

# Экспериментальные и экспедиционные исследования

УДК 551.465 (262.5)

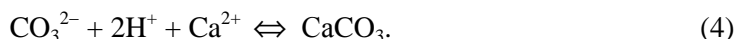
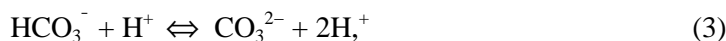
О.Г. Моисеенко, Д.С. Хоружий, Е.В. Медведев

## Карбонатная система вод реки Черной и зоны биогеохимического барьера река Черная – Севастопольская бухта (Черное море)

Проведенный анализ карбонатной системы вод р. Черной на основе данных экспедиционных исследований 2008 – 2011 гг. позволил выявить сезонные изменения концентраций компонентов карбонатной системы, общего растворенного неорганического углерода и величины равновесного парциального давления углекислого газа в водах реки. Установлено, что соотношения компонентов карбонатной системы, концентрации общего растворенного неорганического углерода и величины равновесного парциального давления углекислого газа в зоне смешения речных и морских вод изменяли характер на противоположный по сравнению с теми же параметрами речных вод. Рассчитанные характеристики биогеохимического барьера р. Черная – Севастопольская бухта (контрастность, градиент, ширина) позволяют использовать компоненты карбонатной системы как индикаторы маргинального фильтра. Вклад р. Черной в бюджет неорганического углерода Севастопольской бухты составляет 2250 – 2300 т неорганического углерода в год.

**Ключевые слова:** компоненты карбонатной системы, общий растворенный неорганический углерод, биогеохимический барьер, р. Черная, Севастопольская бухта.

Карбонатная система вод занимает исключительное положение в биогеохимических исследованиях моря [1]. Состояние карбонатной системы описывается совокупностью следующих равновесий:



Компонентами карбонатной системы являются продукты диссоциации угольной кислоты в морской воде: растворенный диоксид углерода ( $\text{CO}_2$ ), гидрокарбонатный ион ( $\text{HCO}_3^-$ ), карбонатный ион ( $\text{CO}_3^{2-}$ ), а также равновесное парциальное давление углекислого газа ( $p\text{CO}_2$ ) (или фугитивность (летучесть) диоксида углерода ( $f\text{CO}_2$ )) и суммарная молярная концентрация растворенных форм  $\text{CO}_2$ ,  $\text{HCO}_3^-$  и  $\text{CO}_3^{2-}$  – общий растворенный неорганический углерод ( $T\text{CO}_2$ ) [2].

© О.Г. Моисеенко, Д.С. Хоружий, Е.В. Медведев, 2014

ISSN 0233-7584. Мор. гидрофиз. журн., 2014, № 6

47

Соотношение компонентов карбонатной системы является чувствительным индикатором биотических и абиотических процессов, происходящих в водных средах. В барьерных зонах река – море происходит резкое изменение солености, гидродинамической обстановки, морфологических и седиментационных процессов [3], концентрации растворенных солей и взвеси, четко проявляется так называемый маргинальный фильтр [4]. Изменения концентрации растворенного кислорода и диоксида углерода влекут за собой изменение водородного показателя (рН) и окислительно-восстановительного потенциала ( $Eh$ ) и как результат – изменение характеристик продукции и деструкции, процессов дыхания и минерализации, что приводит к изменению соотношений компонентов карбонатной системы – буферной системы пресных и основной буферной системы морских вод. Именно поэтому состояние карбонатного равновесия позволяет выявить особенности барьерной зоны, понять механизм формирования бюджета углерода в эстуарии и разработать концептуальную модель регионального круговорота углерода.

Оценки водного баланса Севастопольской бухты показывают, что атмосферные осадки, испарение, хозяйственно-бытовые и ливневые стоки в сумме составляют ~ 30% объема Севастопольской бухты, в то время как годовой объем стока р. Черной – 70% [5]. В [6] был выявлен существенный вклад вод р. Черной в поступление  $\text{HCO}_3^-$  ионов в бухту и соответственно – в бюджет неорганического углерода в целом. Несмотря на это вопрос о состоянии карбонатной системы вод реки и ее влиянии на соотношение компонентов карбонатной системы Севастопольской бухты ранее не обсуждался.

Цель настоящих исследований – определение протяженности и контрастности биогеохимического барьера р. Черная – Севастопольская бухта (Черное море), расчет концентраций компонентов карбонатной системы в зоне барьера и выявление особенностей их соотношений в этой части системы река – море, а также определение вклада р. Черной в бюджет неорганического углерода Севастопольской бухты.

### Методы и материалы

Объектом исследования являлась р. Черная по всей ее протяженности, особое внимание уделялось устью. Река Черная находится на юго-западе Крымского п-ова, ее длина составляет 34,1 км. Это вторая по полноводности река Крыма. Ее верховья носят название Узунджа. Через 700 м р. Черная впадает в Чернореченское водохранилище (самое большое в Крыму), далее она течет в сторону Инкермана, где впадает в Севастопольскую бухту (табл. 1).

Отбор проб проводился по схеме станций, представленных на рис. 1 (цифры – номера станций). Измерение компонентов карбонатной системы осуществлялось с 2008 по 2011 г. В пробах воды до 2010 г. определяли величину рН, общую щелочность, в 2010 – 2011 гг. –  $\text{TCO}_2$  и рН, а также температуру и соленость на ст. 9. Химический анализ проб проводили в соответствии с руководством [7].

Исследование состояния совокупности карбонатных равновесий сводится к анализу содержания каждого компонента карбонатной системы. Измерить концентрацию всех компонентов карбонатной системы лабораторными ана-

литическими методами невозможно, поскольку при этом состояние равновесия и соотношение компонентов нарушится. Определить содержание компонентов можно расчетным путем, используя термодинамические константы диссоциации угольной кислоты и зная некоторые из параметров карбонатной системы [8].

Т а б л и ц а 1

**Координаты и ориентиры станций отбора проб**

Номер станции	Северная широта, °	Восточная долгота, °	Ориентиры
1	44,492033	33,809025	Зеркало водохранилища над водозабором
2	44,490475	33,805073	Водозабор под водохранилищем
3	44,492115	33,792624	Автомост с. Озерное – с. Передовое
4	44,496838	33,784174	Гидропост у Красной скалы
5	44,545083	33,662152	Гидропост у с. Хмельницкое
6	44,574922	33,629644	Автомост у с. Штурмовое
7			На 300 м выше по течению от ж/д моста
8	44,595650	33,609477	Ж/д мост у Инкермана
9	44,605719	33,601888	Автомост у Инкермана



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

Расчетным путем определены растворенный диоксид углерода ( $\text{CO}_2$ ), его фугитивность ( $f\text{CO}_2$ ), концентрации карбонатных ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) и гидрокарбонатных ( $\text{HCO}_3^-$ ) ионов. В качестве исходных данных для расчета элементов карбонатной системы служили общая щелочность и рН (до 2010 г.),  $T\text{CO}_2$  и рН (после 2010 г.), которые измерялись в день отбора проб. Общая щелочность определялась методом прямого титрования 50 мл морской воды 0,02N раствором соляной кислоты [7] с использованием высокоточной поршневой бюретки *Metrohm, Dosimat 765*. Стандартное отклонение при измерении 10 параллельных проб составляло 5 мкмоль/л.  $T\text{CO}_2$  измерялось с использованием инфракрасного анализатора *LI-7000 DP*. Величину рН определяли с помощью иономера И-160 с использованием буферных растворов шкалы *NBS* [9]. Стандартное отклонение при измерении 10 параллельных проб составило

0,02 ед. рН. Для расчета компонентов карбонатной системы использовались константы угольной кислоты, рекомендованные отделом морских наук ЮНЕСКО [10]. Для их расчета на ст. 9 предполагалось, что бор является консервативным элементом, а его содержание пропорционально солености. Поэтому содержание бора рассчитывалось по солености [11]. Зависимость констант диссоциации борной и угольной кислот от давления, влияние диссоциации воды, фосфорной и серной кислот так же, как плавиковой и других кислот, присутствующих в малых концентрациях в воде, не учитывались.

### Результаты и обсуждение

Геохимические барьеры морей и океанов подробно изучены [12], они представляют собой участки или слои водной или осадочной толщи морей, где на коротком отрезке происходит резкое изменение интенсивности миграции химических элементов, их форм и концентраций. Местоположение барьерной зоны, или, по определению автора работы [4], маргинального фильтра, удобнее всего выражать через соленость. В пределах зоны смешения речных и морских вод выделяют три главные части: пресноводную (соленость до 1‰), солоноватоводную (от 1 до 20 – 30‰) и соленую (более 30‰), причем главные процессы идут во второй, солоноватоводной части, наиболее ярко проявляясь в интервале солености 1 – 5‰ и практически заканчиваясь при значениях 7 – 8‰.

Выбрав за критерий изменений физико-химических условий среды соленость, авторы настоящей работы определили, что на участке между ст. 8 и 9 изменение солености практически за все время наблюдений составляло не менее 10‰ (в среднем 10,4‰). Исключением стала съемка в феврале 2008 г., когда была зафиксирована разность между соленостью на указанных станциях, равная 3,22‰, а «необходимая» величина (10‰) достигалась только при переходе от ст. 6 к ст. 9.

Судя по такому изменению солености, можно сделать вывод, что зона биогеохимического барьера р.Черная – Севастопольская бухта находится между ст. 8 и 9, его протяженность составляет 1,27 км. Однако в феврале 2008 г. было отмечено увеличение протяженности барьера до 4,1 км, что указывает на возможность поступления вод бухты в устье р. Черной при соответствующих метеоусловиях.

Вследствие особенностей питания реки объем стока носит выраженный паводковый характер. Согласно [13], паводковым считается период с декабря по апрель, а меженным – с мая по ноябрь. С учетом этой особенности анализ рассматриваемых показателей выполнен отдельно для паводкового и меженного периодов.

В табл. 2 приведены значения градиента биогеохимического барьера для ряда показателей, часть из которых получена непосредственно во время гидрохимических исследований р. Черной. Градиент ( $G$ ) барьера характеризует изменение геохимических показателей в направлении миграции химических элементов:

$$G = \frac{C_{X1} - C_{X2}}{l}, \quad (5)$$

где  $C_{X1}$  – значение концентрации рассматриваемого геохимического показателя до барьера;  $C_{X2}$  – его концентрация после барьера;  $l$  – ширина барьера.

Авторами рассматривается барьерная зона в устье реки, соответственно миграция элементов происходит в направлении течения – от реки к морю. В связи с этим в качестве начальной концентрации для каждого из рассматриваемых компонентов была взята его концентрация в речной воде.

Т а б л и ц а 2

**Градиент биогеохимического барьера между станциями 8 и 9**

Дата	S, ‰/км	pH, ед.рН/км	Alk,	TCO <sub>2</sub> ,	[CO <sub>2</sub> ],	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ,	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> ,	fCO <sub>2</sub> ,
			МКМОЛЬ КГ · КМ	МКМОЛЬ КГ · КМ	МКМОЛЬ КГ · КМ	МКМОЛЬ КГ · КМ	МКМОЛЬ КГ · КМ	МКМОЛЬ КГ · КМ
<b>Межень</b>								
21.06.2007	-9,293	-0,087	154,3	175,7	31,6	658,6	-237,0	693,4
15.05.2008	-10,583	-0,173	201,7	235,4	35,8	771,4	-266,2	737,2
23.10.2008	-12,817	-0,142	409,4	444,5	49,2	834,8	-195,0	929,3
09.06.2009	-11,767	-0,155	94,2	123,1	39,8	612,1	-241,0	1029,6
18.09.2009	-12,829	-0,082	-327,9	-312,5	23,4	229,4	-257,3	496,3
<b>Паводок</b>								
21.02.2008	-2,874	0,024	217,3	217,2	24,6	502,7	-131,3	354,6
22.12.2008	-8,884	0,268	-113,3	-175,0	0,3	-27,2	-39,4	-82,4
13.03.2009	-10,034	-0,009	170,0	173,8	22,8	507,7	-156,1	363,5
11.02.2010	-12,359	-0,037	682,4	698,6	42,4	809,5	-153,4	659,8
22.04.2010	-11,434	-0,092	225,0	241,3	30,4	412,8	-201,7	621,3
04.02.2011	-11,207	0,057	448,2	445,3	20,6	589,4	-164,7	264,8

Градиенты компонентов карбонатной системы (табл. 2) выражены довольно значительно даже тогда, когда градиент солёности невелик (21 февраля 2008 г.). Сезонной зависимости градиентов биогеохимического барьера р. Черная – Севастопольская бухта выявить не удалось.

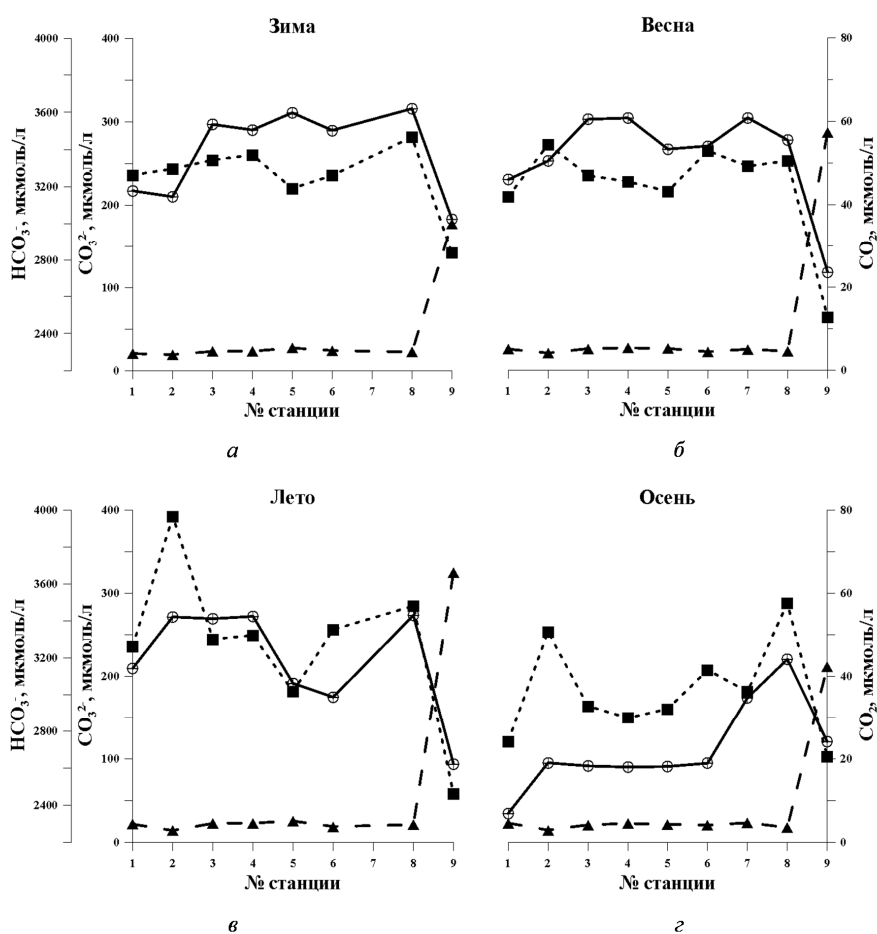
Одной из важнейших характеристик биогеохимического барьера является его контрастность ( $S$ ), она характеризуется отношением величины геохимических показателей в направлении миграции до и после барьера:

$$S = \frac{C_{X1}}{C_{X2}}. \quad (6)$$

В табл. 3 приведены величины контрастности барьерной зоны р. Черная – Севастопольская бухта. Общий растворенный неорганический углерод проявлял себя как достаточно консервативный элемент – его контрастность изменялась незначительно. Однако для растворенного диоксида углерода и его фугитивности она была выражена весьма ярко, что делает [CO<sub>2</sub>] и fCO<sub>2</sub> более выраженными индикаторами барьерной зоны. Описываемый биогеохимический барьер можно отнести к нейтральному (или кальциевому) благодаря жестким водам р. Черной, насыщенным ионами CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>. На таких барьерах приостанавливается миграция ионов кальция, железа, бария, стронция, что косвенно подтверждается отрицательным градиентом [CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>], с которым осаждаются перечисленные катионы.

Контрастность биогеохимического барьера между станциями 8 и 9

Дата	<i>S</i>	pH	<i>Alk</i>	<i>T</i> CO <sub>2</sub>	[CO <sub>2</sub> ]	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	<i>f</i> CO <sub>2</sub>
<b>Межень</b>								
21.06.2007	0,059	0,987	1,06	1,07	4,46	1,32	0,07	3,44
15.05.2008	0,015	0,974	1,08	1,09	5,89	1,38	0,06	4,76
23.10.2008	0,013	0,978	1,17	1,18	5,81	1,41	0,06	4,54
09.06.2009	0,002	0,976	1,04	1,05	5,35	1,30	0,06	4,61
18.09.2009	0,010	0,988	0,87	0,88	4,00	1,12	0,05	3,10
<b>Паводок</b>								
21.02.2008	0,727	1,004	1,08	1,08	2,64	1,22	0,12	2,32
22.12.2008	0,014	1,043	0,95	0,93	1,01	0,99	0,22	0,90
13.03.2009	0,019	0,999	1,07	1,07	2,92	1,23	0,11	2,61
11.02.2010	0,018	0,994	1,26	1,26	3,56	1,32	0,10	3,15
22.04.2010	0,050	0,986	1,09	1,10	3,78	1,19	0,07	3,41
04.02.2011	0,016	1,009	1,18	1,17	2,62	1,25	0,13	2,17

Р и с. 2. Изменение концентраций продуктов диссоциации угольной кислоты по течению р. Черной: CO<sub>2</sub> (■), CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> (▲), HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> (○)

На рис. 2 показан характер изменений концентраций продуктов диссоциации угольной кислоты – растворенного диоксида углерода, карбонатных и гидрокарбонатных ионов – по течению р. Черной. Видно, что при продвижении по руслу реки к бухте характер изменений концентраций всех компонентов карбонатной системы был сходен: в речных водах на ст. 1 – 6 значения укладывались в определенный диапазон, достаточно резко изменяясь на ст. 8. Зимне-весенние значения находились в более узком интервале, летние и особенно осенние значения – в более широком диапазоне, что позволяет предполагать более существенное влияние биотических факторов на баланс минеральных форм углерода в теплое время года. Если рассматривать общие тенденции изменения концентраций компонентов карбонатной системы при продвижении по реке к морю, можно видеть, что концентрации растворенного  $\text{CO}_2$  и  $\text{HCO}_3^-$  снижаются, а содержание  $\text{CO}_3^{2-}$  растет.

Концентрации растворенного  $\text{CO}_2$  в речных водах во все сезоны значительно выше, чем на ст. 9 (рис. 2, табл. 4): от двукратного превышения зимой и осенью до 8 – 10-кратного летом, причем для реки в теплые периоды года они максимальны, а для вод зоны смешения минимальны.

Т а б л и ц а 4

**Концентрации компонентов карбонатной системы на станции 9**

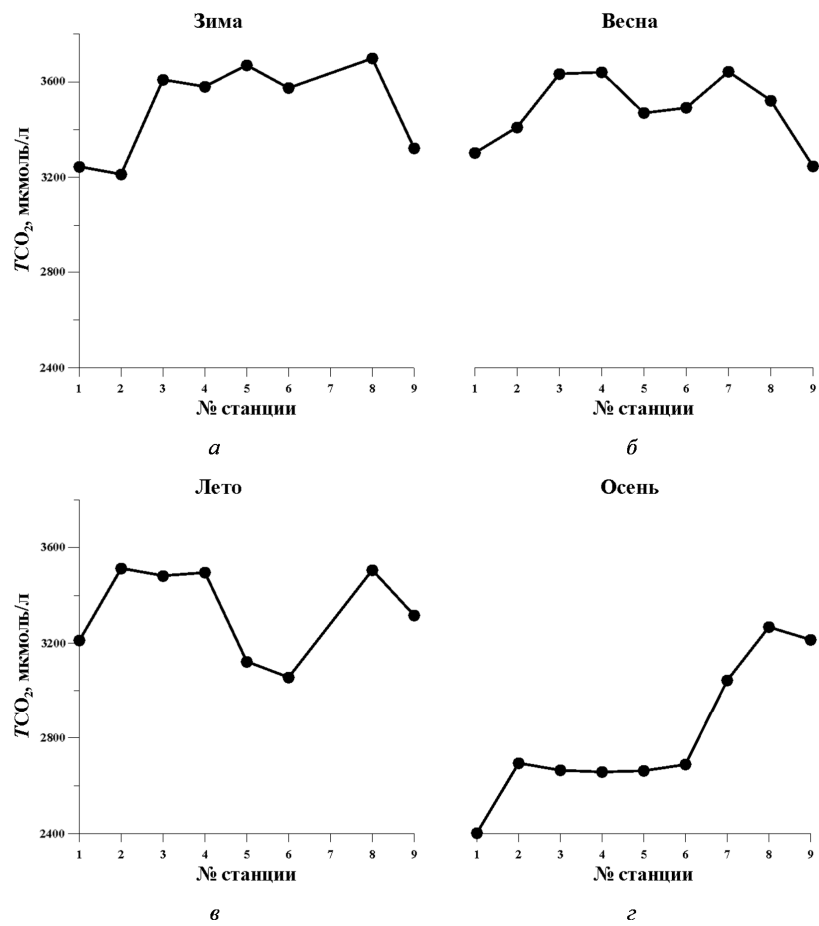
Сезон	$\text{CO}_2$ , мкмоль/кг	$\text{HCO}_3^-$ , мкмоль/кг	$\text{CO}_3^{2-}$ , мкмоль/кг	$T\text{CO}_2$ , мкмоль/кг	$f\text{CO}_2$ , мкاتم
Зима	28,4	3025	177,5	3322	521
Весна	12,8	2732	286,9	3246	288
Лето	11,6	2622	324,7	3317	361
Осень	20,5	2742	211,8	3214	462

Содержание гидрокарбонатного иона в речных водах больше, чем на ст. 9, сезонный ход также различен: в речных водах максимум приходится на весну, в смешанных – на зиму. Концентрация карбонатного иона в устье реки на порядок выше концентраций  $\text{CO}_3^{2-}$  в речных водах, максимальное содержание этого иона в реке наблюдается весной, на ст. 9 – летом (рис. 2, табл. 4).

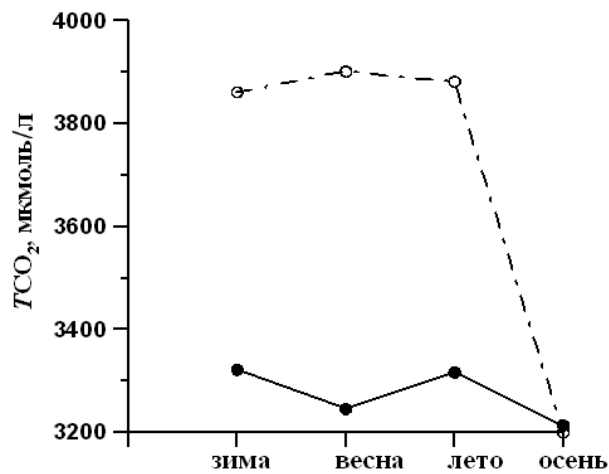
При приближении к устью, между ст. 6 и 8, концентрации всех компонентов карбонатной системы значительно меняются: концентрация растворенного  $\text{CO}_2$  и  $\text{HCO}_3^-$  иона снижается,  $\text{CO}_3^{2-}$  – растет.

На рис. 3 показано изменение общего растворенного неорганического углерода при продвижении по руслу р. Черной. Характер изменений  $T\text{CO}_2$  по течению реки во все сезоны, кроме осени, сходен, его значения находятся в диапазоне 3100 – 3700 мкмоль/л. Осенью наблюдается постепенный рост содержания  $T\text{CO}_2$  по течению реки в направлении к морю.

Средняя величина  $T\text{CO}_2$  (рис. 4) выше для реки, чем для зоны биогеохимического барьера большую часть года за исключением осени, когда разница между ними минимальна. В то же время на ст. 9 эти значения стабильны и разница между ними не превышает 3%.



Р и с. 3. Изменение  $TCO_2$  по течению р. Черной от водохранилища до устья



Р и с. 4. Сезонные изменения  $TCO_2$  на ст. 9 (сплошная линия, ●), а также на других станциях (среднее значение) р. Черной (штрихпунктирная линия, ○)



С использованием данных работы [13] авторами были рассчитаны концентрации компонентов карбонатной системы в меженный и паводковый периоды (табл. 5). В паводковый период поступление неорганического углерода в бухту с водами реки было примерно в два раза выше, чем в меженный период. Основной вклад в общее поступление вносил гидрокарбонатный ион большую часть периода наблюдений. Во время экспедиций 22 апреля 2010 г. и 4 февраля 2011 г. в паводковый период был отмечен рост вклада растворенного  $\text{CO}_2$  в два и более раз, что может быть результатом повышения содержания в водах р. Черной органического вещества, вероятнее всего, антропогенного происхождения.

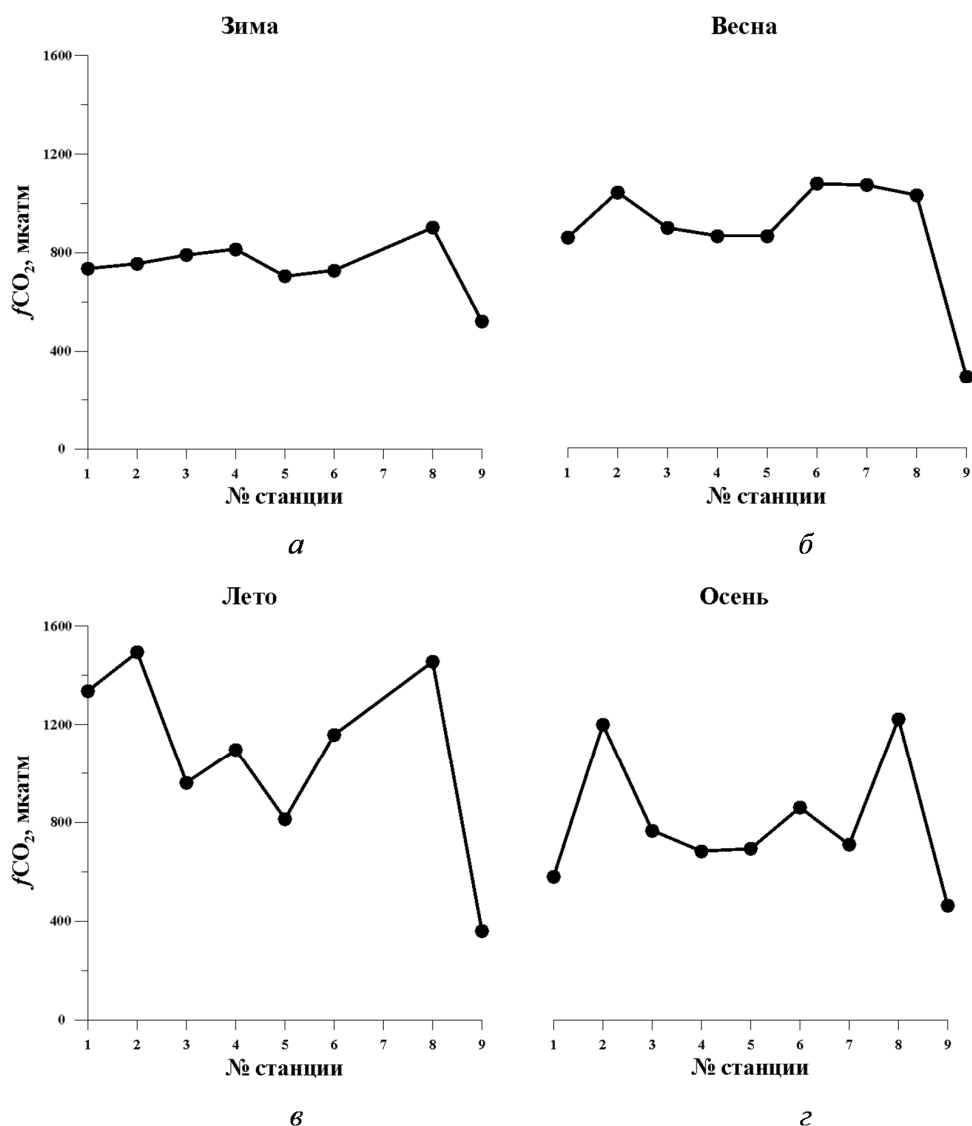
Т а б л и ц а 5

**Среднесуточное поступление форм неорганического углерода в воды Севастопольской бухты в меженный и паводковый периоды**

Дата	$\text{TCO}_2$ , мкмоль/сут	$[\text{CO}_2]$ , мкмоль/сут	$\text{HCO}_3^-$ , мкмоль/сут	$\text{CO}_3^{2-}$ , мкмоль/сут
<b>Межень</b>				
21.06.2007	$4,21 \cdot 10^{11}$	$4,30 \cdot 10^9$	$4,13 \cdot 10^{11}$	$4,16 \cdot 10^9$
15.05.2008	$4,52 \cdot 10^{11}$	$3,79 \cdot 10^9$	$4,43 \cdot 10^{11}$	$5,21 \cdot 10^9$
23.10.2008	$3,33 \cdot 10^{11}$	$4,08 \cdot 10^9$	$3,26 \cdot 10^{11}$	$2,59 \cdot 10^9$
09.06.2009	$4,16 \cdot 10^{11}$	$4,60 \cdot 10^9$	$4,07 \cdot 10^{11}$	$3,77 \cdot 10^9$
18.09.2009	$3,24 \cdot 10^{11}$	$3,29 \cdot 10^9$	$3,18 \cdot 10^{11}$	$3,18 \cdot 10^9$
<b>Паводок</b>				
21.02.2008	$8,45 \cdot 10^{11}$	$1,21 \cdot 10^{10}$	$8,27 \cdot 10^{11}$	$5,23 \cdot 10^9$
22.12.2008	$5,16 \cdot 10^{11}$	$2,05 \cdot 10^{10}$	$4,95 \cdot 10^{11}$	$1,12 \cdot 10^9$
13.03.2009	$8,71 \cdot 10^{11}$	$1,03 \cdot 10^{10}$	$8,54 \cdot 10^{11}$	$6,60 \cdot 10^9$
11.02.2010	$8,57 \cdot 10^{11}$	$1,31 \cdot 10^{10}$	$8,39 \cdot 10^{11}$	$4,98 \cdot 10^9$
22.04.2010	$7,15 \cdot 10^{11}$	$8,34 \cdot 10^9$	$7,01 \cdot 10^{11}$	$5,73 \cdot 10^9$
04.02.2011	$8,14 \cdot 10^{11}$	$9,89 \cdot 10^9$	$7,98 \cdot 10^{11}$	$5,94 \cdot 10^9$

Среднегодовой расход воды в р. Черной по разным оценкам составляет 56 – 57 млн.  $\text{м}^3$  [6, 13], что позволило определить вклад реки в бюджет неорганического углерода Севастопольской бухты, который составил 2250 – 2300 т неорганического углерода в год.

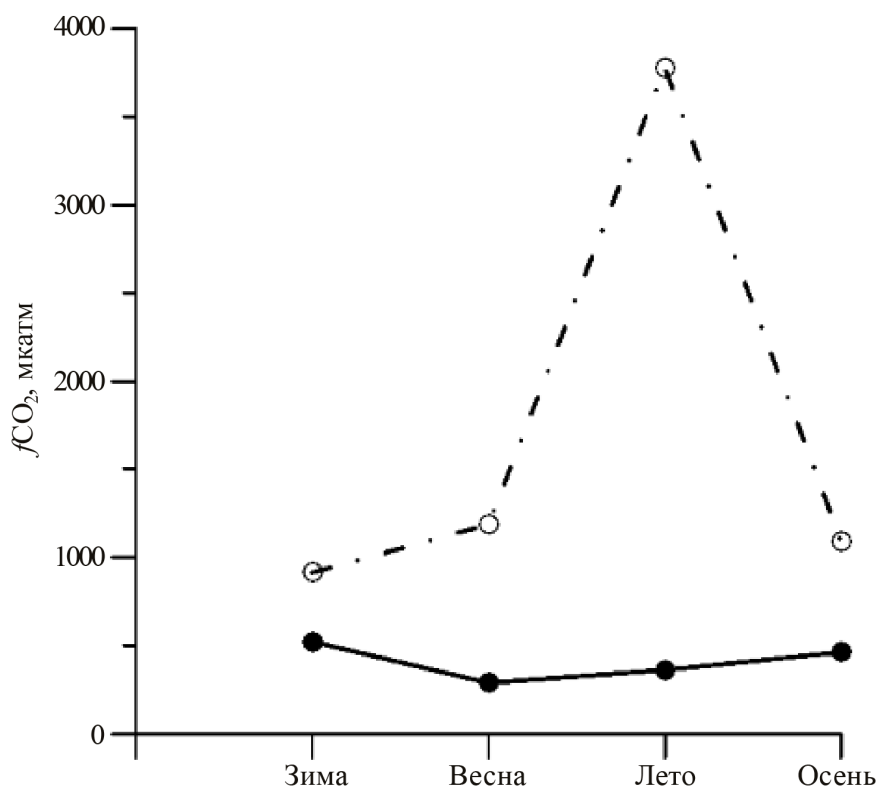
На рис. 5 показано изменение  $f\text{CO}_2$  при продвижении по руслу р. Черной. Значение  $f\text{CO}_2$  на всем протяжении реки превышало значение  $p\text{CO}_2$  в атмосфере, которое, по нашим данным, в районе крымского побережья составляло 380 мкатм [14], тем самым создавались условия для эвазии  $\text{CO}_2$ . Нельзя не отметить изменение значения  $f\text{CO}_2$  при приближении к морским водам во все сезоны, где оно практически выравнивается со значением  $p\text{CO}_2$  в атмосфере.



Р и с. 5. Изменение  $f\text{CO}_2$  по течению р. Черной от водохранилища до устья

Этот факт, как и ранее упомянутое изменение концентраций всех компонентов карбонатной системы между ст. 6 и 8, дает авторам основание использовать значения концентраций компонентов карбонатной системы и  $f\text{CO}_2$  вместо солёности для определения местоположения и ширины биогеохимического барьера.

Среднее значение  $f\text{CO}_2$  (рис. 6) для речных вод так же, как и среднее значение концентраций растворенного  $\text{CO}_2$ , превышает значения фугитивности в зоне смешения от двукратного зимой и осенью до более чем 10-кратного летом. Сезонный ход практически противоположен: весенне-летние значения максимальны для реки и минимальны для ст. 9 и наоборот – осенью и зимой значения  $f\text{CO}_2$  минимальны в речной воде и максимальны в смешанных водах.



**Р и с. 6.** Сезонные изменения  $f\text{CO}_2$  на ст. 9 (сплошная линия, ●) и на других станциях (среднее значение) р. Черной (штрихпунктирная линия, ○)

Маргинальные фильтры [4], как уже отмечалось выше, состоят из трех зон, первая из которых – пресноводная (соленость до 1‰). Она представляет собой область высоких концентраций абиогенных сорбентов, которая формируется в результате процессов флокуляции и коагуляции. Здесь под влиянием электролита растворенное органическое вещество, железо, алюминий и ряд других элементов переходят из раствора во взвесь, что меняет значения окислительно-восстановительного потенциала и водородного показателя вод. Несмотря на то что главные процессы маргинального фильтра идут во второй, солоноватоводной зоне (соленость от 1 до 20 – 30‰), чувствительное к изменениям pH и Eh карбонатное равновесие реагирует на изменение физико-химических характеристик вод изменением соотношений своих компонентов. Более того, градиент и контрастность биогеохимического барьера р. Черная – Севастопольская бухта характеризуются бóльшими значениями при расчете их по компонентам карбонатной системы, чем по солености. Факт, что компоненты карбонатной системы являются более чувствительными индикаторами барьерных зон, отмечался и для прибрежно-шельфовой зоны морей Восточной Арктики [15].

Принимая во внимание вышесказанное, авторы рассчитали градиент и контрастность между ст. 6 и 9 (табл. 6, 7) с учетом увеличения протяженности зоны биогеохимического барьера с 1,27 до 4,1 км. Градиенты по всем по-

казателям несколько уменьшились, хотя для компонентов карбонатной системы они были выше, чем для солености (табл. 2, 6). Значения контрастности уменьшились для всех показателей, но для компонентов карбонатной системы – в меньшей степени (табл. 3, 7). Опираясь на приведенные расчеты, можно говорить, что протяженность маргинального фильтра р. Черная – Севастопольская бухта лежит в пределах 1,27 – 4,1 км.

Т а б л и ц а 6

**Градиент биогеохимического барьера между станциями 6 и 9**

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

Т а б л и ц а 7

**Контрастность биогеохимического барьера между станциями 6 и 9**

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

Природа и положение в пространстве геохимических барьеров обусловлены исходными условиями миграции элементов и различиями биоклиматических условий, которые могут меняться под воздействием как природных явлений, так и антропогенных факторов. Особенно сильно трансформируются, а иногда и полностью разрушаются биогеохимические барьеры под воз-

действием миграционных потоков техногенных веществ, поэтому приведенные выше характеристики могут служить также показателями устойчивости экосистемы маргинального фильтра река – море, что не позволяет оценить изменение такого параметра, как соленость.

### Выводы

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

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

3. Среднегодовой вклад речного стока в бюджет неорганического углерода бухты составил 2250 – 2300 т неорганического углерода в год. Полученная величина позволит производить балансовые расчеты, необходимые для перехода от концептуальной модели цикла углерода в бухте к численному моделированию.

4. Воды р. Черной представляют собой источник выделения  $\text{CO}_2$  в атмосферу. Значения  $f\text{CO}_2$  в речных водах существенно превосходят значения атмосферного парциального давления во все сезоны, что создает предпосылки для эвазии  $\text{CO}_2$ .

5. Градиенты концентраций компонентов карбонатной системы и  $f\text{CO}_2$  могут служить индикаторами маргинального фильтра, их можно использовать для определения ширины и контрастности биогеохимического барьера, благодаря чему уточнено местоположение последнего. Барьерная зона находится между ст. 6 и 9, ее протяженность должна стать предметом последующих исследований.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дривер Дж. Геохимия природных вод. – М.: Мир, 1985. – 439 с.
2. Zeebe R.E., Wolf-Gladrow D.  $\text{CO}_2$  in seawater: equilibrium, kinetics, isotopes. Elsevier Oceanogr. Ser. – Elsevier Science B. V., 2001. – 65. – 346 p.
3. Михайлов В.Н. Гидрологические процессы в устьях рек. – М.: ГЕОС, 1997. – 176 с.
4. Лисицын А.П. Маргинальный фильтр океанов // Океанология. – 1994. – 34, № 5. – С. 735 – 747.
5. Гидрометеорология и гидрохимия морей СССР. Т.4. Черное море. Вып.1. Гидрометеорологические условия / Под ред. А.И. Симонова и Э.Н. Альтмана. – СПб.: Гидрометеоиздат, 1991. – 429 с.
6. Овсяный Е.И., Артеменко В.М., Романов А.С., Орехова Н.А. Сток реки Черной, как фактор формирования водно-солевого режима и экологического состояния Севастопольской бухты // Экологическая безопасность прибрежной и шельфовой зон и комплексное использование ресурсов шельфа. – Севастополь: МГИ НАН Украины, 2007. – Вып. 15. – С. 57 – 65.
7. Методы гидрохимических исследований океана. – М.: Наука, 1978. – 271 с.
8. Millero F.J. The Marine Inorganic Carbon Cycle // Chem. Rev. – 2007. – 107, № 2. – P. 308 – 341.

9. *Современные* методы гидрохимических исследований океана. – М.: ИОАН СССР, 1992. – 199 с.
10. *Unesco technical papers in marine science*. № 51. Thermodynamic of the carbon dioxide system in seawater. – Unesco, 1987. – P. 3 – 21.
11. *Millero F.J.* Chemical Oceanography. Second Edition. – CRC Press, 1996. – 469 p.
12. *Емельянов Е.М.* Барьерные зоны в океане. – Осадко- и рудообразование, геоэкология. – Калининград: Янтарный сказ, 1998. – 416 с.
13. *Иванов В.А., Миньковская Р.Я.* Морские устья рек Украины и устьевые процессы. – Севастополь: МГИ НАН Украины, 2008. – 806 с.
14. *Хоружий Д.С.* Опыт прямого определения парциального давления углекислого газа ( $p\text{CO}_2$ ) и концентрации растворенного неорганического углерода ( $\text{TCO}_2$ ) 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.
15. *Пупко И.И.* Изменчивость параметров карбонатной системы в прибрежно-шельфовой зоне морей Восточной Арктики // Дис. ... канд. геогр. наук. – Владивосток: Тихоокеанский океанологический институт ДО РАН, 2008. – 142 с.

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

Материал поступил  
в редакцию 30.04.13  
После доработки 18.10.13

**АНОТАЦІЯ** Проведений аналіз карбонатної системи вод р. Чорної на основі даних експедиційних досліджень 2008 – 2011 р. дозволив виявити сезонні зміни концентрацій компонентів карбонатної системи, загального розчиненого неорганічного вуглецю та величини рівноважного парціального тиску вуглекислого газу у водах річки. Встановлено, що співвідношення компонентів карбонатної системи, концентрації загального розчиненого неорганічного вуглецю і величини рівноважного парціального тиску вуглекислого газу в зоні змішання річкових і морських вод змінювали характер на протилежний в порівнянні з тими ж параметрами річкових вод. Розраховані характеристики біогеохімічного бар'єру р. Чорна – Севастопольська бухта (контрастність, градієнт, ширина) дозволяють використовувати компоненти карбонатної системи як індикатори маргінального фільтра. Внесок р. Чорної до бюджету неорганічного вуглецю Севастопольської бухти складає 2250 – 2300 т неорганічного вуглецю на рік.

**Ключові слова:** компоненти карбонатної системи, загальний розчинений неорганічний вуглець, біогеохімічний бар'єр, р. Чорна, Севастопольська бухта.

**ABSTRACT** Analysis of the Chernaya River carbonate system based on the data of expeditionary research in 2008 – 2011 permits to reveal seasonal changes in concentrations of the carbonate system components, total dissolved inorganic carbon and the value of carbon dioxide equilibrium partial pressure. It is found that the ratios of carbonate system components, concentrations of total dissolved inorganic carbon and the values of carbon dioxide equilibrium partial pressure in the zone of river and sea waters' mixing change their characters to the opposite one as compared to the same parameters of the river waters. The calculated characteristics of the "Chernaya River – Sevastopol Bay" biogeochemical barrier (contrast range, gradient, width) permit to use the carbonate system elements as indicators of a marginal filter. Contribution of the Chernaya River to the inorganic carbon budget of the Sevastopol Bay is 2250 – 2300 t of inorganic carbon per year.

**Keywords:** carbonate system components, total dissolved inorganic carbon, biogeochemical barrier, Chernaya River, Sevastopol Bay.