

О.Г.Моисеенко, Д.С.Хоружий, Е.В.Медведев

Морской гидрофизический институт НАН Украины, г.Севастополь

**КАРБОНАТНАЯ СИСТЕМА ВОД Р. ЧЕРНОЙ И
ЗОНЫ БИОГЕОХИМИЧЕСКОГО БАРЬЕРА
Р. ЧЕРНАЯ – СЕВАСТОПОЛЬСКАЯ БУХТА (ЧЕРНОЕ МОРЕ)**

Проведен анализ карбонатной системы вод р. Черной на основе данных экспедиционных исследований полученных с 2008 по 2011 г. Показаны сезонные изменения концентраций компонентов карбонатной системы, общего растворенного неорганического углерода и величины равновесного парциального углекислого газа в водах реки и определены изменения их соотношений по руслу реки. Рассчитаны характеристики биогеохимического барьера р.Черная – б.Севастопольская.

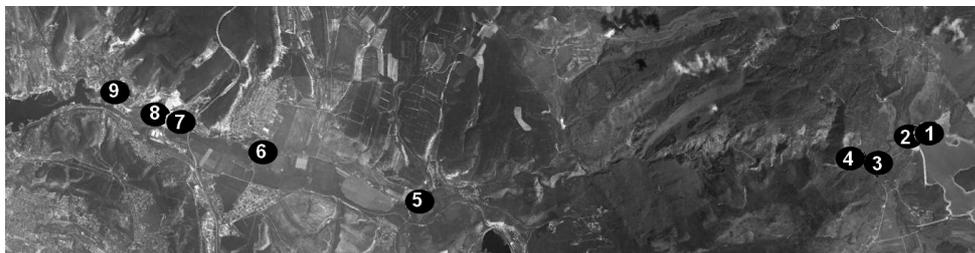
КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: *карбонатная система, биохимический барьер, река Черная.*

Содержание компонентов карбонатной системы в воде является чувствительными индикатором на биотические и абиотические процессы, происходящие в акваэкосистемах. В зонах биогеохимических барьеров происходит резкое изменение солёности, гидродинамической обстановки, морфологических и седиментационных процессов [1], концентрации растворенных солей и взвеси, четко проявляется, так называемый, маргинальный фильтр [2]. Изменения концентрации растворенного кислорода и диоксида углерода, повлекут за собой изменение водородного показателя (рН) и окислительно-восстановительного потенциала (Eh), и, как результат, трансформацию процессов продукции и деструкции первичной продукции, процессов дыхания и минерализации, соответственно, влекут за собой изменение соотношений компонентов карбонатной системы – буферной системы поверхностных и основной буферной системы морских вод.

Именно поэтому сдвиги карбонатного равновесия позволяют выявить особенности барьерной зоны, понять механизм формирования бюджета углерода в эстуарии, предложить концептуальную модель регионального круговорота углерода.

Оценки водного баланса Севастопольской бухты показывают, что атмосферные осадки, испарение, хозяйственно-бытовые и ливневые стоки в сумме составляют около 30 % объёма Севастопольской бухты, в то время как годовой объём стока р.Черной 70 % [3]. В [4] был выявлен существенный вклад вод р.Черной в поступление HCO_3^- ионов в бухту, соответственно, и в бюджет неорганического углерода в целом. Несмотря на это, вопрос о состоянии карбонатной системы вод реки и ее влиянии на соотношение компонентов карбонатной системы Севастопольской бухты ранее не обсуждался.

Целью настоящих исследований было определение протяженности и контрастности биогеохимического барьера р.Черная – Севастопольская бухта (Черное море), расчет концентраций компонентов карбонатной системы в



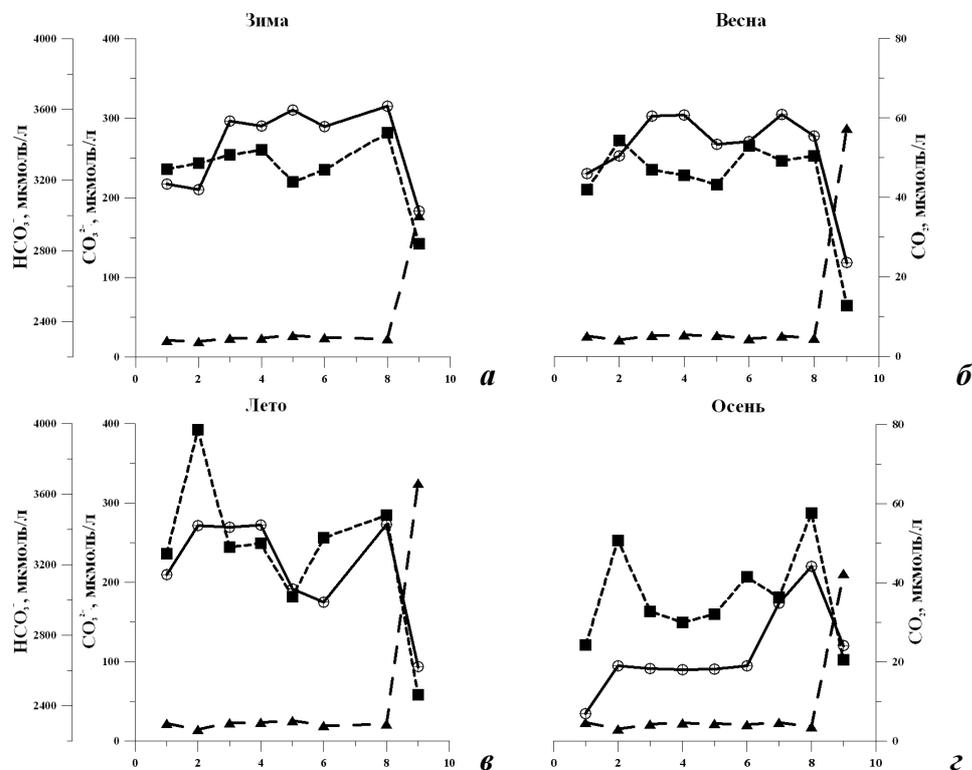
Р и с . 1 . Схема станций отбора проб на р.Черной.

зоне барьера и выявление особенностей их соотношений в этой части системы «река-море», а также определение вклада р.Черной в бюджет неорганического углерода Севастопольской бухты.

Схема станций отбора проб представлена на рис.1.

Измерение компонентов карбонатной системы осуществлялось с февраля 2008 г. по 2011 г. В пробах воды, до 2010 г. определяли, величину рН, общую щелочность, в 2010 – 2011 гг. – TCO_2 и рН, а также температуру и соленость (для ст.9, район Инкерманского моста). Химический анализ проб проводили в соответствии с руководством [5].

На рис.2 представлены характер изменений концентраций продуктов диссоциации угольной кислоты по течению р.Черной.



Р и с . 2 . Изменение концентраций продуктов диссоциации угольной кислоты по течению р.Черной: CO_2 (■), CO_3^{2-} (▲), HCO_3^- (○).

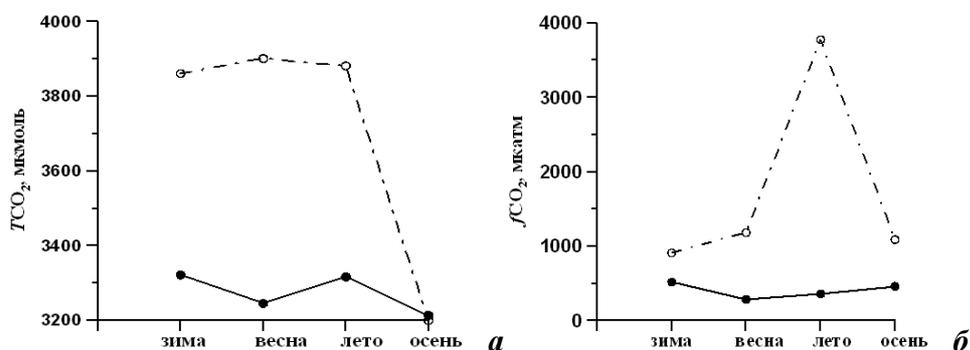
Средняя величина TCO_2 выше для реки, чем для зоны биогеохимического барьера большую часть года, уменьшаясь осенью до значений десятой станции, в то время как на ст.9 она стабильна и разница между значениями не превышает 3 %. Очевидно, что общее содержание растворенных форм неорганического углерода зоне биогеохимического резко падает. Наиболее вероятной и очевидной причиной может быть выпадение в осадок карбонатов кальция и магния. В любом случае резкое снижение концентрации TCO_2 может быть индикатором маргинального фильтра и его можно использовать для определения ширины и контрастности биогеохимического барьера.

Исходя из величины среднего многолетнего объема стока р.Черной [4], величина вклада реки в бюджет неорганического углерода Севастопольской бухты составляла в период наблюдения 2250 – 2300 т в год.

Среднее значение fCO_2 (рис.3, б) для речных вод превышало в разы величины fCO_2 в зоне смешения от двукратного зимой и осенью, до более чем десятикратного летом, и, на всем протяжении реки, превышало значение pCO_2 в атмосфере, как уже отмечалось выше. Сезонный ход изменений фугитивности в зоне смешения имеет практически противоположенный характер, чем для речных вод: весенне-летние значения были максимальными для реки и минимальными для ст.9 и, наоборот, осенью и зимой минимальные величины fCO_2 наблюдались в речной воде, максимальные – в смешанных водах. Как TCO_2 , так и fCO_2 может служить показателем биогеохимического барьера и использоваться для определения его характеристик, поскольку градиенты fCO_2 в этой зоне также значительны, как и для TCO_2 .

Учитывая полученные градиенты концентраций компонентов карбонатной системы, маргинальный фильтр находится между ст.6 и 9, а его протяженность составляет 4,1 км. С учетом увеличения протяженности зоны биогеохимического барьера с 1,27 до 4,1 км были пересчитаны градиент и контрастность, представленные в табл.1 и 2.

Вследствие особенностей питания реки объем стока носит выраженный паводковый характер. Согласно [6], паводковым считается период с декабря по апрель, а меженным – с мая по ноябрь. С учетом этой особенности, анализ рассматриваемых показателей выполнен отдельно для паводкового и меженного периодов.



Р и с. 3. Сезонные изменения TCO_2 (а) и fCO_2 (б) на ст.9 (сплошная линия, ●) и др. станциях (среднее значение) р.Черной (штрихпунктирная линия, ○).

Т а б л и ц а 1. Градиент биогеохимического барьера.

Дата	<i>S</i>	pH	<i>Alk</i>	<i>TCO</i> ₂	[<i>CO</i> ₂]	<i>HCO</i> ₃ ⁻	<i>CO</i> ₃ ²⁻	<i>fCO</i> ₂
межень								
15.05.2008	-3,283	-0,051	66,8	77,1	6,5	74,5	-3,8	98,9
23.10.2008	-3,987	-0,051	-87,8	-79,0	5,7	-81,6	-3,1	57,5
09.06.2009	-3,606	-0,062	-28,6	-16,5	8,2	-20,9	-3,9	133,8
18.09.2009	-3,978	0,031	-160,0	-162,4	-2,8	-159,1	-0,5	-120,2
паводок								
21.02.2008	-3,222	0,027	29,0	26,6	-1,5	27,0	1,0	-59,3
22.12.2008	-2,758	0,100	-83,1	-105,4	-20,2	-87,2	2,0	-400,7
13.03.2009	-3,130	0,011	50,1	49,1	-0,2	48,4	0,8	-24,2
11.02.2010	-3,839	0,024	212,9	211,0	0,5	208,0	2,4	-24,9
22.04.2010	-3,684	-0,055	43,3	52,7	7,2	47,9	-2,3	132,0
04.02.2011	-3,481	0,007	112,7	113,7	1,6	111,5	0,6	-8,6

Т а б л и ц а 2. Контрастность биогеохимического барьера.

дата	<i>S</i>	pH	<i>Alk</i>	<i>TCO</i> ₂	[<i>CO</i> ₂]	<i>HCO</i> ₃ ⁻	<i>CO</i> ₃ ²⁻	<i>fCO</i> ₂
межень								
15.05.2008	0,014	0,975	1,08	1,09	1,95	1,09	0,59	1,54
23.10.2008	0,008	0,975	0,89	0,90	1,60	0,89	0,48	1,24
09.06.2009	0,013	0,969	0,96	0,98	1,93	0,97	0,47	1,48
18.09.2009	0,009	1,015	0,80	0,79	0,64	0,79	0,94	0,50
паводок								
21.02.2008	0,013	1,013	1,04	1,03	0,87	1,03	1,20	0,72
22.12.2008	0,012	1,052	0,89	0,87	0,36	0,89	2,19	0,32
13.03.2009	0,012	1,006	1,06	1,06	0,98	1,06	1,13	0,87
11.02.2010	0,015	1,012	1,26	1,25	1,04	1,25	1,50	0,89
22.04.2010	0,012	0,973	1,06	1,07	1,81	1,06	0,62	1,64
04.02.2011	0,014	1,003	1,14	1,14	1,16	1,14	1,10	0,95

Градиент (*G*) барьера характеризует изменение геохимических показателей в направлении миграции химических элементов:

$$G = \frac{C_{x1} - C_{x2}}{l},$$

где *C*_{x1} – значение концентрации рассматриваемого геохимического показателя до барьера, *C*_{x2} – его концентрация после барьера, *l* – ширина барьера.

Одной из важнейших характеристик биогеохимического барьера является его контрастность (*S*), она характеризуется отношением величины геохимических показателей в направлении миграции до и после барьера:

$$S = \frac{C_{x1}}{C_{x2}}.$$

Выводы. 1. При продвижении по руслу реки к бухте наблюдалось изменение концентраций компонентов карбонатной системы и их соотношений с резкой сменой на противоположенный характер в зоне смешения морских и речных вод.

2. Соотношение и суммарное содержание растворенных форм неорганического углерода имело ярко выраженный сезонный характер, как в целом по реке, так и в на отдельных ее участках.

4. Воды реки является источником CO_2 в атмосферу. Величина fCO_2 в речных водах значительно превосходит значения атмосферного парциального давления во все сезоны, создавая предпосылки для эвазии CO_2 .

5. Градиенты концентраций компонентов карбонатной системы и fCO_2 могут служить индикаторами маргинального фильтра и их можно использовать для определения ширины и контрастности биогеохимического барьера, благодаря чему уточнено местоположение последнего. Барьерная зона находится между ст.6 и 9, а протяженность ее составляет 4,1 км.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Михайлов В.Н. Гидрологические процессы в устьях рек. М.: ГЕОС, 1997. – С. 176.
2. Лисицын А.П. Маргинальный фильтр океанов // Океанология. 1994, том 34, № 5, с. 735-747.
3. Гидрометеорология и гидрохимия морей СССР. Т.4. Черное море. Вып.1. Гидрометеорологические условия / Под ред. А.И.Симонова и Э.Н.Альтмана.– С.-Пб.: Гидрометеиздат, 1991.– 429 с.
4. Овсяный Е.И., Артеменко В.М., Романов А.С., Орехова Н.А. Сток реки Черной, как фактор формирования водно-солевого режима и экологического состояния Севастопольской бухты. // Экологическая безопасность прибрежной и шельфовой зон и комплексное использование ресурсов шельфа. – Севастополь: МГИ НАН Украины, 2007. – Вып. 15. – с.57 – 65.
5. Методы гидрохимических исследований океана. 1978. М., Наука, С. 271.
6. Иванов В.А., Миньковская Р.Я. Морские устья рек Украины и устьевые процессы. Учебник в двух частях. – НАН Украины, Морской гидрофизический институт. – Севастополь – 2008 – С. 806.

Материал поступил в редакцию 13.06.2013 г.

АНОТАЦІЯ Проведено аналіз карбонатної системи вод р. Чорної на основі даних експедиційних досліджень отриманих з 2008 по 2011р. Відображені сезонні зміни концентрацій компонентів карбонатної системи, загально розчиненого неорганічного карбону та кількості рівноважного парціального вуглекислого газу в складі вод річки й визначені зміни їх співвідношень за руслом річки. Розраховані характеристики біогеохімічного бар'єра р. Чорна – б. Севастопольська.

ABSTRACT The analysis carbonate system river Chornaya water based on field survey data that was received in 2008-2011 years. Season changes of concentration of components carbon system and overall dissolved inorganic carbon, the value of partial carbon dioxide in river Chornaya water are shown; changes of their relations relative to the river channel are identified. Characteristics biogeochemistry barrier of river Chornaya – Sevastopolskaya bay are calculated.