


Научная статья

УДК 551.464.34
EDN: FGONIQ

DOI: 10.29039/0233-7584-2023-2-205-219

Неорганические формы азота в глубоководной части Черного моря по экспедиционным данным 2016–2019 годов

С. И. Кондратьев , А. В. Вареник, Н. А. Орехова*Морской гидрофизический институт РАН, Севастополь, Россия*
 skondratt@mail.ruПотупила в редакцию 06.05.2022; одобрена после рецензирования 12.01.2023;
принята к публикации 16.01.2023.

Аннотация

Цель. Целью данной работы является количественное описание структуры вертикального распределения неорганических форм азота, а именно нитритов, нитратов и ионов аммония, в современный постэвтрофикационный период эволюции глубоководной экосистемы Черного моря по натурным данным 2016–2019 гг.

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 величин условной плотности σ_t , равных 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 позволяет регистрировать положения субкислородной зоны и верхней границы сероводорода, а также подробно изучать изменения форм азота при переходе от окислительных условий в восстановительные.

Выводы. Качественные характеристики вертикального распределения неорганических форм азота в современный постэвтрофикационный период эволюции глубоководной экосистемы Черного моря соответствуют известным особенностям, количественные характеризуются следующими значениями: от поверхности до начала оксиклина вблизи изопикнической поверхности $\sigma_t = 14,5$ кг/м³ содержание нитритов и нитратов в среднем находилось на уровне 0,06 мкМ и 2–3 мкМ соответственно, концентрация аммония не превышала 0,6 мкМ. Для вертикальных профилей нитритов отмечено два максимума на изопикнических поверхностях $\sigma_t = 14,0$ кг/м³ и $\sigma_t = 15,9$ кг/м³, величина второго максимума не превышала 0,07 мкМ. Для нитратов характерен максимум в интервале величин условной плотности $\sigma_t = 15,2$ – $15,5$ кг/м³, его величина достигала 4–5 мкМ. Появление значимых концентраций ионов аммония зафиксировано на глубине изопикнической поверхности $\sigma_t = 16,0$ кг/м³, затем их содержание монотонно возрастало, достигая 96 ± 5 мкМ на глубине 2000 м. Мольное отношение $\text{NH}_4^+/\text{H}_2\text{S}$ вблизи верхней границы сероводородной зоны составляло 0,58, что указывает на значительный эквивалентный избыток аммония по сравнению с теоретическим стехиометрическим значением 0,30. На больших глубинах при высоких концентрациях H_2S (≥ 380 мкМ) оно уменьшилось до 0,25 и приблизилось к теоретическому значению.

Ключевые слова: Черное море, сероводород, биогенные элементы, неорганический азот, вертикальный профиль, натурные данные

© Кондратьев С. И., Вареник А. В., Орехова Н. А., 2023

Благодарности: работа выполнена в рамках государственного задания FNNN 2021-0004 «Фундаментальные исследования океанологических процессов, определяющих состояние и эволюцию морской среды под влиянием естественных и антропогенных факторов, на основе методов наблюдения и моделирования» и государственного задания FNNN 2021-0005 «Комплексные междисциплинарные исследования океанологических процессов, определяющих функционирование и эволюцию экосистем прибрежных зон Черного и Азовского морей», а также проекта РФФИ № 21-55-52001.

Для цитирования: Кондратьев С. И., Вареник А. В., Орехова Н. А. Неорганические формы азота в глубоководной части Черного моря по экспедиционным данным 2016–2019 годов // Морской гидрофизический журнал. 2023. Т. 39, № 2. С. 205–219. EDN FGONIQ. doi:10.29039/0233-7584-2023-2-205-219

Original article

Inorganic Forms of Nitrogen in the Deep Part of the Black Sea Based on the Expeditionary Data, 2016–2019

S. I. Kondratev ✉, A. V. Varenik, N. A. Orekhova

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

Abstract

Purpose. The purpose of the study is to describe quantitatively the structure of vertical distribution of the nitrogen inorganic forms, namely nitrites, nitrates and ammonium ions, at the present post-eutrophication period of the deep-sea ecosystem evolution in the Black Sea based on the field data obtained in 2016–2019.

Methods and Results. The data obtained in the Black Sea within the economic zone of Russia in 2016–2019 by the scientists of Marine Hydrophysical Institute were used. At more than 200 deep-sea stations, a cassette of 12 bathometers (*Seabird-Electronics* CTD-instrument) was applied for taking hydrochemical samples at certain isopycnic surfaces, usually at $\sigma_t = 16.30; 16.25; 16.20; 16.15; 16.10; 16.05; 16.00; 15.95; 15.90; 15.80; 15.50, 14.0 \text{ kg/m}^3$. Such a scheme permits to determine the suboxic zone locations (including its upper boundary), the depth of hydrogen sulfide formation, and also to study in details the changes in the nitrogen forms during transition from the oxic conditions to the anoxic ones.

Conclusions. At the present post-eutrophication period of the deep-sea ecosystem evolution in the Black Sea, qualitative characteristics of the vertical distribution of inorganic nitrogen forms correspond to the already known features. The quantitative ones are characterized by the following values: from the surface to the oxicleine onset near the isopycnic surface $\sigma_t = 14.5 \text{ kg/m}^3$, the contents of nitrites and nitrates were at the level $0.06 \text{ }\mu\text{M}$ and $2\text{--}3 \text{ }\mu\text{M}$, respectively, and the ammonium concentration did not exceed $0.6 \text{ }\mu\text{M}$. As for the nitrite vertical profiles, two maximums are noted at the isopycnic surfaces $\sigma_t = 14.0 \text{ kg/m}^3$ and $\sigma_t = 15.9 \text{ kg/m}^3$; the value of the second peak does not exceed $0.07 \text{ }\mu\text{M}$. The nitrate vertical profiles are characterized by a maximum within the range of isopycnic surfaces $\sigma_t = 15.2\text{--}15.5 \text{ kg/m}^3$; its value reached $4\text{--}5 \text{ }\mu\text{M}$. The ammonium considerable concentrations were recorded at the isopycnic $\sigma_t = 16.0 \text{ kg/m}^3$, after which the ammonium content monotonously increased with depth reaching the value $96 \pm 5 \text{ }\mu\text{M}$ at the 2000-meter depth. The molar ratio $\text{NH}_4^+/\text{H}_2\text{S}$ near the upper boundary of the hydrogen sulfide zone was 0.58 that indicated a significant equivalent excess of ammonium as compared to the theoretical stoichiometric value 0.30. At greater depths where the H_2S concentrations are high ($\geq 380 \text{ }\mu\text{M}$), it decreased to 0.25 and approached the theoretical value.

Keywords: Black Sea, hydrogen sulfide, nutrients, inorganic forms of nitrogen, vertical profile, field data

Acknowledgments: The investigation was carried out within the framework of the state assignments FNNN 2021-0004 “Fundamental studies of the oceanological processes which determine state and evolution of the marine environment influenced by natural and anthropogenic factors, based on the observation and modeling methods” and FNNN 2021-0005 “Complex interdisciplinary studies of oceanological processes that determine functioning and evolution of the ecosystems of coastal zones of the Black and Azov seas”, as well as with support of the RFFI project No. 21-55-52001.

Введение

Азот является одним из важнейших элементов, необходимых для жизни на нашей планете. Недостатка в нем нет – 80% атмосферы планеты содержит элементарный азот (N_2), но в подавляющем большинстве случаев для того чтобы азот усваивался растениями, он должен находиться в доступной для них форме ионов, таких как аммоний (NH_4^+), нитриты (NO_2^-) или нитраты NO_3^- , хотя некоторые растения могут использовать для роста и молекулярный азот [1]. После налаживания промышленного производства аммиака в начале XX в. (процесс Габера) в сельском хозяйстве стали широко использоваться азотные удобрения, из которых только 30–70% усваивались растениями, а остальное реками выносилось в озера или океан. Таким образом, можно сказать, что примерно с середины XX в. человек сам стал «удобрять» озера, моря и океаны усваиваемыми фитопланктоном соединениями азота [2].

Как результат, в водных объектах начались так называемые «красные приливы», когда разросшиеся на поверхности водоросли стали препятствовать проникновению в водную толщу солнечных лучей, обмену воды с кислородом воздуха, что в конечном итоге приводит к дефициту кислорода, развитию в воде гипоксии и гибели живых организмов [3, 4].

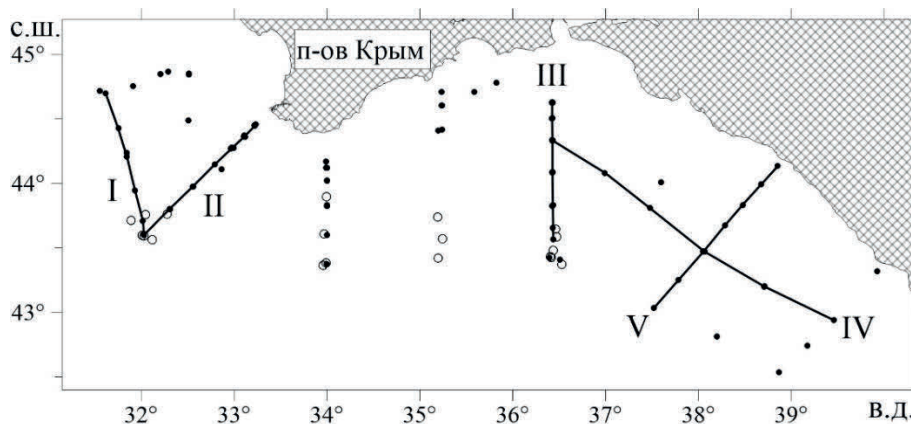
Для Черного моря антропогенное влияние выразилось в том, что в 60–70-х гг. наблюдался период эвтрофикации, в течение которого в прибрежные воды поступало дополнительное количество не только соединений азота, но и других биогенных элементов, постоянно увеличивались продукция и поступление органического вещества. При этом мольное соотношение биогенных элементов Si:P:N изменилось, что сопровождается развитием выделяющих токсины водорослей [5].

В начале 90-х гг. прошлого века антропогенный пресс на Черное море ослаб, хотя и не снизился до уровня «до эвтрофикации». Подробно изменение гидрохимического состава вод Черного моря в периоды «до», «в течение» и «после» эвтрофикации рассмотрено в работах [6–10]. В этот же период перестала существовать сеть Общегосударственной системы наблюдения и контроля (ОГСНК) мониторинга состояния Черного моря, выполнялись единичные кратковременные выходы НИС. За период 1995–2015 гг. с участием Морского гидрофизического института (МГИ) были проведены только две экспедиции – в 1995 г. на НИС «Профессор Колесников» и в 2004 г. на НИС «Академик» Болгарской академии наук. После 2015 г. экспедиционные исследования МГИ в Черном море возобновились, и в 2016–2019 гг. было выполнено 11 рейсов в глубоководной части, в которых определяли содержание в морской воде трех основных неорганических связанных форм азота – нитритов, нитратов и ионов аммония. В водах Черного моря на границе появления сероводорода возможно также образование иных форм азота, в частности закиси и элементарного азота [11, 12], но в данной работе они не рассматриваются. Основное внимание в настоящей работе уделено количественному описанию верти-

кального распределения нитритов, нитратов и ионов аммония в водах глубоководной части Черного моря по данным экспедиционных исследований в 2016–2019 гг. с целью обеспечения репрезентативных количественных характеристик гидрохимической структуры вод Черного моря в современный период.

Материалы и методы

Схема расположения глубоководных станций, на которых в 2016–2019 гг. в различные гидрологические сезоны проводился отбор проб для определения содержания неорганических связанных форм азота, показана на рис. 1.



Р и с. 1. Схема глубоководных станций, на которых отбирались пробы на нитриты, нитраты и ионы аммония в 2016–2019 гг. (сплошными линиями обозначены разрезы I – V, ромбиками отмечены станции, пробы на которых были отобраны на 37 горизонтах)

F i g. 1. Scheme of the deep-sea stations for the nitrites, nitrates and ammonium samplings in 2016–2019 (solid lines indicate transects I – V, rhombuses – the stations where the samples were taken at 37 horizons)

Пробы воды для гидрохимического анализа отбирали с помощью кассеты из 12 батометров CTD-прибора *Seabird-Electronics* на определенных изопикнических поверхностях. Как правило, это был ряд величин условной плотности σ_t , равных 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. На 19 станциях отбор проб для определения содержания ионов аммония производился на 37 горизонтах: на максимальной глубине погружения зонда (до 2000 м), далее через 100 м и по ряду изопикнических поверхностей, приведенных выше. Такая схема отбора проб позволяла определить положение верхних границ промежуточного субкислородного слоя и сероводородной зоны, а также подробности перехода окисленных форм азота в восстановленную при смене окислительно-восстановительных условий.

Отобранные до величин условной плотности $\sigma_t = 16,3$ кг/м³ пробы фильтровали через мембранные фильтры с размером пор 0,45 мкм, после чего замораживали при -18°C и доставляли в береговую лабораторию для анализа спектрофотометрическим методом на содержание суммы нитритов и нитратов ¹.

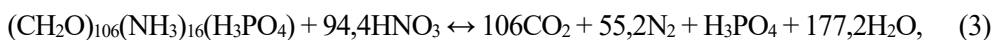
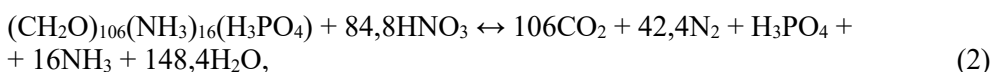
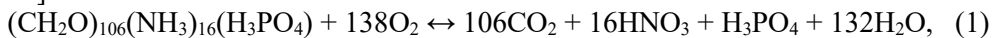
¹ Массовая концентрация азота нитратного в морской воде. Методика измерений фотометрическим методом после восстановления в кадмиевом редуторе : РД 52.10.745-2020 : введ. в действие с 22.02.2021.

Определение выполняли на проточном автоанализаторе с использованием метода восстановления нитратов до нитритов с помощью омедненного кадмия. При минимальной определяемой концентрации нитратов 0,36 мкМ погрешность метода составляет $\pm 0,20$ мкМ². Определение содержания нитритов и ионов аммония осуществлялось непосредственно в судовой лаборатории на НИС. Для определения концентрации нитритов использовался метод Бендшнайдера и Робинсона³, ионов аммония – модифицированный метод Сэджи – Солорзано для морской воды, основанный на определении индофенольного красителя, образующегося в щелочной среде из фенола, аммиака и гипохлорита. В качестве катализатора реакции в методе используется нитропруссид, что значительно повышает его чувствительность [13], которая составляет 0,05 мкМ³. Ввиду высокой концентрации ионов аммония на глубинах ниже 500 м пробы разбавлялись в 10 раз водой, отобранной на той же станции, что и разбавляемая проба, с глубины, соответствующей $\sigma_t = 15,4$ кг/м³ (где отмечено отсутствие ионов аммония).

Содержание сероводорода определялось йодометрическим методом, йодопотребление на изопикнической поверхности $\sigma_t = 15,8$ кг/м³ принималось за нулевое в соответствии с работой⁴. За 15 минут до отбора проб мерные 200-миллилитровые колбы продували аргоном.

Особенности вертикальных профилей соединений азота в глубоководной части Черного моря

Переход одних соединений азота в другие – нитратов в нитриты, нитритов в аммоний ($\text{NO}_3^- \rightarrow \text{NO}_2^- \rightarrow \text{NO} \rightarrow \text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{N}_2 \rightarrow \text{NH}_4^+$) в Черном море определяется прежде всего окислительно-восстановительными условиями, которые в первую очередь зависят от содержания в воде растворенного кислорода [14, 15]:



В северо-западную часть моря со стоком рек (преимущественно сток Дуная, Днепра и Днестра) поступает большой объем пресных вод, а через пролив Босфор на глубине ~ 70 м проникают плотные соленые воды Мраморного моря [14]. Поступление пресных вод сверху и соленых снизу приводит к образованию в Черном море постоянного галоклина в интервале соленостей 18,5–21,5

² Руководство по химическому анализу морских вод : РД 52.10.243-293 : введ. в действие с 01.07.1993. СПб. : Гидрометеоиздат, 1993. 264 с.

³ Руководство по химическому анализу морских и пресных вод при экологическом мониторинге рыбохозяйственных водоемов и перспективных для промысла районов Мирового океана / Под ред. В. В. Сапожникова. М. : Изд-во ВНИРО, 2003. 202 с.

⁴ Методы гидрохимических исследований океана / Под ред. О. К. Бордовского. М. : Наука, 1978. 267 с.

[15, 16]. Этот галоклин в свою очередь формирует пикноклин между изопикническими поверхностями $\sigma_t = 14,5\text{--}16,5 \text{ кг/м}^3$, который служит определенным препятствием для вертикального обмена между поверхностными и глубинными водами. Изучением пространственного и вертикального изменения гидрохимических элементов в Черном море занимались многие авторы [17–19]. Следует отметить, что при рассмотрении вертикальных распределений исследуемых характеристик в Черном море используют не шкалу глубин, а шкалу условной плотности σ_t [15, 20, 21], что позволяет учесть влияние гидрологической структуры на глубину залегания характерных особенностей гидрохимической структуры.

Если бы в водах Черного моря не было пикноклина, то в зимний период охлажденные поверхностные воды, насыщенные кислородом практически на 100%, за счет большей плотности проникали бы на большие глубины, как это происходит в большинстве водных объектов. Однако для Черного моря глубина проникновения охлажденных поверхностных вод (где бы они ни формировались – в шельфовых областях или в центрах циклонических круговоротов) ограничена глубиной холодного промежуточного слоя (ХПС) с ядром на глубине условной плотности $\sigma_t = 14,5 \text{ кг/м}^3$ [22].

Это ограничение по глубине проникновения охлажденных вод приводит к тому, что при зимнем вентилировании моря обновляется ХПС, который является единственным источником кислорода для вод, расположенных глубже. Минимум температуры ХПС (и, соответственно, максимальное содержание кислорода), который зависит от метеорологических условий в зимний период, располагается возле изопикнической поверхности $\sigma_t = 14,5 \text{ кг/м}^3$. Постоянное потребление кислорода на окисление оседающего взвешенного органического вещества (ВОВ) и ограниченное поступление O_2 только за счет диффузии из ХПС приводит к тому, что его содержание с глубиной постепенно уменьшается (возникает оксиклин) до полного исчезновения, после чего появляется сероводород. Имеется еще один источник кислорода в водах Черного моря – поступающие через пролив Босфор соленые воды Мраморного моря. Но этот кислород полностью расходуется на окисление сероводорода, что позволяет в течение последних 40 лет удерживать верхнюю границу сероводорода в пределах изопикнической поверхности $\sigma_t = 16,1\text{--}16,2 \text{ кг/м}^3$ [23].

На изменения в содержании соединений азота по вертикали эти особенности распределения растворенного кислорода влияют следующим образом: в верхнем продуктивном слое вод Черного моря, содержащем высокие концентрации кислорода, содержание всех форм азота практически однородно по глубине. В этом слое процессы разложения ВОВ компенсируются процессами фотосинтеза и накопления неорганических форм биогенных элементов (фосфор, кремний, азот) не происходит. Содержание всех этих форм относительно невысокое по сравнению с концентрациями этих соединений глубже ядра ХПС на $\sigma_t = 14,5 \text{ кг/м}^3$.

Начиная примерно с величины условной плотности $\sigma_t = 14,5 \text{ кг/м}^3$, концентрация O_2 уменьшается с глубиной. Это означает, что процессы потребления кислорода на окисление ВОВ преобладают над процессами его поступления и содержание минеральных форм всех биогенных элементов возрастает.

Вертикальные профили неорганических форм каждого биогенного элемента имеют свои особенности. Для соединений азота они отличаются тем, что первоначально постепенно возрастает содержание нитратов, тогда как концентрации нитритов и ионов аммония заметно не увеличиваются – до тех пор, пока содержащегося в воде кислорода хватает на окисление образующегося при разложении ВОВ аммония до нитратов. Это продолжается примерно до того момента, пока концентрация O_2 не становится менее 10–20 мкМ, что соответствует верхней границе так называемой субоксидной зоны (СОЗ), которая располагается в пределах изопикнических поверхностей $\sigma_t = 15,5–15,9$ кг/м³.

На вертикальном профиле нитратов процесс их накопления при минерализации ВОВ заканчивается широким максимумом с центром примерно на глубине изопикнической поверхности $\sigma_t = 15,5$ кг/м³, после чего (вследствие недостатка растворенного кислорода) в процессах разложения ВОВ начинается использование нитратов и нитритов как окислителей и их концентрации снижаются. В СОЗ при дефиците растворенного кислорода, когда его концентрации незначительно превышают концентрации нитратов и нитритов, могут происходить процессы взаимодействия различных форм азота, которые заканчиваются образованием молекулярного азота и его восстановленной формы. После того как на окисление ВОВ будут израсходованы растворенный кислород, нитраты и нитриты, а затем окисленные формы железа и марганца, возникает сероводородная зона, где единственной неорганической связанной формой азота является аммоний, концентрация которого монотонно возрастает с глубиной.

Полученные результаты и их обсуждение

Вертикальные профили окисленных форм азота в глубоководной части Черного моря по данным 2016–2019 гг. показаны на рис. 2.

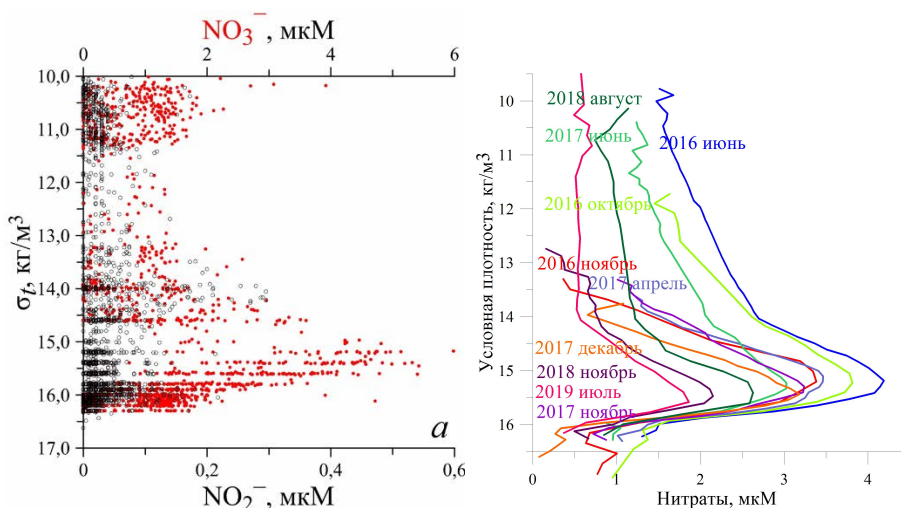


Рис. 2. Осредненные профили нитритов и нитратов за все съемки в 2016–2019 гг. (а) и нитратов за отдельные съемки в те же годы (б)

Fig. 2. Averaged profiles of nitrites and nitrates for all the surveys in 2016–2019 (a), and those of nitrates for individual surveys in the same years (b)

В вертикальном распределении (рис. 2, *a*) выделяются два максимума концентрации нитритов на глубинах изопикнических поверхностей σ_t , равных 14,0 и 15,9 кг/м³, и максимум концентрации нитратов на $\sigma_t = 15,2-15,5$ кг/м³.

От поверхности до верхней границы оксиклина ($\sigma_t = 14,5$ кг/м³) соотношение между нитритами и нитратами составляет $\sim 1:10-20$. При этом в поверхностном слое вод содержание нитритов не превышает 0,1 мкМ, тогда как нитратов в большинстве случаев – не менее 1 мкМ (рис. 2, *b*). На глубине, соответствующей изопикнической поверхности $\sigma_t = 14,5$ кг/м³, располагается верхний максимум нитритов, который, вероятно, определяется тем, что нитриты являются промежуточным продуктом при трансформации азота ВОВ из восстановленного в окисленное состояние. И прежде чем будет достигнута максимальная концентрация нитратов, в начале слоя оксиклина наблюдается накопление нитритов [24] (рис. 2, *a*).

Ниже этой границы тенденции в изменении концентраций этих форм различны. Содержание нитратов плавно увеличивается по сравнению со слоями, где нет дефицита кислорода (выше $\sigma_t = 14,0$ кг/м³), и образуется максимум на изопикнической поверхности $\sim \sigma_t = 15,2-15,5$ кг/м³ (горизонты отбора проб не позволяют определить максимум более точно), что является результатом аэробной деструкции ВОВ (уравнение (1)). Затем концентрации нитратов с глубиной начинают быстро уменьшаться: при снижении концентрации кислорода ниже 10 мкМ [25] протекают реакции денитрификации (уравнения (2), (3)), вследствие чего изымаются нитраты и кислорода уже недостаточно для окисления ионов аммония, поступающих из нижележащих слоев, до нитратов [24, 26] (уравнения (4), (5) [27]). При этом наблюдается увеличение концентрации нитритов (рис. 2, *a*), так как при снижении концентрации кислорода должно происходить восстановление нитратов через образование нитритов до ионов аммония. С другой стороны, поток ионов аммония с нижележащих слоев определяет протекание реакции нитрификации (уравнения (4), (5)), промежуточным продуктом которой также являются нитриты. Второй максимум концентрации нитритов наблюдается на верхней границе СОЗ.

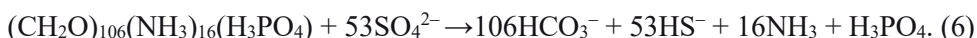
Вблизи нижней границы СОЗ, соответствующей изопикнической поверхности появления сероводорода $\sigma_t = 16,1$ кг/м³, изменение содержания нитратов, согласно [20, 23] и полученным нами данным, неоднозначно: на некоторых станциях они полностью исчезают, но во многих случаях их концентрации возрастают сразу ниже границы появления сероводорода и могут достигать 1–2 мкМ, и только на $\sigma_t = 16,3$ кг/м³ они снижаются до аналитического нуля.

При рассмотрении осредненных профилей нитритов по отдельным съемкам установлено, что в слое нижнего максимума нитритов ($\sigma_t = 15,9$ кг/м³) их концентрация в 2–3 раза превышает наблюдаемую на более высоких горизонтах и достигает $\sim 0,07$ мкМ.

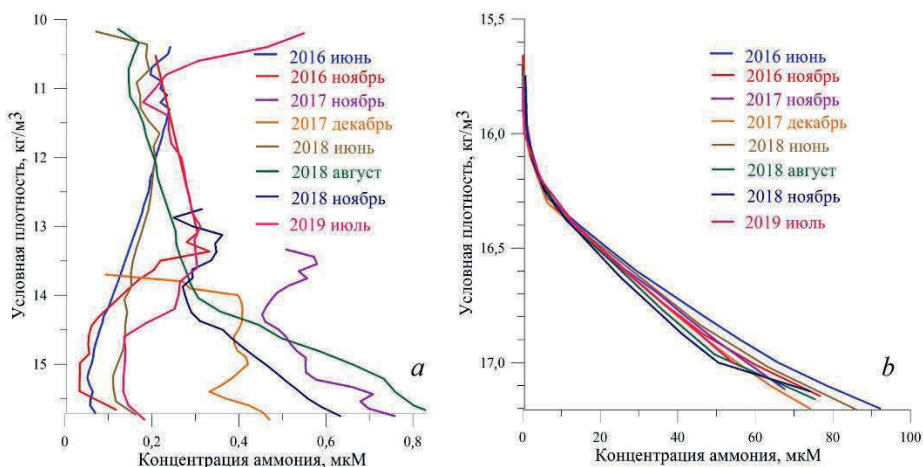
В период 2016–2019 гг. максимум концентрации нитратов не превышал 4 мкМ, при этом отмечено его заглубление (рис. 2, *b*) с $\sigma_t = 15,2$ кг/м³ (июнь 2016 г.) до $\sigma_t = 15,5$ кг/м³ (июнь 2019 г.), что соответствует границе максимума нитратов в 1991 г. [15]. При этом величину максимума, по которой можно судить об интенсивности первично-продукционных процессов в фотической части моря [23], не удастся привязать к конкретному сезону. Например, в июне 2016 г. он был самым большим (~ 4 мкМ), а в июле 2019 г. – самым маленьким

(~ 2 мкМ) (рис. 2, *b*), что соответствует концентрации в доэвтрофикационный период. Таким образом, можно отметить снижение средней концентрации нитратов по сравнению с 80-ми годами XX в. – в период эвтрофикации Черного моря она поднималась до 9 – 10 мкМ [23]. Изменение глубины залегания максимума нитратов и динамика их концентрации могут быть обусловлены изменением структуры фитопланктона [15, 28].

Динамика концентрации ионов аммония преимущественно определяется биогеохимическими процессами с участием органического вещества и реакциями трансформации минеральных форм азота. Так, вклад аэробного окисления ВОВ (уравнение (1)) в продукцию ионов аммония достигает 61%. В анаэробном слое реминерализация ВОВ за счет сульфатредукции дает вклад до 30% продукции ионов аммония [27]:



Еще одним дополнительным источником аммония в придонном слое являются донные отложения [29]. Однако в аэробной зоне за счет наличия кислорода ионы аммония окисляются до нитратов/нитритов (уравнения (4), (5)), и это определяет относительно невысокие концентрации аммония в указанном слое вод – они редко превышают 0,5 мкМ и в среднем составляют ~ 0,22 мкМ. При этом концентрации не имеют явной тенденции в изменении после возникновения оксиклина: в некоторых случаях может наблюдаться как увеличение, так и уменьшение, что определяется соотношением продукционно-деструкционных процессов. По мере снижения содержания кислорода (в слое $\sigma_t = 15,9\text{--}16,1 \text{ кг/м}^3$) динамика ионов аммония также определяется денитрификацией (уравнение (2)). Явный и быстрый рост содержания аммония начинается ниже границы появления сероводорода, на изопикнической поверхности $\sigma_t = 16,1 \text{ кг/м}^3$ (рис. 3, *b*). Причем концентрации уже на $\sigma_t = 16,3 \text{ кг/м}^3$ достигают ~ 10 мкМ, что превосходит суммарные максимумы концентраций всех форм азота в кислородсодержащих водах.

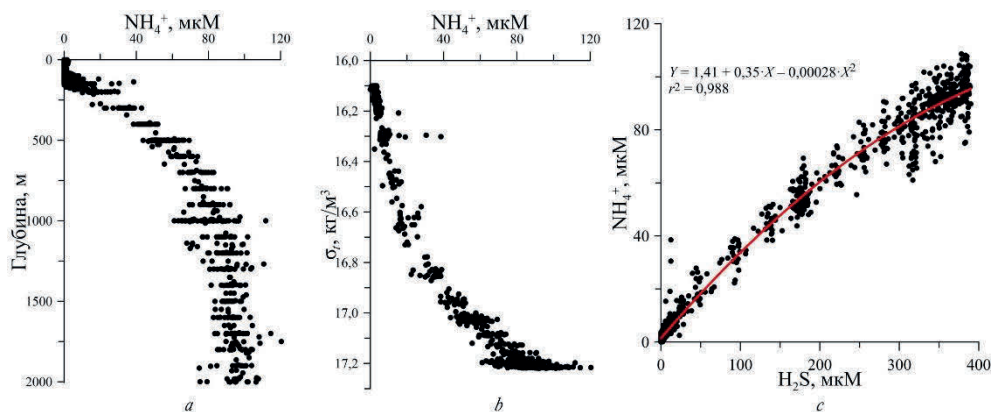


Р и с. 3. Осредненные профили аммония до (*a*) и ниже (*b*) границы сероводорода в съемках 2016–2019 гг.

F i g. 3. Averaged ammonium profiles up to (*a*) and below (*b*) the hydrogen sulfide boundary in the 2016–2019 surveys

Концентрация ионов аммония на глубине ~ 2000 м ($\sigma_t = 17,0\text{--}17,2$ кг/м³) в среднем составляет $\sim 96 \pm 5$ мкМ, что согласуется с полученными ранее данными [15, 30].

Вертикальные профили аммония в шкале глубин и плотности по всем полученным данным (рис. 4, *a*, *b*) указывают на достаточно большой разброс результатов, что в дальнейших исследованиях потребует проведения методических работ для улучшения методики определения аммиака.



Р и с. 4. Вертикальные профили аммония в шкале глубин (*a*) и плотности (*b*), мольное отношение $\text{NH}_4^+/\text{H}_2\text{S}$ (*c*) в анаэробной зоне Черного моря в 2016–2019 гг.

F i g. 4. Vertical profiles of ammonium at the depth scale (*a*) and density (*b*), molar ratio $\text{NH}_4^+/\text{H}_2\text{S}$ (*c*) in the Black Sea anaerobic zone in 2016–2019

Так как аммоний в присутствии сероводорода практически не окисляется, отношение концентрации ионов аммония и сероводорода должно быть постоянным и, исходя из стехиометрического соотношения по уравнению (6), равным 0,30.

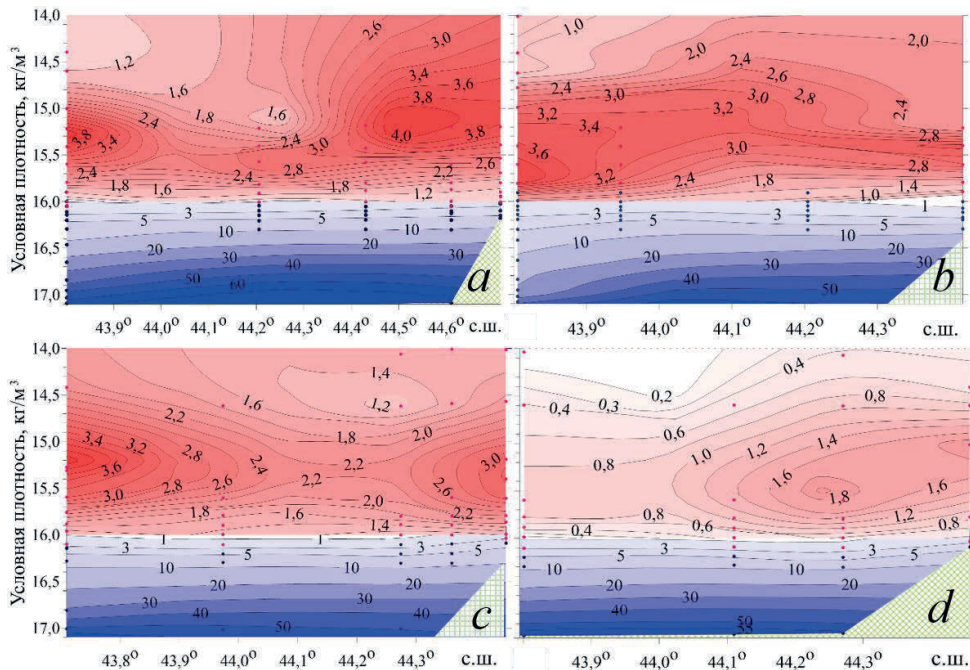
Наблюдаемые изменения данного отношения (рис. 4) указывают на уменьшение относительного содержания ионов аммония при переходе от аэробных к анаэробным условиям. Так, мольное отношение $\text{NH}_4^+/\text{H}_2\text{S}$, осредненное полиномом (рис. 4, *b*), дает, согласно нашим данным, величину $0,58 \pm 0,14$ для концентраций $\text{H}_2\text{S} = 10$ мкМ (31 значение) и $0,25 \pm 0,016$ – для концентраций $\text{H}_2\text{S} \geq 380$ мкМ (60 значений).

Согласно нашим данным, при небольших концентрациях H_2S (10 мкМ) наблюдается значительный избыток аммония по сравнению с теоретическими значениями. Это обусловлено тем, что до 40% от общего количества окисляемого в Черном море сероводорода на этих глубинах активно окисляется благодаря горизонтальному потоку босфорских вод, обогащенных кислородом [22]. Однако при высоких концентрациях H_2S (≥ 380 мкМ) отношение $\text{NH}_4^+/\text{H}_2\text{S}$ уменьшается до 0,25, что близко к теоретическому значению. При этом можно отметить некоторый дефицит ионов аммония по сравнению с сероводородом.

Вертикальные профили нитратов и аммония на пяти разрезах в глубоководной части Черного моря в 2016–2019 гг.

На предлагаемых ниже рис. 5–7 показано распределение одновременно нитратов и ионов аммония на пяти разрезах, отмеченных на рис. 1. Чтобы избежать пересечения изолиний нитратов и аммония, распределение нитратов

ограничивали условной плотностью $\sigma_t = 16,0 \text{ кг/м}^3$, поскольку, по данным [24, 26], на этой поверхности их концентрация была близка к нулевой.



Р и с. 5. Распределение нитратов (красный цвет) и ионов аммония (синий) на разрезе I в июне (a) и в декабре (b) 2017 г. и на разрезе II в ноябре 2018 г. (c) и в июле 2019 г. (d)

F i g. 5. Distribution of nitrates (red color) and ammonium (blue color) in transect I in June (a) and December (b), 2017, and in transect II in November, 2018 (c) and July, 2019 (d)

Для всех разрезов характерно появление аммония с концентрацией $\sim 0,95 \text{ мкМ}$ на изопикнической поверхности $\sigma_t = 16,0 \text{ кг/м}^3$ и монотонное увеличение его содержания с глубиной, что качественно напоминает распределение сероводорода. Для нитратов подобная изопикничность распределения по вертикали совершенно не характерна. На всех профилях в отдельных районах наблюдаются их максимальные концентрации в интервале $\sigma_t = 15,3\text{--}15,5 \text{ кг/м}^3$, не превышающие 5 мкМ , однако привязать эти максимумы к сезонам или географическому положению не удастся. Так, на разрезе I, перпендикулярном северо-западному шельфу (рис. 5, a, b), максимальные концентрации в июне и декабре 2017 г. были примерно одинаковыми, при этом в июне они наблюдались над шельфовой частью разреза, в декабре – в глубоководной области. На разрезе II м. Херсонес – пролив Босфор (рис. 5, c, d) максимум нитратов в ноябре 2018 г. располагался в глубоководной части, в июле 2019 г. – в шельфовой.

На Керченском разрезе III максимум нитратов, наблюдаемый в шельфовой части в июне 2017 г., заметно уменьшается в августе 2018 г. (рис. 6, a, b), и это снижение концентрации продолжается в ноябре 2018 г. и в июле 2019 г. (рис. 6, c, d). Причем в последнем случае распределение нитратов для двух разных гидрологических сезонов оказалось очень похожим.

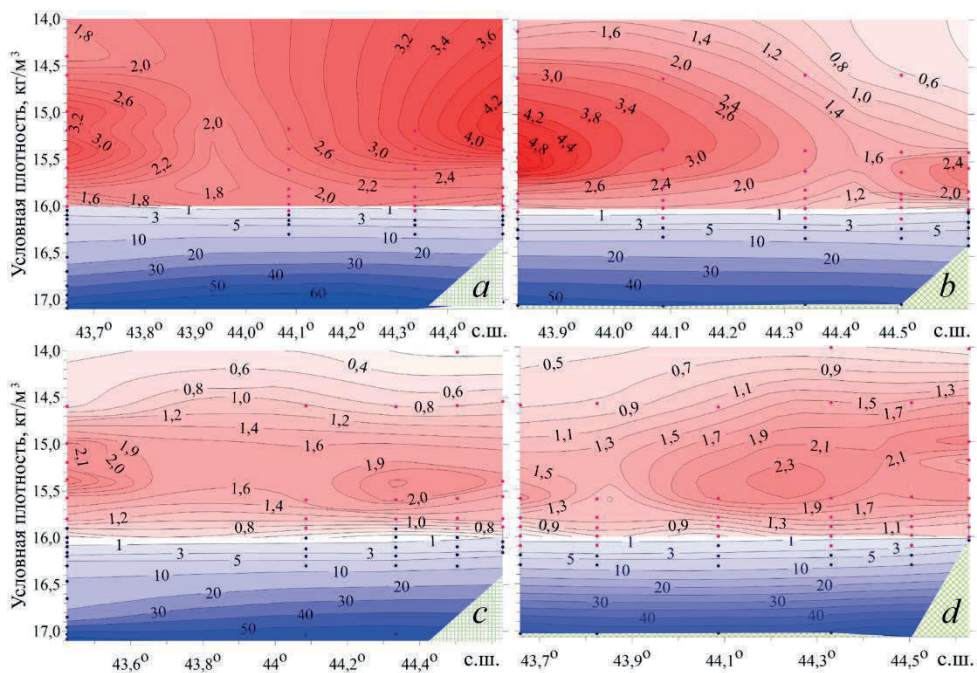


Рис. 6. Распределение нитратов (красный цвет) и ионов аммония (синий) на разрезе III в июне 2017 г. (a), августе (b) и ноябре (c) 2018 г. и в июле 2019 г. (d)

Fig. 6. Distribution of nitrates (red color) and ammonium (blue color) in transect III in June, 2017 (a), August (b) and November (c), 2018, and in July, 2019 (d)

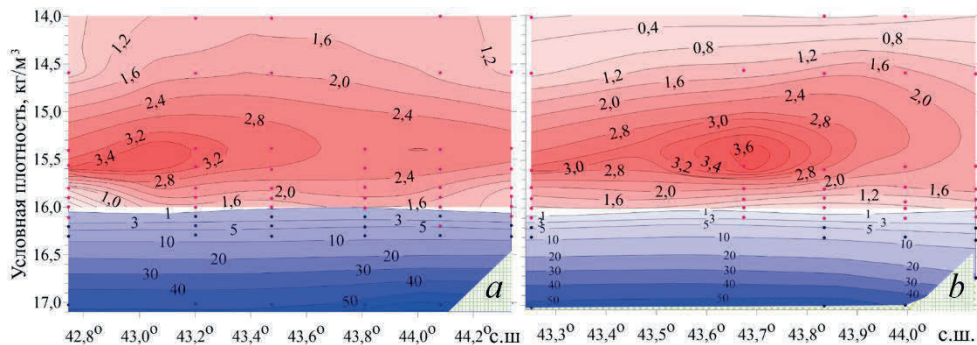


Рис. 7. Распределение нитратов (красный цвет) и ионов аммония (синий) в восточной части Черного моря на разрезе IV в августе 2018 г. (a) и на разрезе V в июле 2019 г. (b)

Fig. 7. Distribution of nitrates (red color) and ammonium (blue color) in the eastern part of the Black Sea in transect IV in August, 2018 (a) and in transect V in July, 2019 (b)

В восточной части моря в августе 2018 г. на разрезе IV максимум нитратов располагался в глубоководной области (рис. 7, a). Все станции разреза V были расположены вдоль восточного берега моря на примерно одинаковой глубине, в июле 2019 г. максимум нитратов наблюдался только в середине этого разреза (рис. 7, b).

Подобное распределение нитратов на разрезах связано, вероятнее всего, с особенностями динамики вод.

Выводы

В настоящей работе рассматривались данные, полученные в 11 экспедициях Морского гидрофизического института в Черном море (экономическая зона России) в 2016–2019 гг. На основании анализа данных о вертикальном распределении неорганических форм азота (нитраты, нитриты и ионы аммония) от поверхности до глубины 2000 м установлено:

1. От поверхности до начала окислина вблизи $\sigma_t = 14,5$ кг/м³ концентрации нитритов и нитратов находились на уровне 0,06 и 2–3 мкМ соответственно, содержание аммония не превышало 0,6 мкМ. Динамика концентрации минеральных форм азота определялась преимущественно аэробным окислением ВОВ, а также нитрификацией – окислением ионов аммония до нитратов.

2. Для вертикальных профилей нитритов характерно наличие двух максимумов на σ_t , равных 14,0 и 15,9 кг/м³. Вертикальное распределение нитритов определяется процессами нитрификации в аэробном слое вод и денитрификации – в субкислородной зоне.

3. Для вертикальных профилей нитратов характерно увеличение концентрации, начиная с $\sigma_t = 14,2$ –14,5 кг/м³. Максимум концентрации наблюдался в интервале изопикнических поверхностей $\sigma_t = 15,2$ –15,5 кг/м³ и не превышал 4–5 мкМ. Снижение концентрации нитратов вблизи границы появления сероводорода ($\sigma_t = 16,1$ кг/м³) также является результатом денитрификации с образованием молекулярного азота. При этом происходит накопление нитритов.

4. Появление ионов аммония с концентрацией 0,95 мкМ зафиксировано на изопикнической поверхности $\sigma_t = 16,0$ кг/м³, затем их содержание монотонно возрастало, достигая 96 ± 5 мкМ на глубине 2000 м.

5. Мольное отношение $\text{NH}_4^+/\text{H}_2\text{S}$ около верхней границы сероводородной зоны при концентрациях $\text{H}_2\text{S} = 10$ мкМ оказалось равным 0,58, здесь наблюдается избыток ионов аммония по сравнению с сульфидами. На больших глубинах при высоких концентрациях H_2S (≥ 380 мкМ) оно уменьшилось до 0,25 и приблизилось к теоретическому значению 0,30.

6. Выраженных закономерностей в пространственно-временном распределении нитратов и ионов аммония по разрезам от северо-западного до восточного района Черного моря не выявлено. Максимальные концентрации нитратов невозможно привязать ни к сезону, ни к географическому положению.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Human activities and nitrogen in waters / W. Q. Suo [et al.] // *Acta Ecologica Sinica*. 2012. Vol. 32, iss. 4. P. 174–179. <https://doi.org/10.1016/j.chnaes.2012.04.010>
2. Review of Nitrogen Compounds Prediction in Water Bodies Using Artificial Neural Networks and Other Models / P. Kumar [et al.] // *Sustainability*. 2020. Vol. 12, iss. 11. 4359. <https://doi.org/10.3390/su12114359>
3. Gray J. S., Wu R. S-s., Or Y. Y. Effects of hypoxia and organic enrichment on the coastal marine environment // *Marine Ecology Progress Series*. 2002. Vol. 238. P. 249–279. doi:10.3354/meps238249
4. Dynamics and distribution of natural and human-caused hypoxia / N. N. Rabalais [et al.] // *Biogeosciences*. 2010. Vol. 7. P. 585–619. doi:10.5194/bg-7-585-2010
5. Gilbert P. M. Eutrophication, harmful algae and biodiversity — Challenging paradigms in a world of complex nutrient changes // *Marine Pollution Bulletin*. 2017. Vol. 124, iss. 2. P. 591–606. doi:10.1016/j.marpolbul.2017.04.027

6. Long-term ecological changes in the Romanian coastal Waters of the Black Sea / A. Cociasu [et al.] // *Marine Pollution Bulletin*. 1996. Vol. 32, iss. 1. P. 32–38. [https://doi.org/10.1016/0025-326X\(95\)00106-W](https://doi.org/10.1016/0025-326X(95)00106-W)
7. Benthic Nutrient Cycling and Diagenetic Pathways in the North-western Black Sea / J. Friedrich [et al.] // *Estuarine, Coastal and Shelf Science*. 2002. Vol. 54, iss. 3. P. 369–383. <https://doi.org/10.1006/ecss.2000.0653>
8. Сапожников В. В. Основные причины изменений экосистем Черного, Каспийского и Азовского морей и их современное состояние // *Вопросы промысловой океанологии / Под ред. А. П. Алексеева, В. Н. Кочкива, В. В. Масленникова*. М. : Изд-во ВНИРО. 2006. Вып. 3. С.113–120. URL: <https://inlnk.ru/za2mnw> (дата обращения: 20.02.2023).
9. Stokal M., Kroeze C. Nitrogen and phosphorus inputs to the Black Sea in 1970–2050 // *Regional Environmental Change*. 2013. Vol. 13. P. 179–192. doi:10.1007/s10113-012-0328-z
10. Юнев О. А. Вторичная эвтрофикация черноморского шельфа // *Экологическая безопасность прибрежной и шельфовой зон моря*. 2020. № 2. С. 80–91. doi:10.22449/2413-5577-2020-2-80-91
11. Nitrous oxide cycling in the Black Sea inferred from stable isotope and isotopomer distributions / M. B. Westley [et al.] // *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*. 2006. Vol. 53, iss. 17–19. P. 1802–1816. <https://doi.org/10.1016/j.dsr2.2006.03.012>
12. Concurrent activity of anammox and denitrifying bacteria in the Black Sea / J. B. Kirkpatrick [et al.] // *Frontiers in Microbiology*. 2012. Vol. 3. 256. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2012.00256>
13. Solórzano L. Determination of ammonia in natural waters by phenylhypochlorite method // *Limnology and Oceanography*. 1969. Vol. 14, iss. 5. P. 799–801. <https://doi.org/10.4319/lo.1969.14.5.0799>
14. Иванов В. А., Белокопытов В. Н. Океанография Черного моря. Севастополь : ЭКОСИ-Гидрофизика, 2011. 212 с.
15. 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. [https://doi.org/10.1016/S0924-7963\(01\)00054-9](https://doi.org/10.1016/S0924-7963(01)00054-9)
16. Murray J. W. Black Sea Oceanography // *Oceanography*. 2005. Vol. 18, iss. 2. P. 14–15. <https://doi.org/10.5670/oceanog.2005.37>
17. Staneva J., Kourafalou V., Tsiaras K. Seasonal and Interannual Variability of the North-Western Black Sea Ecosystem // *Terrestrial Atmospheric and Oceanic Sciences*. 2010. Vol. 21. P. 163–180. doi:10.3319/TAO.2009.06.08.03
18. Biogeochemical Peculiarities of the Vertical Distributions of Nutrients in the Black Sea / M. V. Chelysheva [et al.] // *Chemical Structure of Pelagic Redox Interfaces / E. V. Yakushev*. Berlin, Heidelberg : Springer, 2011. P. 13–26. https://doi.org/10.1007/698_2011_119
19. Mikaelyan A. S., Zatsepin A. G., Chasovnikov V. K. Long-term changes in nutrient supply of phytoplankton growth in the Black Sea // *Journal of Marine Systems*. 2013. Vol. 117–118. P. 53–64. <https://doi.org/10.1016/j.jmarsys.2013.02.012>
20. 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. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmarsys.2013.09.008>
21. Dark N₂ fixation: *nifH* expression in the redoxcline of the Black Sea / J. B. Kirkpatrick [et al.] // *Aquatic Microbial Ecology*. 2018. Vol. 82. P. 43–58. <https://doi.org/10.3354/ame01882>
22. 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.
23. Масевич А. В., Коновалов С. К. Динамика содержания кислорода в период дистрофикационных процессов в Черном море // *Морской гидрофизический журнал*. 2022. Т. 38, № 1. С 89–104. doi:10.22449/0233-7584-2022-1-89-104

24. *Fuchsmann C. A., Murray J. W., Konovalov S. K.* Concentration and natural stable isotope profiles of nitrogen species in the Black Sea // *Marine Chemistry*. 2008. Vol. 111, iss. 1–2. P. 90–105. doi:10.1016/j.marchem.2008.04.009
25. Nitrogen processes in coastal and marine ecosystems / M. Voss [et al.] // *The European Nitrogen Assessment: Sources, Effects and Policy Perspectives* / Eds. M. A. Sutton, C. M. Howard, J. W. Frisman, G. Billen, A. Bleeker, P. Grennfelt, H. van Grinsven, B. Grizzetti. Cambridge : Cambridge University Press, 2011. P. 147–176. doi:10.1017/CBO9780511976988.011
26. Modeling the distribution of nitrogen species and isotopes in the water column of the Black Sea / S. K. Konovalov [et al.] // *Marine Chemistry*. 2008. Vol. 111, iss. 1–2. P. 106–124. doi:10.1016/j.marchem.2008.01.006
27. *Millero F. J.* *Chemical Oceanography*. 3rd Edition. Boca Raton : CRC Press, 2005. 536 p. <https://doi.org/10.1201/9780429258718>
28. Environmental control on phytoplankton community structure in the NE Black Sea / V. A. Silkin [et al.] // *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology*. 2014. Vol. 461. P. 267–274. <https://doi.org/10.1016/j.jembe.2014.08.009>
29. Processes controlling the redox budget for the oxic/anoxic water column of the Black Sea / S. K. Konovalov [et al.] // *Deep-Sea Research II: Topical Studies in Oceanography*. 2006. Vol. 53, iss. 17–19. P. 1817–1841. <https://doi.org/10.1016/j.dsr2.2006.03.013>
30. *Konovalov S. K., Ivanov L. I., Samodurov A. S.* Fluxes and budget of sulphide and ammonia in the Black Sea anoxic layer // *Journal of Marine Systems*. 2001. Vol. 31, iss. 1–3. P. 203–216. [https://doi.org/10.1016/S0924-7963\(01\)00053-7](https://doi.org/10.1016/S0924-7963(01)00053-7)

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

Вареник Алла Валерьевна, старший научный сотрудник, отдел биогеохимии моря, ФГБУН ФИЦ МГИ (299011, Россия, г. Севастополь, ул. Капитанская, д. 2), кандидат географических наук, **SPIN-код: 3277-7914**, **ORCID ID: 0000-0001-5033-4576**, **ResearcherID: H-1880-2014**, **Scopus Author ID: 56960448000**, alla.varenik@mhi-ras.ru

Орехова Наталья Александровна, ведущий научный сотрудник, зав. отделом биогеохимии моря, ФГБУН ФИЦ МГИ (299011, Россия, г. Севастополь, ул. Капитанская, д. 2), кандидат географических наук, **ORCID ID: 0000-0002-1387-970X**, **ResearcherID: I-1755-2017**, **Scopus Author ID: 35784884700**, natalia.orekhova@mhi-ras.ru