

Н.А.Орехова

Морской гидрофизический институт РАН, г.Севастополь

КОМПОНЕНТЫ ЦИКЛА УГЛЕРОДА ЭКОСИСТЕМЫ СЕВАСТОПОЛЬСКОЙ БУХТЫ (ЧЕРНОЕ МОРЕ) ПО ДАННЫМ 2017 Г.

Выполнен анализ состояния компонентов карбонатной системы Севастопольской бухты на основе данных экспедиционных исследований. Показаны пространственные изменения величин TCO_2 и CO_2 . Определено соотношение органического и неорганического углерода в донных отложениях бухты. Установлено, что цикл углерода в этом районе характеризуется выделением CO_2 в атмосферу и накоплением органического углерода в донных осадках, что привело к развитию зон дефицита кислорода и продукции сульфидов в донных отложениях

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: *цикл углерода, компоненты карбонатной системы, Севастопольская бухта*

Прибрежные экосистемы составляют ~ 7 % вод Мирового океана и представляют большой интерес для исследований. Это связано, в первую очередь, с тем, что они в наибольшей степени подвержены влиянию суши, атмосферы, гидрологических колебаний и, особенно, постоянному антропогенному воздействию, связанному с судоходством, агропромышленным производством, хозяйственно-бытовыми стоками и пр. Природные и антропогенные факторы прибрежных областей Мирового океана вызывают высокую интенсивность биогеохимических процессов. Таким образом, они являются динамичными системами [1] и любые изменения здесь проявляются наиболее ярко и быстро.

Типичным примером антропогенно нагруженной прибрежной акватории является Севастопольская бухта. Она служит зоной интенсивного судоходства, здесь расположены судоремонтные предприятия и причальные стенки, кроме того, наличие выпусков сточных хозяйственно-бытовых и ливневых вод способствует дополнительному поступлению нестойкого органического вещества и биогенных элементов. Постройка заградительного мола в середине 70-х гг. привела к ограничению водообмена с открытой частью и увеличению времени полного обмена вод вдвое [2].

В настоящее время в экосистеме Севастопольской бухты отмечаются значительные изменения физико-химических и биологических характеристик [2, 3], приводящие к развитию зон дефицита кислорода, анаэробных условий, трансформации естественных режимов и смещению природных циклов [4, 5].

Целью данной работы является изучение состояния компонентов карбонатной системы и особенности цикла углерода Севастопольской бухты в условиях активного антропогенного воздействия.

Цикл углерода включает взаимодействие атмосферы, гидросферы и литосферы [6] и определяется физическими и биогеохимическими процессами с участием органических и неорганических форм углерода. Изучение цикла

углерода и его трансформации в условиях антропогенного прессинга и наблюдающихся изменений климата на региональном уровне является основой в понимании глобального цикла углерода и прогноза его устойчивости [7]. Комплексный анализ изменчивости концентрации углекислого газа (CO_2), общего растворенного неорганического углерода (TCO_2), парциального давления углекислого газа ($p\text{CO}_2$), содержания органического и неорганического углерода в донных отложениях и вертикального профиля поровых вод позволит изучить особенности цикла углерода в условиях антропогенной нагрузки.

В данной статье использованы данные экспедиционных исследований, выполненных в Севастопольской бухте в мае 2017 г. и включающих анализ гидрохимических характеристик водной толщи и геохимических характеристик поровых вод и донных отложений по сетке станций, приведенной на рис.1. Пробы воды были отобраны с поверхностного и придонного горизонтов с помощью батометров; отбор проб донных отложений выполнен с использованием трубки из оргстекла, вдавливаемой водолазом в толщу отложений, что позволяет сохранить естественные условия осадков и придонного слоя вод. В пробах воды определяли стандартные гидрохимические характеристики (рН, щелочность, содержание кислорода и биогенных элементов); в донных отложениях – содержание органического и неорганического углерода; в поровых водах – содержание кислорода, сульфидов, растворенных железа и марганца. Определение гидрохимических и геохимических характеристик выполнялось в соответствии с общепринятыми методиками и подходами [3, 6, 8 – 10].



Рис. 1. Схема станций отбора проб воды (●) и донных отложений (○).

Величины общего TCO_2 , CO_2 , $p\text{CO}_2$ получены расчетным путем [6 – 8, 11]. На экосистему Севастопольской бухты в значительной степени оказывают влияние естественные (интенсивность водообмена с мористой частью, сгонно-нагонные ветры, вертикальное перемешивание, а также сток р.Черной) и антропогенные (искусственные экстремальные сбросы Черно-реченского водохранилища, способствующие распреснению вод бухты, сброс хозяйственно-бытовых и ливневых стоков и пр.) факторы. Кроме того, морфометрические особенности, полузамкнутость бухты за счет искусственного сужения входного пролива при определенных ветровых условиях способствуют ухудшению гидрохимического режима и накоплению органического углерода в донных отложениях.

Величина TCO_2 представляет собой сумму продуктов диссоциации угольной кислоты и является интегральной характеристикой, отражающей происходящие в карбонатной системе изменения. Постоянство этого параметра говорит о том, что, несмотря на изменения соотношений компонентов карбонатной системы, суммарный запас растворенного неорганического

углерода в экосистеме остаётся постоянным. Значительное изменение его концентрации означает дополнительное поступление или истощение какого-либо компонента или компонентов карбонатной системы в результате протекания естественных (фотосинтез, минерализация органического вещества, паводковые явления и т.п.) или антропогенных процессов [7].

Концентрация TCO_2 преимущественно контролируется потоком углекислого газа. Наибольший вклад в поток CO_2 и его концентрацию вносят фотосинтез в фотической зоне и окисление органического вещества в придонном слое, а также температурный и гидродинамический факторы. В мае 2017 г. средняя температура поверхностного слоя вод бухты составила 16°C , придонного – 12°C .

В водах Севастопольской бухты, как и следовало ожидать, CO_2 поверхностного слоя вод было меньше его придонного содержания (рис.2), что обусловлено потреблением его на фотосинтез в поверхностном слое и продукцией в результате окисления органического вещества в придонном.

Однако максимальная концентрация ($34,7$ мкмоль/кг) была отмечена в поверхностном слое в кутовой части бух.Южной (рис.1; 2, а). Высокое содержание углекислого газа в данном районе обусловлено аварийным выпуском сточных вод без очистки, насыщенных CO_2 и аллохтонным органическим углеродом. Кроме того, повышенное содержание CO_2 в поверхностных водах было отмечено в районе устья р.Черной (ст.1, рис.1; 2, а), воды которой также являются источником CO_2 . В целом, пространственное распределение CO_2 в верхнем слое вод бухты характеризовалось снижением концентрации CO_2 по направлению от вершины бухты (устья р.Черной) к выходу в мористую часть (рис.2, а), что обусловлено снижением влияния вод р.Черной и увеличением вклада гидродинамического воздействия, способствующего водообмену с мористой частью.

В придонном слое вод пространственное распределение CO_2 было аналогично его распределению в поверхностных водах (рис.2), однако максимальная концентрация отмечена в районе ТЭЦ (ст.8, рис.2, б) и обусловлена сливом пресных теплых вод. Наличие углубления в этом районе также способствует формированию градиента концентраций между придонным и поверхностным слоями, развитию дефицита кислорода как в придонном слое, так и донных отложениях, накоплению органического углерода [3, 5]. Тем самым донные отложения служат дополнительным источником CO_2 для водной толщи.

Как было отмечено выше, концентрация CO_2 в наибольшей степени влияет на состояние карбонатной системы и определяет TCO_2 .

В водах Севастопольской бухты величина TCO_2 придонного слоя вод выше его поверхностных величин. Средняя величина TCO_2 для поверхностного слоя составила 3085 мкмоль/кг, для придонного – 3112 мкмоль/кг, однако разница между этими величинами не превышает 1% . Это свидетельствует о равновесии продукционно-деструкционных процессов в толще вод в среднем по бухте. Однако поверхностный слой вод характеризовался большим по сравнению с придонным слоем диапазоном изменения TCO_2 : от 3044 до 3507 мкмоль/кг, что обусловлено дополнительным поступлением CO_2 из различных источников (воды р.Черной, сточные воды). В целом,

пространственное изменение TCO_2 поверхностного и придонного слоев аналогично распределению CO_2 (рис.2, 3) и проявляет тенденцию к снижению TCO_2 от вершины (устья р.Черной) к выходу из бухты в мористую часть (рис.3). При этом, максимальные величины TCO_2 (3507 мкмоль/кг) наблюдались также в верхнем слое вод кутовой части бух.Южной (ст.17, рис.1; 3, а) как наиболее антропогенно нагруженного района (расположение ремонтных доков, наличие хозяйственно-бытовых и ливневых стоков). В придонном слое максимальные концентрации TCO_2 зафиксированы в районе ТЭЦ (ст.8, рис.1; 2, б). Таким образом, в водах бухты максимальные величины TCO_2 обусловлены увеличением концентрации CO_2 , поступающего с внешними источниками и продуцируемого в результате окисления аллохтонного органического вещества.

Еще одной важной характеристикой состояния карбонатной системы является pCO_2 , которая пропорциональна концентрации CO_2 , а также зависит от температуры, давления и pH морской воды:

$$\text{pCO}_2 = \frac{[\text{CO}_2]}{K_0},$$

где $[\text{CO}_2]$ – равновесная концентрация CO_2 , мкмоль/кг; K_0 – константа Генри для CO_2 , мкмоль/(л·атм).

Величина pCO_2 является динамической характеристикой и наиболее быстро реагирует на любые изменения в системе, в том числе антропогенного характера.

Изменение pCO_2 по площади бухты было аналогично распределению CO_2 , TCO_2 и обусловлено наличием источников CO_2 и легкоокисляемого органического вещества. Максимальные величины pCO_2 также характерны для вод бух.Южной: на ст.17 отмечены наибольшие значения pCO_2 , достигающие 860 мкватм в верхнем слое, в придонном же слое эта величина в два раза ниже, однако остается повышенной. В придонном слое максимальная величина pCO_2 отмечена в районе ТЭЦ (ст.8).

По величине pCO_2 поверхностного слоя можно судить об экосистеме как источнике или стоке углекислого газа. Если величина растворенного pCO_2 превышает величину атмосферного углекислого газа (в настоящее время она составляет ~ 405 мкватм

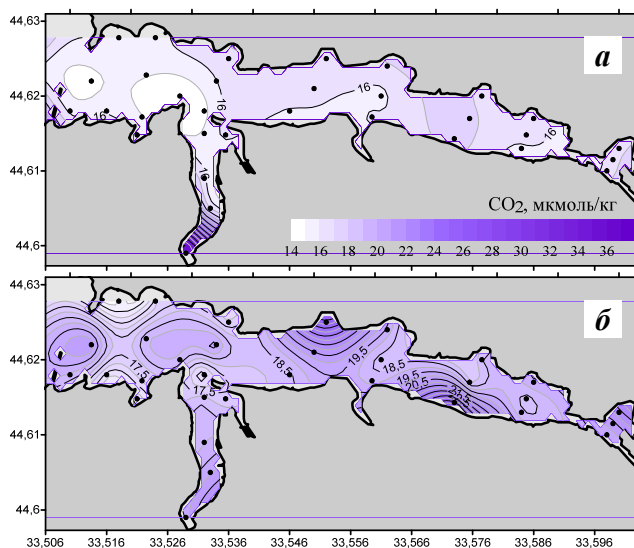


Рис. 2. Пространственное изменение CO_2 в поверхностном (а) и придонном (б) слоях вод Севастопольской бухты.

[12]), то водная толща служит источником углекислого газа. Если меньше, то – поглощает.

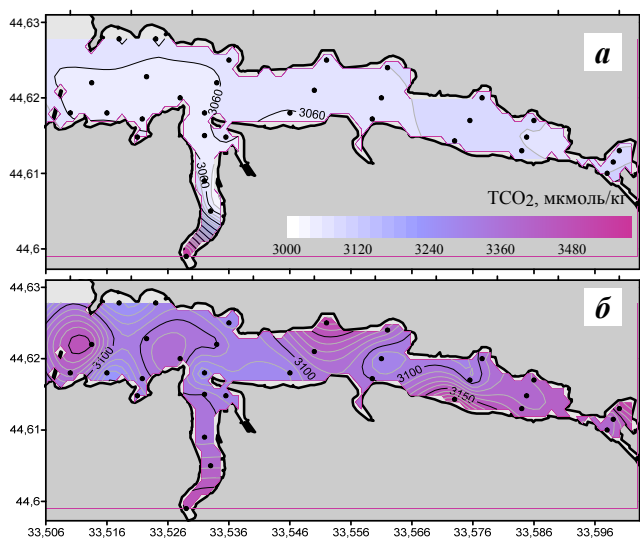
В мае 2017 г. величина $p\text{CO}_2$ составляла ~ 422 мкатм, таким образом воды Севастопольской бухты преимущественно являлись источником CO_2 для атмосферы, что характерно для прибрежных экосистем с высоким содержанием органического углерода, эстуариев и пр. [1, 13].

Поступление избыточных количеств органического углерода и биогенных элементов, способствующих продукции органического углерода в результате фотосинтеза, приводит к тому, что кислорода недостаточно для окисления всего поступающего в придонный слой вод органического углерода и происходит его накопление в донных отложениях. Ранее выполненные исследования показали, что содержание органического углерода в донных отложениях бухты превышает 4 % [3].

Органический углерод и карбонат кальция являются основными осадкообразующими компонентами. В мае 2017 г. содержание органического углерода ($C_{\text{орг}}$) в среднем составило 4,13 % масс. (2,02 – 5,35 % масс.), при этом, минимальное его содержание наблюдалось в районе выхода из бухты (ст.27), максимальное, как и следовало ожидать, – бух.Южной.

Содержание карбонатов (CaCO_3) в донных осадках по сравнению с 2003 – 2008 гг. [5] изменилось незначительно и в настоящее время составляет 29 % (26 – 34 %). Как и следовало ожидать, максимальные величины карбонатности характерны для района выхода из бухты (ст.27).

В системе взаимосвязанных процессов цикла углерода изменяется соотношение $C_{\text{орг}}$ и CaCO_3 в результате приоритетного протекания одной из реакций биогеохимического цикла углерода, с участием органической (продукция органического углерода) и неорганической (продуцируется карбонат кальция) составляющих. Для определения приоритета составляющих цикла углерода (образование CaCO_3 или $C_{\text{орг}}$) в донных отложениях используется отно-



Р и с . 3 . Пространственное изменение TCO_2 в поверхностном (а) и придонном (б) слоях вод Севастопольской бухты.

сительная величина – «rain ratio parameter» γ :

$$\gamma = \frac{\text{CaCO}_3}{(C_{\text{орг}} + \text{CaCO}_3)},$$

где CaCO_3 и $C_{\text{орг}}$ – молярные концентрации неорганического и органического углерода соответственно.

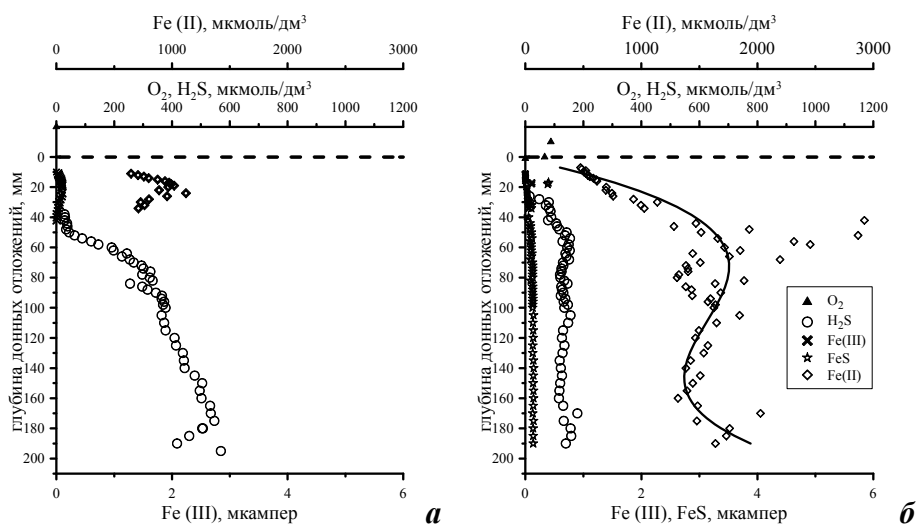
Этот параметр изменяется от нуля до единицы. Если $\gamma = 0$, в донных осадках образуется только органическая форма углерода, и $\gamma = 1$ – образуется только CaCO_3 .

По данным 2017 г. средняя величина γ в донных отложениях бухты в среднем составляла 0,497. Таким образом, в настоящее время в биохимическом процессе углеродного цикла органическая и неорганическая играют в среднем примерно одинаковую роль. Однако анализ пространственного распределения γ -параметра показал, что на большей части площади донных осадков бухты (бух.Южная, район Инкермана $\gamma = 0,38$ и $0,44$ соответственно) преобладает процесс накопления $S_{\text{орг}}$ и только на выходе из нее идет процесс накопления $CaCO_3$ ($\gamma = 0,67$).

Накопление органического углерода, наблюдаемое в донных отложениях Севастопольской бухты, способствует активному расходованию кислорода на его окисление, что сопровождается продуцированием CO_2 . В этом случае донные осадки являются источником CO_2 для придонного слоя вод и, в конечном итоге, для водной толщи в целом. Об этом также свидетельствует величина T_{CO_2} поровых вод донных отложений, которая на порядок превосходит таковую в придонном слое вод (величина T_{CO_2} достигала 20495 мкмоль/кг, ст.19). Кислород в верхнем слое отложений либо отсутствовал, либо глубина его проникновения в толщу осадков не превышала 3 мм (рис.4), а концентрация в придонном слое вод изменялась от 0 (бух.Южная, ст.19, рис.4, а) до 250 мкмоль/л (район Инкермана).

Исчерпание кислорода на окисление органического вещества привело к тому, что в настоящее время основными компонентами поровых вод донных отложений бухты являются растворенные формы железа. При этом максимальные концентрации Fe (II) отмечены в районе Инкермана (ст.4а, 12, рис.4, б) и достигали 3 – 4 ммоль/л, что обусловлено не только наличием стока ТЭЦ, но и расположенными в этом районе судоремонтными доками и производственными площадями, занимающихся распилом металла (Севастопольское ПП АПО «Вторчермет»). В более глубоких слоях отложений основными компонентами являются восстановленные формы серы (сульфиды, гидросульфиды) и продукты их взаимодействия с металлами (ст.12, рис.4, б). Максимальные концентрации сульфидов (до 700 мкмоль/л) были характерны для района бух.Южной (ст.19 и 22). В районе выхода из бухты (ст.27) кислород проникал в толщу осадка до 3 мм, далее следовал слой, где основные процессы протекали за счет окисленных форм азота, марганца, железа, а восстановленные формы сульфидов появлялись ниже 50 мм.

Таким образом, распределение компонентов цикла углерода Севастопольской бухты является неоднородным, и определяется влиянием вод р.Черной в кутовой части бухты (зона смешения речных и морских вод), гидродинамическим воздействием (водообменном с открытой частью моря) и антропогенным влиянием. При этом состояние компонентов карбонатной системы в районе Инкермана (ст.8) и бух.Южной обусловлены исключительно антропогенным воздействием: ливневых и аварийных канализационных стоков, расположением производственных участков, где осуществляется ремонт и стоянка судов, что приводит к накоплению органического углерода и других загрязняющих компонентов в придонном слое вод. В настоящее время в донных отложениях Севастопольской бухты содержание органического углерода $> 4 \%$, однако в наиболее антропогенно нагруженных районах эта величина достигает $5,1 \%$. Активное антропогенное использование вод



Р и с . 4. Вертикальный профиль поровых вод донных отложений, отобранных на ст.19 (а) и ст.12 (б).

бухты и, как результат, продуцирование/поступление органического вещества привело к его активному накоплению в донных отложениях, где в настоящее время преобладает органическая составляющая биогеохимического цикла углерода ($\gamma = 0,39$). Это, в свою очередь, способствовало тому, что поступающий в придонный слой вод кислород активно расходуется на окисление органического вещества в донных отложениях. Как результат, донные отложения служат источником CO_2 для придонного слоя вод. Кроме того, активное расходование кислорода на окисление органического вещества приводит также к развитию анаэробных условий и появлению восстановленных форм элементов (железа и, особенно, сульфидов) в поровых водах.

В цикле углерода экосистемы Севастопольской бухты наблюдается ситуация, характерная для экосистем с повышенным содержанием органического углерода. Воды бухты в мае 2017 г. преимущественно являлись источником углекислого газа для атмосферы, а величина $p\text{CO}_2$ была сопоставима с его величинами, характерными для эстуариев. Можно сказать, что в этот период поток CO_2 был направлен вверх из донных отложений, через водную толщу в атмосферу. Необходимо отметить, что искусственно созданная ситуация в связи с высоким уровнем антропогенной нагрузки и затрудненным водообменом привела к тому, что экосистема бухты по своим характеристикам приближается к эстуарным экосистемам.

Таким образом на примере экосистемы Севастопольской бухты показано, что под влиянием антропогенной нагрузки цикл углерода претерпевает некоторые изменения: в донных отложениях происходит накопление органического углерода и растворение карбонатов, тем самым способствуя поступлению CO_2 в водную толщу и при неблагоприятных условиях выделение в атмосферу.

Работа выполнена в рамках программы государственного задания по теме 0827-2014-0010 «Комплексные междисциплинарные исследования

океанологических процессов, определяющих функционирование и эволюцию экосистем Черного и Азовского морей, на основе современных методов контроля состояния морской среды и гидротехнологий» (шифр «Фундаментальная океанология») и проекта РФФИ №16-35-60006 мол_а_дк «Многолетние изменения характеристик цикла углерода Севастопольской бухты».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Borges A.V., Schiettecatte L.-S., Abril G. et al* Carbon dioxide in European coastal waters // *Estuarine, Coastal and Shelf Science.*– 2006.– № 70.– P.375-387.
2. *Иванов В.А., Овсяный Е.И., Пенетин Л.Н. и др.* Гидролого-гидрохимический режим Севастопольской бухты и его изменения под воздействием климатических и антропогенных факторов.– Севастополь: ЭКОСИ-Гидрофизика, 2006.– 90 с.
3. *Орехова Н.А., Коновалов С.К.* Полярография донных осадков Севастопольской бухты // *Морской гидрофизический журнал.*– 2009.– № 2.– С.52-66.
4. *Riebesel U.* Effects of CO₂ enrichment on marine phytoplankton // *J. Oceanogr.*– 2004.– № 60.– P.719-729.
5. *Орехова Н.А.* Гипоксия и аноксия в донных осадках крымского побережья / *География и туризм* / Отв. ред. Я.Б.Олейник.– Киев: Альтпресс, 2010.– № 4.– С.146-152.
6. *Millero F.J.* The marine inorganic carbon cycle // *Chemical Reviews.*– 2007.– 107, № 2.– P.308-341.
7. *Моисеенко О.Г., Медведев Е.В.* Состояние компонентов карбонатной системы вод Севастопольской бухты по данным экспедиционных исследований 2009 г. // *Экологическая безопасность прибрежной и шельфовой зон и комплексное использование ресурсов шельфа.*– Севастополь, 2011.– вып.25, т.1.– С.255-256.
8. *Zeebe R.E., Wolf-Gladrow D.* CO₂ in seawater: equilibrium, kinetics, isotopes // *Elsev. Oceanogr. Ser.*– 2001.– № 65.– 346 p.
9. *Методы гидрохимических исследований океана.*– М.: Наука, 1978.– 271 с.
10. *UNEP/IOC/IAEA.* Manual for the geochemical analyses of marine sediments and suspended particulate matter.– UNEP, 1995.– № 63.– 74 p.
11. *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.
12. <https://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/data.html>
13. *Raymond P.A., Bauer J.E., Gloucester M., et al* Atmospheric CO₂ evasion, dissolved inorganic carbon production, and net heterotrophy in the York River estuary // *Limnol. Oceanogr.*– 2000.– № 45(8).– P.1707-1717.

Материал поступил в редакцию 19.10.2017 г.
После доработки 13.11.2017 г.

N.A.Orekhova

COMPONENTS OF THE CARBON CYCLE IN ECOSYSTEM OF THE SEVASTOPOL BAY (THE BLACK SEA) IN 2017

The analysis of the components of the carbonate system of the Sevastopol Bay is performed. The organic to inorganic carbon ratio in the bottom sediments of the bay is determined. Spatial variations in the TCO₂ and CO₂ are shown. It is shown that the carbon cycle in this region is characterized by the flux of CO₂ to the atmosphere and accumulation of organic carbon in bottom sediments.

KEYWORDS: carbon cycle, carbonate system components, the Sevastopol Bay