

Режим биогенных элементов Черного моря

Н. А. Орехова

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

Поступила в редакцию 28.04.2021 г., после доработки – 02.08.2021 г.

Цель. Одна из ключевых характеристик качества вод и устойчивости морских экосистем – поступление биогенных элементов, которые являются основными факторами цветения фитопланктона. С середины XX в. в северо-западной части Черного моря и на западном шельфе произошли значительные изменения содержания биогенных элементов, проявившиеся в увеличении концентрации неорганического азота и фосфора и уменьшении содержания растворенного кремния, что привело к мощной антропогенной эвтрофикации вышеуказанных районов. Целью работы является оценка современного состояния Черного моря на основе данных о распределении и динамике биогенных элементов в поверхностном слое вод.

Методы и результаты. Выполнен анализ данных, полученных в 2016–2019 гг. в ходе экспедиционных исследований на НИС «Профессор Водяницкий». Основными районами исследований были глубоководная часть Черного моря, а также крымский и кавказский секторы экономической зоны России. По полученным данным прослеживается значительная изменчивость концентрации биогенных элементов как в прибрежных, так и в открытых районах моря.

Выводы. Отмечено снижение концентрации биогенных элементов в период 2016–2019 гг. по сравнению с 2009–2014 гг., что может указывать на снижение уровня эвтрофикации и улучшение качества вод Черного моря. Наблюдается внутригодовая изменчивость концентрации биогенных элементов в поверхностном слое вод моря. В пространственной изменчивости концентрации биогенных элементов в этом слое выраженных особенностей не выявлено. Предполагается, что в центральной глубоководной части моря их концентрации определялись преимущественно физическими процессами переноса вод. Повышенные концентрации биогенных элементов в прибрежных районах помимо физического переноса, вероятно, связаны также с влиянием антропогенного фактора – поступлением биогенных элементов с береговыми источниками либо с их образованием в результате биогеохимических процессов с участием органического вещества.

Ключевые слова: Черное море, гидрохимические характеристики, биогенные элементы

Благодарности: работа выполнена в рамках тем госзадания № 0555-2021-0004 и проектов РФФИ № 18-05-80028 «Исследование и оценка роли гидрофизических и биогеохимических процессов в формировании зон дефицита кислорода и сероводородного заражения прибрежных районов Крымского полуострова и Керченского пролива» (анализ данных, полученных в прибрежных районах Черного моря) и № 21-55-52001 «Сравнительный анализ структуры, функций и дифференциации экологических ниш в сообществе морского пикофитопланктона с/без цианобактерий *Prochlorococcus* в Восточно-Китайском и Черном морях».

Для цитирования: Орехова Н. А. Режим биогенных элементов Черного моря // Морской гидрофизический журнал. 2021. Т. 37, № 6. С. 710–726. doi:10.22449/0233-7584-2021-6-710-726

Nutrients Dynamics in the Surface Waters of the Black Sea

N. A. Orekhova

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

Purpose. One of the key characteristics of water quality and marine ecosystems' sustainability is nutrients supply, which are the main factors of phytoplankton bloom. Since the mid 20th century, in the northwestern Black Sea and on its western shelf, significant changes in nutrients concentrations took place, which were manifested in increase of the inorganic nitrogen and phosphorus concentrations, and decrease of the dissolved silicon content, that in its turn, led to a strong anthropogenic eutrophication of the above-mentioned regions. The aim of the work is to assess the current state of the Black Sea based on the data on the nutrients distribution and dynamics in the surface water layer.

Methods and Results. The data obtained in the cruises of R/V "Professor Vodyanitsky" in 2016–2019 were analyzed. The main regions under study included the deep part of the Black Sea, as well as the Crimean and Caucasian sectors of the economic zone of Russia. The data obtained showed significant variability in the nutrients concentration both in the coastal and open areas.

Conclusions. A decrease of nutrients concentration in 2016–2019 as compared to that in 2009–2014 was noted, that can indicate a decrease in the eutrophication degree and an improvement of the Black Sea waters quality. Intra-annual variability of the nutrients concentration in the sea surface layer is observed. No pronounced features in spatial variability of the nutrients concentration in this layer were revealed. It is assumed that in the central deep part of the sea, their concentrations are conditioned mainly by the physical processes of water transfer. In addition to physical transport, the increased nutrients concentrations in the coastal areas are, probably, also related to influence of the anthropogenic factor, namely inflow of nutrients from the coastal sources or their formation resulting from the biogeochemical processes which include organic matter.

Keywords: Black Sea, hydrochemical characteristics, nutrients

Acknowledgments: the work was carried out within the framework of the state task No. 0555-2021-0004, and the RFBR projects No. 18-05-80028 "Studies and scaling of water dynamics and biogeochemical processes in development of oxygen deficit and sulfidic conditions in coastal areas of the Crimea and the Kerch Strait" (analysis of the data obtained in the coastal regions of the Black Sea) and No. 21-55-52001 "Comparing structure, functions and niche differentiation in marine picophytoplankton communities with and without Prochlorococcus cyanobacteria in the East China Sea and the Black Sea".

For citation: Orekhova, N.A., 2021. Nutrients Dynamics in the Surface Waters of the Black Sea. *Physical Oceanography*, [e-journal] 28(6), pp. 660-676. doi:10.22449/1573-160X-2021-6-660-676

Введение

Черное море – одно из крупнейших в мире внутренних полузамкнутых морей [1] с ограниченным водообменом и выраженной вертикальной плотностной стратификацией. Ввиду географического положения и особенностей структуры водной толщи (наличие сероводородного слоя ниже 120–150 м) Черное море является предметом повышенного внимания и активных исследований [1–11]. Кроме того, деятельность стран, расположенных на его берегах (Россия, Украина, Румыния, Болгария, Турция, Грузия), влияет на характеристики экосистемы моря как напрямую, так и через речной сток, суммарный вклад которого в среднем составляет 350 км³/год [1]. В наибольшей степени влиянию речного стока подвержена северо-западная часть Черного моря

(> 70% речного стока). В юго-восточную часть моря с реками Кавказа поступает ~ 13% стока, вклад рек турецкого побережья оценивается примерно в 10% [1, 11]. Речной сток является мощным источником пресных вод, а также взвешенного вещества, биогенных элементов, органического и загрязняющих веществ. Таким образом, поступление речного стока, а также активная антропогенная нагрузка как в прибрежных районах моря, так и в центральной его части (за счет активной судоходной деятельности) могут приводить к различным изменениям в морской экосистеме, некоторые из которых могут быть критическими. Помимо антропогенного воздействия Черное море чувствительно к изменению климата [11–13]. В работе [14] обсуждается влияние глобального потепления на изменение физических характеристик водной толщи Черного моря, начиная с 1993 г.: отмечено увеличение среднегодовой температуры поверхностного слоя вод (в среднем на 0,25°C), увеличение уровня моря и стока рек.

Одна из ключевых характеристик качества вод и устойчивости морских систем в целом, и для Черного моря в частности, – поступление биогенных элементов, которые являются основными факторами цветения фитопланктона (основой кормовой базы для рыб и моллюсков) и изменения его биомассы [15, 16]. Избыток биогенных компонентов может оказывать разрушительное воздействие на морскую систему, приводя к эвтрофикации, гипоксии и аноксии, вспышкам цветения водорослей, гибели водорослей и кораллов, а также к сокращению популяций рыб и моллюсков. Так, например, в Черном море с середины 1980-х до середины 1990-х гг. наблюдалась большая биомасса фитопланктона, что, по мнению некоторых исследователей, было следствием антропогенного загрязнения [11, 17].

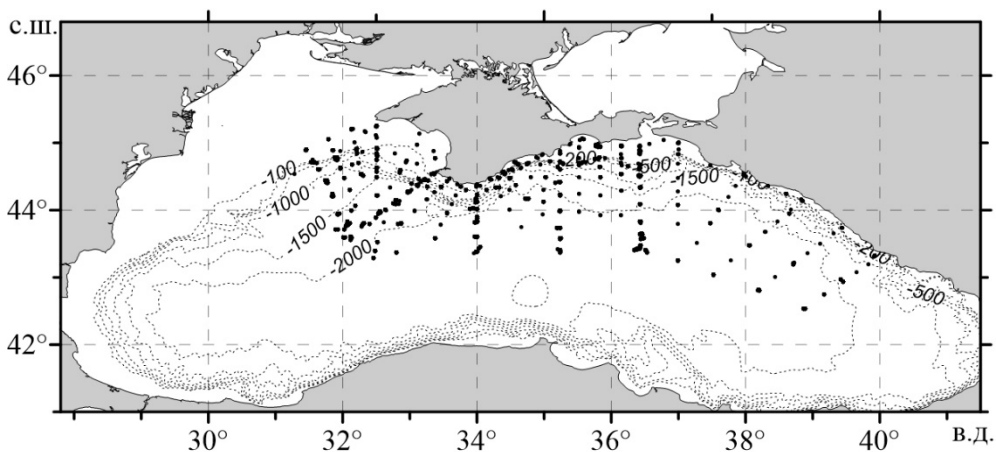
К основным биогенным элементам, определяющим функционирование морских экосистем, относят растворенные формы азота, фосфора и кремния. В морской воде фосфор и азот присутствуют в виде разнообразных неорганических и органических соединений, в то время как кремний встречается преимущественно в виде неорганических соединений. К числу неорганических соединений азота относятся аммонийные (NH_4^+), нитритные (NO_2^-) и нитратные (NO_3^-) ионы, которые взаимосвязаны, могут переходить друг в друга и поэтому рассматриваются совместно. Самой распространенной и наиболее изученной формой неорганического фосфора являются фосфаты (PO_4^{3-}), кремния – кремнекислота ($\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$).

Установлено [11, 16, 17], что с середины XX в. в северо-западной части моря и на западном шельфе произошли значительные изменения в содержании биогенных элементов, проявившиеся в увеличении концентрации неорганического азота и фосфора и в уменьшении содержания растворенного кремния. Наиболее резко эти изменения происходили в 1970-х и 1980-х гг., что привело к мощной антропогенной эвтрофикации вышеуказанных районов. С некоторой временной задержкой накопление растворенного азота наблюдалось и в глубоководном бассейне, наиболее явное – в период с середины 1970-х до середины 1990-х гг. Кроме того, за последние 40 лет в Черном море вследствие изменений концентрации, состава и соотношения биогенных элементов в пикноклине и холодном промежуточном слое произошло резкое увеличение количества кокколитофорид и снижение биомассы силикофлагеллят [11].

Целью данной работы является оценка современного состояния Черного моря на основе данных о распределении и динамике биогенных элементов в поверхностном слое вод.

Методы и материалы

В работе выполнен анализ натуральных данных, полученных в 2016–2019 гг. в ходе экспедиционных исследований на НИС «Профессор Водяницкий». Съёмки выполнялись в различные гидрологические сезоны – весенний (апрель – июнь), летний (июль – сентябрь), осенний (октябрь – декабрь) [10]: 30.06.–20.07.2016 г., рейс 87; 30.09.–19.10.2016 г., рейс 89; 16.11.–05.12.2016 г., рейс 91; 22.04.–05.05.2017 г., рейс 94; 14.06.–03.07.2017 г., рейс 95; 14.11.–28.11.2017 г., рейс 98; 14.12.–28.12.2017 г., рейс 101; 09.06.–02.07.2018 г., рейс 102; 28.08.–20.09.2018 г., рейс 103; 18.11.–10.12.2018 г., рейс 105; 11.07.–05.08.2019 г., рейс 108. Основными районами исследований были глубоководная часть Черного моря, а также крымский и кавказский секторы экономической зоны России. Схема района исследований и точек отбора проб приведена на рис. 1.



Р и с. 1. Район исследований и точки отбора проб в 2016–2019 гг.

F i g. 1. Region under study and sampling points in 2016–2019

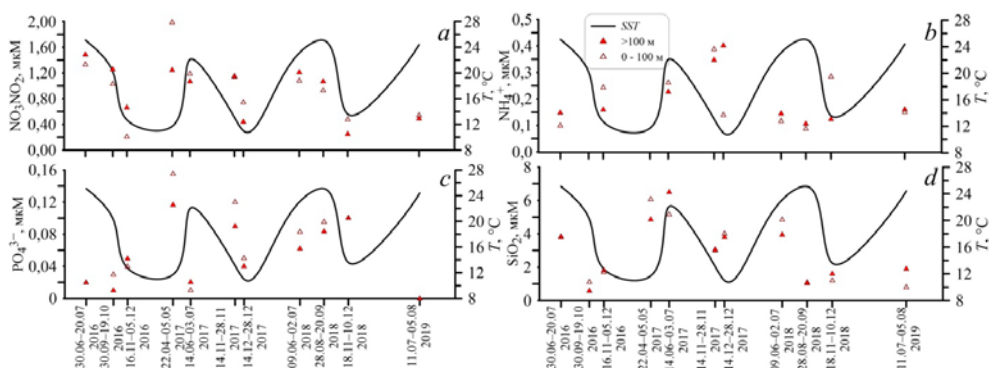
Для изучения особенностей пространственной изменчивости концентрации биогенных элементов район исследований условно был поделен на прибрежную (ограниченную 100-метровой изобатой) и открытую (> 100 м) части. В работе рассмотрены данные для поверхностного слоя вод.

Отбор проб морской воды, измерение температуры и солёности на гидрохимических станциях выполнялись с помощью измерительного комплекса *SeaBird 911 plus*. Химический анализ проб включал определение концентраций фосфатов, кремнекислоты, неорганических форм азота. Непосредственно на борту судна определялась концентрация аммония. Профильтрованные через мембранный фильтр с размером пор 0,45 мкм пробы впоследствии замораживали и доставляли в лабораторию для определения концентраций суммы нитратов – нитритов, фосфатов и кремнекислоты.

Минеральные формы биогенных элементов анализировались фотометрически. При определении концентрации кремниевой кислоты вносилась поправка на соленость [18]. Аммонийный азот определялся с помощью модифицированного метода Сэджи – Солорзано для морской воды, основанного на определении индофенольного красителя, образующегося в щелочной среде из фенола, аммиака и гипохлорита. В качестве катализатора реакции в методе используется нитропруссид, что значительно повышает его чувствительность [19], которая составляет 0,05 мкМ *. Для определения суммы нитратов и нитритов на проточном автоанализаторе использовался метод восстановления нитратов до нитритов с помощью омедненного кадмия. При минимальной определяемой концентрации нитратов 0,36 мкМ погрешность метода составляет $\pm 0,20$ мкМ **. Погрешность определения неорганического фосфора методом, основанным на образовании голубого фосфорномолибденового комплекса, составляет $\pm 2-15\%$ (максимальная погрешность наблюдается при концентрациях до 0,20 мкМ) **. Определение концентрации кремниевой кислоты основано на образовании голубого кремнемолибденового комплекса. Погрешность метода составляет от 3 до 20%, при этом максимальная ошибка определения соответствует концентрациям, не превышающим 0,36 мкМ **.

Результаты

По полученным в 2016–2019 гг. данным прослеживается значительная изменчивость концентрации биогенных элементов как в прибрежных, так и в открытых районах Черного моря (рис. 2). При этом разница между прибрежными и открытыми районами либо была минимальной, либо не наблюдалась (таблица).



Р и с. 2. Динамика концентрации биогенных элементов в северной части Черного моря по данным 2016–2019 гг. (сплошная линия – температура поверхностного слоя вод моря)

F i g. 2. Dynamics of the nutrients concentration in the northern part of the Black Sea based on the data for 2016–2019 (solid line is the sea surface temperature)

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

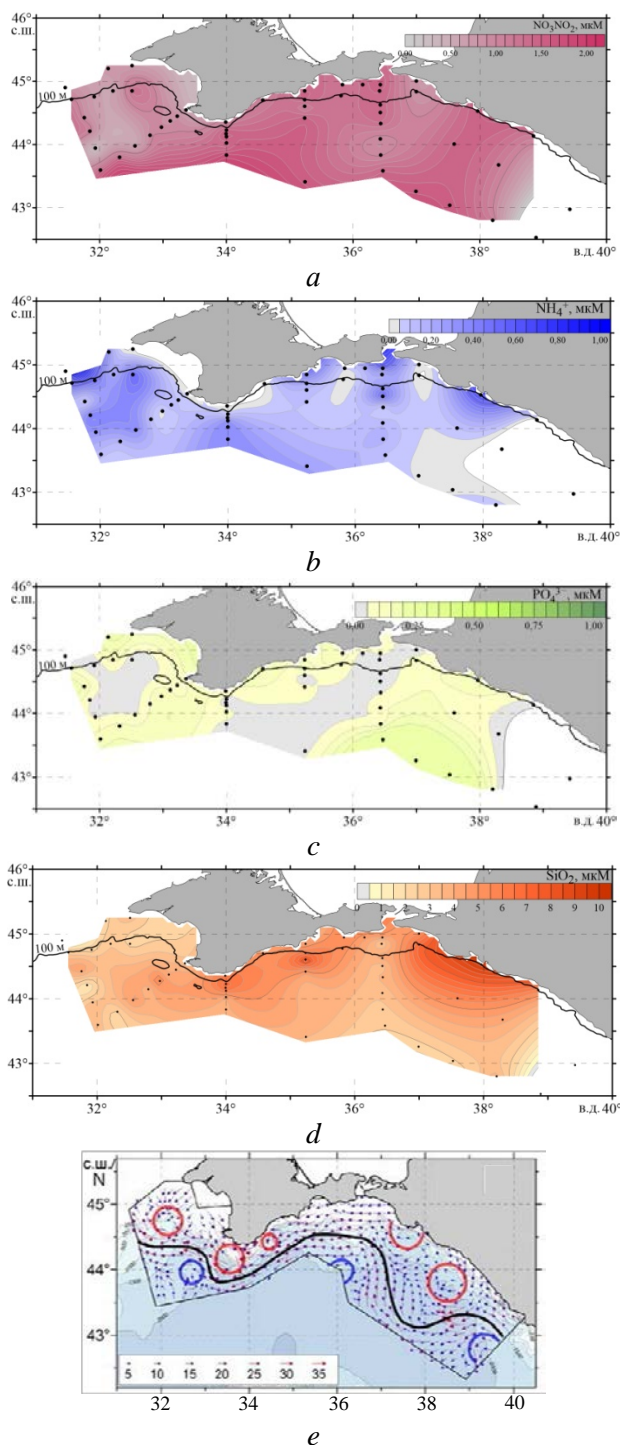
** Руководство по химическому анализу морских вод : РД 52.10.243-293 : ввод. в действие 01.07.1993. СПб. : Гидрометеиздат, 1993. 264 с.

Средняя температура поверхностного слоя вод, концентрация (медиана) биогенных элементов (мкМ) и диапазон их изменения для прибрежных районов (≤ 100 м) и открытой части (> 100 м) Черного моря
Average temperature of the surface water layer, the nutrients concentration (median) (μM) and the range of their variation for the coastal regions (≤ 100 m) and the open part (> 100 m) of the Black Sea

| Номер рейса / Cruise number | T, °C | $\Sigma\text{NO}_2\text{NO}_3$ | | NH_4 | | PO_4 | | SiO_2 | |
|-----------------------------|-------|--------------------------------|-----------------------|-----------------------------|-----------------------|-----------------------------|-----------------------|-----------------------------|-----------------------|
| | | ≤ 100 м / ≤ 100 m | > 100 м / > 100 m | ≤ 100 м / ≤ 100 m | > 100 м / > 100 m | ≤ 100 м / ≤ 100 m | > 100 м / > 100 m | ≤ 100 м / ≤ 100 m | > 100 м / > 100 m |
| ПВ 87 / PV 87 | 25,1 | 1,33 1,02–3,96 | 1,49 0,93–3,09 | 0,10 0,00–0,31 | 0,15 0,00–1,38 | 0,02 0,00–0,10 | 0,02 0,00–0,16 | 3,8 0,6–4,8 | 3,8 1,3–5,4 |
| ПВ 89 / PV 89 | 20,2 | 1,03 0,62–2,08 | 1,26 0,70–7,07 | – | – | 0,03 0,00–0,07 | 0,01 0,00–0,20 | 1,1 0,3–1,9 | 0,6 0,3–1,8 |
| ПВ 91 / PV 91 | 12,7 | 0,21 0,04–1,69 | 0,66 0,07–5,15 | 0,24 0,09–0,39 | 0,16 0,03–0,46 | 0,04 0,01–0,06 | 0,05 0,01–0,11 | 1,7 0,2–2,1 | 1,8 1,0–2,5 |
| ПВ 94 / PV 94 | 11,7 | 1,99 0,87–2,55 | 1,25 0,27–5,48 | – | – | 0,16 0,02–0,94 | 0,12 0,02–0,19 | 6,1 1,5–9,4 | 4,9 1,4–7,3 |
| ПВ 95 / PV 95 | 22,1 | 1,19 0,63–2,51 | 1,07 0,11–3,42 | 0,26 0,15–0,36 | 0,23 0,13–0,39 | 0,01 0,00–0,03 | 0,02 0,00–0,18 | 5,2 4,4–7,8 | 6,5 4,1–8,3 |
| ПВ 98 / PV 98 | 13,1 | 1,15 0,96–1,63 | 1,14 0,49–3,88 | 0,39 0,00–3,23 | 0,35 0,00–1,54 | 0,12 0,01–0,24 | 0,09 0,00–0,21 | 3,1 2,3–3,7 | 3,0 1,9–3,9 |
| ПВ 101 / PV 101 | 11,0 | 0,74 0,48–0,99 | 0,44 0,02–3,27 | 0,14 0,06–0,21 | 0,40 0,05–1,15 | 0,05 0,01–0,09 | 0,04 0,00–0,26 | 4,0 3,2–4,9 | 3,8 2,2–5,3 |
| ПВ 102 / PV 102 | 23,1 | 1,08 0,48–1,48 | 1,21 0,27–1,72 | 0,12 0,00–0,62 | 0,14 0,00–0,59 | 0,08 0,02–0,21 | 0,06 0,01–0,36 | 4,8 2,3–9,6 | 3,9 1,6–8,2 |
| ПВ 103 / PV 103 | 25,1 | 0,93 0,00–1,74 | 1,07 0,00–1,67 | 0,09 0,00–0,73 | 0,11 0,00–0,53 | 0,10 0,00–0,51 | 0,08 0,00–1,03 | 1,1 0,1–3,6 | 1,0 0,0–5,8 |
| ПВ 105 / PV 105 | 13,6 | 0,48 0,16–1,50 | 0,25 0,00–1,33 | 0,28 0,04–0,50 | 0,12 0,00–0,34 | 0,10 0,00–0,40 | 0,10 0,00–0,80 | 1,2 0,3–10,4 | 1,6 0,4–8,0 |
| ПВ 108 / PV 108 | 24,4 | 0,54 0,00–1,13 | 0,49 0,00–5,50 | 0,15 0,00–0,75 | 0,16 0,00–0,94 | 0,00 0,00–0,30 | 0,00 0,00–0,90 | 0,8 0,2–15,9 | 1,9 0,1–11,1 |

Примечание: ПВ – НИС «Профессор Водяницкий»; – не определяли.
 Note: PV is R/V “Professor Vodyanitsky”; “–” is not determined.

В весенний период (рейсы 94, 95, 102), когда интенсивность вертикальной конвекции более ослаблена по сравнению с зимним периодом, основным источником биогенных элементов является речной сток. Высокие концентрации окисленных форм биогенных элементов, наблюдаемые в этот период (рис. 2, таблица), помимо прочих факторов создают благоприятные условия для активизации процессов цветения фитопланктона. К концу весеннего периода происходит снижение концентрации биогенных элементов за счет их утилизации фитопланктоном, при этом отмечены повышенные концентрации ионов аммония ($0,23 \pm 0,06$ мкМ), их доля составила 20%. Увеличение концентрации кремниевой кислоты от апреля к июню (рис. 2), вероятно, связано с ее накоплением в результате поступления с глубинными водами и с речным стоком (который достигает максимального распространения по акватории моря после весеннего паводка [1]), а также в результате растворения взвешенного вещества терригенного и биогенного происхождения, в то время как азот и фосфор расходуются при протекании биолого-химических процессов.



Р и с. 3. Пространственная изменчивость концентрации биогенных элементов (*a – d*) и векторы инструментально измеренных течений на глубине 10 м (*e*, [20]) по данным 102-го рейса НИС «Профессор Водяницкий»

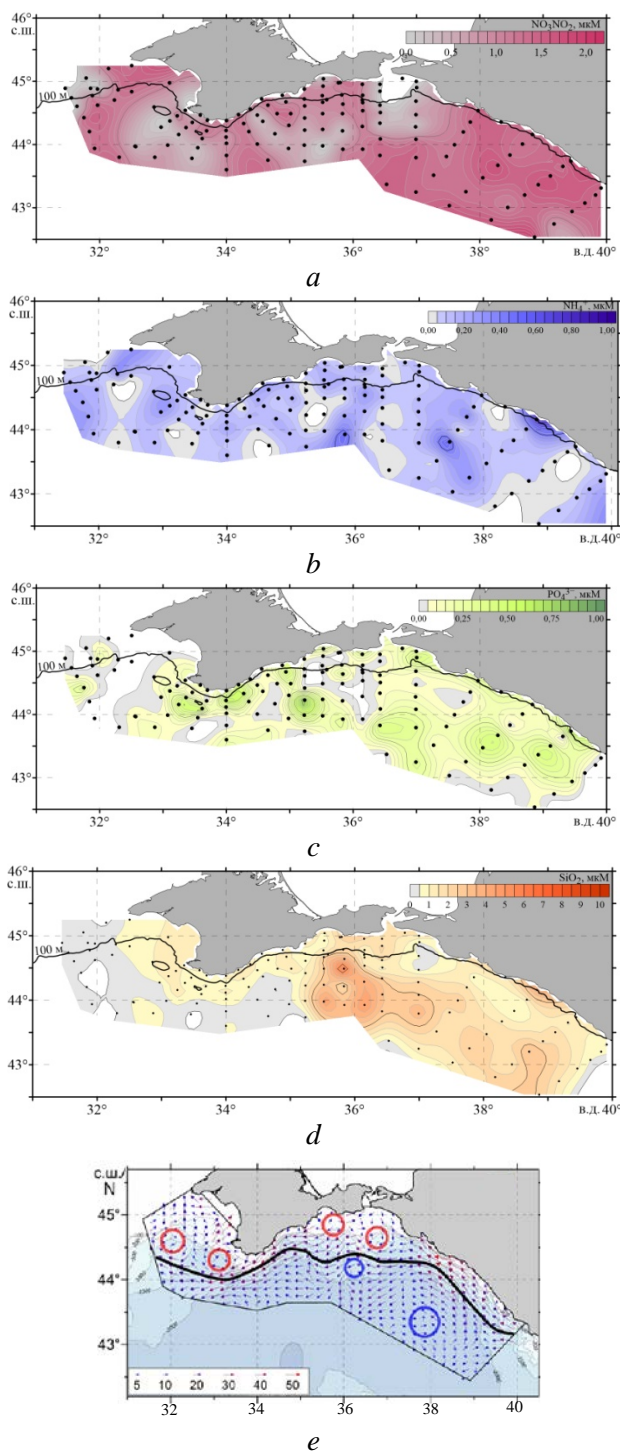
F i g. 3. Spatial variability of the nutrients concentration (*a – d*) and vectors of the instrumentally measured currents at the 10 m depth (*e*, [20]) based on the data of the 102nd cruise of R/V “Professor Vodyanitsky”

Следует отметить, что ярко выраженных особенностей в пространственной изменчивости концентрации биогенных элементов не выявлено (рис. 3, *a – d*). В середине весеннего периода отмечено преобладание концентрации всех биогенных элементов в прибрежной части (рис. 2, таблица), что может быть обусловлено вкладом речного стока. В поздневесенний период разницы в концентрации биогенных элементов в прибрежной части и в открытых районах не наблюдалось (рис. 2, таблица), однако отмечена пространственная неоднородность их распределения (рис. 3, *a – d*), которая совпадает с динамикой вод (рис. 3, *e*): перенос биогенных элементов происходит за счет азовоморских вод вдоль восточного берега Крыма, речного стока в северо-западной части и в районе Кавказского побережья [20].

Кроме того, повышенные концентрации неорганических форм азота и фосфора обнаружены в прибрежной части (рис. 3, *a – d*), в районах со значительной антропогенной нагрузкой (район Керченского пролива, Феодосийская бухта [21], Каркинитский залив [22]). Также отмечены локальные максимумы концентрации ионов аммония (0,62 мкМ) и кремнекислоты (9,55 мкМ) на побережье Краснодарского края в районе стока реки Афипс (рис. 3, *b, d*). Эта река отличается высокой минерализацией [23], максимальная величина ее стока приходится на весенний период (до 272 м³/с) [24]. По мере удаления от берега концентрация ионов аммония снижается до 0,10 мкМ (рис. 3, *b*), кремнекислоты – до 5,58 мкМ (рис. 3, *d*).

В летний период (рейсы 87, 103, 108) отмечено снижение концентрации биогенных элементов по сравнению с весенним (рис. 2, таблица). Это связано, прежде всего, с их вовлечением в биолого-химические процессы и расходом в результате фотосинтеза [7, 16], с отсутствием конвективного переноса глубинных вод и ослаблением переноса Основным Черноморским течением, прибрежными течениями и круговоротами [1]. В этот период в прибрежных районах увеличивается вклад антропогенных источников (преимущественно коммунально-бытовых стоков). Однако выраженной разницы в концентрации биогенных элементов в прибрежных и глубоководных районах не наблюдалось (таблица).

Содержание неорганических форм азота по сравнению с весенним периодом снижалось до ~ 1,00 мкМ для суммы нитратов – нитритов (с максимальной концентрацией 3,96 мкМ) и до ~ 0,13 мкМ для ионов аммония (максимум 1,38 мкМ). Доля восстановленных форм азота составила 17%, что может указывать на отсутствие значимого вклада реминерализации органического вещества. Концентрация кремнекислоты к летнему периоду снизилась почти в два раза, до 2,15 мкМ (максимум 15,90 мкМ). Содержание фосфатов было ниже предела определения (0,02 мкМ). При этом в период 2016–2019 гг. отмечено снижение средней концентрации суммы нитратов – нитритов с 1,46 до 0,50 мкМ, кремнекислоты с 3,75 до 1,65 мкМ и увеличение средней концентрации ионов аммония с 0,11 до 0,16 мкМ. Вклад ионов аммония в суммарный азот увеличился с 19% (2016 г.) до 24% (2019 г.).



Р и с. 4. Пространственная изменчивость концентрации биогенных элементов (*a – d*) и векторы инструментально измеренных течений на глубине 25 м (*e*, [20]) по данным 103-го рейса НИС «Профессор Водяницкий»

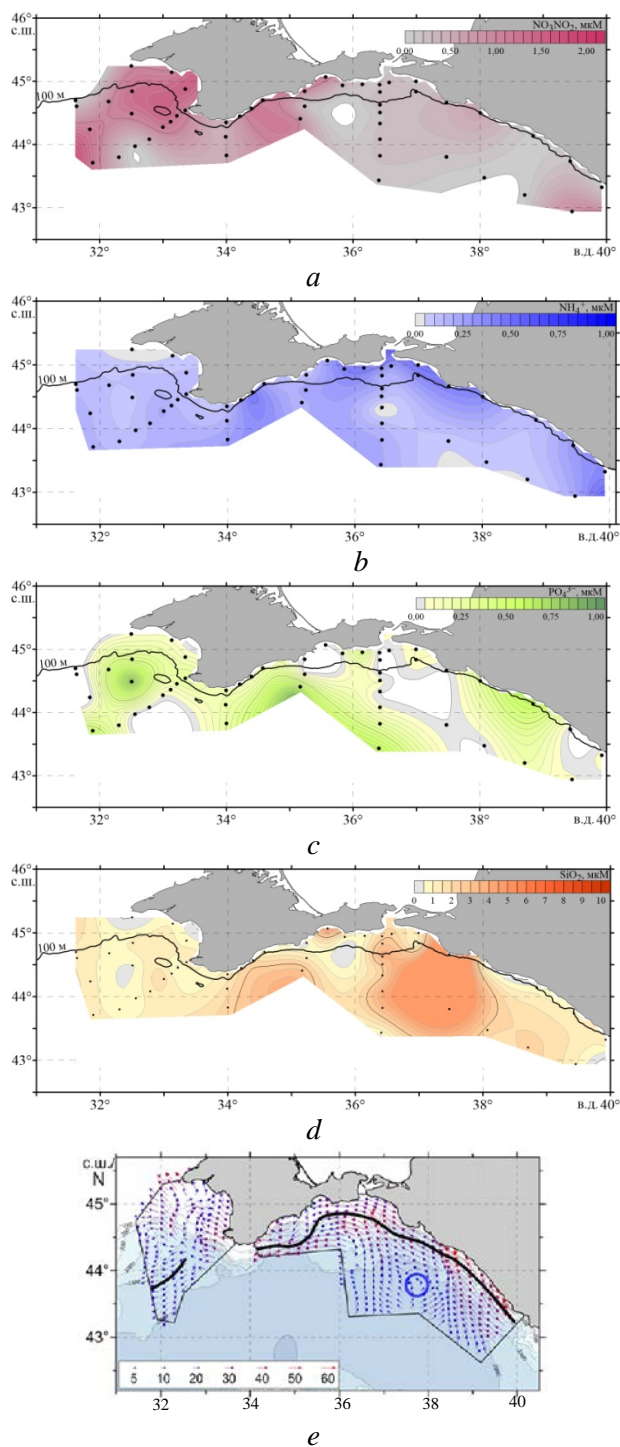
F i g. 4. Spatial variability of the nutrients concentration (*a – d*) and vectors of the instrumentally measured currents at the 25 m depth (*e*, [20]) based on the data of the 103rd cruise of R/V “Professor Vodyanitsky”

В июле пространственное распределение биогенных элементов отличалось от съемки к съемке своей неоднородностью, что может быть обусловлено значительной изменчивостью динамики вод [20] и неоднородностью биолого-химических процессов. Однако в сентябре 2018 г. распределение биогенных элементов было однородным как в открытой части, так и в прибрежных районах исследуемой акватории (рис. 4, *a – d*). Их максимальные концентрации были характерны для кавказского сектора, за исключением кремнекислоты. Незначительная концентрация кремнекислоты (рис. 2, таблица) является основной особенностью данного периода. Тем не менее наибольшие ее концентрации отмечены в восточной части Крыма немного южнее Феодосийского залива (рис. 4, *d*), где, по данным [20, 25], формируются антициклонические круговороты (рис. 4, *e*).

В осенний период (рейсы 89, 91, 98, 101, 105) в целом отмечается снижение концентрации биогенных элементов до $\sim 0,73$ мкМ (рис. 2, таблица). Однако в течение периода наблюдается изменение их содержания. В конце октября усиление ветровой деятельности и разрушение верхнего квазиоднородного слоя (ВКС) [1] способствуют поступлению биогенных элементов с глубинными водами в поверхностный слой. Это, в свою очередь, создает предпосылки для осенней волны цветения фитопланктона в первой половине ноября [26]. По мере затухания активности химико-биологических процессов (к концу ноября, в декабре) отмечается снижение концентрации окисленных форм биогенных элементов и увеличение вклада восстановленных форм (ионов аммония) за счет процессов реминерализации органического вещества.

Выраженных различий в концентрации биогенных элементов в прибрежной и открытой частях исследуемого района не наблюдалось (рис. 2, 5, таблица). В 2018 г. максимальные концентрации окисленных форм азота и фосфатов отмечены в западной части исследуемого района (рис. 5, *a, c*), в то время как распределение аммония носило обратный характер – максимальные концентрации ионов аммония отмечены вдоль берега Кавказского побережья и в восточной части Крымского побережья (рис. 5, *b*). Локальные максимумы концентрации кремнекислоты наблюдались на Кавказском побережье и в районе Феодосийского залива (рис. 5, *d*).

В рассматриваемый период наблюдается межгодовая изменчивость концентрации биогенных элементов (рис. 2), что может указывать на разную интенсивность биолого-химических процессов и динамику вод. То же касается и особенностей пространственного распределения. От рейса к рейсу также изменялись районы с выраженными экстремумами концентрации биогенных элементов.

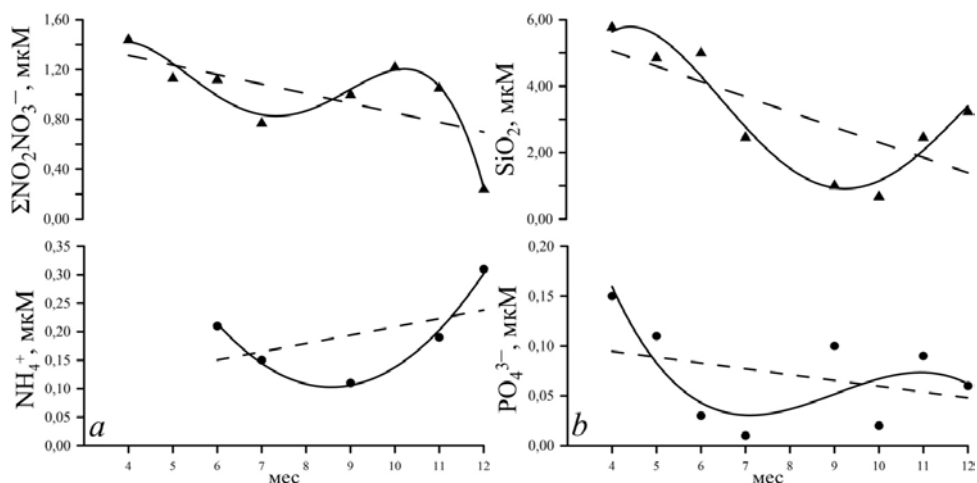


Р и с. 5. Пространственная изменчивость концентрации биогенных элементов (*a – d*) и векторы инструментально измеренных течений на глубине 10 м (*e*, [20]) по данным 105-го рейса НИС «Профессор Водяницкий»

Fig. 5. Spatial variability of the nutrients concentration (*a – d*) and vectors of the instrumentally measured currents at the 10 m depth (*e*, [20]) based on the data of the 105th cruise of R/V “Professor Vodyanitsky”

Обсуждение результатов

В распределении биогенных элементов просматривается ярко выраженная внутригодовая динамика (рис. 6).



Р и с. 6. Внутригодовая динамика концентрации биогенных элементов
F i g. 6. Intra-annual dynamics of the nutrients concentration

Согласно литературным данным [16], максимальные концентрации биогенных элементов приходятся на зимний период (январь – март), что обусловлено их поступлением в верхний слой за счет процессов вертикальной конвекции и незначительным потреблением фитопланктоном.

В весенний период дополнительным источником биогенных элементов служит речной сток [1, 11]. Однако в целом к апрелю содержание неорганического азота уменьшается за счет снижения потока его окисленных форм из глубинных слоев [16]. При этом возрастает доля восстановленных форм азота (до 85%) за счет увеличения регенерационного потока. Содержание фосфора в зимний и весенний периоды достигает 0,1–0,2 мкМ [16]. По нашим данным, в апреле отмечались максимальные концентрации фосфатов (0,15 мкМ), суммы нитратов – нитритов (1,45 мкМ) и кремнекислоты (5,81 мкМ) (рис. 6, таблица). К маю расходуется органический углерод ВКС и происходит снижение концентрации биогенных элементов, при этом в первую очередь расходуется неорганический азот. В этот же период начинается активное цветение фитопланктона [16], отмечается недостаток нитратов по отношению к фосфатам (рис. 6). В июне, на который приходится пик цветения кокколитофорид [27], содержание неорганических форм азота составляет 1,2–1,3 мкМ, а доля восстановленных форм азота < 20%. Наблюдается снижение концентрации фосфатов в 2–3 раза, в результате чего они могут становиться лимитирующим фактором фотосинтеза. Содержание кремнекислоты по-прежнему остается высоким (4–6 мкМ). Это может объясняться тем фактом, что в результате цветения первыми потребляются азот и фосфор, а после их исчерпания – кремний, что также подтверждается данными по видовому составу фитопланктона: преобладание кокколитофорид в июне и диатомовых – в июле [16, 27, 28]. К июлю

содержание фосфатов ниже предела определения ($< 0,02$ мкМ), также снижается содержание азота и кремнекислоты. Вследствие дефицита биогенных элементов, в частности фосфора, следует ожидать, что фотосинтез затухает. Минимальные концентрации силикатов наблюдаются в сентябре – октябре (~ 1 мкМ).

К декабрю содержание окисленных форм азота снижается до $0,25$ мкМ, однако отмечено наличие пика их концентрации ($1,23$ мкМ) в октябре, что определяется вкладом ветрового воздействия, приводящего к разрушению ВКС и поступлению биогенных элементов из нижележащих слоев [26]. В динамике ионов аммония проявляется другой характер: снижение концентрации с июня по сентябрь (от $0,21$ до $0,11$ мкМ) и ее увеличение до $0,19$ мкМ в ноябре и до $0,31$ мкМ в декабре (рис. 6). При этом доля восстановленных форм азота увеличилась от 10% в сентябре до $22\text{--}38\%$ в ноябре и до 55% в декабре. По изменению концентрации и соотношения окисленных и восстановленных форм азота можно предположить, что помимо весеннего цветения в начале ноября начинается осеннее цветение фитопланктона и развитие его биомассы, а в декабре – затухание, о чем свидетельствует снижение концентрации окисленных форм азота, которые участвуют в окислении накопленного органического вещества, и увеличение содержания ионов аммония в качестве промежуточного продукта.

В ноябре концентрация фосфатов также незначительно увеличивается до $0,09$ мкМ и к декабрю снижается в два раза; в ноябре – декабре был отмечен рост концентрации кремнекислоты до $3,3$ мкМ.

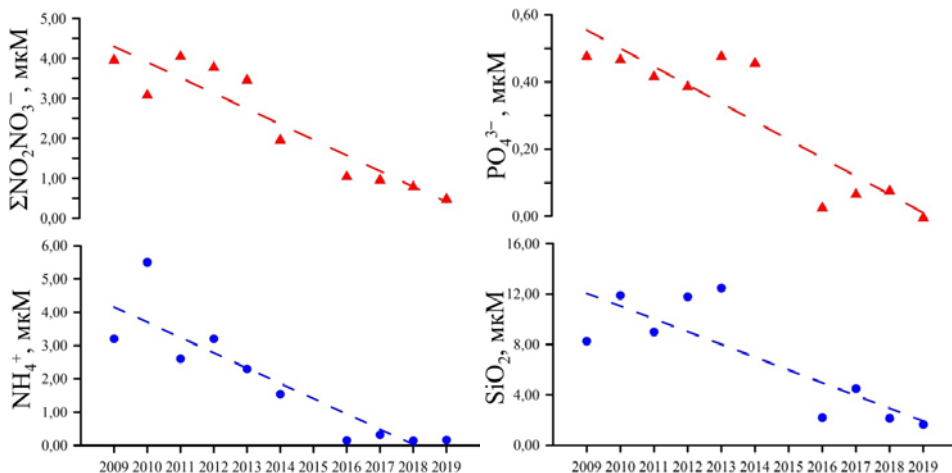
Помимо сезонной динамики обращает на себя внимание межгодовая изменчивость концентрации рассматриваемых биогенных элементов (рис. 2, таблица). Так, в 2017 г. в разные сезоны наблюдались их максимальные концентрации, которые были в два раза выше, чем в 2016, 2018 и 2019 гг. В летний период 2019 г., наоборот, отмечены минимальные концентрации биогенных элементов по сравнению с предыдущими годами. Это можно объяснить влиянием метеоусловий и гидродинамического фактора, а также гипотезой пульсирующего цветения, описанной в работе [16]. Так, предшествующие 2017 году зимы 2015 и 2016 гг. были относительно мягкими (URL: http://pogoda-service.ru/archive_gsod_res.php), что способствовало ослаблению конвективного вертикального обмена, меньшему поступлению биогенных элементов в верхний слой вод и их накоплению в подстилающих слоях. В 2017 г. интенсификация вертикального обмена привела к значительному поступлению биогенных элементов в верхний слой вод, что способствовало увеличению их содержания. Комбинация ряда факторов – содержания биогенных элементов, метеоусловий и освещенности, являющихся основными характеристиками, привела к вспышке цветения летом 2017 г. (рис. 7).

По изменению концентрации биогенных элементов, а также учитывая отсутствие их конвективного переноса с глубинными водами и снижение вклада вод, переносимых Основным Черноморским течением и прибрежными течениями, можно предположить, что в летний период вовлечение биогенных элементов в биологические и биогеохимические процессы вносит преимущественный вклад в их динамику.



Р и с. 7. Спутниковый снимок поверхности Черного моря 26.06.2017 г. (URL: <https://satellitemaps.nesdis.noaa.gov/arcgis/apps/webappviewer/index.html?id=5decde660f5f47189d0433cd2a1500ac>) (бирюзовый цвет указывает на цветение кокколитофорид)
F i g. 7. Satellite image of the Black Sea surface, 26.06.2017 (https://satellitemaps.nesdis.noaa.gov/arcgis/apps/webappviewer/index.html?id=5decde660f5f47189d0433cd2a1500ac) (turquoise color points at the coccolithophoride bloom)

Также можно отметить снижение концентрации перечисленных биогенных элементов в 2016–2019 гг. по сравнению с 2009–2014 гг. [11] (рис. 8). По среднему изменению концентрации биогенных элементов установлено ее снижение по сравнению с 2014 г.: суммы нитратов – нитритов почти в 2 раза, ионов аммония – в 9 раз, фосфатов – в 6 раз, силикатов – в 4 раза [11]. Снижение доли вклада ионов аммония в суммарный неорганический азот (с 90 до 23%) может указывать на снижение потока органического вещества. Таким образом, начиная с 2009 г. наметилась тенденция к снижению содержания биогенных элементов в поверхностном слое Черного моря, что указывает на снижение уровня эвтрофикации и улучшение качества вод.



Р и с. 8. Межгодовая динамика биогенных элементов (данные за 2009–2014 гг. взяты из работы [11], данные за 2019 г. приведены по одной съемке)

F i g. 8. Interannual nutrients dynamic (the data for 2009–2014 are taken from [11]; the data for 2019 are given based on one survey)

Пространственное распределение биогенных элементов было неоднородным (рис. 3–5). В весенний и осенний периоды пространственная динамика концентрации неорганических форм азота преимущественно определялась гидродинамическим воздействием [20, 25]: в северо-западной части поступление происходит с речным стоком, с переносом с ОЧТ, с локальными круговоротами (на что указывают зоны локальных максимумов); в глубоководной части – за счет подъема глубинных вод, обогащенных биогенными элементами. В восточной части Крыма основным источником неорганических форм азота являются азотоморские воды, на кавказском полигоне – речной сток в прибрежных районах. В летний период распределение биогенных элементов (нитратов – нитритов) преимущественно определяется биолого-химическими процессами. Кроме того, в поздневесенний и летний периоды отмечены максимальные концентрации неорганических форм азота в прибрежных районах (рис. 3, 5) – локальные максимумы концентрации в районах со значительным антропогенным воздействием [21, 22]. Наиболее явно это проявляется в восточной части Крымского побережья.

Распределение фосфатов по большей части было однородным. Максимальные концентрации фосфора и кремния в летний период отмечались также в прибрежных районах и в районе Керченского пролива.

При этом необходимо отметить, что в прибрежных районах за весь исследуемый период не наблюдалось поднятие холодных глубинных вод, которые служат дополнительным источником биогенных элементов. Следовательно, увеличение концентрации биогенных элементов в этот период, вероятнее всего, является результатом антропогенной деятельности (коммунально-бытовые стоки, рост рекреационной нагрузки и т. д.).

Выводы

Концентрация биогенных элементов определялась комбинацией физических и биолого-химических процессов, и выделить отдельно вклад каждого достаточно сложно. Режим биогенных элементов в верхнем слое Черного моря подвержен закономерной внутригодовой изменчивости: в зимний период происходит их накопление за счет выноса из подстилающих слоев вод и за счет их минимального потребления. При переходе от зимнего к весеннему периоду по мере накопления биогенных элементов и их дополнительного поступления с речным стоком создаются условия для фотосинтеза, далее их динамика определяется вовлечением в биолого-химические процессы. К концу весеннего и началу летнего периода происходит снижение концентрации биогенных элементов за счет их извлечения фитопланктоном при фотосинтезе, а также за счет ослабления интенсивности вертикальной конвекции, и к середине летнего периода наблюдается их минимальное содержание. Отмечено некоторое запаздывание в изменении концентрации кремниевой кислоты: в первую очередь фитопланктоном извлекаются соединения азота и фосфора, при этом происходит накопление кремниевой кислоты. В осенний период концентрация биогенных элементов определяется их вертикальным переносом с глубинными водами. К середине осеннего периода накапливается достаточное количество биогенных элементов, что создает предпосылки для второго пика цветения фитопланктона. К декабрю наблюдается снижение концентрации биогенных элементов.

По пространственному распределению биогенных элементов предположено, что в центральной глубоководной части моря их концентрации опреде-

лялись преимущественно физическими процессами переноса вод. Повышенные концентрации биогенных элементов в прибрежных районах помимо физического переноса, вероятно, связаны также с влиянием антропогенного фактора – с их поступлением с береговыми источниками либо с их образованием в результате биогеохимических процессов с участием органического вещества.

В межгодовой динамике биогенных элементов в период 2016–2019 гг. отмечены тренды снижения концентрации суммы нитратов – нитритов, увеличения концентрации фосфора и отсутствие видимых изменений концентрации кремнекислоты и ионов аммония. При этом концентрации всех перечисленных биогенных элементов были значительно ниже, чем в 2009–2014 гг. Снижение доли вклада ионов аммония в суммарный неорганический азот (с 90 до 23%) может указывать на снижение потока органического вещества в целом. Таким образом, можно отметить снижение уровня эвтрофикации и улучшение качества вод Черного моря.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Иванов В. А., Белокопытов В. Н.* Океанография Черного моря. Севастополь : ЭКОСИ-Гидрофизика, 2011. 210 с.
2. *Dineva S.* Black Sea water environment along the Bulgarian coast // *Bulgarian Journal of Agricultural Science*. 2013. Vol. 19 (Suppl. 1). P. 6–11.
3. Black Sea Observing System / A. Palazov [et al.] // *Frontiers in Marine Science*. 2019. Vol. 6. 315. doi: 10.3389/fmars.2019.00315
4. *Белокопытов В. Н., Фомин В. В., Ингеров А. В.* О комплексных исследованиях опасных природных явлений в Азово-Черноморском бассейне // *Морской гидрофизический журнал*. 2017. № 3. С. 32–48. doi:10.22449/0233-7584-2017-3-32-48
5. Nutrient and phytoplankton trends on the western Black Sea shelf in response to cultural eutrophication and climate changes / O. Yunev [et al.] // *Estuarine, Coastal and Shelf Science*. 2007. Vol. 74, iss. 1. P. 63–76. doi:10.1016/j.ecss.2007.03.030
6. Decline of the Black Sea oxygen inventory / A. Capet [et al.] // *Biogeosciences*. 2016. Vol. 13. P. 1287–1297. doi:10.5194/bg-13-1287-2016
7. Interannual variability of the Black Sea Proper oxygen and nutrients regime: The role of climatic and anthropogenic forcing / S. Pakhomova [et al.] // *Estuarine, Coastal and Shelf Science*. 2014. Vol. 140. P. 134–145. <https://doi.org/10.1016/j.ecss.2013.10.006>
8. Oxidic, suboxic, and anoxic conditions in the Black Sea / K. Stewart [et al.] // *The Black Sea Flood Question: Changes in Coastline, Climate, and Human Settlement* / Eds. A. Gilbert, V. Yankov-Hombach, N. Panin. Dordrecht : Springer, 2007. P. 1–21. doi:10.1007/978-1-4020-5302-3_1
9. Processes controlling the redox budget for the oxidic/anoxic water column of the Black Sea / S. K. Kononov [et al.] // *Deep-Sea Res. Part II. Tropical Studies in Oceanography*. 2006. Vol. 53. P. 1817–1841. doi:10.1016/j.dsr2.2006.03.013
10. *Kononov S.K., Murray J.W.* Variations in the chemistry of the Black Sea on a time scale of decades (1960–1995) // *Journal of Marine Systems*. 2001. Vol. 31, iss. 1–3. P. 217–243. doi:10.1016/S0924-7963(01)00054-9
11. State of the Environment of the Black Sea Report 2009–2014/5 / Ed. A. Krutov. Publications of the Commission on the Protection of the Black Sea Against Pollution (BSC). Istanbul, Turkey, 2019. 811 p. URL: <http://blacksea-commission.org/SoE2009-2014/SoE2009-2014.pdf> (date of access 13.02.2021).
12. Europe. Climate Change 2007: Impacts, Adaptation and Vulnerability / J. Alcamo [et al.] // *Contribution of Working Group II to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change* / Eds. M. L. Parry, O. F. Canziani, J. P. Palutikof, P.J. van der Linden, C. E. Hanson. Cambridge, UK : Cambridge University Press, 2007. P. 541–580. URL: https://www.researchgate.net/publication/271906999_Chapter_12_Europe (date of access 01.03.2021).

13. *Dineva S.* Climate Change: outcomes related to the Black Sea // MWWD 2010 – 6th International Conference on Marine Waste Water Discharges and Coastal Environment, 25–29 October, 2010, Langkawi, Malaysia : proceedings of conference / Ed. C. Avanzini. MWWD Organization, 2010.
14. Climatic warming and accompanying changes in the ecological regime of the Black Sea during 1990s / T. Oguz [et al.] // *Global Biogeochemical Cycles*. 2003. Vol. 17, iss. 3. 1088. doi:10.1029/2003GB002031
15. The assessment of stocks of annual squid species / A. A. Rosenberg [et al.] // *Fisheries Research*. 1990. Vol. 8, iss. 4. P. 335–350. [https://doi.org/10.1016/0165-7836\(90\)90003-E](https://doi.org/10.1016/0165-7836(90)90003-E)
16. Alternation of diatoms and coccolithophores in the north-eastern Black Sea: a response to nutrient changes // A. S. Mikaelyan [et al.] // *Hydrobiologia*. 2015. Vol. 755. P. 89–105. doi:10.1007/s10750-015-2219-z
17. *Zaitsev Yu., Mamaev V.* Marine biological diversity in the Black Sea: a study of change and decline. Programme for the Environmental Management and Protection of the Black Sea. New York : United Nations Publications, 1997. 217 p.
18. Современные методы гидрохимических исследований океана / Отв. ред. О. К. Бордовский, А. М. Чернякова. М. : ИО РАН, 1992. 201 с.
19. *Solórzano L.* Determination of ammonia in natural waters by phenolhypochlorite method // *Limnology and Oceanography*. 1969. Vol. 14, iss. 5. P. 799–801. <https://doi.org/10.4319/lo.1969.14.5.0799>
20. Циркуляция вод в северной части Черного моря летом – зимой 2018 года / Ю. В. Артамонов [и др.] // *Экологическая безопасность прибрежной и шельфовой зон моря*. 2020. Вып. 1. С. 69–90. doi:10.22449/2413-5577-2020-1-69-90
21. *Петренко О. А., Жугайло С. С., Авдеева Т. М.* Результаты многолетних исследований уровня загрязнения морской среды Азово-Черноморского рыбохозяйственного бассейна // *Труды ЮгНИРО*. 2015. Т. 53. С. 4–18.
22. Термохалинный режим акватории Каркинитского залива и экологические последствия природопользования / В. А. Иванов [и др.] // *Экологическая безопасность прибрежной и шельфовой зон моря*. 2018. Вып. 3. С. 22–33. doi:10.22449/2413-5577-2018-3-22-33
23. *Мельникова Т. Н.* Мониторинг химического состава вод бассейна реки Кубани // *Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований*. 2013. № 11–1. С. 52–53.
24. *Кудымова А. В., Мамась Н. Н.* Экологическая ситуация реки Афипс в поселке Афипском Северского района // *Сборник статей по материалам X Всероссийской конференции молодых ученых, посвященной 120-летию И. С. Косенко, «Научное обеспечение агропромышленного комплекса»* / Отв. за вып. А. Г. Кощаев. 2017. С. 1808–1809.
25. Структура вод в зоне Основного Черноморского течения весной и летом 2017 г. (94-й, 95-й рейсы НИС "Профессор Водяницкий") / Ю. В. Артамонов [и др.] // *Экологическая безопасность прибрежной и шельфовой зон моря*. 2019. Вып. 1. С. 16–28. doi:10.22449/2413-5577-2019-1-16-28
26. Drivers of the autumn phytoplankton development in the open Black Sea / A. S. Mikaelyan [et al.] // *Journal of Marine Systems*. 2017. Vol. 174. P. 1–11. <https://doi.org/10.1016/j.jmarsys.2017.05.006>
27. *Cokacar T., Oguz T., Kubilay N.* Satellite-detected early summer coccolithophore blooms and their interannual variability in the Black Sea // *Deep-Sea Research Part I*. 2004. Vol. 51. P. 1017–1031. doi:10.1016/j.dsr.2004.03.007
28. Mechanisms of regulation of invasive processes in phytoplankton on the example of the north-eastern part of the Black Sea / V. A. Silkin [et al.] // *Aquatic Ecology*. 2016. Vol. 50. P. 221–234. <https://doi.org/10.1007/s10452-016-9570-7>

Об авторе:

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