

Вертикальное распределение форм фосфора в Черном море по экспедиционным данным 2016–2019 годов

С. И. Кондратьев , Д. С. Хоружий

Морской гидрофизический институт РАН, Севастополь, Россия

 skondratt@mail.ru

Поступила в редакцию 16.09.2020 г., после доработки – 09.06.2021 г.

Цель. Целью данной работы является анализ особенностей вертикального распределения фосфатов и органического фосфора ($P_{\text{орг}}$) в Черном море в современный период.

Методы и результаты. Использованы данные экспедиционных исследований Морского гидрофизического института в Черном море в пределах экономической зоны России в 2016–2019 гг. В этих экспедициях были выполнены более 200 глубоководных станций, на которых с помощью кассеты из 12 батометров прибора *Seabird-Electronics* проводили отбор гидрохимических проб на определенных изопикнических поверхностях, как правило, это был ряд изопикн 16,30; 16,25; 16,20; 16,15; 16,10; 16,05; 16,00; 15,95; 15,90; 15,80; 15,50; 14,0 $\text{кг}/\text{м}^3$. На прибрежных мелководных станциях отбор проводили с интервалом 10 м. Такая схема позволяла выполнить отбор проб в верхнем квазиоднородном слое и в субкислородном слое с возможным минимумом концентрации фосфатов, определить глубины появления сероводорода и расположение максимума концентрации фосфатов в верхней части анаэробной зоны.

Выводы. Содержание фосфатов и $P_{\text{орг}}$ от поверхности до изопикны 14,4 $\text{кг}/\text{м}^3$ не превышало 0,1 мкМ, ниже на мере роста условной плотности концентрация фосфатов начинает увеличиваться, а $P_{\text{орг}}$ – остается на том же уровне. На всех профилях вертикального распределения фосфатов был зафиксирован минимум возле изопикны 15,8 $\text{кг}/\text{м}^3$ и максимум около изопикны 16,2 $\text{кг}/\text{м}^3$. Минимальная концентрация фосфатов находилась в пределах 0–1,5 мкМ, максимальная в 2016–2017 гг. не достигала 8 мкМ, в 2018 г. во многих случаях превышала 12 мкМ, а в одном случае (возле Керченского пролива) была выше 17 мкМ. Увеличение максимальной концентрации фосфатов (в исследованиях 1988–2013 гг. она не превышала 8 мкМ) связано, по-видимому, с работами по возведению Керченского моста.

Ключевые слова: Черное море, появление сероводорода, биогенные элементы, вертикальное распределение фосфатов, натурные данные

Благодарности: работа выполнена в рамках государственного задания № 0555-2021-0004 «Фундаментальные исследования океанологических процессов, определяющих состояние и эволюцию морской среды под влиянием естественных и антропогенных факторов, на основе методов наблюдения и моделирования».

Для цитирования: Кондратьев С. И., Хоружий Д. С. Вертикальное распределение форм фосфора в Черном море по экспедиционным данным 2016–2019 годов // Морской гидрофизический журнал. 2021. Т. 37, № 5. С. 579–590. doi:10.22449/0233-7584-2021-5-579-590

Vertical Distribution of Phosphates in the Black Sea Based on the Expeditionary Data, 2016–2019

S. I. Kondratev , D. S. Khoruzhii

Marine Hydrophysical Institute, Russian Academy of Sciences, Sevastopol, Russia
 skondratt@mail.ru

Purpose. The purpose of the study is to analyze the features of vertical distribution of phosphates and dissolved organic phosphorus (P_{org}) in the Black Sea at the present period.

Methods and Results. The data obtained by the scientists of Marine Hydrophysical Institute in the Black Sea within the economic zone of Russia in 2016–2019 were used. At more than 200 deep-sea stations, a cassette of 12 bathometers (the *Seabird-Electronics STD*-instrument) was applied for taking hydrochemical samples at certain isopycnic surfaces, usually at $\sigma_t = 16.30; 16.25; 16.20; 16.20; 16.15; 16.10; 16.05; 16.00; 15.95; 15.90; 15.80; 15.50, 14.0$ kg/m³. At the coastal shallow-water stations, samples were taken at the 10 m intervals. Such a scheme permitted to carry out vertical sampling in the upper mixed layer and in the suboxic zone (including its upper boundary) with possible minimum of phosphates, to determine the depth of hydrogen sulfide formation and the location of the phosphates concentration maximum in the upper part of the anaerobic zone.

Conclusions. From the surface to isopycn $\sigma_t = 14.4$ kg/m³, the content of phosphates and P_{org} does not exceed 0.1 μ M; below this isopycnic surface, the phosphates concentration begins to increase, whereas of P_{org} remains at the same level. At all the profiles of the phosphates vertical distribution, the phosphates concentration minimum was recorded near the isopycnic surface $\sigma_t = 15.8$ kg/m³, and its maximum – near the isopycnic surface $\sigma_t = 16.2$ kg/m³. The minimum content of phosphates varied within 0–1.5 μ M; in 2016–2017 the phosphates concentration maximum did not exceed 8 μ M; in 2018, in many cases, it was higher than 12 μ M, and once, near the Kerch Strait, it exceeded 17 μ M. Increase in the magnitude of the maximum phosphates concentration (in the previous studies in 1988–2013, it did not exceed 8 μ M) is assumed to be related to installation of the supports for constructing the Kerch Bridge.

Keywords: Black Sea, hydrogen sulfide formation, nutrients, vertical distribution of phosphates, field data

Acknowledgments: the investigation was carried out within the framework of the state task on theme No. 0555-2021-0004 “Fundamental studies of the oceanological processes which determine the state and evolution of the marine environment influenced by natural and anthropogenic factors, based on the observation and modeling methods”.

For citation: Kondratev, S.I. and Khoruzhii, D.S., 2021. Vertical Distribution of Phosphates in the Black Sea Based on the Expeditionary Data, 2016–2019. *Physical Oceanography*, [e-journal] 28(5), pp. 538-548. doi:10.22449/1573-160X-2021-5-538-548

Введение

Фосфор является одним из ключевых биогенных элементов, содержание неорганических соединений которого в среде контролирует первично-продукционные процессы в пресноводных и морских экосистемах. Биотический круговорот фосфора в верхнем продуктивном слое вод включает потребление его низкомолекулярных, главным образом неорганических, соединений фито- и бактериопланктоном, регенерацию этих соединений в процессах жизнедеятельности планктонных организмов, а также минерализацию органического фосфора (P_{org}) до фосфатов, которые находятся в воде в виде анионов орто-фосфорной кислоты, преимущественно в виде аниона $НРО_4^{2-}$. Единственным способом удаления фосфора из морской среды является его захоронение в осадках [1]. В кислородсодержащих водах на дне значительное

количество фосфора связывается в осадках с гидратированными фосфатами железа(III) или кальция (фторапатит $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$). Однако в условиях аноксии захоронение фосфора, связываемого железом, в общем предполагается относительно малым вследствие восстановительного растворения оксидов-гидроксидов Fe(III) и освобождения связанного фосфора в виде фосфатов, хотя последние могут связываться с Fe^{2+} , образуя вивианит $\text{Fe}(\text{II})_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ [1].

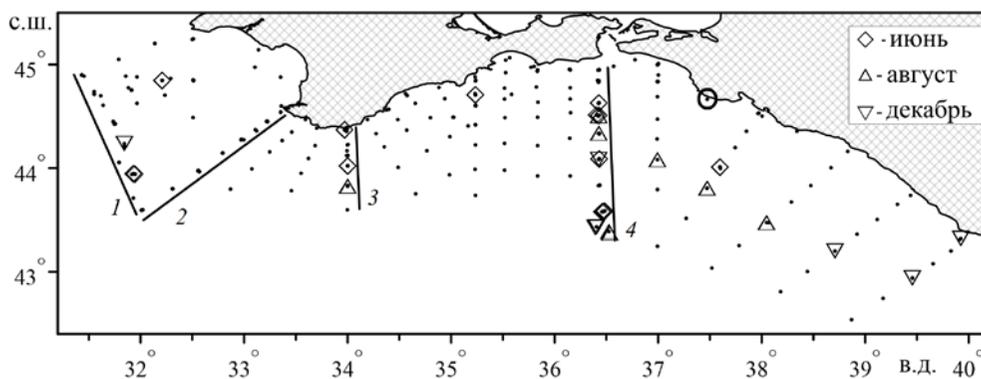
Для Черного моря и других водоемов, в которых наблюдается дефицит или полное отсутствие кислорода (например Балтийское море, впадина Кариакко, норвежские фиорды), растворение в восстановительных условиях фосфатов, осевших на оксидах-гидроксидах Fe^{3+} , особенно важно, поскольку происходит в водной толще на границе появления сероводорода [2–5]. Циклы фосфора, серы и переходных металлов (железо и марганец), которые вовлекаются в окислительно-восстановительные процессы на границе сопряжения кислородной и сероводородной зон, оказываются тесно связанными. В донных осадках окислительно-восстановительные превращения происходят в масштабе нескольких сантиметров, в глубоководной части Черного моря эти процессы растянуты в водной толще по вертикали на метры.

Наиболее важной особенностью вертикального профиля фосфатов в Черном море является промежуточный максимум их содержания на изопикнической поверхности $16,2 \text{ кг/м}^3$ [6–8]. Полагают, что, хотя этот максимум не может служить реперной точкой для глобальной оценки потоков фосфора в Черном море [9], однако его значение будет изменяться в результате процессов, происходящих в фотической зоне моря. Видимо, развитие эвтрофикации Черного моря в начале 70-х гг. привело к тому, что максимум фосфатов, располагавшийся в 1969 г. на изопикне $16,4 \text{ кг/м}^3$, составлял $< 6 \text{ мкМ}$, в 1990 г. он был зафиксирован на изопикне $16,2 \text{ кг/м}^3$ и его значение увеличилось до $\sim 7,5 \text{ мкМ}$ [7]. Эта же величина максимума оставалась практически неизменной в исследованиях 1995–2015 гг. [9–14].

Последние детальные исследования содержания фосфатов в Черном море сотрудниками Морского гидрофизического института (МГИ) были выполнены в экспедиции НИС «Профессор Колесников» в 1995 г. [9], после чего такие определения проводились эпизодически. В частности, было исследовано распределение фосфатов в антициклоническом вихре над континентальным склоном в районе северо-западного шельфа в 2004 г. [11], в том же году в 61-м рейсе НИС «Профессор Водяницкий» [15] проведено определение содержания фосфатов в районе действия грязевых вулканов. В 2015–2018 гг. МГИ возобновил экспедиционные исследования в Черном море в пределах экономической зоны России и провел 10 экспедиций, в которых определялось содержание фосфатов и растворенного органического фосфора. Вертикальные профили соединений фосфора в глубоководной части моря, полученные в это время, ранее не обсуждались. Рассмотрение особенностей этих профилей, и в частности причин увеличения максимальных концентраций фосфатов в районе, прилегающем к Керченскому проливу, является целью данной работы.

Материалы и методы

Схема расположения гидрохимических станций в 10 рейсах в 2016–2018 гг., на которых проводился отбор проб на содержание фосфатов и $P_{\text{орг}}$, показана на рис. 1. Отбор глубоководных гидрохимических проб с помощью кассеты из 12 батометров прибора *Seabird-Electronics* проводили на определенных изопикнических поверхностях, как правило, это был ряд изопикн 16,30; 16,25; 16,20; 16,15; 16,10; 16,05; 16,00; 15,95; 15,90; 15,80; 15,50; 14,0 кг/м³. Такая схема отбора проб по вертикали позволяла с точностью до $\sigma_t = 0,05$ кг/м³ (или до 5 м в шкале глубины) определить глубину появления сероводорода, толщину слоев с различным содержанием кислорода, а также расположение минимума и максимума концентрации фосфатов. Ниже изопикны 16,30 кг/м³ пробы для определения фосфатов в 2016–2018 гг. не отбирались, поскольку на точность метода начинал влиять сероводород.



Р и с. 1. Схема станций отбора проб для определения содержания фосфатов в 2016–2018 гг. Значками отмечены станции, на которых в 2018 г. максимальная концентрация фосфатов превышала 10 мкМ. Сплошными линиями обозначены разрезы 1–4 в июне 2018 г.

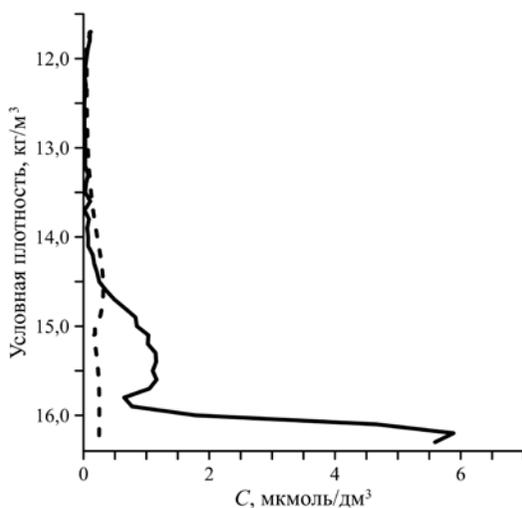
F i g. 1. Map of the sampling stations for determining the phosphates content in 2016–2018. Large symbols denote the stations, where, in 2018, the maximum phosphates concentration exceeded 10 μM . Solid lines indicate sections 1–4 in June, 2018

Определение содержания фосфатов и общего растворенного фосфора проводили по методике [16]. Пробу фильтровали через фильтр 450 нм, фильтрат окисляли нагреванием с персульфатом калия, таким образом переводили органический фосфор в фосфаты. Хранение и транспортировку проб воды в 2016–2019 гг. выполняли в соответствии с требованиями методики и согласно ГОСТ 31861-2012, ГОСТ 17.1.5.05-85. Минимальная определяемая концентрация фосфатов в соответствии с методикой составляет 0,053 мкМ (5,00 мг/м³) (РД 52.10.738–2010).

Полученные результаты и их обсуждение

Содержание фосфатов в верхнем продуктивном слое вод Черного моря в 2016-2018 гг. Особенности вертикального распределения соединений фосфора в более глубоких слоях водной толщи будут рассматриваться нами в шкале условной плотности, как это принято в исследованиях Черного моря

с конца прошлого века [6, 8]. Следует прежде всего сравнить вертикальные распределения в поверхностных водах концентраций фосфатов и $P_{\text{орг}}$ – компонента, о котором в Черном море известно не так много, поскольку его определение гораздо более трудоемко. Представленные на рис. 2 распределения содержания фосфатов и $P_{\text{орг}}$ не позволяют вывести какую-либо закономерность. Концентрации обоих компонентов от поверхности до интервала 14,4–14,5 $\text{кг}/\text{м}^3$ (глубже появляется оксиклин) невелики, органического фосфора содержится примерно столько же, сколько и фосфатов. Вследствие невысоких концентраций фосфатов и $P_{\text{орг}}$ не удалось проследить какие-либо сезонные изменения в содержании этих компонентов в фотической зоне.

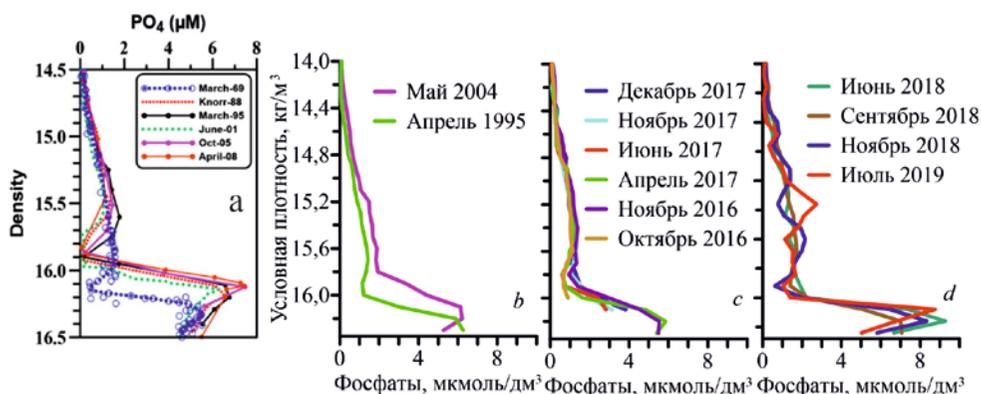


Р и с. 2. Осредненное вертикальное распределение в поле плотности фосфатов (сплошная линия) и $P_{\text{орг}}$ (штриховая) по данным всех рейсов за 2016–2017 гг.

F i g. 2. Averaged vertical profiles of phosphates (solid line) and $P_{\text{орг}}$ (dashed line) in the density coordinates based on all the expeditionary data obtained in 2016–2017

Ниже $\sigma_t = 14,4\text{--}14,5 \text{ кг}/\text{м}^3$ содержание фосфатов увеличивается, достигая концентраций $> 1 \text{ мкМ}$ на изопикне $15,5 \text{ кг}/\text{м}^3$, далее оно уменьшается и составляет $< 0,5 \text{ мкМ}$ при $\sigma_t = 15,8 \text{ кг}/\text{м}^3$, затем монотонно возрастает до $6,5 \text{ мкМ}$ у верхней границы сероводородной зоны. Содержание $P_{\text{орг}}$ в воде остается примерно на одинаковом уровне во всем интервале плотностей.

Изменения вертикальных профилей на границе залегания сероводорода в 2016-2019 гг. Как отмечалось выше, отличительной особенностью вертикального распределения фосфатов в Черном море является максимум на границе появления сероводорода. Поскольку концентрация фосфатов в верхнем продуктивном слое вод невысока и мало изменяется с глубиной, приведенные ниже вертикальные профили и распределения на разрезах начинаются с $14,0 \text{ кг}/\text{м}^3$ и заканчиваются на изопикне $16,3 \text{ кг}/\text{м}^3$. На рис. 3 показаны вертикальные профили распределения фосфатов, полученные иностранными исследователями в 1969–2008 гг. и сотрудниками МГИ в разные годы.



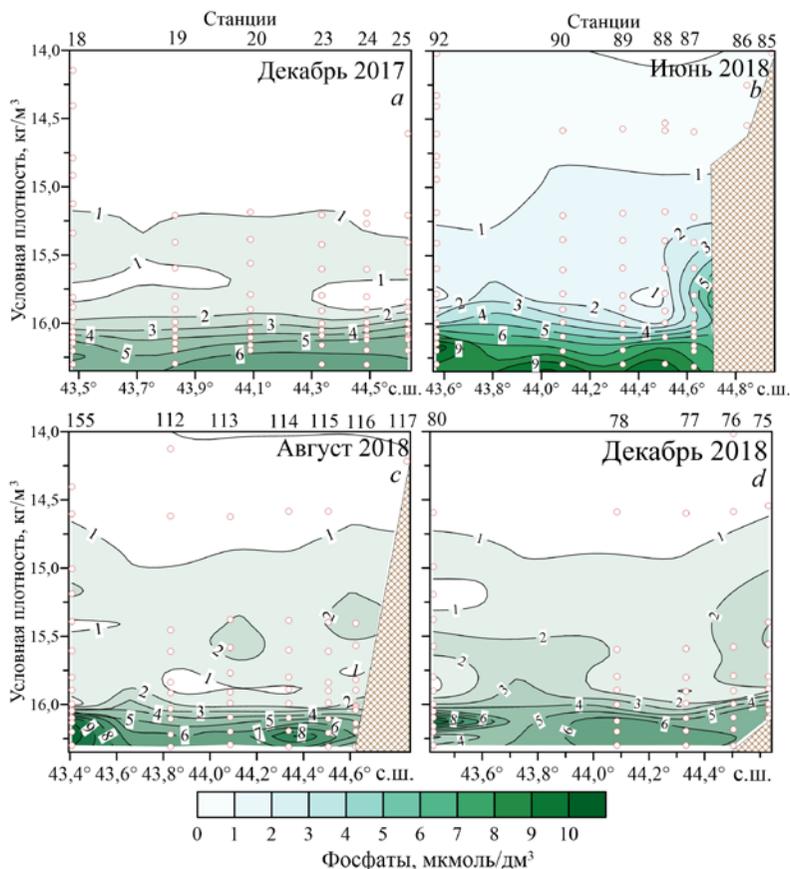
Р и с. 3. Осредненные вертикальные профили фосфатов (мкМ) по данным [13, с. 40] (а) и результатам исследований МГИ в 1995, 2004 гг. (b) и в 2016–2019 гг. (с, d)

F i g. 3. Averaged vertical profiles of phosphates (μM) based on [13, p. 40] (a) and the results of MHI studies in 1995 and 2004 (b), and in 2016–2019 (c, d)

Видно (рис. 3, a), что максимальная концентрация фосфатов в Черном море в 1969 г. составляла < 6 мкМ, в 1988 г. она немного увеличилась, но не достигла 7 мкМ [6, 8]; в 1995–2006 гг. [9–11] она находилась в пределах 7,0–7,5 мкМ, в 2013 г. в центре западного циклонического круговорота ее значение было равно 7,5 мкМ [13, 14]. То есть за 25 лет с 1988 по 2013 гг. максимальная концентрация фосфатов на границе сероводородной зоны оставалась практически постоянной, не достигая 8 мкМ.

Учитывая такое постоянство максимального значения в течение 25 лет, мы ожидали, что и в последующие годы оно не будет изменяться. Действительно, в 2016–2017 гг. оно не превышало 8 мкМ (рис. 3, c), однако в 2018 г. неожиданно увеличилось и в отдельных случаях достигло 12 мкМ. Эти значения не проявляются на осредненных профилях рис. 3, но явно повлияли на вертикальное распределение фосфатов на разрезах (см. ниже). Концентрации, превышающие 8 мкМ, были получены во всех трех съемках этого года, т. е. они не являются каким-то единичным выбросом из массива данных, возникшим в результате аналитической ошибки. В [17] была зафиксирована концентрация фосфатов 12,1 мкМ на глубине 200 м на северо-восточном шельфе (где отбор проб проводился по стандартным горизонтам, а не по изопикнам).

Вертикальное распределение фосфатов на разрезах. Большинство станций, на которых в 2018 г. зафиксированы повышенные концентрации фосфатов, расположены к югу от Керченского пролива (разрез 4), а в нескольких случаях восточнее и западнее разреза 4 (рис. 1). Вертикальное распределение фосфатов на разрезе 4 в декабре 2017 г. (рис. 4, a) было подобным наблюдавшемуся в 1988–2013 гг. На 5 станциях из 6 зафиксирован минимум (< 1 мкМ) на изопикне $15,8 \text{ кг/м}^3$, далее до изопикны $16,2 \text{ кг/м}^3$ шло плавное увеличение концентраций, которые, однако, не превышали 7 мкМ.



Р и с. 4. Распределение фосфатов на разрезе 4 к югу от Керченского пролива в декабре 2017 г. – декабре 2018 г.

Fig. 4. Distribution of phosphates at section 4 to the south of the Kerch Strait in December, 2017 – December, 2018

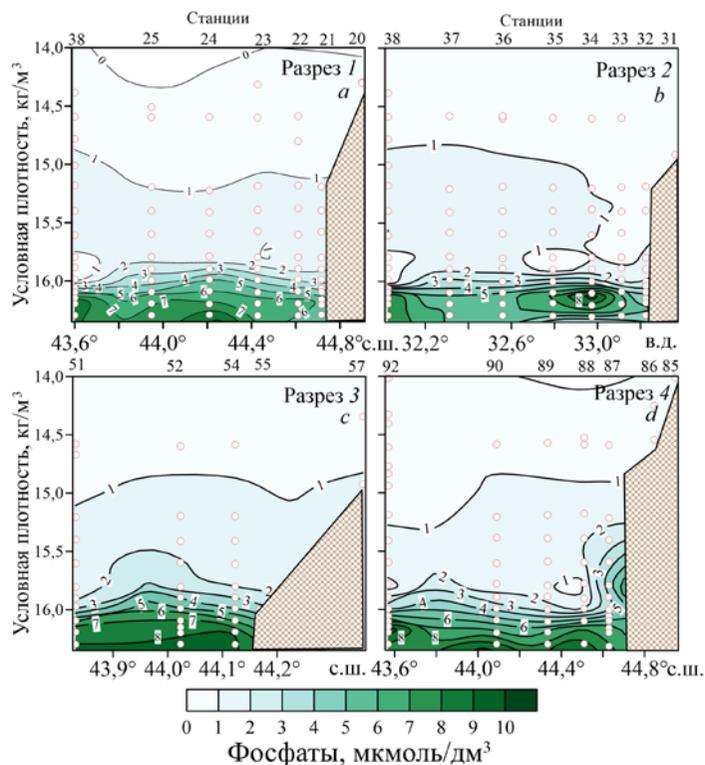
В июне 2018 г. (рис 4, *b*) практически на всем разрезе не был выражен минимум концентрации фосфатов на изопикне $15,8 \text{ кг/м}^3$, концентрация ниже 1 мкМ на этой изопикне наблюдалась только на крайней южной станции разреза. На двух северных станциях концентрация 2 мкМ наблюдалась на изопикне $15,5 \text{ кг/м}^3$ (в декабре фиксировалась на изопикне $16,0 \text{ кг/м}^3$), а между изопикнами $15,5\text{--}16,0 \text{ кг/м}^3$ увеличилась до $3\text{--}4 \text{ мкМ}$. На двух станциях максимум фосфатов превысил 8 мкМ , а на крайней южной станции он составлял 10 мкМ . На основании этих данных можно предположить, что течение, направленное из Азовского моря в Черное, приносило в район Керченского пролива повышенные концентрации фосфатов в придонные слои вод.

К августу содержание фосфатов в придонных водах несколько уменьшилось, появились минимумы с концентрацией $< 1 \text{ мкМ}$ на изопикне $15,8 \text{ кг/м}^3$ в южной части разреза, но остались максимумы $> 8 \text{ мкМ}$ в районе $44,5^\circ \text{ с. ш.}$, а также на южной оконечности разреза (рис. 4, *c*). В декабре содержание фосфатов в интервале условных плотностей $15,5\text{--}16,0 \text{ кг/м}^3$ вновь увеличилось до 2 мкМ и выше, исчезли минимумы на изопикне $15,8 \text{ кг/м}^3$, однако

максимальные значения в северной части разреза уменьшились до 6 мкМ, при этом на крайней южной станции концентрация превышала 7 мкМ (рис. 4, *d*).

Суммируя перечисленные особенности, можно кратко заключить, что повышение концентраций фосфатов на разрезе 4 в июне 2018 г. по сравнению с декабрем 2017 г. объясняется их дополнительным поступлением из Керченского пролива. Поступление фосфатов через полгода в декабре 2018 г. стало менее интенсивным, хотя их максимальная концентрация в южной части разреза еще не снизилась до типичного значения 8 мкМ.

Как видно, наибольшие изменения в вертикальном распределении фосфатов в районе Керченского пролива наблюдались в июне 2018 г. В других районах исследованного полигона в это время также отмечались аналогичные изменения, тем менее заметные, чем дальше от Керченского пролива располагался район (рис. 5). На разрезе 4 концентрации фосфатов > 9 мкМ на изопикне 16,2 кг/м³ наблюдались на всех станциях; при продвижении на запад на разрезе 3 их содержание более > 8 мкМ на той же изопикне зафиксировано только на трех станциях; еще дальше на запад на разрезах 2 (м. Херсонес – пролив Босфор) и 1 (северо-западный шельф) максимум > 8 мкМ был отмечен только на одной станции.



Р и с. 5. Вертикальное распределение фосфатов на разрезах 1–4 в июне 2018 г.
Fig. 5. Vertical distribution of phosphates at sections 1–4 in June, 2018

«Челночный» перенос фосфатов возле границы сероводородной зоны. Впервые вертикальный профиль фосфатов в Черном море с минимальными и максимальными концентрациями описал Г. Шеффер в 1986 г., назвав его «большим аномальным фосфатным диполем» (“the large phosphate anomaly dipole”) [18, с. 515], и предположил существование «челнока» для переноса фосфатов в виде быстро опускающихся оксидов металлов. Существующие в кислородсодержащей зоне окислы Fe^{3+} адсорбируют фосфаты, образуя твердую фазу, в которой при погружении в бескислородную зону ионы Fe^{3+} восстанавливаются до находящихся в растворенной форме ионов Fe^{2+} ; последние за счет диффузии поднимаются в кислородсодержащую зону, окисляются до Fe^{3+} , переходят во взвешенную форму, вновь адсорбируют фосфаты, погружаются и т. д. Минимум на вертикальном профиле соответствует состоянию, когда все фосфаты адсорбированы на окислах Fe^{3+} , максимум – когда все окислы Fe^{3+} восстановились в растворимую форму Fe^{2+} и «отдали» фосфаты в водную толщу.

Количественные оценки позволили Г. Шефферу объяснить примерно 40% транспорта фосфатов на границе раздела кислородсодержащих и сероводородных вод. Дальнейшее изучение механизма переноса фосфатов показало, что в этом процессе участвуют и соединения марганца [19–22]. Подробное изучение структуры «железного челнока» по данным [14] показало, что он является сложным комплексом, в котором кластер из фосфатов на оксиде-гидроксида железа(III) перемещается вверх – вниз в составе магнетобактерий. По какому бы из этих механизмов фосфаты ни пересекали границу сероводорода, наиболее важной особенностью является растворение фосфатов, сорбированных оксидами-гидроксидами Fe^{3+} при их восстановлении в сероводородном слое.

Причина обнаруженного в экспедициях МГИ повышения максимальных концентраций фосфатов на изопикне $16,2 \text{ кг/м}^3$ в 2018 г., по нашему мнению, связана с работами по сооружению Керченского моста. Со стороны Крыма опоры моста находятся на 2–3 км севернее Камыш-Бурунского месторождения железной руды, со стороны материка – на 3 км севернее м. Железный Рог. То есть весь мост располагается над месторождениями железной руды, в состав которой входят не только гидратированные окислы железа (гётит, лимонит и др.), но и азовскит $Fe_3(PO_4)_2(OH)_3$, содержащий фосфат. Возведение свайных фундаментов опор Керченского моста на суше началось 10 марта, на морских участках – 17 мая 2016 г. К началу 2018 г. были установлены практически все сваи под автомобильную и железнодорожную части будущего моста – более 6,5 тыс. На некоторых участках глубина их погружения достигла 105 м, что соответствует высоте 35-этажного дома ([URL: https://tass.ru/info/5200479](https://tass.ru/info/5200479)).

Следует предположить, что при бурении дна для установки опор моста в водную фазу в виде взвеси были подняты значительные количества донных отложений. Никакого влияния на концентрацию фосфатов в поверхностных водах этот процесс не оказал, поскольку содержащиеся в осадках фосфаты железа находились в связанном виде. Взвесь постепенно перемещалась течением в Черное море, там (предположительно в начале 2018 г.) достигла кромки шельфа и по мере оседания постепенно оказалась в восстановительных

условиях сероводородной зоны. Последующее восстановление фосфата Fe^{3+} в фосфат Fe^{2+} привело к переходу фосфатов в водную фазу по описанной выше схеме.

Слой с повышенным содержанием фосфатов на границе сероводородной зоны благодаря восточному циклоническому круговороту распространялся преимущественно в юго-восточную часть моря [23] (восточнее разреза 4). Основным Черноморским течением этот слой продвигался и на запад, достигая 34° в. д. (разрез 3) и в отдельных случаях – даже разрезов 2 и 1 (рис. 1). Возможно, повышения концентрации фосфатов в северо-восточной части моря возникали и до 2018 г. (в частности, в работе [17] сообщается о концентрации фосфатов 375 мг/м^3 ($\approx 12 \text{ мкМ}$) на глубине 200 м), но в 2016–2017 гг. МГИ не проводил гидрохимических исследований восточнее Керченского пролива.

Наше предположение о влиянии масштабного строительства на вертикальный перенос соединений фосфора в обширной части прилегающей акватории позволяет объяснить высокую концентрацию фосфатов ($> 10 \text{ мкМ}$) на прибрежной станции с координатами $44^\circ 40'$ с. ш., $37^\circ 35'$ в. д. (отмечена на рис. 1 кружком) на глубине 55 м ($\sigma_t = 14,4 \text{ кг/м}^3$) и ее максимальное значение (17 мкМ) на $44^\circ 30'$ с. ш. (разрез 4) в июне 2018 г.

Выводы

На основании анализа данных о вертикальном распределении фосфатов и растворенного органического фосфора от поверхности до изопикны $16,3 \text{ кг/м}^3$, полученных в 10 экспедициях Морского гидрофизического института в Черное море (экономическая зона России) в 2016–2018 гг., установлено:

1. Содержание фосфатов и $\text{P}_{\text{орг}}$ от поверхности до изопикны $14,4 \text{ кг/м}^3$ не превышало $0,1 \text{ мкМ}$, ниже концентрация фосфатов увеличивалась, а $\text{P}_{\text{орг}}$ – оставалась примерно на том же уровне.

2. На всех профилях зафиксированы минимальные концентрации фосфатов ($0\text{--}1,5 \text{ мкМ}$) при $\sigma_t = 15,8 \text{ кг/м}^3$ и максимальные – при $\sigma_t = 16,2 \text{ кг/м}^3$. В 2016–2017 гг. максимальная концентрация составляла $\sim 8 \text{ мкМ}$, в 2018 г. во многих случаях превышала 12 мкМ , а южнее Керченского пролива достигала 17 мкМ . Такое увеличение значений на верхней границе сероводородной зоны мы связываем с дополнительным поступлением неорганических соединений фосфора в результате работ по возведению Керченского моста.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Are Iron-Phosphate Minerals a Sink for Phosphorus in Anoxic Black Sea Sediments? / N. Dijkstra [et al.] // PLoS ONE. 2014. Vol. 9, iss. 7. e101139. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0101139>
2. Kraal P., Yücelb M., Slompa C. P. Turbidite deposition and diagenesis in the southwestern Black Sea: Implications for biogeochemical cycling in an anoxic basin // Marine Chemistry. 2019. Vol. 209. P. 48–61. doi:10.1016/j.marchem.2019.01.001
3. Гордей А. С., Чечуева Н. С. Гидрохимические условия в юго-восточной части Балтийского моря в 2018 году // Труды МФТИ. 2019. Т. 11, № 4. С. 68–81.

4. Interannual and Subdecadal Variability in the Nutrient Geochemistry of the Cariaco Basin / M. I. Scranton [et al.] // *Oceanography*. 2014. Vol. 27, iss. 1. P. 148–159. <http://dx.doi.org/10.5670/oceanog.2014.18>
5. Biogeochemical consequences of an oxygenated intrusion into an anoxic fjord / S. Pakhomova [et al.] // *Geochemical Transactions*. 2014. Vol. 15. 5. doi:10.1186/1467-4866-15-5
6. Black Sea Oceanography: Results from the 1988 Black Sea Expedition / Ed. J. W. Murray // *Deep-Sea Research*. 1991. Vol. 38. Suppl. 2. P. S655–S1266.
7. *Konovalov S. K., Murray J. W.* Variations in the chemistry of the Black Sea on a time scale of decades (1960–1995) // *Journal of Marine Systems*. 2001. Vol. 31, iss. 1–3. P. 217–243. doi:10.1016/S0924-7963(01)00054-9
8. *Murray J. W.* Special Issue on Black Sea Oceanography // *Oceanography*. 2005. Vol. 18, iss. 2. P. 14–15. <https://doi.org/10.5670/oceanog.2005.37>
9. *Коновалов С. К., Еремеев В. Н.* Региональные особенности, устойчивость и эволюция биогеохимической структуры вод Черного моря // Устойчивость и эволюция океанологических характеристик экосистемы Черного моря. Севастополь : ЭКОСИ-Гидрофизика, 2012. С. 273–299.
10. Гидрохимические исследования в 33 рейсе научно-исследовательского судна «Профессор Колесников» / Л. В. Еремеева [и др.]. Севастополь, 1995. 42 с. (Препринт / МГИ).
11. Nutrients in the western Black Sea area. Spatial and vertical distribution / A. Krastev [et al.] // *Proceedings of the 1st Biannual Scientific Conference: Black Sea Ecosystem 2005 and Beyond*. Istanbul. Turkey. 8–10 May, 2006. P. 9–105.
12. *Кондратьев С. И., Романов А. С., Внуков Ю. Л.* Особенности распределения гидрохимических характеристик в районе материкового склона северо-западной части Черного моря // *Морской гидрофизический журнал*. 2007. № 5. С. 69–79.
13. Spatial and temporal variability in the chemical properties of the oxic and suboxic layers of the Black Sea / S. Tuğrul [et al.] // *Journal of Marine Systems*. 2014. Vol. 135. P. 29–43. <https://doi.org/10.1016/j.jmarsys.2013.09.008>
14. Effect of large magnetotactic bacteria with polyphosphate inclusions on the phosphate profile of the suboxic zone in the Black Sea / H. N. Schulz-Vogt [et al.] // *The ISME Journal*. 2019. Vol. 13. P. 1198–1208. <https://doi.org/10.1038/s41396-018-0315-6>
15. *Шнюков Е. Ф., Горячкин Ю. Н., Кондратьев С. И.* Содержание сероводорода, фосфатов и кремнекислоты в придонных водах Черного моря над грязевыми вулканами // *Геология и полезные ископаемые Мирового океана*. 2006. № 1. С. 55–64.
16. *Methods of seawater analysis* / Eds. K. Grasshoff, M. Ehrhardt, K. Kremling. Weinheim : Verlag Chemie, 1983. 419 p.
17. *Баскакова Т. Е., Косенко Ю. В., Бурдина Е. И.* Пространственно-временная характеристика динамики биогенных веществ в северо-восточной акватории Черного моря // *Водные биоресурсы и среда обитания*. 2019. Т. 2, № 1. С. 7–19.
18. *Shaffer G.* Phosphate pumps and shuttles in the Black Sea // *Nature*. 1986. Vol. 321. P. 515–517. <https://doi.org/10.1038/321515a0>
19. A new particulate Mn-Fe-P-shuttle at the redoxcline of anoxic basins / O. Dellwig [et al.] // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2010. Vol. 74, iss. 24. P. 7100–7115. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2010.09.017>
20. *Jilbert T., Slomp C. P.* Iron and manganese shuttles control the formation of authigenic phosphorus minerals in the euxinic basins of the Baltic Sea // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2013. Vol. 107. P. 155–169. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2013.01.005>

21. Impact of natural re-oxygenation on the sediment dynamics of manganese, iron and phosphorus in a euxinic Baltic Sea basin / M. Hermans [et al.] // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2019. Vol. 246. P. 174–196. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2018.11.033>
22. Controls on the shuttling of manganese over the northwestern Black Sea shelf and its fate in the euxinic deep basin / W. K. Lenstra [et al.] // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2020. Vol. 273. P. 177–204. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2020.01.031>
23. *Иванов В. А., Белокопытов В. Н.* Океанография Черного моря. Севастополь, 2011. 212 с. URL: https://www.researchgate.net/publication/329587328_OKEANOGRAFIA_CERNOGO_MORA (дата обращения: 20.08.2021).

Об авторах:

Кондратьев Сергей Иванович, старший научный сотрудник, отдел биогеохимии моря, ФГБУН ФИЦ МГИ (299011, Россия, г. Севастополь, ул. Капитанская, д. 2), кандидат химических наук, **ORCID ID: 0000-0002-2049-7750**, skondratt@mail.ru

Хоружий Дмитрий Сергеевич, младший научный сотрудник, отдел биогеохимии моря, ФГБУН ФИЦ МГИ (299011, Россия, г. Севастополь, ул. Капитанская, д. 2), **ORCID ID: 0000-0003-1411-1441**, **Scopus Author ID: 36623812000**, khoruzhiy@mhi-ras.ru