

Экспериментальные и экспедиционные исследования

УДК 551.465 (262.5)

О.Г. Моисеенко, Н.А. Орехова

Цикл углерода экосистемы Днепровско-Бугского лимана в 2007 году

Проведен анализ состояния компонентов карбонатной системы Днепровско-Бугского лимана на основе данных экспедиционных исследований, полученных в сентябре 2007 г. Определены соотношения органического и неорганического углерода в донных осадках лимана. Показаны пространственные изменения величин равновесного $p\text{CO}_2$ и потоков углекислого газа между атмосферой и водами лимана. Выявлена и объяснена связь величины потока CO_2 в воды лимана и содержания органического углерода в донных осадках. Предложена концептуальная модель цикла углерода экосистемы Днепровско-Бугского лимана. Показано, что цикл углерода в этом районе характеризуется поглощением CO_2 из атмосферы и накоплением органического углерода в донных осадках.

Ключевые слова: цикл углерода, компоненты карбонатной системы, Днепровско-Бугский лиман.

Днепровско-Бугский лиман – самый большой в бассейне Черного моря, он образован в результате слияния лиманов рек Днепра и Южного Буга. Являясь уникальным водным бассейном, который обладает промышленным, транспортным, сельскохозяйственным и рекреационным потенциалами, Днепровско-Бугский лиман, как и прежде, представляет большой интерес для исследователей. Известно множество работ, посвященных гидрологическому, гидрохимическому, гидробиологическому режимам, загрязнению и экологическому прогнозированию качества воды в этом бассейне [1 – 9].

В работе [9] отмечается, что первое десятилетие текущего столетия было обусловлено продолжающимся обострением геоэкологической ситуации в лимане, несмотря на спад промышленного и сельскохозяйственного производства. Основная причина продолжающегося ухудшения, как нам представляется, состоит в том, что произошли заметные нарушения основных природных биогеохимических циклов экосистемы лимана. Однако работ по их изучению и анализу практически нет. Биогеохимический цикл углерода не является исключением, несмотря на то что его трансформация чревата самыми заметными и наиболее опасными последствиями.

Геохимический цикл углерода осуществляется через атмосферу и гидросферу. Гидросферу можно разделить на три геохимических резервуара: приповерхностный слой, глубокие воды и слой реактивных морских осадков, способных к обмену углекислым газом с водой. В амфибиальных геоэкосистемах [10], какой является Днепровско-Бугский лиман, отсутствует резервуар глубоких вод и велико континентальное влияние, что значительно сокра-

© О.Г. Моисеенко, Н.А. Орехова, 2014

щает время отклика экосистемы на изменения потоков углерода на ее границах. По нашему мнению, это является веским доводом для проявления интереса к состоянию и устойчивости цикла углерода лимана не только с точки зрения современного экологического статуса водного объекта, но и с точки зрения прогноза дальнейшей эволюции цикла углерода экосистемы особого типа – геоэктона зоны сопряжения суши и моря.

Цель настоящей работы – оценить современное состояние цикла углерода Днепровско-Бугского лимана и представить его концептуальную модель. Для этого были определены соотношения компонентов карбонатной системы вод, направление и интенсивность потока углекислого газа через поверхность раздела вода – атмосфера, содержание и соотношение основных осадкообразующих веществ.

Методы и материалы

Объект исследований, Днепровско-Бугский лиман, состоит из двух частей – Днепровского и Бугского лиманов, объединенных в единую гидрологическую систему, свойственную лиману в целом. Его площадь составляет 928 км², объем воды – 4,1 км³. По гидрологическому, гидрохимическому, гидробиологическому режимам лиман разделяют на 4 района – восточный, центральный, западный и бугский [11].

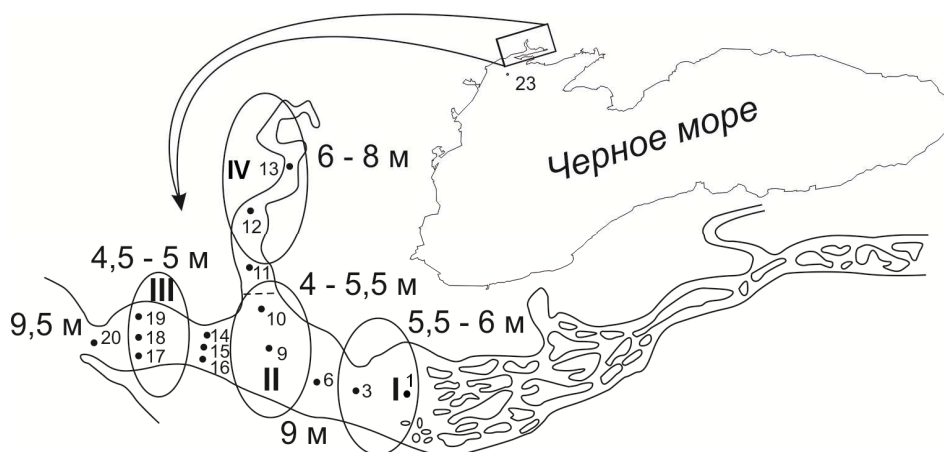
Исследования в сентябре 2007 г. во время рейса НИС «Эксперимент» были проведены в соответствии с научно-исследовательскими работами МГИ НАН Украины по проектам «Экошельф» и «Океанография» с целью изучения не только гидролого-гидрохимической структуры Днепровско-Бугского лимана, но и верхнего слоя донных осадков для определения в них содержания органической и неорганической форм углерода, что позволило составить представление о протекании основных процессов цикла углерода в лимане.

Отбор проб осуществлялся по стандартной сетке станций выборочно (ст. 1, 3, 6, 9, 13, 12, 11, 10, 14, 16, 18, 19, 20), их местоположение и глубина лимана на местах отбора проб показаны на рис. 1. Также были отобраны пробы воды за пределами лимана, на взморье – ст. 23 с координатами 46°20' с.ш., 31°25' в.д. и глубиной 16,5 м.

В пробах воды, отобранных с поверхности (0 – 1 м) и из придонного слоя, на борту судна определяли температуру, соленость, величину рН и общую щелочность, для определения которой пробы хранились в холодильной камере и были проанализированы в лаборатории отдела биогеохимии моря МГИ НАН Украины после возвращения из экспедиции. Химический анализ проб проводили в соответствии с руководством [12].

Расчетным путем определены концентрация растворенного диоксида углерода (CO₂), его парциальное давление (*p*CO₂), концентрации карбонатных (CO₃²⁻) и гидрокарбонатных (HCO₃⁻) ионов. В качестве исходных данных для расчета элементов карбонатной системы служили общая щелочность и рН, которые измерялись в день отбора проб. Общая щелочность определялась методом прямого титрования 50 мл морской воды 0,02 Н раствором соляной кислоты [12] с использованием высокоточной поршневой бюретки *Dosimat* 765 (фирма *Metrohm*, Швейцария). Величину рН определяли с помощью

иономера И-130 М с использованием буферных растворов шкалы *NBS* [13]. Для расчета элементов карбонатной системы применялись константы угольной кислоты, рекомендованные отделом морских наук ЮНЕСКО [14]. При этом предполагалось, что бор является консервативным элементом, а его содержание пропорционально солености. Поэтому содержание бора рассчитывалось по солености [15]. Зависимость констант диссоциации борной и угольной кислот от давления, а также влияние диссоциации воды, фосфорной и серной кислот, как плавиковой и других кислот, присутствующих в малых концентрациях в морской воде, на величину щелочности не учитывались.



Р и с. 1. Схема станций отбора проб воды и донных отложений в рейсе НИС «Эксперимент» (сентябрь 2007 г.) с указанием глубины Днепровско-Бугского лимана на этих станциях

Всего в ходе экспедиции в Днепровско-Бугском лимане было выполнено 15 станций с отбором проб на гидрохимические показатели, а также на содержание органического и неорганического углерода в донных осадках.

Пробы донных осадков были отобраны дночерпателем типа Петерсона с площадью захвата $0,025 \text{ м}^2$. Исследованию подвергался верхний слой осадков (0 – 5 см). Для определения органического углерода ($C_{\text{орг}}$) пробы донных осадков отбирались в подготовленные банки темного стекла с герметичной пробкой. Органический углерод определялся в воздушно-сухих пробах методом И.В. Тюрина в модификации Д.С. Орлова [16], содержание карбоната кальция (CaCO_3) – газометрическим методом [17].

Результаты и обсуждение

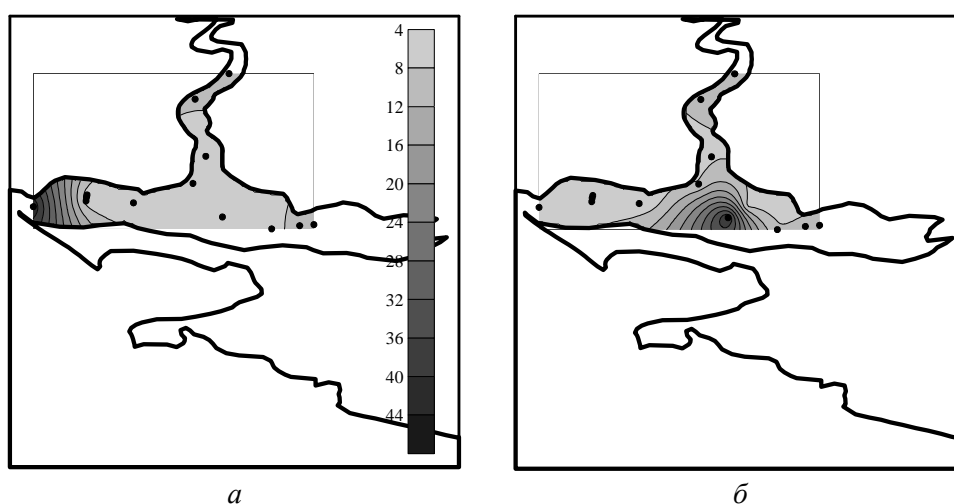
Круговорот углерода включает в себя комплекс физических процессов и биогеохимических превращений органических и неорганических форм углерода. Роль диоксида углерода в нем является ключевой, поскольку CO_2 вовлекается в процессы, происходящие в живой и неживой частях водной экосистемы. Углекислый газ является главным источником углерода при продуцировании органического вещества в процессе фотосинтеза и основным про-

дуктом его окисления. Величина парциального давления углекислого газа в атмосфере и равновесного парциального давления углекислого газа в воде определяет направление и интенсивность его потоков в системе вода – атмосфера. Растворенный в воде углекислый газ находится в равновесии с угольной кислотой и продуктами ее диссоциации. Эти компоненты в совокупности с карбонатами кальция и магния представляют собой карбонатную систему [18, 19], детальное исследование которой, а также процессов, определяющих ее состояние, позволяет выяснить особенности цикла углерода.

Исследование современного состояния совокупности карбонатных равновесий в водах Днепровско-Бугского лимана сводится к анализу содержания каждого компонента карбонатной системы: растворенного диоксида углерода, гидрокарбонатного иона, карбонатного иона, равновесного парциального давления углекислого газа, общего растворенного неорганического углерода.

Как уже отмечалось выше, лиман разделяют на 4 района [11]. Обсуждая пространственное распределение компонентов цикла углерода, авторы данной работы также разделили акваторию лимана на районы (рис. 1), учитывая их географическое положение и величину солёности поверхностного слоя вод: восточный (I – ст. 1, 3; $S < 1\text{‰}$), центральный (II – ст. 6, 9, 10, 10а; $S = 1,3 - 2,7\text{‰}$), западный (III – ст. 14, 15, 17 – 19; $S = 4,2 - 5,3\text{‰}$), бугский (IV – ст. 11 – 13; $S = 5 - 7,4\text{‰}$). Отдельно для сравнения рассматривались ст. 20 ($S = 7,6\text{‰}$) на выходе из лимана и ст. 23 ($S = 16,6\text{‰}$), расположенная в открытом море.

Пространственное распределение концентрации растворенного CO_2 представлено на рис. 2.



Р и с. 2. Пространственное распределение концентрации растворенного CO_2 (мкмоль/кг) в поверхностном (а) и придонном (б) слоях вод Днепровско-Бугского лимана

В поверхностном слое вод концентрация растворенного CO_2 (рис. 2, а) постепенно снижается от восточного района лимана (9,1 мкмоль/кг) к западному (6,1 мкмоль/кг) с промежуточными значениями в бугском (8,4 мкмоль/кг) и центральном (7,1 мкмоль/кг) районах. Концентрация рас-

творенного CO_2 на выходе из лимана (ст. 20) превышала значения внутри него примерно в 6 раз (43,2 мкмоль/кг), на взморье (ст. 23) она была равна 14,3 мкмоль/кг. Авторы связывают этот факт с повышенной концентрацией нестойкого органического вещества, преимущественно аллохтонной природы, в этой части хорогалинной зоны.

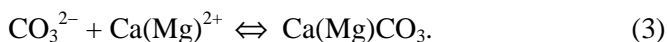
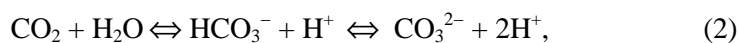
На распределение концентрации растворенного CO_2 (рис. 2, б) влияют прежде всего рельеф поверхности дна и связанные с ним гидродинамические условия в придонном слое. Наиболее высокая концентрация растворенного CO_2 была определена в центральном районе лимана (16,2 мкмоль/кг) с максимумом на ст. 9 (40,6 мкмоль/кг), что объясняется затрудненными гидродинамическими условиями, связанными с локальным увеличением глубины до 9 м, в то время как на близлежащих станциях глубина составляла 4,5 – 5 м. В восточном и бугском районах значения были несколько выше (9,4 и 9,8 мкмоль/кг соответственно), чем в смешанных водах (5,9 мкмоль/кг в центральном районе и 4,5 мкмоль/кг – на ст. 20). Такое распределение концентрации растворенного CO_2 объясняется более высоким содержанием органического вещества в пресных водах, чем в соленых. На взморье (ст. 23) концентрация растворенного CO_2 составила 58,8 мкмоль/кг, что является довольно высоким значением для глубины 16 м в открытых частях моря.

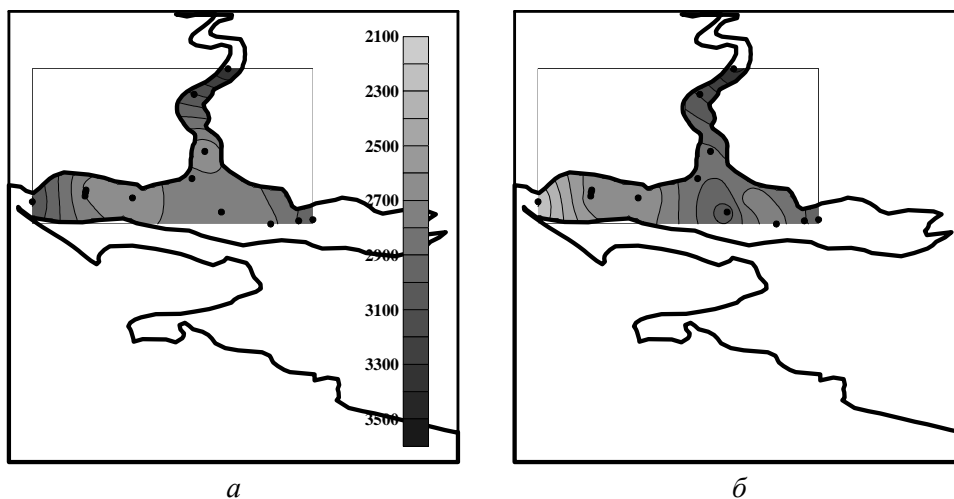
Пространственное распределение концентрации гидрокарбонатного иона в водах Днепровско-Бугского лимана показано на рис. 3. Воды поверхностного слоя восточного и бугского районов содержат HCO_3^- больше, чем воды центрального и западного районов (рис. 3, а) – 2915, 3028, 2764 и 2683 мкмоль/кг соответственно. Аналогично изменялась концентрация HCO_3^- и в придонном слое (рис. 3, б): в восточном и бугском районах было обнаружено более высокое содержание этого иона – 2911 и 3136 мкмоль/кг, чем в центральном и западном – 2867 и 2641 мкмоль/кг соответственно. Учитывая, что речные воды содержат больше гидрокарбонатов, чем морские, такое распределение представляется нам вполне закономерным. Значения на выходе из лимана (ст. 20) следующие: 3117 мкмоль/кг в поверхностном слое и 2183 мкмоль/кг – в придонном. Высокая концентрация HCO_3^- в поверхностном слое, очевидно, связана с дополнительной продукцией CO_2 в результате окисления органического вещества, которым обогащен этот слой, и, как следствие, – с увеличением концентрации HCO_3^- в результате протекания реакции



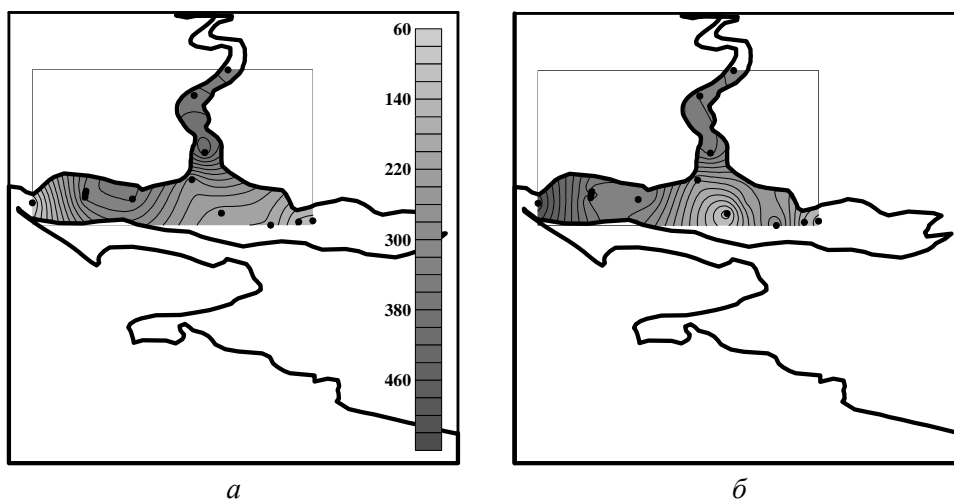
На ст. 23 содержание HCO_3^- в поверхностном слое составляло 2689 мкмоль/кг, в придонном – 3085 мкмоль/кг, также в результате влияния процесса (1).

Карбонатному иону свойствен противоположный характер изменений по сравнению с диоксидом углерода и гидрокарбонатным ионом (рис. 4), поскольку карбонатная система представляет собой следующую совокупность равновесий:





Р и с. 3. Пространственное распределение концентрации HCO_3^- иона (мкмоль/кг) в поверхностном (а) и придонном (б) слоях вод Днепровско-Бугского лимана



Р и с. 4. Пространственное распределение концентрации CO_3^{2-} иона (мкмоль/кг) в поверхностном (а) и придонном (б) слоях вод Днепровско-Бугского лимана

Наиболее насыщенными CO_3^{2-} ионами оказались воды бугского района – 370 мкмоль/кг на поверхности (рис. 4, а) и 333 мкмоль/кг – в придонном слое (рис. 4, б). Довольно высокой была концентрация CO_3^{2-} ионов и в западном районе лимана – 326 мкмоль/кг в поверхностном слое и 345 мкмоль/кг – в придонном. В центральном районе содержание CO_3^{2-} ионов в поверхностном слое составляло 220 мкмоль/кг, в придонном – 208 мкмоль/кг. Восточный район лимана характеризовался наименьшими значениями концентрации карбонатов как в поверхностном, так и в придонном слое – 134 и 143 мкмоль/кг соответственно. На выходе из лимана в придонном слое кон-

концентрация CO_3^{2-} ионов достигала 514 мкмоль/кг, а в поверхностном в результате протекания процесса (2) содержание карбонатов было минимальным (77 мкмоль/кг). На ст. 23 в водах поверхностного слоя концентрация была близка к значению в смешанных водах (255 мкмоль/кг), в придонном слое она составила 76 мкмоль/кг, очевидно, вследствие влияния того же процесса (2).

Суммарное содержание растворенных форм CO_2 , HCO_3^- и CO_3^{2-} называют общим растворенным неорганическим углеродом (TCO_2):

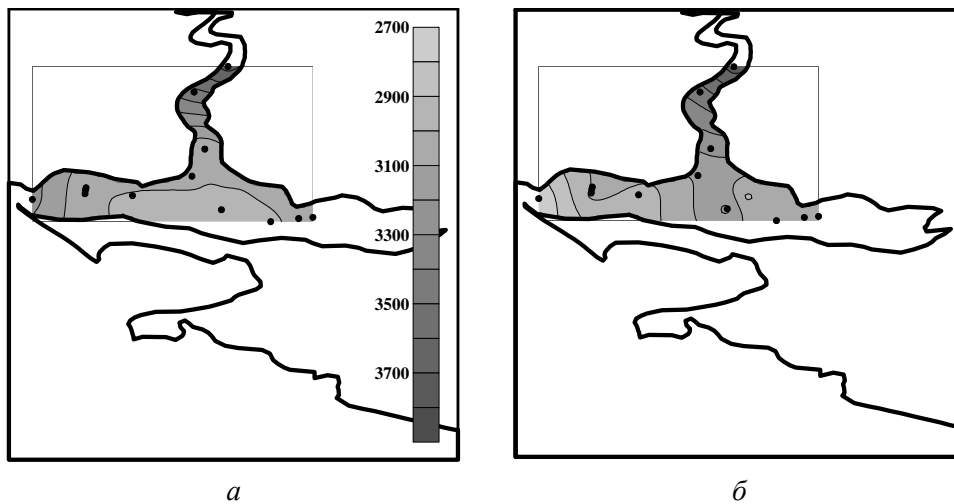
$$\text{TCO}_2 = [\text{CO}_2] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}]. \quad (4)$$

Являясь интегральным, этот параметр характеризует неорганическую растворенную часть цикла углерода и ее изменения под влиянием граничных условий и переходов между неорганической и органической формами углерода.

Значительного градиента концентраций TCO_2 между поверхностным (рис. 5, а) и придонным (рис. 5, б) слоями обнаружено не было, в среднем разница составила не более 3%. Наиболее насыщенными растворенным неорганическим углеродом оказались воды бугского района лимана – в поверхностном слое концентрация TCO_2 составила 3407 мкмоль/кг, в придонном – 3479 мкмоль/кг. Немного меньше TCO_2 содержали воды поверхностного (3059 мкмоль/кг) и придонного (3064 мкмоль/кг) слоев восточного района. В поверхностном слое центрального района было обнаружено 2991 мкмоль/кг TCO_2 , в придонном – 3091 мкмоль/кг. В западном районе этот параметр был равен 3015 мкмоль/кг на поверхности и 2991 мкмоль/кг – у дна, на выходе из лимана в водах поверхностного слоя – 3237 мкмоль/кг, у дна – 2702 мкмоль/кг. Обычно в поверхностном слое вод величины TCO_2 несколько ниже, чем в придонном, поскольку в последнем в результате процессов седиментации содержится больше взвешенного и растворенного органического вещества, мигрирующего из поверхностного слоя донных осадков, что в свою очередь в результате окисления приводит к увеличению концентрации растворенного CO_2 . Кроме того, в соответствии с (1) избыток CO_2 приводит к растворению карбонатов, содержащихся в донных осадках (ракуша, терригенные кальциты и доломиты), и образованию гидрокарбонатов в мольном соотношении 1 : 2. Тем не менее в западном районе лимана и на выходе из него нами было обнаружено нарушение этой естественно-природной закономерности. Выше отмечено увеличение здесь же концентрации растворенного CO_2 вследствие дополнительного поступления органического вещества (вероятнее всего, антропогенного происхождения), учитывая судходную активность в Днепровско-Бугском лимане. Также можно предположить подъем придонных вод на поверхность вследствие гидродинамических процессов.

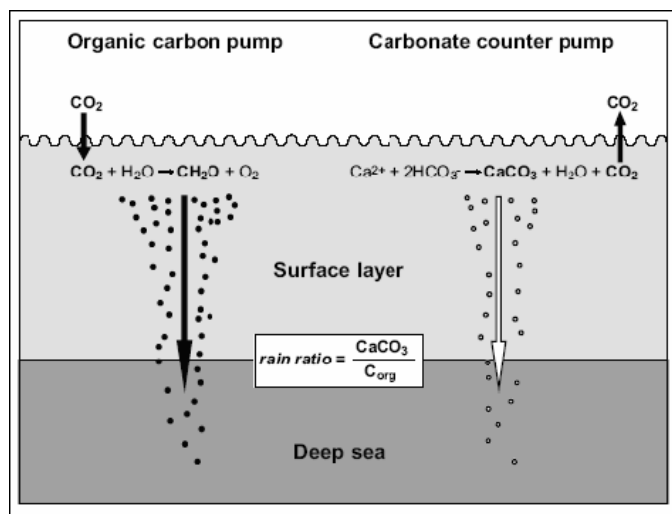
На ст. 23 в поверхностном слое концентрация TCO_2 составила 2059 мкмоль/кг, в придонном – 3220 мкмоль/кг.

Движущей силой процесса обмена углекислым газом между атмосферой и водой является соотношение парциального давления CO_2 в атмосфере и равновесного парциального давления CO_2 в воде, именно оно характеризует акваторию как сток или источник CO_2 , что является показателем направления основных процессов цикла углерода водной экосистемы.



Р и с. 5. Пространственное распределение концентрации TCO_2 (мкмоль/кг) в поверхностном (а) и придонном (б) слоях вод Днепровско-Бугского лимана

В углеродном цикле морских экосистем различают органическую составляющую, связанную с синтезом и трансформацией органического вещества, – так называемый «насос органического углерода», и неорганическую составляющую, включающую процессы образования карбонатов, их выпадения в осадок и растворения, – так называемый «встречный карбонатный насос» (рис. 6).

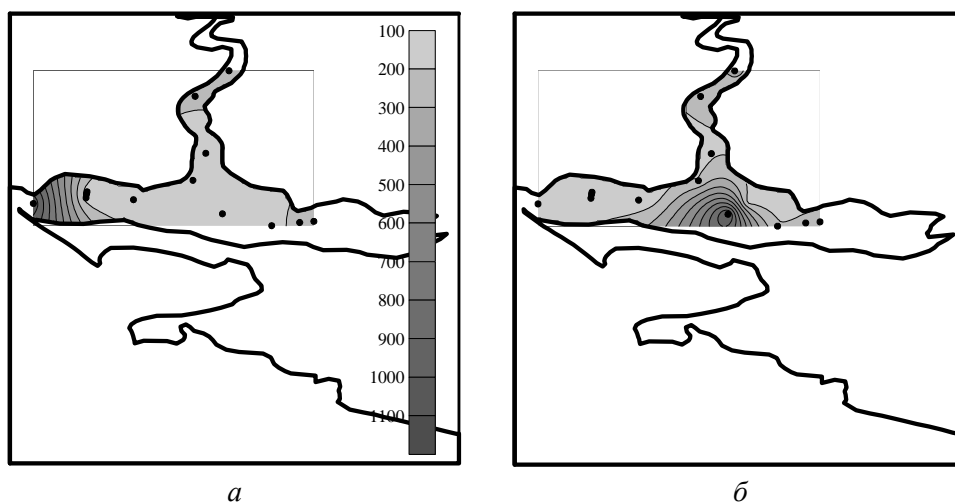


Р и с. 6. Схема биолого-химической составляющей цикла углерода [20]

В зависимости от внешних условий и гидрохимического фона водного бассейна реализуется один из двух сценариев, когда рассматриваемая экосистема является либо источником, либо стоком углекислого газа.

Как правило, прибрежные зоны и особенно эстуарии выделяют диоксид углерода в атмосферу [21], что позволяет предположить либо доминирование в них процессов образования карбоната кальция, либо поступление и окисление значительного количества терригенного органического углерода.

На рис. 7 видно, что для большей части акватории лимана значения равновесного $p\text{CO}_2$ ниже атмосферного, которое, по данным [22], в украинской части черноморского шельфа равно 380 мкатм.



Р и с. 7. Пространственное распределение равновесного $p\text{CO}_2$ (мкатм) в поверхностном (а) и придонном (б) слоях вод Днепроовско-Бугского лимана

В поверхностном слое вод (рис. 7, а) величина $p\text{CO}_2$ изменялась от 152 мкатм в западном районе до 225 мкатм – в восточном. На ст. 20 значение $p\text{CO}_2$ (1078 мкатм) было в несколько раз выше, чем в атмосфере и на взморье (ст. 23, 366 мкатм).

В придонном слое (рис. 7, б) по всей площади акватории равновесное $p\text{CO}_2$ выше, чем в поверхностном, кроме ст. 20 (112 мкатм). Зонай повышенных значений был центральный район лимана (411 мкатм), в бугском районе равновесное $p\text{CO}_2$ составляло 215 мкатм, в восточном – 225 мкатм, в западном – 146 мкатм, на ст. 23 – 1204 мкатм, что является также довольно высоким значением для небольших глубин.

Для количественной оценки потока CO_2 нами было использовано полуэмпирическое уравнение, предложенное Ю.И. Ляхиным [23]:

$$F^{\text{CO}_2} = nv \alpha'^{\text{и,э}} \Delta p\text{CO}_2, \quad (5)$$

где $\alpha'^{\text{и}}$ – коэффициент инвазии; $\alpha'^{\text{э}}$ – коэффициент эвазии; nv – интегральный коэффициент, отражающий состояние поверхности моря.

В бугском районе величина потока поглощения CO_2 водами лимана составляла 66,1 моль $\text{CO}_2/\text{м}^2 \cdot \text{сут}$, в восточном – 57,9 моль $\text{CO}_2/\text{м}^2 \cdot \text{сут}$, в цен-

тральном – 81,3 мольСО₂/м²·сут, в западном – 79,1 мольСО₂/м²·сут. На выходе из лимана был зарегистрирован поток СО₂, направленный из воды в атмосферу, причем очень высокой интенсивности – 99,3 мольСО₂/м²·сут. На взморье был отмечен процесс инвазии – 2,4 мольСО₂/м²·сут.

Акватория Днепровско-Бугского лимана в период экспедиционных исследований находилась в состоянии инвазии и являлась стоком углекислого газа, причем интенсивность поглощения водами лимана СО₂ была велика по сравнению с другими прибрежными акваториями, в частности с Севастопольской бухтой [24], где она на порядок ниже.

На этом основании можно предположить, что процессы цикла углерода экосистемы лимана протекают в соответствии со схемой «насоса органического углерода», а не «встречного карбонатного насоса» (рис. б), что должно приводить к накоплению органического углерода в донных отложениях. Донные осадки являются конечным пунктом миграции вещества в водной экосистеме и отражают процессы, происходившие в водной толще в течение длительного периода, поэтому могут служить характеристикой состояния цикла углерода в целом.

Восточный и бугский районы лимана содержали в донных осадках небольшую долю С_{орг} (1,2 и 2,7% мас. соответственно), которая не превышала 3% мас. (показатель незагрязненных морских донных отложений [25]). В донных осадках центрального и западного районов содержание органического углерода (4,1 и 4,4% мас. соответственно) было повышенным (С_{орг} > 3% мас.). На ст. 20 содержание С_{орг} максимальное – 5,3% мас. Подобное распределение С_{орг} в поверхностном слое донных осадков говорит о том, что центральный и западный районы лимана, а также ст. 20 являются акваториями с наиболее интенсивной продукцией автохтонного органического вещества или с наибольшим поступлением аллохтонного органического вещества или того и другого вместе. Накопленный в донных осадках органический углерод окисляется в придонном слое растворенным в воде кислородом, что приводит к росту содержания СО₂ в этом слое. В связи с этим наиболее близким к истине звучит предположение о том, что на выходе из лимана во время экспедиции имел место подъем на поверхность придонных вод, обогащенных СО₂.

Стоит отметить, что содержание второго осадкообразующего компонента – СаСО₃ в Днепровско-Бугском лимане было довольно низким и изменялось в пределах от 0,8% мас. (ст. 3) до 10,3% мас. (ст. 11). В восточном районе оно составляло 1,8% мас., в центральном – 2% мас., в западном – 4,8% мас., в бугском – 8,3% мас., на ст. 20 – 4,2% мас.

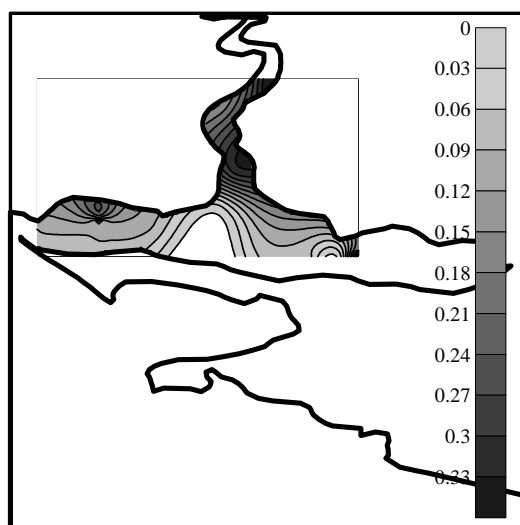
Для определения приоритета образования СаСО₃ или С_{орг} использовали *rain ratio parameter* γ , описанный в работе [19]:

$$\gamma = \text{CaCO}_3 / (\text{CaCO}_3 + \text{C}_{\text{орг}}). \quad (6)$$

Этот параметр меняется от нуля до единицы. Если $\gamma = 0$, в донных осадках имеет место образование только органической формы углерода, а неорганическая не образуется вовсе. Если $\gamma = 1$, то образуется только СаСО₃, а С_{орг} в донных осадках не накапливается.

Среднее значение параметра γ для Днепровско-Бугского лимана равно 0,1, т. е. цикл углерода лимана «настроен» преимущественно на производство

органического вещества, а доля процессов, приводящая к образованию карбонатов, ничтожно мала. На рис. 8 приведено пространственное распределение параметра γ в донных осадках лимана. Видно, что в них с большей или меньшей интенсивностью преобладает содержание органической формы углерода над неорганической.



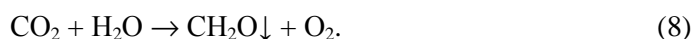
Р и с. 8. Пространственное распределение параметра γ в поверхностном слое (0 – 5 см) донных осадков Днепровско-Бугского лимана

Самое низкое значение параметра γ было в центральном районе лимана – 0,06, несколько выше – 0,12 и 0,11 – в восточном и западном районах соответственно, в бугском – 0,26, на выходе – 0,09.

Очевидно, что углекислый газ в условиях поступления значительного количества биогенных элементов расходуется на образование органического вещества при фотосинтезе. В условиях мелководности акватории и высокой скорости осадконакопления это приводит к отложению и накоплению органического вещества в донных осадках лимана. Кроме того, имеет место поступление и окисление значительного количества терригенного и техногенного органического углерода:



Таким образом, Днепровско-Бугский лиман является стоком углекислого газа из атмосферы. Основные процессы цикла углерода направлены на образование органического углерода, его седиментацию и накопление в донных осадках, вследствие чего концептуальную модель биолого-химической составляющей цикла углерода в лимане можно представить в виде следующей схемы реакции:



Ранее в работе [26] для донных осадков Тихого океана было установлено, что между $C_{\text{орг}}$ и интенсивностью сульфатредукции в большинстве случаев сохраняется прямая зависимость. Подобная закономерность, по нашему мнению, носит общий характер, она присуща также донным осадкам Днепровско-Бугского лимана. Отмеченные особенности состояния среды способствуют возникновению анаэробных условий и появлению восстановленных форм серы (сероводород, тиосульфаты и пр.) в донных отложениях, что было установлено органолептическими методами при отборе проб.

Благодаря процессу (8) в Днепровско-Бугском лимане образуется автохтонное органическое вещество, а речной сток в лиман является постоянным источником поступления аллохтонного органического вещества [3]. Кроме этого, многочисленные объекты народнохозяйственного назначения и водный транспорт пополняют резервный фонд цикла углерода органическим углеродом антропогенного происхождения.

В ходе исследований нами был рассчитан также E_h , окислительно-восстановительный потенциал, при условии, что он определяется совокупностью присутствующих в воде окисленных или восстановленных форм углерода [27]:

$$E_h = 0,810 - 0,058 \text{ рН.} \quad (9)$$

Полученные по формуле (9) значения изменялись в поверхностном слое от 294 мВ (ст. 11) до 348 мВ (ст. 20), в придонном – от 296 мВ (ст. 11) до 350 мВ (ст. 9). Такие показатели характеризуют свойства воды как окислительные, что приводит к окислению $C_{\text{орг}}$ – как поступившего извне, так и синтезированного в результате внутриводоемных процессов. Это увеличивает концентрацию исходных веществ в соответствии с (8) и еще более сдвигает цикл углерода в сторону его реализации по схеме «насоса органического углерода».

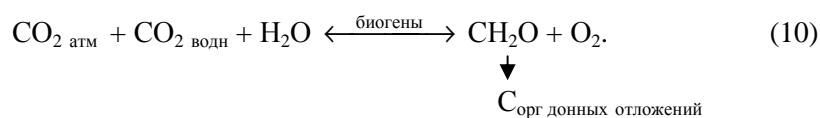
Образованный в результате окисления органического вещества углекислый газ накапливается в придонном слое, как, например, на ст. 9 (рис. 2, б). Накопление растворенного углекислого газа в придонных водах приводит к такому негативному явлению, как выщелачивание карбонатных пород донных осадков, что увеличивает долю мелкодисперсной фазы. Вследствие этого снижается способность к цементизации пород, что приводит к их большей подвижности, усложнению процессов сорбции и седиментации. А это, в свою очередь, увеличивает их вклад в процессы вторичного загрязнения водоема.

Под влиянием гидродинамических условий CO_2 транспортируется в верхние слои – ст. 20 (рис. 3, а), вследствие чего в соответствии с процессом (2) увеличивается активность ионов H^+ и понижается величина рН или, проще говоря, происходит подкисление вод – 7,93 ед. рН на ст. 9 и 7,97 ед. рН на ст. 20. Воздействие подкисления достаточно хорошо изучено, в особенности для поверхностных вод. К числу негативных последствий для абиотических компонентов водных экосистем относятся повышение степени миграции

большинства металлов, возрастание содержания токсичных форм Al, Cd, Hg, Pb, понижение скорости разложения некоторых органических веществ, присутствие токсичных для гидробионтов недиссоциированных форм NH₃ (для щелочных вод). Для биотических компонентов нежелательными последствиями являются изменение видового состава, алюмотоксикоз организмов, ослабление их способности возводить внешний скелет (прежде всего тех, в состав покровов которых входит арагонит), биоаккумуляция тяжелых металлов и радионуклидов в количестве, превышающем уровень токсичности для живых организмов, сокращение числа видов, изменение численности и скорости роста [28].

Выводы

В результате экспедиционных исследований в сентябре 2007 г. установлено, что состояние карбонатной системы вод, направление и интенсивность потоков углекислого газа на границе вода – атмосфера, соотношение неорганического и органического углерода в донных осадках Днепровско-Бугского лимана указывают на то, что биолого-химические процессы цикла углерода проходят преимущественно по пути образования и накопления органического вещества. Концептуальная модель биохимической составляющей цикла углерода реализуется в виде следующей последовательности химических превращений:



Причем такой путь реализации цикла является не просто преобладающим над схемой реакций «встречного карбонатного насоса», а даже подавляющим.

Акватория Днепровско-Бугского лимана относится к категории антропогенно-эвтрофированных вод [8], отличается высокой напряженностью и большим разнообразием форм прессинга на его экосистему, в этих условиях модель (10) может стать единственной схемой реализации цикла углерода.

Безусловно, по результатам одной экспедиции невозможно судить об устойчивости и степени трансформации природного цикла и тем более обсуждать глубину произошедших изменений и делать прогноз. Поэтому, разделяя тревогу автора работы [9], мы присоединяемся к мнению о необходимости восстановления комплексного мониторинга в Днепровско-Бугском лимане.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Лиманно-устьевые комплексы Причерноморья: географические основы хозяйственного освоения.* – Л.: Наука, 1988. – 303 с.
2. *Романенко В.Д.* Международная экспедиция по гидроэкологическому исследованию Дуная // Гидробиологический журнал. – 1988. – 24, № 4. – С. 112 – 118.
3. *Журавлёва Л.А.* Гидрохимия устьевой области Днепра и Южного Буга в условиях зарегулированного речного стока. – Киев: Наук. думка, 1988. – 176 с.

4. *Тимченко В.М.* Эколого-гидрологические исследования водоемов Северо-Западного Причерноморья / Отв. ред. П.Ф. Вишневецкий. – Киев: Наук. думка, 1990. – 240 с.
5. *Полищук В.С., Замбрибоц Ф.С., Тимченко В.М. и др.* Лиманы Северного Причерноморья. – Киев: Наук. думка, 1990. – 204 с.
6. *Водно-болотные* угодья Азово-Черноморского побережья Украины. Библиографический указатель 1970 – 1999 гг. – Киев: Наук. думка, 2000. – 240 с.
7. *Шумакова Г.В.* Многолетняя сезонная динамика распределения бактериопланктона в северо-западной части Черного моря // *Экология моря.* – 2002. – Вып. 61. – С. 69 – 73.
8. *Морозова А.А.* Сгонно-нагонные явления и их влияние на формирование режима взвешенного вещества в Днепровско-Бугской устьевой области // *Природничий альманах. Серія Біологічна.* – Херсон: ПП Вишемирський, 2006. – Вып. 8. – С. 141 – 148.
9. *Миньковская Р.Я.* Локальные экологические катастрофы в Днепро-Бугской устьевой области // *Экологическая безопасность прибрежной и шельфовой зон и комплексное использование ресурсов шельфа.* – Севастополь: МГИ НАН Украины, 2010. – Вып. 20. – С. 166 – 170.
10. *Заварзин Г.А.* Лекции по природоведческой микробиологии. – М.: Наука, 2003. – 348 с.
11. *Тимченко В.М.* Гидроэкология водоемов Украины. – Киев: Наук. думка, 2006. – 383 с.
12. *Методы гидрохимических исследований океана.* – М: Наука, 1978. – 271 с.
13. *Современные методы гидрохимических исследований океана.* – М: ИО АН СССР, 1992. – 199 с.
14. *Unesco technical papers in marine science. № 51. Thermodynamic of the carbon dioxide system in seawater.* – Unesco, 1987. – P. 3 – 21.
15. *Millero F.J.* Chemical oceanography, 3rd ed. – CRC Press, Boca Raton, FL. – 2006. – 496 p.
16. *Орлов Д.С., Гришина Л.А.* Практикум по химии гумуса. – М.: Изд-во МГУ, 1981. – 272 с.
17. *Соколов В.С., Соколова Е.Г.* Простой газометрический метод определения CaCO_3 в экспедиционных условиях // *Химический анализ морских осадков.* – М.: Наука, 1980. – С. 42 – 46.
18. *Хорн Р.* Морская химия. – М.: Мир, 1972. – 398 с.
19. *Zeebe R.E., Wolf-Gladrow D.* CO_2 in Seawater: Equilibrium, Kinetics, Isotopes. Elsevier Oceanography Series. – Amsterdam, 2001. – 65. – 346 p.
20. *Rost B., Riebesell U.* Coccolithophores and the biological pump: responses to environmental changes // *Coccolithophores: from molecular processes to global impact.* – Berlin: Springer, 2004. – P. 99 – 125.
21. *Borges A.V., Schiettecatte L.-S., Abril G. et al.* Carbon dioxide in European coastal waters // *Estuar., Coast. Shelf Sci.* – 2006. – № 70. – P. 375 – 387.
22. *Хоружий Д.С.* Опыт прямого определения парциального давления углекислого газа ($p\text{CO}_2$) и концентрации растворенного неорганического углерода (TCO_2) в прибрежных водах Черного моря летом 2009 г. // *Экологическая безопасность прибрежной и шельфовой зон и комплексное использование ресурсов шельфа.* – Севастополь: МГИ НАН Украины, 2009. – Вып. 20. – С. 195 – 203.
23. *Ляхин Ю.И., Александров В.П., Пальшин Н.И.* Расчет баланса обмена CO_2 между океаном и атмосферой по акватории Атлантического, Индийского и Тихого океанов // *Исследование и освоение Мирового океана.* – Л.: Ленинградский гидрометеорологический институт, 1978. – Вып. 65. – С. 48 – 60.
24. *Иванов В.А., Овсяный Е.И., Репетин Л.Н. и др.* Гидролого-гидрохимический режим Севастопольской бухты и его изменения под воздействием климатических и антропогенных факторов. – Севастополь: ЭКОСИ-Гидрофизика, 2006. – 90 с.
25. *Митропольский А.Ю., Безбородов А.А., Овсяный Е.И.* Геохимия Черного моря. – Киев: Наук. думка, 1982. – 144 с.

26. Романкевич Е.А. Органическое вещество донных осадков к востоку от Японии и его влияние на окислительно-восстановительные процессы // Биогеохимия диагенеза осадков океана. – М.: Наука, 1976. – С. 5 – 19.
27. Алевин О.А., Ляхин Ю.И. Химия океана. – Л.: Гидрометеиздат, 1984. – 343 с.
28. Латыпова В.З. Факторы формирования кислотно-основных свойств природной среды // Соросовский образовательный журнал. – 2000. – VI, № 7. – С. 47 – 52.

Морской гидрофизический институт НАН Украины,
Севастополь
E-mail: olga.moiseenko.65@mail.ru

Материал поступил
в редакцию 03.05.12
После доработки 02.07.12

АНОТАЦІЯ Проведено аналіз стану компонентів карбонатної системи Дніпровсько-Бузького лиману на основі даних експедиційних досліджень, отриманих у вересні 2007 р. Визначені співвідношення органічного та неорганічного вуглецю в донних осадах лиману. Показані просторові зміни величин рівноважного $p\text{CO}_2$ і потоків вуглекислого газу між атмосферою та водами лиману. Виявлений і пояснений зв'язок величини потоку CO_2 у воді лиману і вмісту органічного вуглецю в донних осадах. Запропонована концептуальна модель циклу вуглецю екосистеми Дніпровсько-Бузького лиману. Показано, що цикл вуглецю в цьому районі характеризується поглинанням CO_2 з атмосфери і накопиченням органічного вуглецю в донних осадах.

Ключові слова: цикл вуглецю, компоненти карбонатної системи, Дніпровсько-Бузький лиман.

ABSTRACT State of the carbon system components of the Dnieper- Bug estuary is analyzed based on expeditionary data obtained in September, 2007. The organic and inorganic carbon ratios in the bottom sediments in the estuary are defined. Spatial changes of the values of equilibrium $p\text{CO}_2$ and the carbonic acid gas fluxes between the atmosphere and the estuary water are shown. The relation between CO_2 flux to the estuary waters and the organic carbon content in the bottom sediments is revealed and explained. The conceptual model of carbon cycle in the Dnieper-Bug estuary is proposed. It is shown that the carbon cycle in this region is characterized by absorption of CO_2 from the atmosphere and accumulation of organic carbon in the bottom sediments.

Keywords: carbon cycle, components of carbonate system, Dnieper-Bug estuary.