Sevastopol Bay). A comprehensive analysis is carried out of the chemical characteristics of the water column and pore water as well as geochemical characteristics of the bottom sediments. It is confirmed that there is the previously determined violation of the natural hydrochemical regime due to phytoplankton blooms in summer and the location of a large amount of stormwater and municipal wastewater in the bay. Despite the saturation of waters with oxygen in the bottom layer (94–113 % sat.), suboxic conditions are registered in the surface layer of bottom sediments. This is explained by predominance of the fine-grained fraction and high content of organic carbon. Mathematical calculations were performed using the one-dimensional benthic-pelagic Bottom RedOx Model (BROM). The numerical modelling results were validated using *in situ* observational data. The results showed that the model reproduces the natural seasonal variations of hydrochemical parameters associated with phytoplankton blooms, the occurrence of high concentrations of organic matter and its oxidation by the dissolved oxygen. Two numerical experiments with decreased and increased concentrations of organic matter were conducted to assess the effects of varying amounts of the organic matter entering the bay. It was found that the increased load on the bay results in a decrease in the oxygen concentration (up to

12  $\mu\text{M}$ ) and the development of anaerobic conditions in the bottom layer of water. Reduced organic matter input promotes aerobic conditions in the water column and in the bottom water layer. However, for bottom sediments, such a reduction in the load is not sufficient given the level of excess organic matter accumulated in them. The pore waters still consume oxygen and nitrates heavily and produce reduced forms of iron and manganese.

**Keywords:** bottom sediments, pore waters, oxygen, organic carbon, modelling, Black Sea, Sevastopol Bay, BROM model

**Acknowledgements:** The work was carried out under state assignment no. FNNN-2021-0005 “Coastal research” of FSBSI FRC MHI and state assignment no. FMWE-2021-0001 of Shirshov Institute of Oceanology, RAS. The work was funded by the Ministry of Science and Higher Education of Russia under Agreement no. 075-15-2021-946 and by grants no. 20-35-90103 of the RFBR and no. 21-17-00191 of the RSF. The authors are grateful to A. I. Kubryakov, Dr.Sci. (Phys.-Math.), for the provision of calculation results obtained using the POM model.

**For citation:** Gurova, Yu.S., Yakushev, E.V., Berezina, A.V., Novikov, M.O., Gurov, K.I. and Orekhova, N.A., 2023. Numerical Modelling of RedOx Condition Dynamics at the Water-Sediment Interface in Sevastopol Bay. *Ecological Safety of Coastal and Shelf Zones of Sea*, (2), pp. 71–90. doi:10.29039/2413-5577-2023-2-71-90

## Введение

Прибрежные экосистемы, характеризующиеся высоким биоразнообразием, играют значимую роль в социально-экономической сфере. Именно в прибрежных акваториях наблюдается наибольший уровень загрязнения [1].

Антропогенная нагрузка, оказываемая на прибрежные акватории, приводит к поступлению в них дополнительного количества органического вещества и биогенных элементов. Расходование кислорода на окисление органического вещества и других восстановленных соединений приводит к смещению процессов, протекающих за счет анаэробного окисления органического вещества ближе к поверхности донных отложений. В результате этого в верхнем слое отложений кислород исчерпывается, формируются анаэробные условия [2]. Увеличение содержания восстановленных соединений в поверхностном слое отложений приводит к возрастанию их потока в придонный слой вод, в связи с чем в нем также возникают субкислородные или анаэробные условия [3].

Бухты Севастопольского региона являются примером акваторий шельфа Крыма с максимальной антропогенной нагрузкой, в которых накопление органических веществ в донных отложениях значительно преобладает над их разложением [4].

Из всех бухт Севастопольского региона выделяется непосредственно Севастопольская бухта, уровень антропогенной нагрузки на которую с годами продолжает существенно расти [5–7]. Это приводит к интенсивному заиливанию донных отложений, накоплению в них органического углерода, развитию дефицита кислорода в донных отложениях и придонном слое вод и дальнейшему возникновению зон экологического риска.

В акватории бухты в течение длительного времени проводятся различные систематические исследования гидрологических и гидрохимических параметров вод [5, 6, 8–10], пространственного распределения геохимических характеристик донных отложений [11–13], а также уровня их загрязнения [7, 14, 15]. Кроме характеристик твердой фазы донных отложений, также активно исследуется химический состав поровых вод [2, 13, 16].

На основе данных натурных измерений получена важная информация о современном состоянии акватории. Использование результатов модельных расчетов позволяет получить более масштабное (в пространстве и времени) представление о возможных изменениях характеристик экосистемы при изменении влияющих факторов [17, 18].

Для Севастопольской бухты регулярно проводятся работы по моделированию как ее гидродинамического режима [19–21], так и распространения в ней загрязняющих примесей [22, 23]. Однако работ по оценке изменения окислительно-восстановительных условий в донных отложениях и придонном слое вод на пространственно-временном масштабе с использованием методов математического моделирования в исследуемом районе не проводилось.

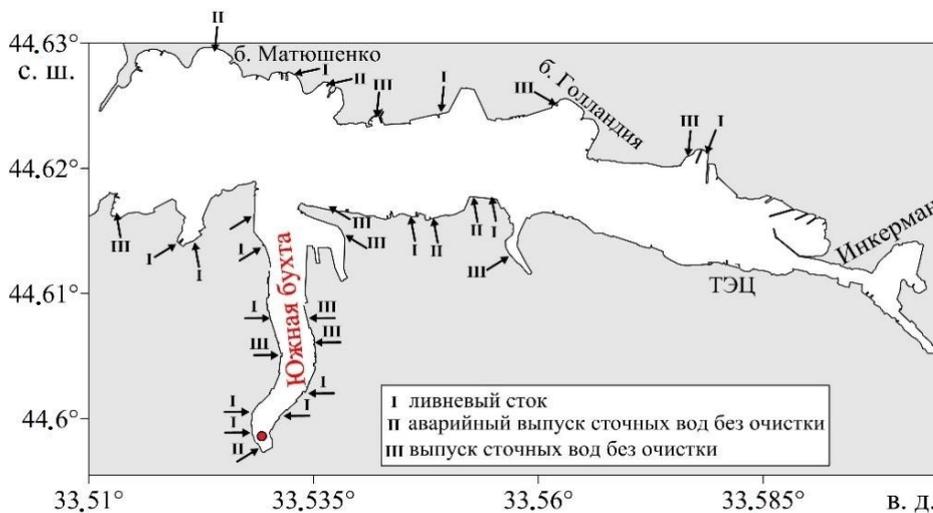
Целью работы является оценка изменчивости характеристик окислительно-восстановительных условий в водной толще и поверхностном слое отложений при изменяющейся антропогенной нагрузке с использованием данных натурных наблюдений и результатов численного моделирования на примере Южной бухты, которая является частью Севастопольской бухты.

#### **Характеристика района**

Севастопольская бухта – полузамкнутая акватория с существенно ограниченным водообменом между бухтой и открытым морем [24]. Акватория бухты находится под постоянным антропогенным прессом [10]. Средняя глубина бухты составляет 12.5 м. На формирование гидрохимической структуры вод Севастопольской бухты значительное влияние оказывает речной сток в восточной части, а также бытовые городские стоки, с которыми в акваторию выносятся дополнительное количество органического вещества (рис. 1) [5, 13, 25]. Долгое время бухта использовалась для выращивания устриц, но сейчас такое использование невозможно в связи с истощением биоресурсов и возрастающим уровнем загрязнения [6]. В настоящее время бухта относится к числу наиболее загрязненных прибрежных акваторий в Черном море [4–7], при этом максимальный уровень загрязнения отмечается в Южной бухте. Эта бухта вытянута в меридиональном направлении и отличается большим количеством источников поступления коммунальных и ливневых стоков и расположением участков для ремонта судов по ее берегам [7, 11, 26, 27] (рис. 1).

Согласно [28], гидродинамический режим экосистемы Южной бухты (рис. 1) характеризуется затрудненным водообменом с основной акваторией бухты, вентилирование вод определяется ветровым режимом. При ветрах северных и северо-восточных направлений происходит запираание вод в Южной бухте. При южных ветрах воды, загрязненные бытовыми стоками, могут выноситься из Южной бухты и достигать северных берегов Севастопольской бухты [28].

При определенных условиях на характеристики придонного слоя вод Южной бухты также оказывают влияние донные отложения [13]. Поверхностный слой донных отложений (0–5 см) в бухте представлен преимущественно песчаными алеврито-пелитовыми илами и в меньшей степени – заиленными ракушняками [11–13]. Накопление крупнозернистого материала на выходе из Севастопольской бухты и вдоль береговой полосы происходит вследствие



Р и с . 1 . Расположение станции отбора колонки донных отложений (красный кружок), а также ливневых и аварийных выпусков сточных вод [13]

F i g . 1 . Location of the bottom sediment column sampling station (red dot) as well as stormwater and emergency wastewater outlets [13]

абразионных процессов. В Южной бухте скорости поступления терригенного материала ослабевают, а в результате интенсивного поступления органического вещества (ОВ) и низкой динамики вод здесь накапливаются мелкозернистые фракции [11, 12]. В последние годы доля илистой фракции в поверхностном слое донных отложений бухты возрастает, что может указывать на заиливание бухты [7]. Вертикальное распределение  $C_{орг}$  в Южной бухте неоднородно и изменяется от 4.5 до 7 % сух. масс. [7].

В соответствии с гидролого-гидрохимическими показателями вод бухты и ее физико-географическими характеристиками, сезонное распределение гидрохимических компонент, в частности кислорода, определяется не только температурным режимом и гидродинамикой вод, но и биологическим фактором, а именно цветением фитопланктона [5]. При этом в кутовой части Южной бухты насыщение придонного слоя вод кислородом в течение года, как правило, не достигает 100 %. По данным [5, 29], массовое цветение фитопланктона как в поверхностном, так и в придонном слое вод наблюдается в июле. Так называемый летний максимум характерен для загрязненных акваторий, к которым относится Севастопольская бухта. Количество фитопланктона снижается в холодный период года, исходя из этого, воды Севастопольской бухты по биомассе фитопланктона можно охарактеризовать как условно чистые в зимний период и как загрязненные – в летний период [29].

За последние 20 лет поступление биогенных элементов и органического вещества в Севастопольскую бухту возросло, что привело к снижению концентрации кислорода и pH, а также подкислению вод бухты [6]. Результаты исследования [16] показали, что окисление органического вещества происходит преимущественно в анаэробных условиях.

## Материалы и методы

Комплексный анализ гидролого-гидрохимических характеристик водной толщи и физико-химических характеристик донных отложений выполнялся в мае 2018 г. в рамках ежеквартальных экспедиций отдела биогеохимии моря Морского гидрофизического института РАН на маломерном судне «Гидрограф-4». Расположение станции отбора проб морской воды и донных отложений в Южной бухте показано на рис. 1.

Пробы морской воды из поверхностного и придонного горизонтов отбирали с помощью батометра.

Содержание растворенного кислорода в пробах воды определяли методом объемного титрования по Винклеру в модификации Карпентера [30]. Методика позволяет получить результаты с точностью  $\pm 0.01$  мл/л ( $\pm 0.4$  мкМ). Степень насыщения кислородом (%) рассчитывали с использованием формулы Вейса [31]

$$\ln C = A_1 + A_2 (100/T) + A_3 \ln (T/100) + A_4 (T/100) + S [B_1 + B_2 (T/100) + B_3 (T/100)^2],$$

где  $C$  – растворимость кислорода при общем давлении в 1 атм. с учетом давления насыщенного водяного пара, мл/л;  $A_{(1,2,3,4)}$  и  $B_{(1,2,3)}$  – константы ( $A_1 = -173.4292$ ;  $A_2 = 249.6339$ ;  $A_3 = 143.3483$ ;  $A_4 = -21.8492$ ;  $B_1 = -0.033096$ ;  $B_2 = 0.014259$ ;  $B_3 = -0.0017$ );  $T$  – абсолютная температура, К;  $S$  – соленость, ЕПС.

Минеральные формы биогенных веществ (фосфаты, кремнекислота, аммонийный азот) анализировали фотометрическим методом на спектрофотометре КФК-3КМ после фильтрации проб морской воды через мембранный фильтр с размером пор 0.45 мкм (за исключением проб на определение содержания ионов аммония)<sup>1)</sup>. При определении концентрации кремнекислоты вносили поправку на соленость, рассчитанную по формуле

$$C_{\text{ист}} = C_{\text{набл}} \cdot (1 + 0.0045S),$$

где  $C_{\text{ист}}$  – истинная концентрация кремнекислоты;  $C_{\text{набл}}$  – наблюдаемая концентрация кремнекислоты;  $S$  – конечная соленость анализируемой пробы, ЕПС<sup>1)</sup>.

Аммонийный азот определяли с помощью модифицированного метода Сэджи – Солорзано для морской воды, в основе которого лежит фенол-гипохлоритная реакция с использованием нитропруссиды натрия и цитрата натрия<sup>2)</sup>. Для определения суммы нитратов и нитритов на проточном автоанализаторе *AutoAnalyzer AA II* (фирма *Bran+Luebbe*) использовался метод восстановления нитратов до нитритов с помощью омедненного кадмия.

Для определения химического состава поровых вод производился отбор колонок донных отложений с помощью трубки из оргстекла диаметром 6 см с вакуумным гидрозатвором.

<sup>1)</sup> Современные методы гидрохимических исследований океана / Под ред. О. К. Бордовского, В. Н. Иваненкова. Москва : ИО АН СССР, 1992. 201 с.

<sup>2)</sup> Thermodynamic of the carbon dioxide system in seawater. Paris : UNESCO, 1987. Vol. 51. P. 3–21. URL: [http://www.jodc.go.jp/jodcweb/info/ioc\\_doc/UNESCO\\_tech/077668eb.pdf](http://www.jodc.go.jp/jodcweb/info/ioc_doc/UNESCO_tech/077668eb.pdf) (дата обращения: 06.06.2023).

При анализе химического профиля поровых вод донных отложений использовался полярографический метод анализа с применением стеклянного Au-Hg-микроэлектрода [13, 32, 33]. Электрод, насыщенный хлоридом серебра, использовался в качестве электрода сравнения, а платиновый электрод – в качестве вспомогательного. Профилирование колонок донных отложений проводилось с вертикальным разрешением от 1 до 10 мм. Главным достоинством метода является возможность проводить анализ химического состава поровых вод в условиях, максимально приближенных к естественным, без разрушения пробы и дополнительной пробоподготовки. Для всех измерений ошибка определения не превышала 10 %.

Гранулометрический состав донных отложений определяли с помощью комбинированного метода декантации и рассеивания. Отделение алевритопелитовой фракции ( $\leq 0.05$  мм) выполняли мокрым просеиванием с последующим определением сухой массы гравиметрически. Крупнозернистые фракции ( $> 0.05$  мм) разделяли ситовым методом сухого просеивания с использованием стандартных сит (ГОСТ 12536-2014).

Содержание углерода ( $C_{орг}$ ) определяли кулонометрически на экспресс-анализаторе АН 7529 по методике, адаптированной для морских донных отложений. Значение среднеквадратического отклонения для проб с содержанием  $C_{орг}$  меньше 0.5 % составило 0.03, а для проб с содержанием  $C_{орг}$  больше 1.5 % оно равнялось 0.08 [34].

### Математическая модель и входные данные

Для расчета окислительно-восстановительных условий и прогноза их возможного изменения в толще вод и поверхностном слое отложений Южной бухты использовалась одномерная бентосно-пелагическая модель *Bottom RedOx Model (BROM)* [35].

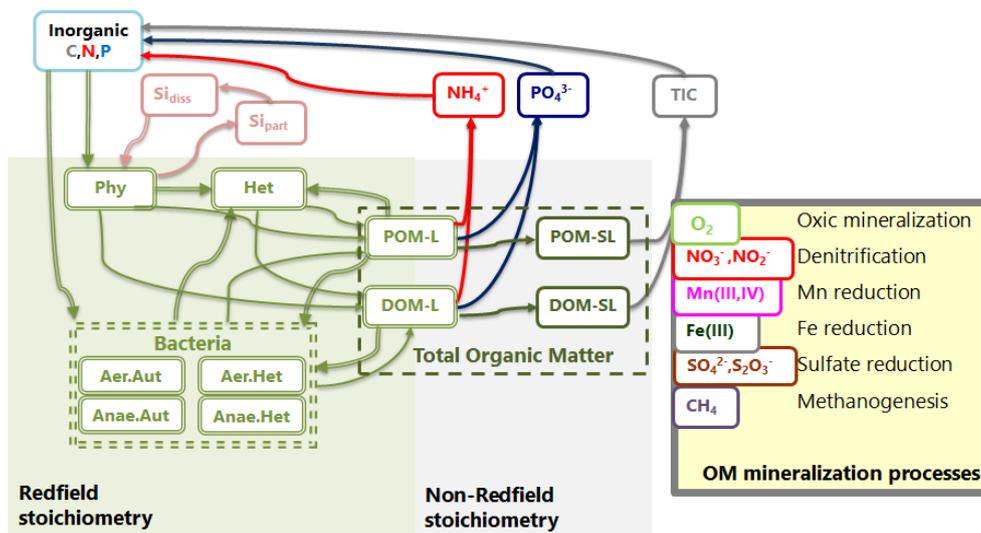
*BROM* интегрирована в существующую модульную платформу *Framework for Aquatic Biogeochemical Modeling (FABM)* и включает в себя двумерную транспортную модель *2DBP* [36] и биогеохимический модуль (*BROM*-биогеохимия) [17, 37–41].

Биогеохимический модуль состоит из нескольких подмодулей, параметризующих процессы в экосистеме и процессы трансформации рассматриваемых в модели химических элементов: азота, фосфора, углерода, кремния, железа, марганца и серы. В рамках модели ОБ представлено как взвешенным лабильным органическим веществом (*particulate organic matter labile, POML*), так и растворенным лабильным органическим веществом (*dissolved organic matter labile, DOML*), которые могут окисляться растворенным кислородом, в составе различных соединений.

Уравнения и параметры, используемые в *BROM*, приведены в работе [35], а блок-схема модели показана на рис. 2.

Временная изменчивость концентрации вещества обусловлена его диффузией и седиментацией с учетом процессов, приводящих к образованию и потреблению этого вещества:

$$\frac{\partial \hat{C}}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} D \frac{\partial \hat{C}_i}{\partial z} - \frac{\partial}{\partial z} (v_i \hat{C}_i) + \varepsilon_h (\hat{C}_{0i} - \hat{C}_i) + T_{birr(i)} + R_i,$$



Р и с . 2. Блок-схема биогеохимического модуля, представленного в *Benthic RedOx Model (BROM)*

F i g . 2. Block diagram of the biogeochemical module provided in the *Benthic RedOx Model (BROM)*

где  $\hat{C}_i$  – концентрация, ммоль·м<sup>-3</sup> общего объема,  $i$ -й переменной состояния;  $D(z, t)$  – коэффициент вертикальной диффузии;  $v_i$  – скорость оседания;  $\varepsilon_i(z, t)$  – удельная скорость релаксации климатической концентрации  $\hat{C}_{0i}(z, t)$ ;  $T_{birr(i)}$  – тенденция, обусловленная биоирригацией (отлична от нуля только для растворенных веществ в придонном слое водной толщи);  $R_i$  – источники минус стоки.

Скорость оседания  $v_i$  отлична от нуля только для взвешенных (нерастворенных) переменных и определяется на каждом временном шаге биогеохимическим модулем [36].

Вертикальная сетка в *BROM*-транспорте разделена на водную толщу, придонный пограничный слой и донные отложения. Шаг сетки в водной толще составляет 2 м. Для придонного слоя вод (1 м над поверхностью отложений) шаг сетки уменьшается по направлению к границе вода – дно от 20 см до 17 мм для слоя наилка (*fluffy*). Для верхнего слоя отложений шаг сетки увеличивается геометрически вниз от границы слоя наилка от 1.5 мм до 20 мм. В результате получается полная сетка с неравномерным интервалом и максимальным разрешением вблизи границы вода – дно. В этой вертикальной сетке температура, соленость и биогеохимические концентрации определяются в центрах слоев, а коэффициенты диффузии, скорости оседания и результирующие потоки определяются на границах между слоями [36].

В качестве входных данных в гидрофизическом блоке *BROM* были использованы результаты расчета модели *Princeton Ocean Model (POM)*, адаптированной для бухт Севастопольского региона [19].

## Результаты и обсуждение

### *Химический состав придонного слоя вод*

Концентрации гидрохимических параметров в поверхностном и придонном слое вод в период с февраля 2017 по февраль 2022 г. показаны на рис. 3.

Для поверхностного слоя вод с апреля по сентябрь наблюдаются высокие значения степени насыщения вод кислородом (98–102 %), а с ноября по февраль – снижение этих значений (87–94 %). Такое уменьшение содержания кислорода объясняется тем, что в холодное время в связи с отсутствием цветения фитопланктона, вероятно, кислород расходуется на окисление поступающих в бухту органических веществ [5].

Из литературных источников известно, что в кутовой части Южной бухты отмечаются максимальные значения концентраций ионов аммония и суммы нитратов/нитритов как в поверхностном, так и в придонном слое вод [5, 6]. Это объясняется наличием ливневых и хозяйственно-бытовых стоков в кутовой части бухты (рис. 1). Анализ полученных данных подтвердил изменение внутригодового хода гидрохимических параметров [5, 6], имеющее место

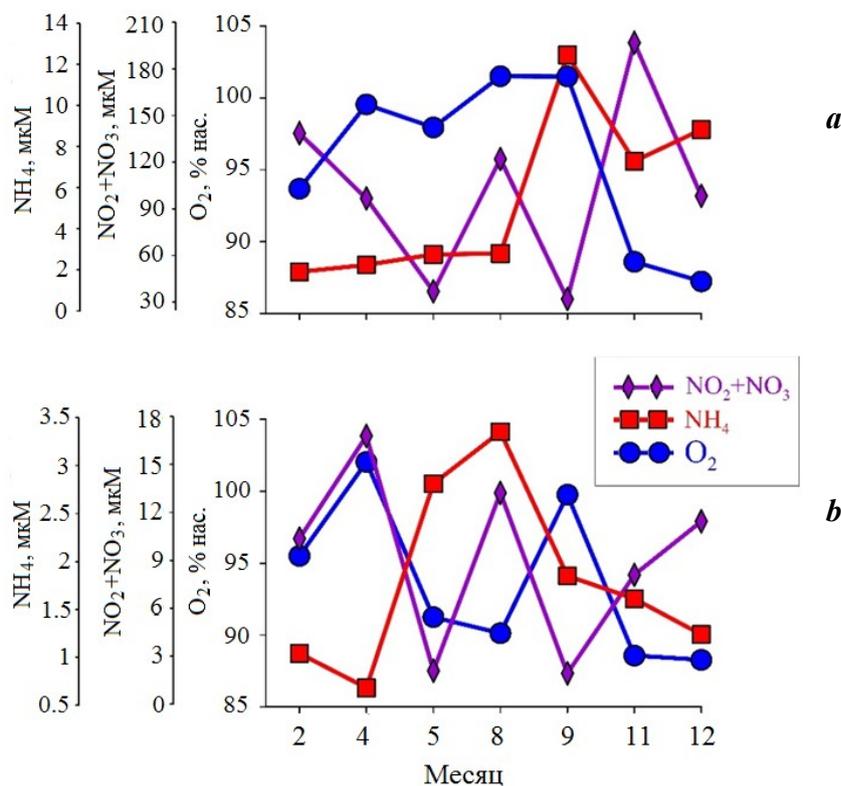


Рис. 3. Временная изменчивость гидрохимических характеристик в поверхностном (а) и придонном (б) слое вод в Южной бухте с 2017 по 2022 г.

Fig 3. Temporal variability of hydrochemical characteristics in the surface (a) and bottom (b) water layers in Yuzhnaya Bay in 2017–2022

для вод Севастопольской бухты, а также существенное различие их концентрации в поверхностном и придонном слоях [6] (рис. 3). Уменьшение концентрации суммы нитратов/нитритов в теплый период года объясняется их потреблением фитопланктоном, а в осенне-зимний сезон их концентрации возрастают.

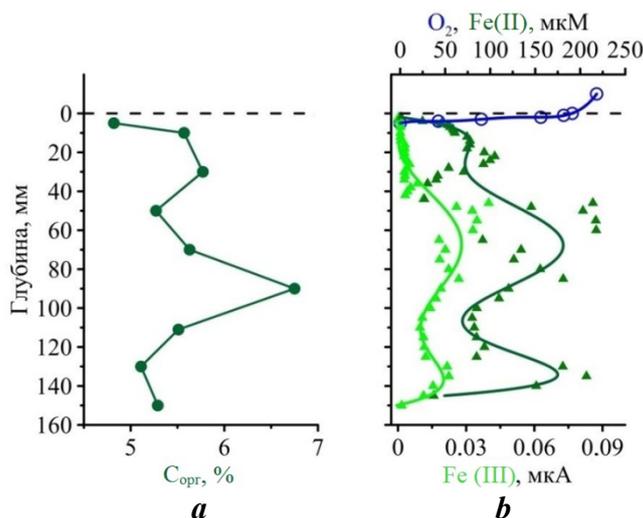
Максимальные концентрации ионов аммония определяли в теплый период года: в поверхностном слое в сентябре, а в придонном – с мая по сентябрь. Это, согласно [5, 6], объясняется процессами бактериальной деструкции органического вещества, а также интенсификацией процессов поступления ливневых и коммунальных стоков в летний период.

#### *Геохимический состав донных отложений*

Поверхностный слой (0–5 см) донных отложений в кутовой части Южной бухты образован преимущественно илистым материалом (78 %), состоящим на 51 % из пелито-алевритовой фракции и на 27 % из алеврито-пелитовой. Доля мелкозернистого материала с глубиной возрастала. Содержание  $C_{орг}$  в поверхностном слое составило 4.82 %, а его вертикальное распределение отличалось наличием нескольких пиков концентраций на глубине 30 и 90 мм (рис. 4, *a*).

#### *Химический состав поровых вод*

В кутовой части Южной бухты кислород проникал в донные отложения на глубину до 4 мм, его средняя концентрация составила 132 мкМ (до 79 % нас.). Характеристики поровых вод определялись процессами с участием растворенных форм железа (Fe (II, III)) с максимумами в слое 40–60 мм и 130–140 мм (рис. 4, *b*). Средняя концентрация Fe (II) составила 398 мкМ.



Р и с . 4. Вертикальное распределение  $C_{орг}$  (*a*) и компонентов поровых вод (*b*) донных отложений в Южной бухте

F i g . 4. Vertical distribution of  $C_{орг}$  (*a*) and pore water components (*b*) in the bottom sediments of Yuzhnaya Bay

Анализ поровых вод донных отложений показал, что, несмотря на достаточное насыщение придонного слоя вод кислородом (94–113 % нас.), в верхнем слое донных отложений сформировались субкислородные условия. Это объясняется преобладанием мелкозернистой фракции (> 75 %) и высоким содержанием  $C_{орг}$  (> 4 %).

Для прогноза изменчивости окислительно-восстановительных условий в донных отложениях и придонном слое вод Южной бухты на пространственно-временном масштабе была проведена валидация результатов численного моделирования и серия модельных экспериментов, предполагающая изменение поступления количества ОВ в акваторию бухты.

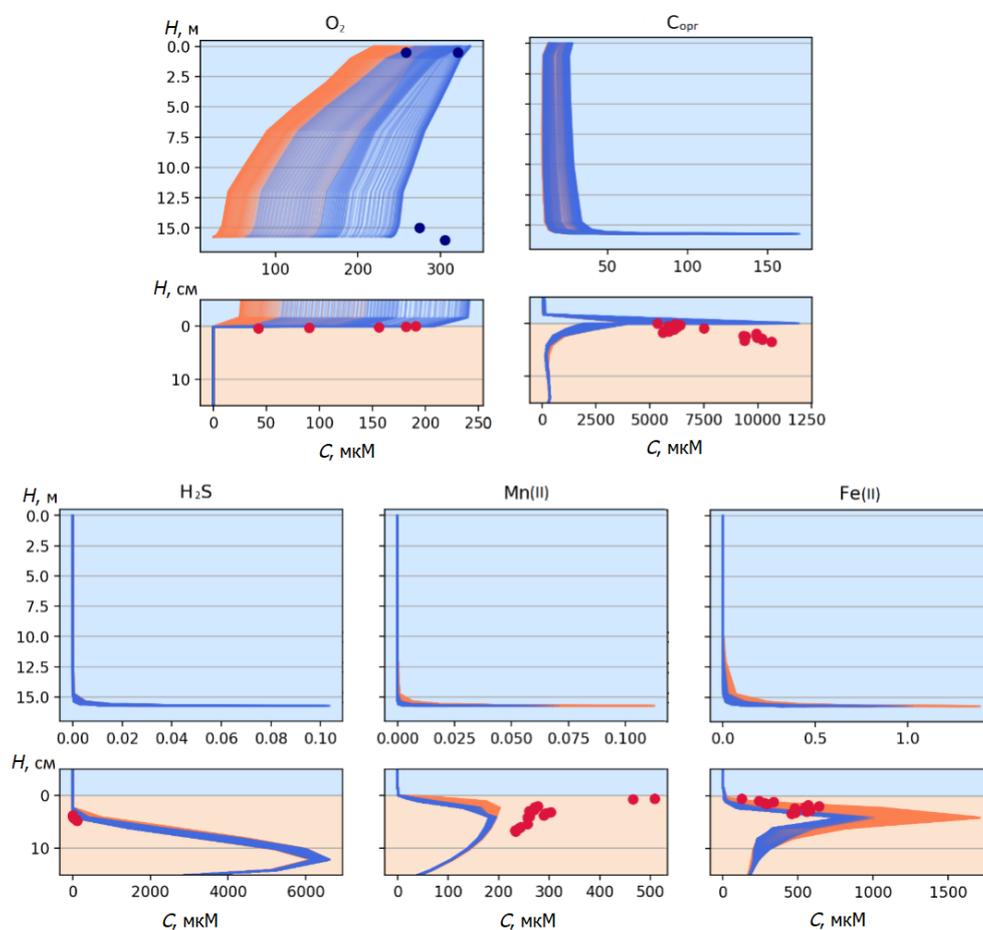
#### *Валидация численных расчетов*

Для валидации результатов численного моделирования использовались натурные данные, полученные для водной толщи (концентрации  $O_2$ ) и донных отложений (концентрации  $O_2$ , Fe(II), Mn(II),  $H_2S$ ,  $C_{орг}$ ) в ходе экспедиций по Севастопольской бухте (Южная бухта) на маломерном судне «Гидрограф 4» в 2017–2020 гг. Для сравнения численных результатов с данными натурных наблюдений проводился запуск модели *BROM* с вертикально однородным начальным распределением параметров. После достижения квазистационарного состояния с сезонными колебаниями исследуемых параметров результаты сравнивали с данными натурных наблюдений. Для того чтобы модель адекватно воспроизводила сезонную динамику биогеохимических характеристик и чтобы адаптировать параметры модели к локальным условиям, модель запускали несколько раз. Результаты валидации представлены на рис. 5, 6.

При моделировании были учтены биогеохимические процессы, протекающие при различных окислительно-восстановительных условиях, которые определяют механизмы минерализации ОВ (аэробное окисление, денитрификация, восстановление марганца и железа, а также сульфатредукция). Большинство результатов модельных расчетов в целом соответствовали концентрациям измеренных параметров в водной толще, донных отложениях и поровых водах (точки на рис. 5).

Для оценки последствий изменения поступления ОВ для распределения в акватории бухты гидрохимических характеристик были проведены два численных эксперимента. Первый эксперимент предполагал увеличение концентрации ОВ в два раза по сравнению с концентрацией, наблюдаемой в акватории бухты. Установлено, что сезонный ход биогеохимических процессов нарушается (рис. 7). Увеличение поступления ОВ может быть следствием увеличения вклада ливневых и аварийных выпусков сточных вод, поступающих в акваторию бухты (см. рис. 1).

Резкое возрастание количества ОВ активизирует процесс расходования кислорода на его окисление и нарушает сезонный ход кислорода. Если избыточное поступление ОВ происходит в феврале, то в июне в придонном слое вод формируются субкислородные условия (концентрация кислорода снижается до 12 мкМ) [42], а в августе такие условия возникают и в водной толще. В сентябре в верхнем слое отложений появляется сероводород, в придонном слое вод условия изменяются на анаэробные. Возврат к первоначальным условиям экосистемы бухты происходит медленно и длится несколько месяцев.



Р и с . 5 . Рассчитанные сезонные изменения (оранжевые линии – теплый сезон, синие – холодный) вертикальных профилей концентрации растворенного кислорода ( $O_2$ ), органического углерода ( $C_{opr}$ ), сероводорода ( $H_2S$ ), восстановленного железа ( $Fe(II)$ ), восстановленного марганца ( $Mn(II)$ ) и данные натурных наблюдений (красные точки – теплый сезон, синие – холодный) в водной толще (верхние панели), а также в придонном слое вод и донных отложениях (нижние панели)

Fig. 5. Calculated seasonal changes of vertical profiles of the concentration of dissolved oxygen ( $O_2$ ), organic carbon ( $C_{org}$ ), hydrogen sulfide ( $H_2S$ ), reduced iron ( $Fe(II)$ ), reduced manganese ( $Mn(II)$ ) and data from *in situ* observations in the water column (upper panels) and in the bottom layer of waters and bottom sediments (lower panels). The orange and blue lines are simulated warm and cold seasons, red and blue dots are *in situ* data in warm and cold seasons

Для второго численного эксперимента концентрацию ОВ уменьшали в два раза по сравнению с наблюдаемой концентрацией в бухте (рис. 8).

Установлено, что при снижении нагрузки на бухту сохраняется сезонный ход биогеохимических параметров. Интенсивность цветения фитопланктона снижается, а период цветения растягивается с марта по октябрь. При расходовании кислорода на окисление ОВ субкислородные условия не возникают ни в придонном слое вод, ни в водной толще. Минимальная концентрация

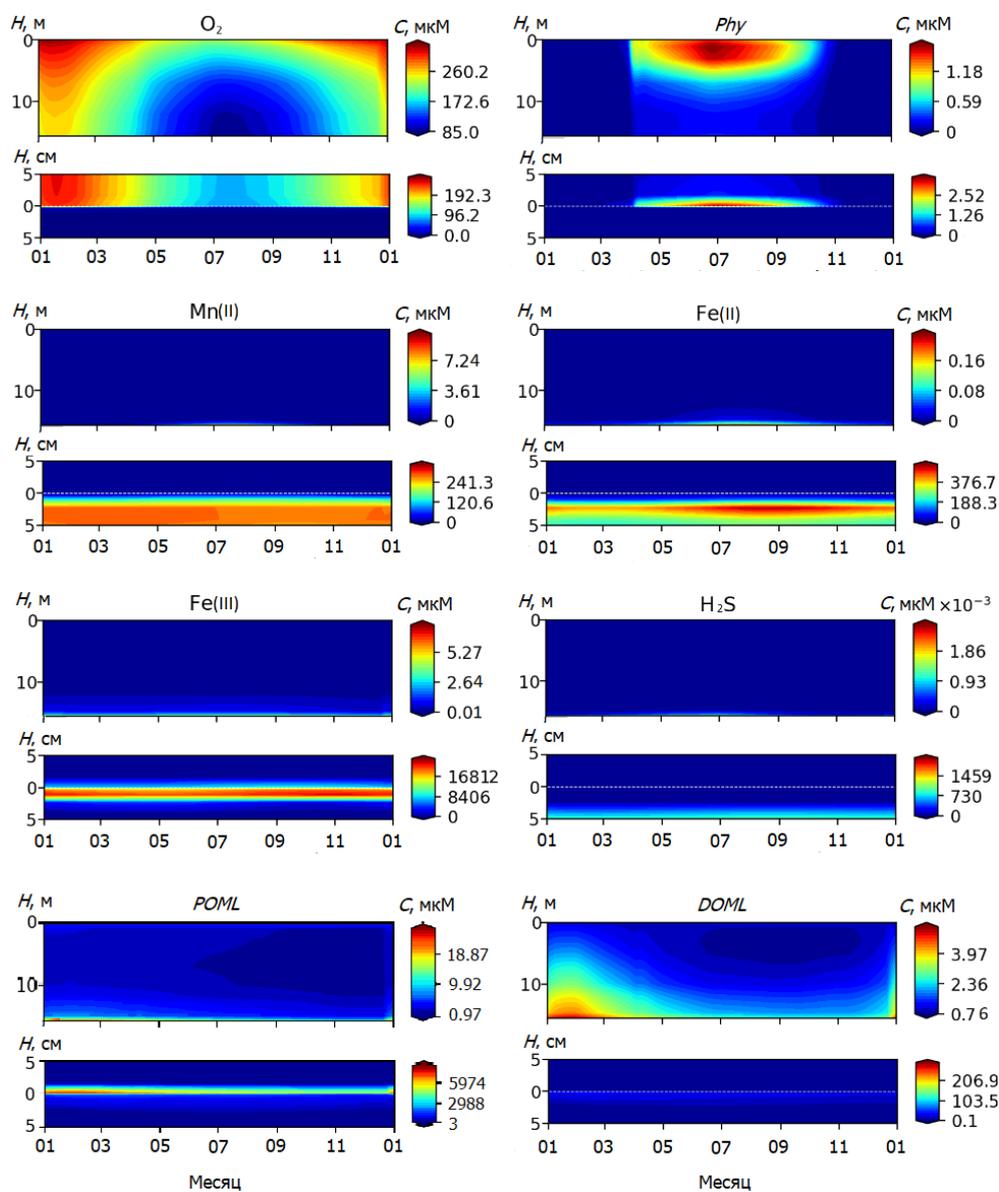


Рис. 6. Результаты численных расчетов сезонной динамики переменных модели *BROM* в водной толще (верхние панели), а также в придонном слое вод и донных отложениях (нижние панели) при адаптации модели к акватории Южной бухты. *Phy* – фитопланктон

Fig. 6. The results of numerical calculations of seasonal dynamics of the *BROM* model variables in the water column (upper panels) and in the bottom layer of waters and bottom sediments (lower panels) when adapting the model to the waters of Yuzhnaya Bay. *Phy* – phytoplankton

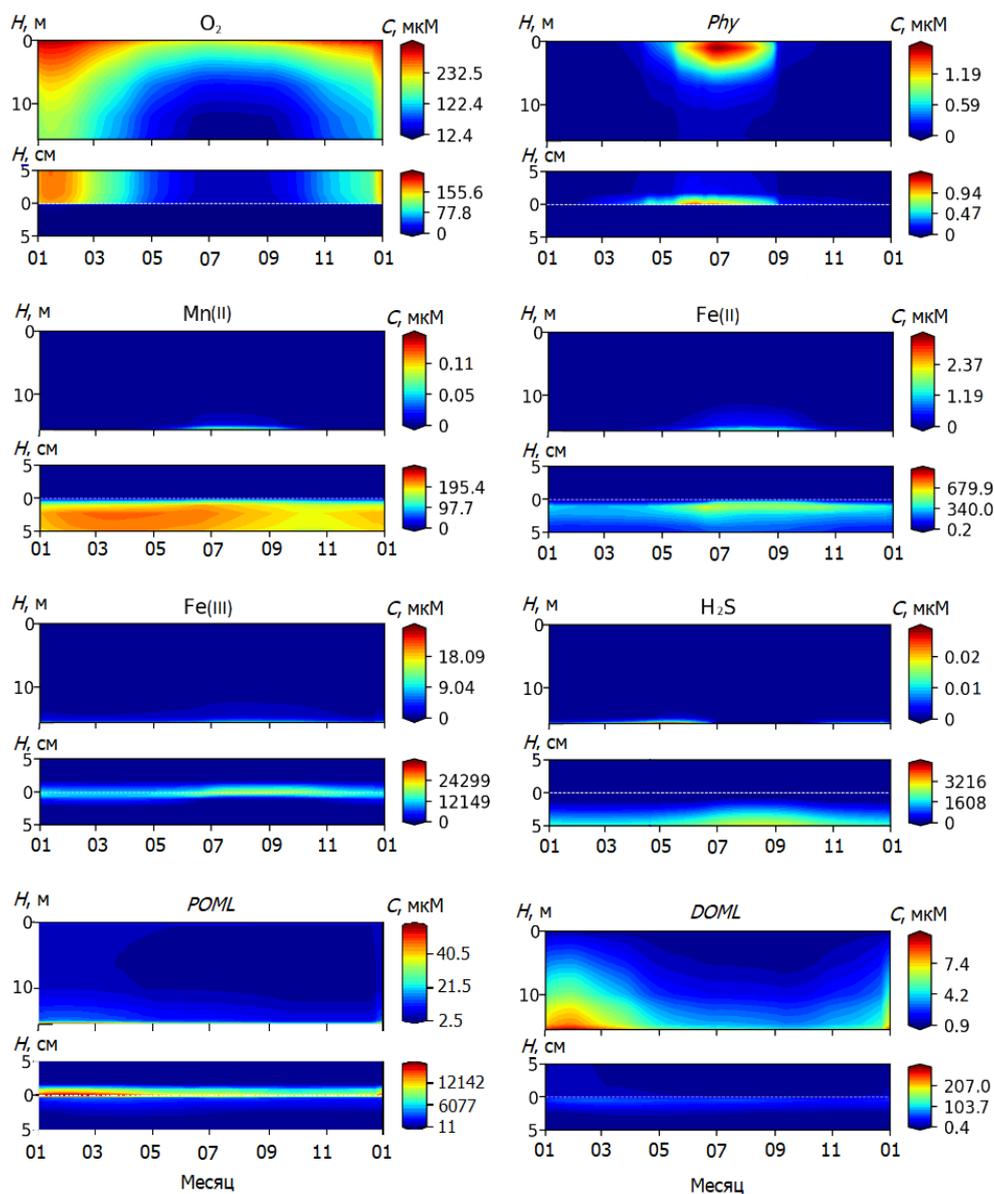


Рис. 7. Результаты численных расчетов сезонной динамики переменных модели *BROM* в водной толще (верхние панели), а также в придонном слое вод и донных отложениях (нижние панели) при увеличении содержания органического вещества. *Phy* – фитопланктон

Fig 7. The results of numerical calculations of seasonal dynamics of the BROM model variables in the water column (upper panels) and in the bottom layer of water and bottom sediments (lower panels) with an increase in the content of organic matter. *Phy* – phytoplankton

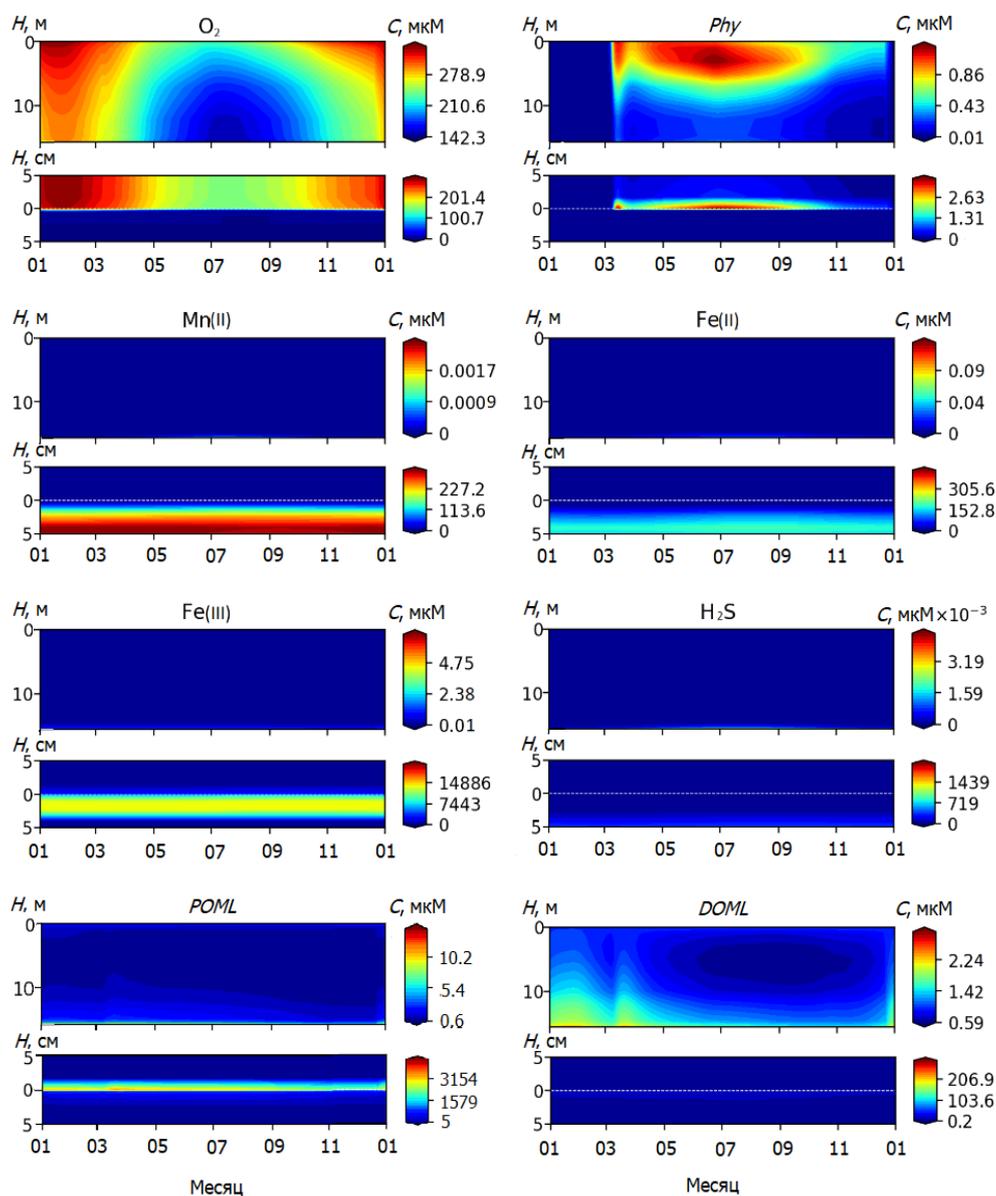


Рис. 8. Результаты численных расчетов сезонной динамики переменных модели *BROM* в водной толще (верхние панели), а также в придонном слое вод и донных отложениях (нижние панели) при уменьшении содержания *OB*. *Phy* – фитопланктон

Fig. 8. Results of numerical calculations of seasonal dynamics of variables of the *BROM* model in the water column (upper panels) and in the bottom layer of waters and bottom sediments (lower panels) with a decrease in the content of organic matter. *Phy* – phytoplankton

кислорода в придонном слое вод отмечается в июле и составляет 142 мкМ, что соответствует аэробным условиям. Однако в донных отложениях, несмотря на наличие кислорода в придонном слое вод, фиксируются субкислородные условия, на что указывает присутствие восстановленных форм железа и марганца в поровых водах.

### **Выводы**

На основании наблюдений и моделирования показано, что окислительно-восстановительные условия в донных отложениях в наибольшей степени зависят от сезонных изменений содержания кислорода в придонном слое вод, гранулометрического состава отложений и поступления в них ОВ. При этом донные отложения, будучи источником вторичного загрязнения вод, также могут определять гидрохимические характеристики и окислительно-восстановительные условия в придонном слое вод.

Показано, что модель *BROM*, использованная в работе для оценки окислительно-восстановительных условий в донных отложениях и придонном слое вод Южной бухты, хорошо воспроизводит сезонный ход гидрохимических параметров. Смоделированное увеличение нагрузки (увеличение концентрации ОВ в два раза) на акваторию бухты приводит к накоплению ОВ и снижению концентрации кислорода (до 12 мкМ), а также к нарушению сезонного хода кислорода в придонном слое вод. Результаты численных экспериментов показали, что если среднегодовая концентрация ОВ на поверхности увеличивалась со 107 до 195 мкМ, в придонном слое вод развивались анаэробные условия.

Изменение нагрузки на акваторию бухты, заключающееся в уменьшении поступления ОВ в два раза, способствовало тому, что в течение всего года концентрация кислорода не опускалась ниже 142 мкМ, в водной толще и придонном слое вод сохранялись аэробные условия. Однако для донных отложений подобного снижения нагрузки недостаточно. Учитывая уровень накопленных загрязняющих веществ, определяющийся высокими концентрациями органического углерода в поверхностном слое отложений (> 4 %), кислорода на окисление ОВ по-прежнему не хватает, в поровых водах все еще образуются восстановленные формы железа и марганца, что указывает на развитие в донных отложениях субкислородных условий.

### **СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. *Брянцев В. А., Литвиненко Н. М., Себах Л. К.* Антропогенные воздействия на экосистему Черного моря (результаты природоохранных исследований ЮгНИРО в последнее десятилетие) // Труды ЮгНИРО. 1997. Т. 43. С. 16–27.
2. *Орехова Н. А., Коновалов С. К.* Кислород и сульфиды в донных отложениях прибрежных районов Севастопольского региона Крыма // Океанология. 2018. Т. 58, № 5. С. 739–750. EDN XWVHWX. doi:10.1134/S0030157418050106
3. Reactive transport in surface sediments. II. Media: An object-oriented problem-solving environment for early diagenesis / F. J. R. Meysman [et al.] // Computers and Geosciences. 2003. Vol. 29, iss. 3. P. 301–318. [https://doi.org/10.1016/S0098-3004\(03\)00007-4](https://doi.org/10.1016/S0098-3004(03)00007-4)
4. Оценка состояния карбонатной системы вод и изменения содержания органического углерода в донных осадках Севастопольской бухты по данным наблюдений за 1998 – 2005 годы / О. Г. Игнатьева [и др.] // Морской гидрофизический журнал. 2008. № 2. С. 57–66. EDN YORKBV. doi:10.1007/s11110-008-9010-x

5. Гидролого-гидрохимический режим Севастопольской бухты и его изменения под воздействием климатических и антропогенных факторов / В. А. Иванов [и др.]. Севастополь : МГИ НАНУ, 2006. 90 с. URL: [http://mhi-ras.ru/assets/files/gidrologo-gidrohimicheskij\\_rezhim\\_sevastopolskoj\\_buhty\\_2006.pdf](http://mhi-ras.ru/assets/files/gidrologo-gidrohimicheskij_rezhim_sevastopolskoj_buhty_2006.pdf) (дата обращения: 10.05.2023).
6. Орехова Н. А., Вареник А. В. Современный гидрохимический режим Севастопольской бухты // Морской гидрофизический журнал. 2018. Т. 34, № 2. С. 134–146. EDN YNHCQR. doi:10.22449/0233-7584-2018-2-134-146
7. Гуров К. И., Котельянец Е. А. Распределение Cr, Cu, Ni, Pb, Zn, Sr, Ti, Mn, Fe в донных отложениях Севастопольской бухты (Черное море) // Морской гидрофизический журнал. 2022. Т. 38, № 5. С. 512–529. EDN IOYNEZ. doi:10.22449/0233-7584-2022-5-512-529
8. Свищев С. В., Коновалов С. К., Кондратьев С. И. Закономерности сезонных изменений содержания и распределения кислорода в водах Севастопольской бухты // Морской гидрофизический журнал. 2011. № 4. С. 64–78. EDN TMJXAB. doi:10.1007/s11110-011-9122-6
9. Моисеенко О. Г., Орехова Н. А. Исследование механизма многолетней эволюции цикла углерода в экосистеме Севастопольской бухты // Морской гидрофизический журнал. 2011. № 2. С. 72–83. EDN TMJWVV. doi:10.1007/s11110-011-9111-9
10. Орехова Н. А., Медведев Е. В., Коновалов С. К. Характеристики карбонатной системы вод Севастопольской бухты в 2009–2015 гг. // Морской гидрофизический журнал. 2016. № 3. С. 40–51. EDN WNAFTF. doi:10.22449/1573-160X-2016-3-36-46
11. Овсяный Е. И., Романов А. С., Игнатьева О. Г. Распределение тяжелых металлов в поверхностном слое донных осадков Севастопольской бухты (Черное море) // Морской экологический журнал. 2003. № 2. С. 85–93. EDN UCBJFH.
12. Влияние физико-химических характеристик донных осадков на распределение микроэлементов на примере бухт Севастополя (Черное море) / А. С. Романов [и др.] // Экология моря. 2007. Вып. 73. С. 85–90. EDN UKFFBD.
13. Орехова Н. А., Коновалов С. К. Полярграфия донных осадков Севастопольской бухты // Морской гидрофизический журнал. 2009. № 2. С. 52–66. EDN VJFPQN. doi:10.1007/s11110-009-9038-6
14. Соловьёва О. В., Тихонова Е. А. Динамика содержания органического вещества в донных отложениях портовых акваторий Севастополя // Ученые записки Крымского федерального университета им. В. И. Вернадского. Биология. Химия. 2018. Т. 4, № 4. С. 196–206. EDN YTABLV. URL: [http://sn-biolchem.cfuv.ru/wp-content/uploads/2018/12/ilovepdf\\_com-196-206.pdf](http://sn-biolchem.cfuv.ru/wp-content/uploads/2018/12/ilovepdf_com-196-206.pdf) (дата обращения: 10.05.2023).
15. Содержание хлорорганических соединений в компонентах экосистемы реки Черной и оценка их выноса в Севастопольскую бухту в зимний сезон 2020 года / Л. В. Малахова [и др.] // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. 2020. № 5. С. 7–14. EDN IRQJBF. doi:10.17513/mjpf.13061
16. Орехова Н. А., Коновалов С. К., Медведев Е. В. Особенности регионального баланса неорганического углерода морских экосистем в условиях антропогенной нагрузки // Морской гидрофизический журнал. 2019. Т. 35, № 3. С. 248–260. EDN ZOODIE. doi:10.22449/0233-7584-2019-3-248-260
17. Analysis of the water column oxic/anoxic interface in the Black and Baltic seas with a numerical model / E. V. Yakushev [et al.] // Marine Chemistry. 2007. Vol. 107, iss. 3. P. 388–410. doi:10.1016/j.marchem.2007.06.003

18. Interannual variability of the Black Sea Proper oxygen and nutrients regime: The role of climatic and anthropogenic forcing / S. Pakhomova [et al.] // *Estuarine, Coastal and Shelf Science*. 2014. Vol. 140. P. 134–145. doi:10.1016/j.ecss.2013.10.006
19. *Кубряков А. И.* Применение технологии вложенных сеток при создании системы мониторинга гидрофизических полей в прибрежных районах Черного моря // *Экологическая безопасность прибрежной и шельфовой зон и комплексное использование ресурсов шельфа*. Севастополь : ЭКОСИ-Гидрофизика, 2004. Вып. 11. С. 31–50. EDN ZQUASP.
20. *Михайлова Э. Н., Шатино Н. Б.* Моделирование циркуляции и пространственной структуры термохалинных полей в Севастопольской бухте с учетом реальных внешних данных // *Морской гидрофизический журнал*. 2005. № 2. С. 60–76. EDN YUFBYT.
21. Математическое моделирование ветрового волнения в Севастопольской бухте / Д. В. Алексеев [и др.] // *Морской гидрофизический журнал*. 2012. № 1. С. 75–84. EDN TGLDOV.
22. *Белокопытов В. Н., Кубряков А. И., Пряхина С. Ф.* Моделирование распространения загрязняющей примеси в Севастопольской бухте // *Морской гидрофизический журнал*. 2019. Т. 35, № 1. С. 5–15. EDN VVXROK. doi:10.22449/0233-7584-2019-1-5-15.
23. *Рябцев Ю. Н., Лемешко Е. М.* Моделирование распространения загрязнений Севастопольской бухты для задач комплексного экологического мониторинга // *Экологическая безопасность прибрежной и шельфовой зон и комплексное использование ресурсов шельфа*. Севастополь : ЭКОСИ-Гидрофизика, 2014. Вып. 28. С. 165–171. EDN VBFSTP.
24. Современное состояние и тенденции изменения экосистемы Севастопольской бухты / Е. В. Павлова [и др.] // *Акватория и берега Севастополя: экосистемные процессы и услуги обществу*. Севастополь : Аквавита, 1999. С. 70–94. URL: <https://repository.marine-research.org/handle/299011/5248> (дата обращения: 15.05.2023).
25. Основные источники загрязнения морской среды севастопольского региона / Е. И. Овсяный [и др.] // *Экологическая безопасность прибрежной и шельфовой зон и комплексное использование ресурсов шельфа*. Севастополь : ЭКОСИ-Гидрофизика, 2001. Вып. 2. С. 138–152. EDN KQOLRV.
26. *Осадчая Т. С., Алёмов С. В., Шадрина Т. В.* Экологическое качество донных осадков Севастопольской бухты: ретроспектива и современное состояние // *Экология моря*. 2004. Вып. 66. С. 82–87. EDN UNYDGN.
27. *Минкина Н. И., Самышев Э. З., Копытов Ю. П.* Многолетние изменения уровня загрязнения и развития планктона в Севастопольской бухте // *Системы контроля окружающей среды*. 2015. № 1. С. 82–93. EDN VRDASZ.
28. *Совга Е. Е., Мезенцева И. В., Хмара Т. В.* Моделирование сезонной изменчивости гидродинамического режима Севастопольской бухты и оценки самоочистительной способности ее экосистемы // *Фундаментальная и прикладная гидрофизика*. 2022. Т. 15, № 2. С. 110–123. EDN AWWRHN. doi:10.48612/fpg/92ge-ahz6-n2pt
29. *Берсенева Г. П., Геворгиз Н. С.* Изменчивость концентрации хлорофилла и феофитина в фитопланктоне Севастопольской бухты за период 2000–2001 гг. // *Экологическая безопасность прибрежной и шельфовой зон и комплексное использование ресурсов шельфа*. Севастополь : ЭКОСИ-Гидрофизика, 2003. Вып. 8. С. 90–97. EDN VXHYCW.
30. *Еремеев В. Н., Коновалов С. К., Романов А. С.* Особенности распределения кислорода и сероводорода в водах Черного моря в осенне-зимний период // *Морской гидрофизический журнал*. 1997. № 4. С. 32–46.

31. *Weiss R. F.* The solubility of nitrogen, oxygen and argon in water and seawater // *Deep Sea Research and Oceanographic Abstracts*. 1970. Vol. 17, iss. 4. P. 721–735. doi:10.1016/0011-7471(70)90037-9
32. *Brendel P. J., Luther III G. W.* Development of a gold amalgam voltammetric micro-electrode for the determination of dissolved Fe, Mn, O<sub>2</sub>, and S(-II) in pore waters of marine and fresh water sediments // *Environmental Science and Technology*. 1995. Vol. 29, iss. 3. P. 751–761. doi:10.1021/es00003a024
33. Simultaneous measurement of O<sub>2</sub>, Mn, Fe, I<sup>-</sup>, and S (-II) in marine pore waters with a Solid-State voltammetric microelectrode / G. W. Luther III [et al.] // *Limnology and Oceanography*. 1998. Vol. 43, iss. 2. P. 325–333. doi:10.4319/lo.1998.43.2.0325
34. *Забегаяев И. А., Шульгин В. Ф., Орехова Н. А.* Применение инструментальных методов анализа донных отложений для экологического мониторинга морских экосистем // *Ученые записки Крымского федерального университета им. В. И. Вернадского. Биология. Химия*. 2021. Т. 7, № 4. С. 242–254. EDN ZRWWTI.
35. Bottom RedOx Model (BROM v.1.1): a coupled benthic–pelagic model for simulation of water and sediment biogeochemistry / E. V. Yakushev [et al.] // *Geoscientific Model Development*. 2017. Vol. 10, iss. 1. P. 453–482. doi:10.5194/gmd-10-453-2017
36. Understanding the biogeochemical impacts of fish farms using a benthic-pelagic model / E. V. Yakushev [et al.] // *Water*. 2020. Vol. 12, iss. 9. 2384. doi:10.3390/w12092384
37. Black Sea biogeochemistry: Response to decadal atmospheric variability during 1960–2000 inferred from numerical modeling / Y. He [et al.] // *Marine Environmental Research*. 2012. Vol. 77. P. 90–102. doi:10.1016/j.marenvres.2012.02.007
38. Mixing in the Black Sea detected from the temporal and spatial variability of oxygen and sulfide – Argo float observations and numerical modelling / E. V. Stanev [et al.] // *Biogeosciences*. 2014. Vol. 11, iss. 20. P. 5707–5732. doi:10.5194/bg-11-5707-2014
39. Importance of the different manganese species in the formation of water column redox zones: Observations and modeling / E. V. Yakushev [et al.] // *Marine Chemistry*. 2009. Vol. 117, iss. 1–4. P. 59–70. doi:10.1016/j.marchem.2009.09.007
40. Redox Layer Model (ROLM): A Tool for Analysis of the Water Column Oxidic/anoxic Interface Processes / E. V. Yakushev [et al.]. Warnemünde, 2007. 59 p. (Meereswissenschaftliche Berichte ; no. 68). doi:10.12754/msr-2007-0068
41. Modeling the influence of oxygenated inflows on the biogeochemical structure of the Gotland Sea, central Baltic Sea: Changes in the distribution of manganese / E. V. Yakushev [et al.] // *Computers and Geosciences*. 2011. Vol. 37, iss. 4. P. 398–409. doi:10.1016/j.cageo.2011.01.001
42. Chemical structure of pelagic redox interfaces: observation and modeling / Edited by E. V. Yakushev. Berlin : Springer, 2013. 290 p. doi:10.1007/978-3-642-32125-2

Поступила 18.02.2023 г.; одобрена после рецензирования 15.04.2023 г.; принята к публикации 03.05.2023 г.; опубликована 26.06.2023 г.

*Об авторах:*

**Гурова Юлия Сергеевна**, младший научный сотрудник, Морской гидрофизический институт РАН (299011, Россия, Севастополь, ул. Капитанская, д. 2), **ORCID ID: 0000-0002-9826-4789**, **ResearcherID: AAB-5628-2019**, *kurinnaya-jul@yandex.ru*

**Якушев Евгений Владимирович**, главный научный сотрудник, Институт океанологии им. П. П. Ширшова РАН (117218, Россия, Москва, Нахимовский пр., д. 36), доктор физико-математических наук, **ORCID ID: 00000-0001-5008-9611**, **ResearcherID: M-5470-2019**, *evgeniy.yakushev@gmail.com*

**Березина Анфиса Владимировна**, ведущий инженер, Институт океанологии им. П. П. Ширшова РАН (117218, Россия, Москва, Нахимовский пр., д. 36), **ORCID: 0000-0001-9356-8807**, **ResearcherID: AAK-7150-2021**, *fisa4247@gmail.com*

**Новиков Матвей Олегович**, инженер, Институт океанологии им. П.П. Ширшова РАН (117997, Россия, Москва, Нахимовский пр., д. 36), **ORCID ID: 0000-0003-3124-3702**, **ResearcherID: AGP-2782-2022**, *novikov.mo@ocean.ru*

**Гуров Константин Игоревич**, младший научный сотрудник, Морской гидрофизический институт РАН (299011, Россия, Севастополь, ул. Капитанская, д. 2), **ORCID ID: 0000-0003-3460-9650**, **ResearcherID: L-7895-2017**, *gurovki@gmail.com*

**Орехова Наталья Александровна**, заведующая отделом биогеохимии моря, Морской гидрофизический институт РАН (299011, Россия, Севастополь, ул. Капитанская, д. 2), кандидат географических наук, **ORCID ID: 0000-0002-1387-970X**, **ResearcherID: I-1755-2017**, *natalia.orekhova@mhi-ras.ru*

*Заявленный вклад авторов:*

**Гурова Юлия Сергеевна** – постановка задачи, анализ результатов расчетов, подготовка текста статьи и графических материалов

**Якушев Евгений Владимирович** – разработка математической модели, численная реализация расчетов, обсуждение результатов, критический анализ и доработка текста

**Березина Анфиса Владимировна** – численная реализация расчетов, подготовка графических материалов

**Новиков Матвей Олегович** – коррекция математической модели

**Гуров Константин Игоревич** – отбор проб, анализ геохимических характеристик донных отложений, подготовка текста статьи и графических материалов

**Орехова Наталья Александровна** – анализ химического состава поровых вод, критический анализ и доработка текста

*Все авторы прочитали и одобрили окончательный вариант рукописи.*