

## Современный гидрохимический режим Севастопольской бухты

Н. А. Орехова\*, А. В. Вареник

*Морской гидрофизический институт РАН, Севастополь, Россия*  
*\*E-mail: natalia.orekhova@mhi-ras.ru*

Поступила в редакцию 30.10.2017 г. После доработки 12.12.2017 г.

Рассмотрена изменчивость биогенных элементов и компонентов карбонатной системы Севастопольской бухты по результатам гидрохимических съемок, выполненных сотрудниками Морского гидрофизического института РАН в 2007–2016 гг. На основе анализа данных о содержании биогенных элементов и изменении компонентов карбонатной системы в поверхностном и придонном слоях бухты получены оценки их межгодовых и сезонных изменений. По результатам проведенных исследований сделан вывод о преобладающем влиянии антропогенной составляющей на экологическое состояние Севастопольской бухты. При этом пространственное распределение биогенных элементов и компонентов карбонатной системы определяется также влиянием вод р. Черной в кутовой части. Показано, что процессы окисления органического вещества и растворения карбонатов определяют современное состояние карбонатной системы Севастопольской бухты. Снижающаяся разница между атмосферным  $p\text{CO}_2$  и  $p\text{CO}_2$  поверхностного слоя создает предпосылки, при которых экосистема бухты в скором времени может стать источником углекислого газа. Смещение равновесий в сторону преобладания органической составляющей природных циклов, а также усиливающееся антропогенное влияние на экосистему бухты могут негативно отразиться как на ее экологическом статусе, так и на рекреационной привлекательности.

**Ключевые слова:** Севастопольская бухта, биогенные элементы, карбонатная система.

**Для цитирования:** Орехова Н. А., Вареник А. В. Современный гидрохимический режим Севастопольской бухты // Морской гидрофизический журнал. 2018. Т. 34, № 2. С. 134–146. doi:10.22449/0233-7584-2018-2-134-146

## Current hydrochemical regime of the Sevastopol Bay

N. A. Orekhova\*, A. V. Varenik

*Marine Hydrophysical Institute, Russian Academy of Sciences, Sevastopol, Russia*  
*\*e-mail: natalia.orekhova@mhi-ras.ru*

Variability of nutrients and the carbonate system components in the Sevastopol Bay is considered based on the hydro-chemical surveys' data obtained by the scientists of the Marine Hydrophysical Institute in 2007–2016. Their inter-annual and seasonal variations are assessed proceeding from the analyzed data on the nutrients' concentration (content) and change of the carbonate system components. The results of the performed studies permit to draw a conclusion that the anthropogenic component constitutes a predominant pressure upon the ecological state of the Sevastopol Bay. At that spatial distribution of the nutrients and the carbonate system components is also conditioned by the river Chernaya fresh waters in the inner part of the bay. It is shown that organic matter oxidation and the carbonates' dissolution resulting from strong eutrophication determine the modern state of the carbonate system in the Sevastopol Bay. The decreasing difference between the atmospheric  $p\text{CO}_2$  and that of the surface layer in the bay provides the basis at which the bay ecosystem can soon become a source of carbon dioxide. The conclusion is that shift of equilibrium towards predominance of the organic component in the natural cycles, as well as the increasing anthropogenic influence upon the Sevastopol Bay ecosystem can negatively affect both its ecological and recreational status.

**Keywords:** Sevastopol Bay, nutrients, carbonate system.

**For citation:** Orekhova, N.A. and Varenik, A.V., 2018. Current hydrochemical regime of the Sevastopol Bay. *Morskoy Gidrofizicheskiy Zhurnal*, 34(2), pp. 134-146. doi:10.22449/0233-7584-2018-2-134-146 (in Russian).

© Орехова Н.А., Вареник А.В., 2018

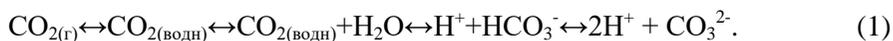
**Введение.** Севастопольская бухта, являясь зоной интенсивного судоходства, местом стоянки и ремонтной базой судов, может считаться типичным примером акватории с высоким уровнем антропогенной нагрузки. Выведенные в акваторию бухты аварийные канализационные и хозяйственно-бытовые стоки, а также поступление вод р. Черной в ее верховье обеспечивают дополнительный поток биогенных элементов и легкоокисляемого органического вещества. Заградительный мол на выходе из бухты способствует снижению водообмена с открытой частью моря [1]. За последние 20 лет в экосистеме бухты отмечены значительные изменения гидрохимических (содержание кислорода, биогенных элементов в водной толще), физико-химических (гранулометрический состав, влажность, пористость, содержание органического и неорганического углерода в донных отложениях) и биологических характеристик [2, 3], которые привели к развитию гипоксии и анаэробных условий в верхнем слое донных отложений, трансформации естественных режимов и природных циклов [4, 5]. Более подробно изменения, произошедшие в экосистеме Севастопольской бухты в 1998–2006 гг., описаны в [1, 3].

В настоящей работе рассматриваются результаты гидролого-гидрохимических исследований Севастопольской бухты за 10 лет (с 2007 г.), включающие анализ изменчивости содержания минеральных форм биогенных элементов и компонентов карбонатной системы.

Биогенные элементы являются одним из основных лимитирующих факторов многочисленных процессов, протекающих в морской среде. Их бюджет обуславливает основные биологические и биогеохимические характеристики морской среды и их эволюцию [6], возможность протекания фотосинтеза и окисления органического вещества, в результате чего изменяется концентрация углекислого газа, определяющая концентрацию и соотношение компонентов карбонатной системы [7].

Карбонатная система представляет собой комплексную систему равновесий, включающую реакции с участием атмосферного и растворенного в поверхностном слое вод углекислого газа, а также неорганических форм углерода, катионов кальция и магния [8].

Наиболее репрезентативной характеристикой, отражающей устойчивость экосистемы и ее способность к восстановлению, является содержание общего растворенного неорганического углерода ( $T\text{CO}_2$ ) как суммарное содержание растворенных форм неорганического углерода:  $T\text{CO}_2 = [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{CO}_2]$  [9, 10]. Изменение содержания одного из компонентов  $T\text{CO}_2$  приводит к перераспределению между растворенными формами неорганического углерода. Таким образом, этот параметр в естественных условиях не подвержен значительным колебаниям, а его любые заметные изменения свидетельствуют о нарушении равновесия продукционно-деструкционных процессов и изменении величины потока углекислого газа. Так, увеличение концентрации  $\text{CO}_2$  приводит к снижению pH и подкислению вод, росту концентрации гидрокарбонат-ионов ( $\text{HCO}_3^-$ ) в соответствии с системой равновесий:



Увеличение концентрации  $\text{CO}_2$  (за счет окисления органического вещества и/или поступления его с внешними источниками) и, как следствие, рост  $T\text{CO}_2$  способствуют снижению буферной емкости экосистемы и ее способности поглощать атмосферный углекислый газ, что отражается в изменении гидрохимического режима и биоразнообразия [7, 10].

Для оценки устойчивости системы карбонатных равновесий в бухте используются такие параметры, как  $T\text{CO}_2$ , парциальное давление углекислого газа ( $p\text{CO}_2$ ), pH и общая щелочность ( $Alk$ ).

Цель данной работы – комплексный анализ пространственно-временной изменчивости концентрации биогенных элементов и компонентов карбонатной системы ( $p\text{CO}_2$ ,  $T\text{CO}_2$ , pH и  $Alk$ ) в водной толще для изучения гидрохимического режима экосистемы Севастопольской бухты.

**Материалы и методы.** Севастопольская бухта – полузамкнутая акватория с затрудненным водообменом. Ее глубина при входе составляет 20 м, ближе к вершине она снижается до 4–5 м, при этом средняя глубина составляет 12,5 м. Более полное физико-географическое описание приведено в работе [1].

Отбор проб осуществлялся с помощью батометров с поверхностного и придонного горизонтов по сетке станций, приведенной на рис. 1. Минеральные формы биогенных элементов (фосфаты, кремний, нитратный и нитритный азот) анализировались фотометрически после фильтрации проб морской воды через мембранный фильтр с размером пор 0,45 мкм [11]. При определении концентрации кремния вносилась поправка на соленость. Аммонийный азот определялся с помощью модифицированного метода Сэджи – Солорзано для морской воды, в основе которого лежит фенол-гипохлоритная реакция с использованием нитропрусида натрия и цитрата натрия [12]. Общую щелочность определяли методом прямого титрования с потенциометрическим окончанием, pH – потенциометрически в открытой ячейке объемом 40 мл с использованием буферных растворов шкалы *NBS*, вычисление проводилось с учетом температурной поправки [12]. В качестве рабочего использовался стеклянный электрод, электрода сравнения – заполненный KCl.



**Рис. 1.** Схема расположения станций отбора проб  
**Fig. 1.** Scheme of location of sampling stations

Величины  $T\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $p\text{CO}_2$  вычислены по измеренным величинам pH и  $Alk$  [5, 8, 9] с использованием констант угольной кислоты, рекомендованных отделом морских наук ЮНЕСКО [13]. Предполагалось, что бор является

консервативным элементом и его содержание пропорционально солености. Поэтому боратная составляющая общей щелочности рассчитывалась по солености [6]. Влияние диссоциации воды, фосфорной, серной, плавиковой и других кислот, присутствующих в малых концентрациях в морской воде, на величину щелочности не учитывалось. Методы расчета компонентов карбонатной системы подробно описаны в работах [12, 13].

**Результаты и обсуждение.** Гидрохимический режим Севастопольской бухты определяют циркуляция вод непосредственно внутри бухты, интенсивность водообмена с акваторией Черного моря, речной и ливневый стоки, а также промышленные сточные воды, атмосферные выпадения и т. д. Кроме того, активное судоходство приводит к взмучиванию и переотложению донных осадков. В результате комбинации этих факторов в водах бухты отмечаются повышенные концентрации биогенных элементов, в несколько раз превышающие их фоновые значения в открытой части моря. Однако за исследуемый период случаи превышения предельно-допустимых концентраций (ПДК) для акваторий рыбохозяйственного водопользования (приказ Федерального агентства по рыболовству № 16326 от 09.02.2010 г.) по нитратному и аммонийному азоту не были зафиксированы, а по нитритному азоту, фосфатам и силикатам были единичными.

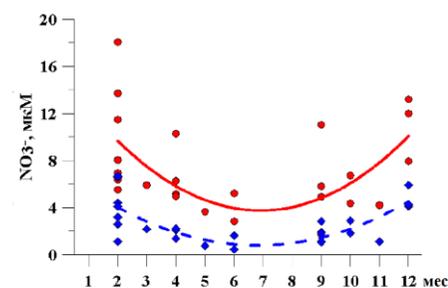
Диапазон изменения концентрации неорганических форм азота в водах бухты достаточно широкий: 0,00–286,35 мкмоль/дм<sup>3</sup> для нитратов, 0,00–6,37 мкмоль/дм<sup>3</sup> для нитритов, 0,00–40,70 мкмоль/дм<sup>3</sup> для аммония. Содержание фосфатов изменялось в диапазоне 0,00–5,20 мкмоль/дм<sup>3</sup>, кремния – в диапазоне 0,00–97,98 мкмоль/дм<sup>3</sup>.

Распределение биогенных элементов в водах Севастопольской бухты в значительной степени определяется источником их поступления: стоком р. Черной и сбросом хозяйственно-бытовых и ливневых вод. Об этом свидетельствует пространственная изменчивость биогенных элементов. В 2007 – 2016 гг. максимальные концентрации отмечены в кутовой части Южной бухты (ст. 17). При этом содержание в верхнем слое было значительно выше, чем в придонном, что обусловлено меньшей плотностью речных и сточных вод. Повышенное содержание биогенных элементов в Южной бухте, помимо антропогенного воздействия, обусловлено ограниченным водообменом с центральной акваторией Севастопольской бухты.

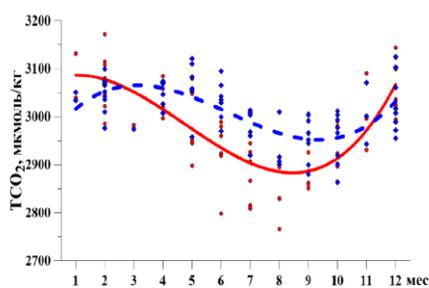
Максимальные концентрации аммонийного азота отмечены в районах, находящихся под влиянием выпуска хозяйственно-бытовых и ливневых стоков (ст. 17 и 25). В районе сброса пресной теплой воды с локальных очистных сооружений (ГРЭС, ст. 8) максимум содержания аммония (более чем в 2 раза превышающий концентрацию на ст. 17) наблюдался в придонном слое, что обусловлено наличием в данном районе заглубления, способствующего накоплению загрязняющих веществ. Максимальные концентрации кремния и фосфатов также характерны для поверхностного слоя кутовой части Южной бухты (ст. 17) и придонного слоя в районе ГРЭС (ст. 8); кроме этого, повышенные концентрации отмечены в поверхностном слое устья р. Черной (ст. 1–4) и Артиллерийской бухты (ст. 25) – в месте выпуска хозяйственно-бытовых и ливневых стоков.

Несмотря на зависимость концентрации биогенных элементов от продукционно-деструкционных процессов, имеющих выраженный сезонный ход [14], внутригодовой ход ее изменения для разных биогенных элементов различен.

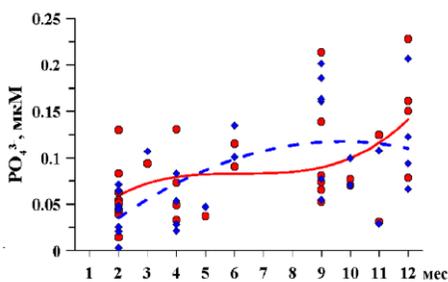
Весной развитие фитопланктона приводит к снижению кислородсодержащих форм азота, минимум их концентрации наблюдается в летний период (рис. 2, *a*). Осенью концентрация увеличивается, максимальные значения определяются в позднеосенний и зимний периоды. Это происходит за счет увеличения вклада речного стока, интенсификации процессов вертикального перемешивания, снижения температуры и световой активности, которые приводят к снижению активности фотосинтеза в верхнем слое и минерализации органического вещества – в придонном. В течение всего года отмечено превышение концентрации нитрат-ионов в поверхностном слое по сравнению с придонным, что подтверждает предположение о значительном влиянии речных и сточных вод.



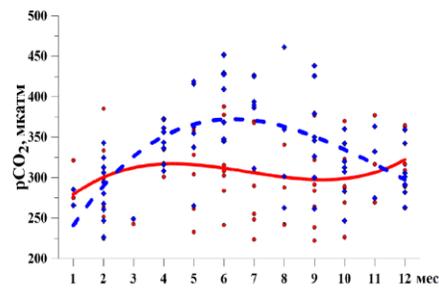
*a*



*a*



*b*



*b*

**Рис. 2.** Внутригодовое изменение содержания нитратов (*a*) и фосфатов (*b*) в Севастопольской бухте (красным цветом показано распределение в поверхностном слое, синим – в придонном)

**Fig. 2.** Intra-annual variation in the concentration of nitrates (*a*) and phosphates (*b*) in the Sevastopol Bay (the distribution in the surface layer is shown by red color, in the bottom one – by blue)

**Рис. 3.** Внутригодовое изменение  $TCO_2$  (*a*) и  $pCO_2$  (*b*) в Севастопольской бухте (обозначения см. на рис. 2)

**Fig. 3.** Intra-annual variation of  $TCO_2$  (*a*) and  $pCO_2$  (*b*) in the Sevastopol Bay (see Fig. 2 for the legend)

Внутригодовой ход концентрации аммонийного азота на поверхностном и придонном горизонтах различен. В поверхностном слое отмечен рост концентрации аммония от весеннего к зимнему периоду. В придонном слое, наоборот, происходит увеличение содержания аммония от зимы к лету с дальнейшим уменьшением осенью. Рост поступления аммония с береговым стоком с началом курортного сезона, а также снижение его потребления фитопланктоном в верхнем слое акватории бухты в теплый период [15] способствуют увеличению его концентрации. Летом разница концентраций между поверхностным и придонным слоями максимальна, что обусловлено стратификацией вод и ограниченным потоком кислорода в придонный слой. Это приводит к тому, что в условиях недостатка кислорода донные отложения в результате бактериальной деструкции органического вещества служат источником восстановленных соединений, в том числе ионов аммония. Следует также отметить, что в летний период концентрация аммонийного азота в придонном слое в районе ст. 8 практически на порядок выше, чем на других станциях. При снижении температуры и усилении гидродинамического воздействия в позднесенний и зимний периоды наблюдается «выравнивание» концентрации ионов аммония в поверхностном и придонном слоях.

Повышенное содержание кремния на поверхностном горизонте в осенне-зимний период обусловлено преимущественно материковым стоком: максимальные концентрации наблюдались в период паводкового стока р. Черной (декабрь – апрель). При этом концентрация кремния в поверхностном слое была в 2 раза выше, чем в придонном, что наиболее выражено в районе впадения речных вод (ст. 1–4).

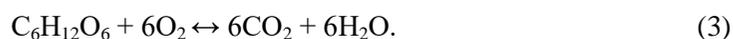
В содержании фосфатов на обоих горизонтах наблюдается тенденция к увеличению от зимнего периода к осеннему (рис. 2, б). Резкий рост концентрации в поверхностном слое отмечен поздней осенью, в придонном – летом. При этом максимальное содержание на поверхности превышало зимний минимум в 2 раза, у дна – в 3 раза. В зимний и осенний периоды концентрация фосфатов в поверхностном слое была выше, чем в придонном, однако в летний период, напротив, средняя концентрация на придонном горизонте превышала концентрацию на поверхности более чем на 60%, что в значительной степени обусловлено усвоением фосфатов фитопланктоном. Сезонная стратификация вод бухты обеспечивает поддержание этого различия. Необходимо отметить, что подобные сезонные изменения концентрации фосфатов несколько противоречат известной закономерности, согласно которой максимум концентраций приходится на зимний период вследствие выноса из подстилающих слоев, а также незначительного потребления фосфатов; с повышением температуры от весеннего периода к летнему содержание фосфатов должно резко уменьшаться вследствие снижения гидродинамического воздействия и их активного потребления в результате фотосинтеза. Вероятно, подобное несоответствие обусловлено наличием дополнительных источников фосфатов антропогенного происхождения.

Таким образом, внутригодовое изменение содержания биогенных элементов в водах Севастопольской бухты определяется не только естественными факторами, в том числе поступлением с речным стоком и потреблением

фитопланктоном, но и дополнительным поступлением с хозяйственно-бытовыми стоками, ливневыми водами и атмосферными осадками.

Классическое соотношение биогенных элементов для фитопланктона Si:N:P составляет 31:15,5:1 [16]. Однако для вод Севастопольской бухты это соотношение значительно отличается и составляет 50:82:1, из чего следует, что для экосистемы бухты, в условиях значительного преобладания в водах неорганического азота, неорганический фосфор может являться основным лимитирующим биогенным элементом. Соответственно изменение его концентрации в акватории в наибольшей степени оказывает влияние и на карбонатную систему бухты.

*Компоненты карбонатной системы.* Величина  $T\text{CO}_2$  кроме физических факторов (процессы перемешивания) зависит от химико-биологических процессов фотосинтеза и деструкции органического вещества:



Поступающий из атмосферы углекислый газ растворяется в верхнем слое вод и вовлекается в фотосинтез (2), расходуясь на образование органического вещества. Лимитирующим фактором фотосинтеза в Севастопольской бухте являются фосфаты, попадающие в акваторию с водами р. Черной, хозяйственно-бытовыми и ливневыми стоками. В придонном слое величина  $T\text{CO}_2$  определяется окислением органического вещества (3), что сопровождается увеличением концентрации углекислого газа и расходом кислорода.

Концентрация органического вещества в придонном слое зависит от интенсивности фотосинтеза и поступления с внешними источниками легкоокисляемого органического вещества (хозяйственно-бытовые, ливневые, речной стоки и пр.). Кроме того, его содержание определяется наличием кислорода, который способствует снижению потока взвеси на дно в результате минерализации органического вещества в фотическом слое. Концентрация кислорода в водной толще в свою очередь определяется температурным режимом (так как с ростом температуры растворимость газа снижается) и гидродинамическим воздействием, обеспечивающим его попадание в придонный слой. При нехватке кислорода на окисление всего органического вещества в водной толще происходит его накопление в донных отложениях, которые чаще всего впоследствии могут стать источником углекислого газа для придонного слоя. В настоящее время в донных отложениях бухты наблюдается пониженное содержание кислорода (менее 30% нас., или 63 мкМ) и высокое содержание органического вещества (более 4% сух. мас.) [4].

Сезонная динамика компонентов карбонатной системы показана на рис. 3. Как и следовало ожидать, величина  $T\text{CO}_2$  в верхнем слое вод Севастопольской бухты ниже, чем в придонном (рис. 3, а), что определяется потреблением неорганического углерода при фотосинтезе (2) в верхнем слое и окислением органического вещества (3) – в придонном. Сезонная изменчивость не имела ярко выраженного характера и не превышала 6% в различные сезоны года.

Наибольшие изменения характерны для поверхностного слоя, что обусловлено его большей динамичностью и различными источниками  $\text{CO}_2$  (речной сток, хозяйственно-бытовые и ливневые воды). В зимний период сниже-

ние освещенности и концентрации фосфатов (рис. 2, б) и, как результат, замедление фотосинтеза, в том числе за счет увеличения растворимости газов, обеспечивают максимальные значения  $TCO_2$  (рис. 3, а). Кроме того, основной вклад в  $TCO_2$  вносит гидрокарбонатный ион (~90%), источником которого является сток р. Черной. Увеличение его содержания как раз приходится на период половодья р. Черной (декабрь – апрель). Минимум  $TCO_2$  наблюдается летом вследствие активного фотосинтеза, поддерживаемого дополнительным поступлением биогенных элементов с хозяйственно-бытовыми сточными водами и световой активностью. Также в этот период влияние вод р. Черной, являющихся источником растворенного углекислого газа и гидрокарбонатного иона, минимальное. О значительном влиянии вод р. Черной на гидрохимические характеристики Севастопольской бухты свидетельствуют максимальные значения  $TCO_2$  в устье реки. Ее воды являются источником не только неорганического углерода, но и легкоокисляемого органического вещества, которое оседает в приустьевой зоне и, окисляясь, также вносит заметный вклад в  $TCO_2$ .

Ярко выраженная сезонная стратификация ограничивает поток кислорода в придонный слой. Вследствие этого поступающего кислорода недостаточно для окисления всего органического вещества (уравнение (3)), что приводит к его накоплению в донных отложениях. Наблюдаемый рост концентрации  $TCO_2$  в поверхностном слое в осенний период (рис. 3, а), вероятно, является результатом окисления органического вещества в донных отложениях и поступления  $CO_2$  в придонный и поверхностный слои за счет вертикального перемешивания.

Необходимо отметить, что в осенне-зимний период вертикальное перемешивание вод приводит к однородному распределению  $TCO_2$  в придонном и поверхностном слоях (рис. 3, а).

Содержание  $pCO_2$  в поверхностном слое испытывает весьма заметные сезонные колебания (рис. 3, б), которые связаны с изменением активности химико-биологических процессов, температурного режима и гидродинамического воздействия. В придонном слое  $pCO_2$  осенью и зимой было одинаковым и соответствовало минимальным значениям, весной и летом – максимальным (рис. 3, б). Рассматривая сезонную динамику, можно отметить, что наибольшая разница (подтвержденная статистическими расчетами) в величинах  $pCO_2$  в поверхностном и придонном слоях наблюдается в летний период: максимальные – в придонном, минимальные – в поверхностном. Это результат комбинации нескольких факторов: снижения растворимости углекислого газа с повышением температуры и интенсификацией фотосинтеза, приводящих к снижению концентрации углекислого газа и соответственно –  $pCO_2$  в верхнем слое; более активного окисления органического вещества с ростом температуры, несмотря на снижение потока кислорода, приводящего к увеличению концентрации  $pCO_2$ , в придонном слое; стратификации вод вследствие снижения гидродинамического воздействия.

Помимо перечисленных выше параметров для оценки компонентов карбонатной системы и факторов, обуславливающих их современное состояние, интерес представляет величина общей щелочности, которая в значительной степени зависит от солености и концентрации карбонатного иона, поступаю-

щего с терригенными источниками, речным стоком и при разложении карбонатов в донных отложениях. При этом на величину  $Alk$  не влияет содержание  $CO_2$  [8]. В Севастопольской бухте наибольшее влияние на нее оказывают воды р. Черной как источник карбонатного и гидрокарбонатного ионов, что проявляется в ее максимальной величине в поверхностном слое зимой. В целом распределение  $Alk$  по глубине достаточно однородное.

Анализ сезонной динамики компонентов карбонатной системы показал, что в летний период они определяются преимущественно химико-биологическими процессами фотосинтеза и окисления органического вещества, в зимний период – паводковым стоком р. Черной (декабрь – апрель). Кроме того, зимой и осенью распределение компонентов карбонатной системы по вертикали достаточно равномерное, что обусловлено процессами перемешивания.

В пространственную изменчивость компонентов карбонатной системы Севастопольской бухты помимо естественных факторов вносит вклад антропогенное воздействие. В своей вершине Севастопольская бухта принимает воды р. Черной (рис. 1), что в значительной степени определяет гидрохимические характеристики данного района (ст. 1–4): повышенные значения  $TCO_2$ ,  $pCO_2$ ,  $Alk$  и снижение  $pH$  в поверхностном слое. Это является результатом окисления нестойкого органического вещества, приносимого с водами р. Черной, и ограничения фотосинтеза, несмотря на высокую концентрацию биогенных элементов. По мере удаления от вершины бухты к выходу из нее в мористую часть содержание  $TCO_2$ ,  $pCO_2$  и  $Alk$  снижается, а  $pH$  – увеличивается. Исключение составляют районы Инкермана и Южной бухты (ст. 8 и 17 соответственно). Резкие изменения величин компонентов карбонатной системы в этих районах обусловлены антропогенным влиянием ливневых и аварийных канализационных стоков, расположением производственных участков, где осуществляется ремонт и стоянка судов. Максимальные значения  $TCO_2$ ,  $pCO_2$ ,  $Alk$  и минимальный  $pH$  в поверхностном слое кутовой части Южной бухты свидетельствуют о наличии источника вод, обогащенных биогенными элементами, легкоокисляемым органическим веществом и гидрокарбонатами. Этим источником, по всей видимости, являются промышленно-бытовые стоки. По величине  $pCO_2$  (~500 мкатм) можно предположить, что в водах Южной бухты происходит эвазия  $CO_2$ .

Расположение ГРЭС (ст. 8), результатом деятельности которой является слив пресных теплых вод, в значительной мере обуславливает гидрохимические особенности данного района. Наличие здесь углубления также способствует формированию градиента концентраций между придонным и поверхностным слоями, что приводит к развитию гипоксии, накоплению органического углерода и других загрязняющих компонентов в придонном слое, а в донных осадках – к возникновению анаэробных условий [4].

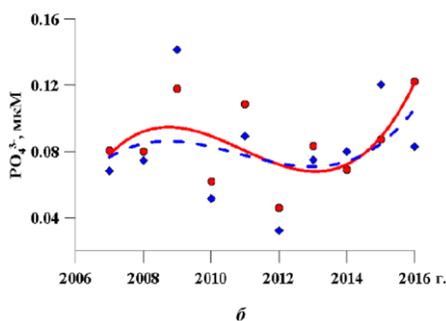
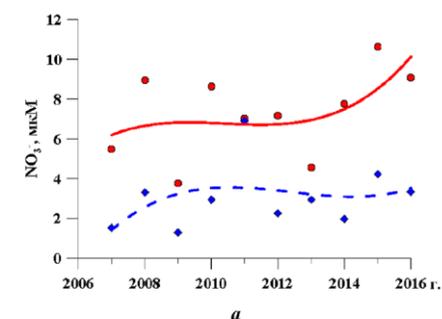
В соответствии с **временной изменчивостью** гидрохимических характеристик в водах Севастопольской бухты отмечается снижение концентраций аммония и кремния в 2007–2012 гг. с последующим увеличением к 2016 г. как на поверхности, так и у дна. Для аммонийного азота в 2007–2010 гг. характерна значительная разница концентраций на поверхностном и придонном горизонтах, составляющая в 2007 г. ~80%. Снижение концентрации аммония в при-

донном слое к 2011 г. достигло 86%, затем к 2016 г. она возросла в 3 раза. В поверхностном слое с 2007 по 2016 г. она увеличилась более чем в 2 раза.

Многолетний ход концентрации нитратов на обоих горизонтах в целом характеризуется снижением от 2007 к 2009 г., а затем устойчивым ростом от 2011 к 2016 г. (рис. 4, *а*). При этом в поверхностном слое межгодовая разница концентраций более выражена. В изменении содержания фосфатов в водах бухты (рис. 4, *б*) можно выделить три периода: увеличение концентрации от 2007 к 2009 г. в 1,5–2 раза на поверхности и у дна, ее последующее снижение к 2012 г. и резкое увеличение к 2016 г. При этом и в поверхностном, и в придонном слое концентрация фосфатов в 2016 г. в 2,5 раза была выше, чем в 2012 г.

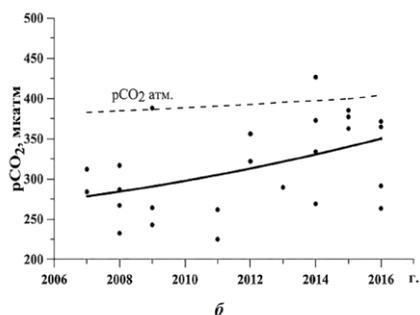
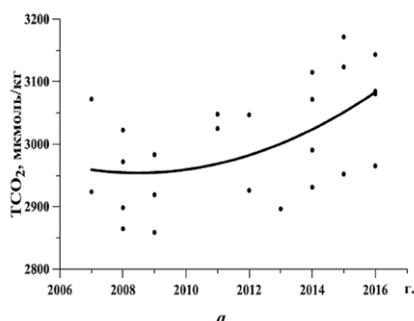
В карбонатной системе за последние 10 лет наблюдается тенденция к росту величин  $TCO_2$ ,  $pCO_2$ ,  $Alk$  и снижению pH, что в наибольшей степени проявляется в поверхностном слое вод (рис. 5).

С 2007 г.  $TCO_2$  увеличилось на ~5% (в поверхностном и придонном слоях), увеличение особенно выражено в осенний период. Это уже достаточно значимая величина, свидетельствующая о негативных изменениях, происходящих в экосистеме бухты. Увеличение  $TCO_2$  также обуславливается увеличением уровня как атмосферного, так и растворенного  $CO_2$  за счет вклада естественных и антропогенных факторов.



**Рис. 4.** Межгодовое изменение содержания нитратов (*а*) и фосфатов (*б*) в Севастопольской бухте (обозначения – на рис. 2)

**Fig. 4.** Inter-annual variations in the concentration of nitrates (*a*) and phosphates (*b*) in the Sevastopol Bay (see Fig. 2 for the legend)



**Рис. 5.** Межгодовое изменение  $TCO_2$  (*а*) и  $pCO_2$  (*б*) в Севастопольской бухте

**Fig. 5.** Inter-annual variation in  $TCO_2$  (*a*) and  $pCO_2$  (*b*) in the Sevastopol Bay

По разнице величин парциального давления атмосферного  $\text{CO}_2$  и  $\text{CO}_2$  в поверхностном слое можно сделать вывод, что воды бухты в настоящее время поглощают углекислый газ из атмосферы, за исключением летнего периода 2014 г., когда они являлись источником углекислого газа (рис. 5), что типично для прибрежных акваторий [17, 18]. Увеличение концентрации  $\text{CO}_2$  привело к снижению рН на 0,06 в 2008–2016 гг. При этом по сравнению с 1998–2005 гг. величина рН стала иметь более широкий диапазон пределов изменения (в среднем на  $\pm 0,08$ ). Наиболее очевидное снижение рН характерно для теплого периода (лето, ранняя осень), что обусловлено интенсификацией окисления органического вещества и продуцирования углекислого газа, чему способствует увеличение температуры. Устойчивое снижение рН в поверхностном слое свидетельствует об увеличении концентрации нестойкого органического вещества, его активном окислении и увеличении концентрации  $\text{CO}_2$ , оно также может быть следствием уменьшения первичной продукции в результате антропогенного воздействия. Снижение рН в придонном слое, особенно в летне-осенний период, указывает на наличие дополнительного источника органического вещества, которым являются донные отложения. Это подтверждают выполненные ранее работы, согласно которым концентрация органического углерода в донных отложениях бухты составляет  $\geq 4\%$  [2, 4]. Также об усилении вклада процесса окисления органического вещества в придонном слое и в донных отложениях в цикл углерода и формирование современного состояния экосистемы Севастопольской бухты свидетельствует и увеличение величины *Alk* (на  $\sim 4\%$ ) с 2008 г. по настоящее время.

По данным NOAA [19], величина атмосферного  $p\text{CO}_2$  в 2016 г. составляла 407 мкاتم. В изменении  $p\text{CO}_2$  поверхностного слоя вод Севастопольской бухты не проявляется линейного увеличения, однако тенденция к росту очевидна. По изменению среднегодовых величин атмосферного  $p\text{CO}_2$  и  $p\text{CO}_2$  поверхностных вод видно, что разница между ними сокращается (рис. 5, б), что свидетельствует о снижении поглотительной способности вод Севастопольской бухты. В настоящее время эта величина снизилась на 6%. Минимального значения она достигла в 2015 г., когда нами было высказано предположение, что режим бухты сменится уже к 2018 г. [5]. Однако в 2016 г. эта разница слегка увеличилась (рис. 5, б), замедлив наблюдающийся тренд снижения поглотительной способности экосистемы бухты.

**Заключение.** Активное освоение акватории Севастопольской бухты, неконтролируемый сброс хозяйственно-бытовых сточных вод, часто не прошедших очистку, привели к негативным изменениям в ее экосистеме. Наиболее явно это проявляется в летний период: вследствие увеличения антропогенной нагрузки на воды бухты, отсутствия (или минимального) гидродинамического воздействия, снижения растворимости газов, увеличения потока биогенных элементов и органического вещества отмечается наиболее выраженная разница в величинах гидрохимических характеристик в придонном и поверхностном слоях. В осенне-зимний период воды бухты хорошо перемешаны и наблюдается их практически однородное вертикальное распределение.

Распределение биогенных элементов и компонентов карбонатной системы по площади бухты определяется влиянием вод р. Черной в кутовой части

(зона смешения речных и морских вод), источников антропогенного происхождения в районе расположения ГРЭС, а также выпусков сточных вод без очистки и ливневой канализации.

По результатам проведенного исследования можно сделать вывод о преобладании влияния на гидрохимический режим бухты именно антропогенной составляющей. Это проявляется:

- в повышенных (по сравнению с фоновыми значениями открытой части) концентрациях биогенных элементов, приближающихся или даже превышающих величину ПДК;
- в тенденции роста к 2016 г. концентраций практически всех биогенных элементов,  $T\text{CO}_2$  и  $p\text{CO}_2$  в акватории бухты.

Изменение величины  $p\text{CO}_2$  (более чем на 30%) свидетельствует об изменении соотношения компонентов карбонатной системы. В настоящее время процессы окисления органического вещества определяют состояние карбонатной системы Севастопольской бухты.

Судя по снижающейся разнице между  $p\text{CO}_2$  атмосферным и поверхностного слоя вод существует вероятность того, что экосистема бухты в скором времени будет служить источником углекислого газа. Смещение равновесий в сторону преобладания органической составляющей в природных циклах экосистемы бухты негативно скажется не только на ее экологическом статусе, но и на рекреационной привлекательности.

Работа выполнена в рамках государственного задания по теме № 0827-2014-0010 «Комплексные междисциплинарные исследования океанологических процессов, определяющих функционирование и эволюцию экосистем Черного и Азовского морей, на основе современных методов контроля состояния морской среды и грид-технологий» (шифр «Фундаментальная океанология») и проекта РФФИ № 16-35-60006 мол\_а\_дк «Многолетние изменения характеристик цикла углерода Севастопольской бухты».

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гидролого-гидрохимический режим Севастопольской бухты и его изменения под воздействием климатических и антропогенных факторов / В. А. Иванов [и др.]. Севастополь, 2006. 90 с. (Препринт / НАН Украины. МГИ).
2. Орехова Н. А., Коновалов С. К. Полярография донных осадков Севастопольской бухты // Морской гидрофизический журнал. 2009. № 2. С. 52–66. URL: [http://мгфж.рф/images/files/2009/02/200902\\_05.pdf](http://мгфж.рф/images/files/2009/02/200902_05.pdf) (дата обращения 12.10.2017).
3. Моисеенко О. Г., Орехова Н. А. Исследование механизма многолетней эволюции цикла углерода в экосистеме Севастопольской бухты // Там же. 2011. № 2. Р. 72–83.
4. Орехова Н. А. Гипоксия и аноксия в донных осадках Крымского побережья // География та туризм. 2010. Вип. 4. С. 146–152.
5. Орехова Н. А., Медведев Е. В., Коновалов С. К. Характеристики карбонатной системы вод Севастопольской бухты в 2009–2015 гг. // Морской гидрофизический журнал. 2016. № 3. С. 40–51. doi:10.22449/0233-7584-2016-3-40-51
6. Millero F. J. Chemical Oceanography. CRC Press, 1996. 469 p.
7. Riebesel U. Effects of  $\text{CO}_2$  Enrichment on Marine Phytoplankton // J. Oceanogr. 2004. Vol. 60, iss. 4. P. 719–729. doi:10.1007/s10872-004-5764-z

8. *Millero F. J.* The Marine Inorganic Carbon Cycle // *Chem. Rev.* 2007. Vol. 107. P. 308–341. doi:10.1021/cr0503557
9. *Zeebe R. E., Wolf-Gladrow D.* CO<sub>2</sub> in Seawater: Equilibrium, Kinetics, Isotopes // *Elsev. Oceanogr. Ser.* 2001. Vol. 65. 360 p. URL: [https://imedeia.uib-csic.es/master/cambioglobal/Modulo\\_V\\_cod101611/Ocean%20Sinks/biblio/CO2Zeebe%26Wolff\\_Cap1.pdf](https://imedeia.uib-csic.es/master/cambioglobal/Modulo_V_cod101611/Ocean%20Sinks/biblio/CO2Zeebe%26Wolff_Cap1.pdf) (дата обращения 11.10.2017).
10. The ocean carbon sink – impacts, vulnerabilities and challenges / C. Heinze [et al.] // *Earth Syst. Dynam.* 2015. Vol. 6. P. 327–358. doi:10.5194/esd-6-327-2015
11. Методы гидрохимических исследований океана. М. : Наука, 1978. 271 с.
12. Современные методы гидрохимических исследований океана / Под ред. О. К. Бордовского, А. М. Черняковой. М. : ИО АН СССР, 1992. 201 с.
13. *Unesco technical papers in marine science. Thermodynamic of the carbon dioxide system in seawater.* Unesco, 1987. Vol. 51. P. 3–21. URL: [http://www.jodc.go.jp/jodcweb/info/joc\\_doc/UNESCO\\_tech/077668eb.pdf](http://www.jodc.go.jp/jodcweb/info/joc_doc/UNESCO_tech/077668eb.pdf). (дата обращения 15.10.2017).
14. *Алекин О. А., Ляхин Ю. И.* Химия океана. Л. : Гидрометеоиздат, 1984. 340 с.
15. Экологические условия выращивания мидий в Севастопольской бухте / Е. А. Куфтаркова [и др.] // Экологическая безопасность прибрежных и шельфовых зон и комплексное использование ресурсов шельфа. Севастополь: ЭКОСИ-Гидрофизика, 2007. Вып. 15. С. 434–442.
16. *Sverdrup H. U., Johnson M. W., Fleming R. H.* The Oceans: Their Physics, Chemistry and General Biology. New York : Prentice-Hall, Inc., 1942. 1087 p.
17. Atmospheric CO<sub>2</sub> evasion, dissolved inorganic carbon production, and net heterotrophy in the York River estuary / P. A. Raymond [et al.] // *Limnol. Oceanogr.* 2000. Vol. 45, iss. 8. P. 1707–1717. doi:10.4319/lo.2000.45.8.1707
18. Carbon dioxide in European coastal waters / A. V. Borges [et al.] // *Estuar., Coast. Shelf Sci.* 2006. Vol. 70. P. 375–387. doi:10.1016/j.ecss.2006.05.046
19. URL: <ftp://ftp.nodc.noaa.gov> (дата обращения 20.10.2017).

*Об авторах:*

**Орехова Наталья Александровна**, зав. отделом биогеохимии моря, ФГБУН МГИ (299011, Россия, г. Севастополь, ул. Капитанская, д. 2), кандидат географических наук, **SPIN-код: 9050-4772**, **ORCID: 0000-0002-1387-970X**, **ResearcherID: I-1755-2017**, [natalia.orekhova@mhi-ras.ru](mailto:natalia.orekhova@mhi-ras.ru)

**Вареник Алла Валерьевна**, старший научный сотрудник, отдел биогеохимии моря, ФГБУН МГИ (299011, Россия, г. Севастополь, ул. Капитанская, д. 2), кандидат географических наук, **SPIN-код: 3277-7914**, **ORCID: 0000-0001-5033-4576**, **ResearcherID: H-1880-2014**, [alla\\_chaykina@mail.ru](mailto:alla_chaykina@mail.ru)