

УДК 551.46 (262.5)

Ю.И. Богатова, к.г.н.

Одесский филиал Института биологии южных морей НАН Украины

МИНЕРАЛЬНЫЕ И ОРГАНИЧЕСКИЕ ВЕЩЕСТВА В ПОРОВЫХ РАСТВОРАХ ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ ОДЕССКОГО РАЙОНА СЕВЕРО-ЗАПАДНОЙ ЧАСТИ ЧЕРНОГО МОРЯ

По данным исследований 2006–2010 гг. проведен анализ изменчивости содержания биогенных веществ в поровых растворах донных отложений Одесского района северо-западной части Черного моря. Показано, что эвтрофирование этого района моря сформировало донные отложения, поровые растворы которых содержатся запас соединений углерода, азота, фосфора и кремния. Значительные градиенты концентраций биогенных веществ на границе вода-донные отложения способствуют диффузии этих соединений из поровых растворов в придонный слой моря, вызывают вторичное эвтрофирование этой акватории.

Ключевые слова: донные отложения, поровые растворы, вторичное эвтрофирование, Одесский район, северо-западная часть Черного моря.

Введение. В водных экосистемах донные отложения являются показателем процессов, протекающих в водной толще. Например, эвтрофирование водных экосистем, которое сопровождается массовым развитием фитопланктона и «цветением» воды, способствует поставке минеральных и органических веществ (ОВ) в донные отложения и их аккумуляции. Пополнение донных отложений отмершим аллохтонным и автохтонным ОВ, его дальнейшая деструкция и переработка бентосными организмами в процессе жизнедеятельности, приводят к обогащению донных отложений соединениями углерода, азота, фосфора, кремния. Деструкция и минерализация ОВ в донных отложениях происходит как в аэробных, так и в анаэробных условиях. Аэробная минерализация отмершего ОВ в донных отложениях приводит к образованию нитратов (нитрификация) и ортофосфатов. В анаэробных условиях, при гипоксии и аноксии, деструкция ОВ происходит с образованием аммонийного азота и нитритов (аммонификация). Скорости деструкции ОВ и оборот биогенных веществ (БВ) в донных отложениях и в поровых растворах зависят от абиотических (температура, содержание кислорода) и биотических (жизнедеятельность микро- и макроорганизмов) факторов [1].

Донные отложения морей и океанов содержат поровую воду, которая в зависимости от размера вмещающих пор подразделяется на макро- и микрокапиллярную. В сообщающихся макрокапиллярных порах (радиус свыше 10^{-5} см) поровая вода легко перемещается под действием силы тяжести и такие поровые воды (или растворы) называются гравитационными, или свободными. В микрокапиллярных порах (радиус меньше 10^{-5} см) вода находится под действием поверхностных сил минеральных частиц и обладают свойствами связанной воды [2].

Было установлено, что поступление БВ из донных отложений и их поровых растворов в воды морских бассейнов за счет ионного обмена и диффузии на геохимическом барьере «вода–дно» представляет собой существенный резерв для биологической продуктивности и является одним из важных компонентов биогеохимического баланса [3]. Особенно интенсивно обмен веществом через границу «вода–дно» происходит в шельфовых зонах. Здесь поступление растворенных и взвешенных БВ и ОВ за счет терригенного стока и апевеллинга, а также высокая биологическая продуктивность шельфовых вод обеспечивают высокие темпы

седиментации взвешенных веществ и накопление ОВ и элементов биогенного цикла в тонкодисперсных осадках, где активно развиваются процессы седиментации – раннего диагенеза (микробиальные и энзиматические) [4, 5].

Исследованиями на взморье Дуная [6] было установлено, что поступление БВ и ОВ из донных отложений особенно усиливается при развитии восстановительных условий на границе «вода-дно». Натурные наблюдения на взморье Дуная показали, что только за счет диффузии из донных отложений и их поровых растворов в течение одного месяца может поступать 25–20 тыс. тонн аммонийного азота, 5–15 тыс. тонн ортофосфатов, 20–50 тыс. тонн кремния. Вовлечение такого дополнительного количества БВ в биотический круговорот экосистемы взморья Дуная неоднократно приводило к развитию процессов вторичного эвтрофирования. Так, в отдельные годы в период межени на Дунае, когда уровень БВ в фотическом слое взморья был низким, на взморье после гипоксии отмечали вспышку развития фитопланктона под слоем скачка плотности в результате дополнительного поступления БВ из донных отложений [7].

В связи с этим исследование БВ и ОВ в поровых растворах донных отложений Одесского района северо-западной части Черного моря (СЗЧМ), где подобные исследования не проводились, представляется актуальным, т.к. новые данные дают возможность оценить новый мощный источник поступления БВ и ОВ в экосистему.

Целью исследования является анализ изменчивости содержания биогенных веществ в поровых растворах донных отложений Одесского района северо-западной части Черного моря.

Объект и исходные материалы исследования. Для анализа содержания БВ и ОВ в поровых растворах донных отложений Одесского района были использованы материалы исследований 2006-2010 гг., полученные автором. Схема стандартных станций в районе исследований представлена на рис. 1.

Морской полигон «Одесский район», где Одесский Института биологии южных морей НАН Украины (ОФ ИнБЮМ) проводит сезонные гидролого-гидрохимические исследования с 1989 г. – прибрежная акватория СЗЧМ площадью около 550 км² от устья Григорьевского лимана на севере до мыса Санжейка на юге. Изобата 20 м, ограничивающая район исследований с востока, располагается на расстоянии 3 км от береговой черты, максимальная глубина 28 м. Одесский залив – самая мелководная часть полигона имеет глубины не более 8 м.

Методы исследований. Пробы донных отложений отбирали дночерпателем Петерсена с площадью захвата 0,1 м². Далее пластмассовым шпателем снимали верхний (до 10 см) слой осадка, из которого путем вакуумной фильтрации (до 1 атм.) через двойной фильтр «синяя лента», обработанный 5% серной кислотой для удаления примесей, получали не более 50–100 мл порового раствора. В полученных поровых растворах стандартными гидрохимическими методами для морских вод [8, 9] проводили определение минеральных и органических форм азота и фосфора, кремния, растворенного органического вещества (РОВ). Всего обработано 129 проб поровых растворов донных отложений, которые в исследуемом районе были представлены серыми и черными илами (иногда с сильным запахом сероводорода), заиленными песками и песками с примесью ракуши.

Результаты исследования и их анализ. Развитие процесса эвтрофирования в Одесском районе СЗЧМ было обусловлено поступлением трансформированных водных масс из Днепровско-Бугского и Днестровского лиманов и локальных антропогенных источников Одесской промышленно-городской агломерации. Сезонное развитие биологических процессов, связанное с потреблением БВ и продуцированием нового автохтонного ОВ, привело к накоплению в придонном горизонте, а затем и в донных отложениях района отмершего ОВ. Для вод района характерно как ежегодное

«цветение» воды, вызванное массовым развитием фитопланктона, так и образование

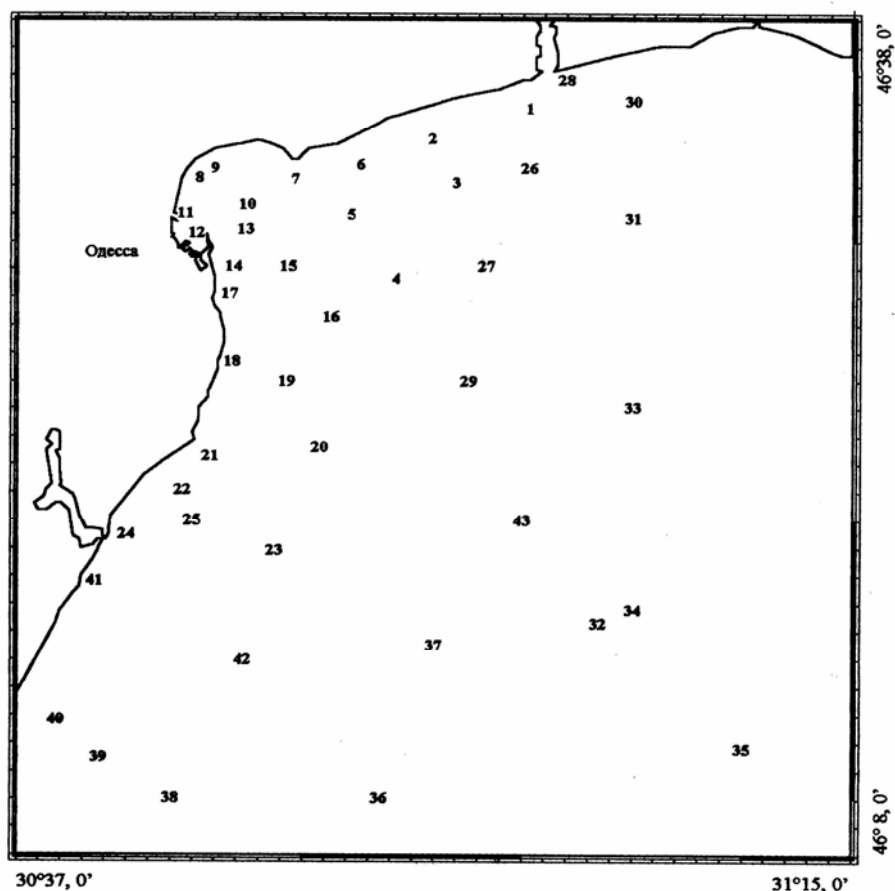


Рис. 1 – Схема станций в Одесском районе СЗЧМ в 2006-2010 гг.

локальных участков с придонной гипоксией. Так, только в июле-августе 2010 г. в районе отмечали 2 случая длительного (из-за штилевой погоды и высокой температуры) «цветения» воды, вызванного массовым развитием сине-зеленых водорослей, а площадь моря с «цветением» воды в июле занимала около 80 км² и распространялась от устья Григорьевского лимана до порта Одесса полосой до 4 км.

Исследования качества поровых растворов донных отложений Одесского района в 2006-2010 гг. показали, что они содержат значительный запас минеральных и органических соединений азота и фосфора, кремния (табл. 1). Содержание минеральных и органических веществ в них на порядок и более превышают концентрации в фотическом слое района [10] и близки к значениям в поровых растворах донных отложений взморья Дуная [6, 7], а по отдельным показателям, например, соединениям фосфора и кремния даже превышают таковые (рис. 2).

Для поровых растворов донных отложений Одесского района характерна большая изменчивость концентраций БВ и ОВ, что свидетельствует о различных источниках пополнения запасов этих соединений в отдельные сезоны и об особенностях гидродинамических процессов в районе.

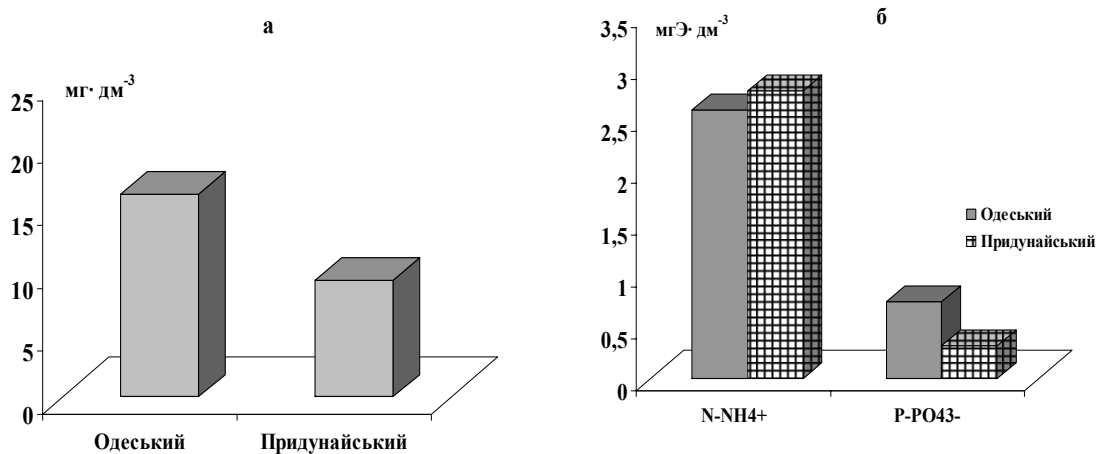
Накопление БВ и ОВ в донных отложениях, а, следовательно, и качество поровых растворов, зависят от сезона, глубины места, состава грунта (табл. 1, 2). Так, максимальные концентрации азота органического и кремния в поровых растворах

отмечали осенью, на заиленных грунтах, на глубине более 20 м, а минимальные – летом, в прибрежных водах на песках (рис. 3).

Нестабильные, лабильное ОВ (продукты жизнедеятельности фито- и зоопланктона), определяемое по РОВ, и легкоминерализуемый органический фосфор накапливаются в поровых растворах летом – соответственно на глубинах менее 10 м и в глубоководной части района (рис. 4). Осенью концентрации этих ингредиентов снижаются за счет минерализации и деструкции отмершего ОВ как в аэробных, так и в анаэробных условиях (табл. 2).

Таблица 1 – Пределы колебаний и средние значения некоторых гидрохимических показателей в поровых растворах донных отложений Одесского района в 2006-2010 гг.

Ингредиент	Диапазон значений среднее значение	Глубина, м		
		> 10	10-20	> 20
РОВ, мг·дм ⁻³	4,68-84,15 20,59	17,5	15,52	22,54
N - NH ₄ ⁺ , мг·дм ⁻³	0,06-11,30 3,28	2,78	2,90	3,16
N - (NO ₂ ⁻ + NO ₃ ⁻), мг·дм ⁻³	0,01-11,00 2,86	9,71	13,35	6,81
N _{МИН.} , мг·дм ⁻³	0,66-72,68 12,57	12,45	16,08	10,31
N _{ОРГ.} , мг·дм ⁻³	0,80-120,21 27,40	22,77	30,80	24,89
N _{ВАЛ.} , мг·дм ⁻³	2,78-140,54 39,49	35,34	46,82	35,23
P - PO ₄ ³⁻ , мг·дм ⁻³	0,07-11,20 1,75	1,23	1,56	2,15
P _{ОРГ.} , мг·дм ⁻³	0,04-10,50 1,10	0,43	0,71	1,28
P _{ВАЛ.} , мг·дм ⁻³	0,34-21,43 2,94	2,04	2,30	3,39
Si, мг·дм ⁻³	1,27-48,07 16,27	15,30	14,39	19,06

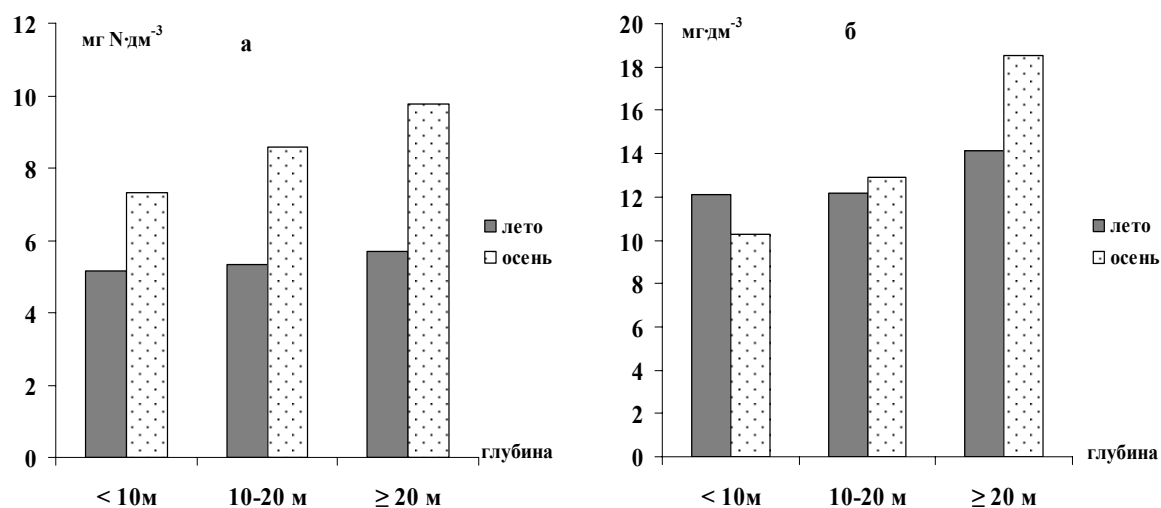


а – кремний (мг·дм⁻³); б – азот аммонийный и фосфаты (мг·дм⁻³).

Рис. 2 – Сравнительная характеристика поровых растворов донных отложений Одесского (1996-2010 гг.) и Придунайского районов (1979-2007 гг.) СЗЧМ.

Таблица 2 – Сезонная изменчивость некоторых гидрохимических параметров (средние значения) в поровых растворах донных отложений Одесского района в 2006-2010 гг.

Ингредиент	Сезон	
	лето	осень
РОВ, мгО·дм ⁻³	21,58	18,00
N - NH ₄ ⁺ , мг·дм ⁻³	2,07	3,10
N - (NO ₂ ⁻ + NO ₃ ⁻), мг·дм ⁻³	0,56	0,63
N _{МИН.} , мг·дм ⁻³	2,63	3,73
N _{ОРГ.} , мг·дм ⁻³	5,41	7,79
N _{ВАЛ.} , мг·дм ⁻³	8,04	11,52
P - PO ₄ ³⁻ , мг·дм ⁻³	0,51	0,96
P _{ОРГ.} , мг·дм ⁻³	0,40	0,37
P _{ВАЛ.} , мг·дм ⁻³	0,91	1,30
Si, мг·дм ⁻³	17,33	14,98

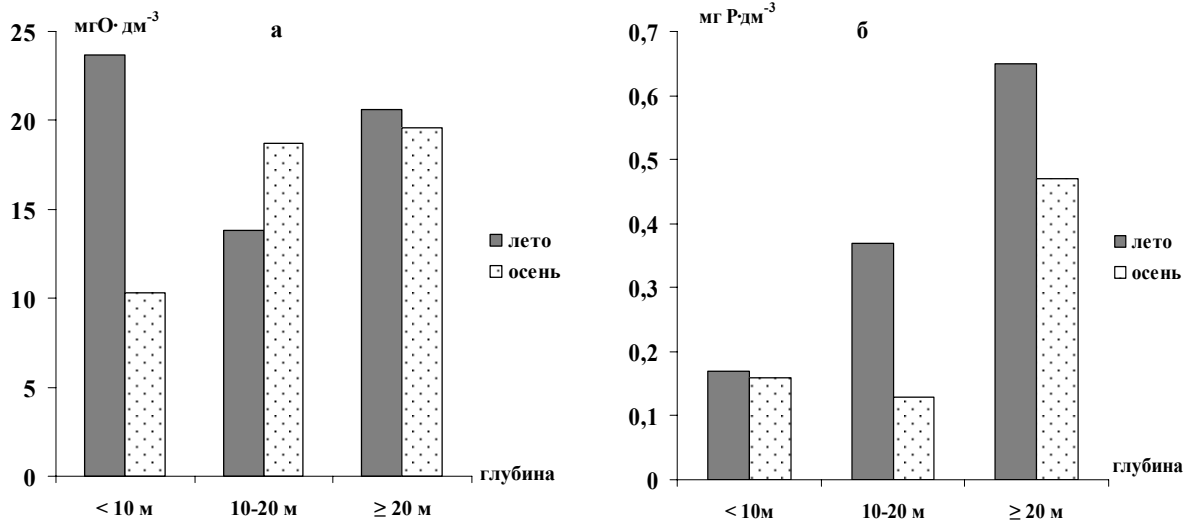


а – азот органический; б – кремний.

Рис. 3 – Сезонная изменчивость гидрохимических показателей в поровых растворах донных отложений Одесского района СЗЧМ в 2006-2010 гг.

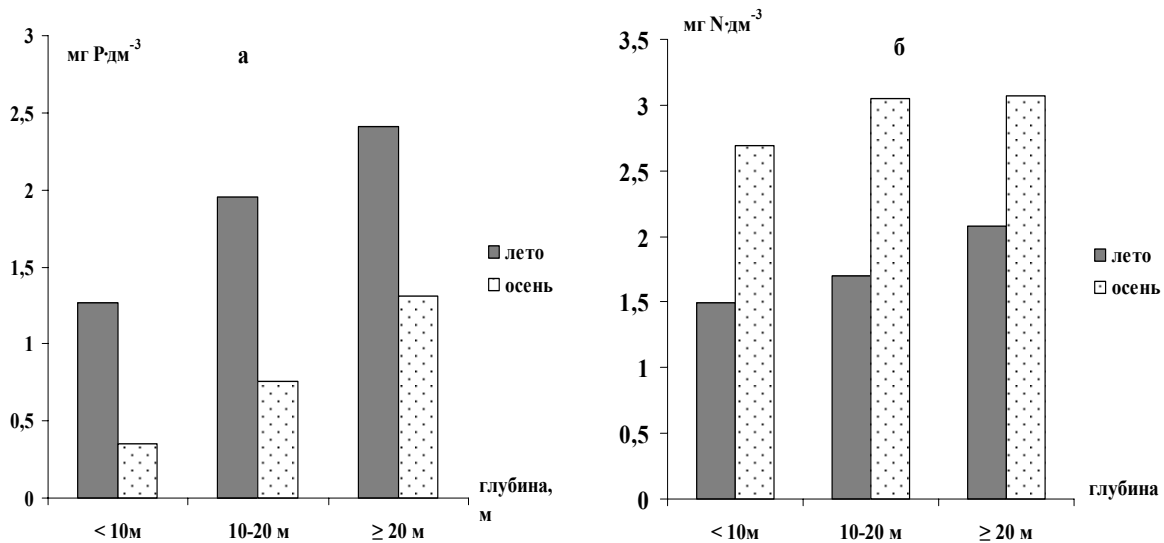
Для поровых растворов донных отложений Одесского района, как и для взморья Дуная, характерны высокие концентрации ортофосфатов и аммонийного азота (рис. 5). Так, концентрации ортофосфатов, как правило, во все сезоны превышают содержание нестабильной органической формы фосфора. Максимальные концентрации отмечают летом на черных илах в глубоководной части района. Это связано с накоплением и деструкцией отмершего и осевшего фитопланктона и быстрым оборотом при высокой температуре воды органических соединений фосфора, входящих в состав отмершего ОВ.

Напротив, концентрации аммонийного азота в поровых растворах донных отложений всего района возрастают к осени и максимальные значения отмечают на глубине более 20 м (рис. 5). В этот период концентрации окисленных минеральных форм азота – нитритов и нитратов в поровых растворах глубоководной части района не



а – РОВ; б – фосфор органический.

Рис. 4 – Сезонная изменчивость гидрохимических показателей в поровых растворах донных отложений Одесского района СЗЧМ в 2006-2010 гг.



а – ортофосфаты; б – азот-аммонийный.

Рис. 5 – Сезонная изменчивость гидрохимических показателей в поровых растворах донных отложений Одесского района СЗЧМ в 2006-2010 гг.

превышают 20 % от суммы минерального азота, так как аммонийный азот это продукт разложения органических соединений азота в восстановительных условиях, развивающихся на границе вода - донные отложения при гипоксии. Как правило, придонная гипоксия в глубоководной (за изобатой 20 м) части района начинает формироваться в августе-сентябре и в зависимости от метеорологической и гидрологической ситуации может сохраняться на отдельных локальных участках до одного месяца [7]. Однако стабильно высокие концентрации аммонийного азота в поровых растворах донных отложений в этой части района в течение года

свидетельствуют о превалировании в донных отложениях восстановительных условий. Как правило, это серые или черные илы с запахом сероводорода, черная окраска которых связана с образованием в присутствии сероводорода гидротроиллита – сульфида железа.

Анализ поровых растворов донных отложений в районах выпусков сточных вод станций биологической очистки (СБО) г. Одессы – «Южная» (выпуск расположен на глубине 16 м, донные отложения представлены черными илами) и «Северная» (работает с октября по апрель, выпуск расположен на глубине 3 м, донные отложения – песок) летом и осенью 2008–2010 гг. показал следующее. В поровых растворах донных отложений в районе выпуска сточных вод СБО «Южная», функционирующей круглогодично, концентрации почти всех определяемых параметров были выше, чем в районе выпуска сточных вод СБО «Северная», которая работает с октября по апрель (в остальное время сброс стоков осуществляется в Хажибейский лиман). Для поровых растворов донных отложений фоновых станций (радиус удаления от мест выпусков СБО до 800 м) эта тенденция сохранялась (табл. 3).

Таблица 3 – Изменчивость некоторых параметров (средние значения) в поровых растворах донных отложений в районе выпусков СБО г. Одессы 2008-2010 гг.

Ингредиент	СБО «Южная»		СБО «Северная»	
	выпуск	фон	выпуск	фон
РОВ, мгО·дм ⁻³	39,63	22,18	27,37	17,07
$N_{МИН.}$, мг·дм ⁻³	3,68	4,46	3,55	3,83
$N_{ОРГ.}$, мг·дм ⁻³	31,63	26,55	26,83	17,73
$P - PO_4^{3-}$, мг·дм ⁻³	1,23	1,16	0,42	0,46
$P_{ОРГ.}$, мг·дм ⁻³	0,39	0,61	0,93	0,55
Si , мг·дм ⁻³	13,32	14,86	10,81	11,95

В районе выпуска СБО «Южная» концентрации органических соединений азота и фосфора в поровых растворах донных отложений были максимальными для всего района исследований, что является следствием поступления слабо очищенных коммунально-бытовых сточных вод.

Выводы. На основании проведенных исследований можно сделать следующие основные выводы:

1) уровень биогенных веществ в поровых растворах донных отложений Одесского района на порядок и более превышает концентрации в фотическом слое, что является объективным показателем состояния экосистемы, в которой процессы эвтрофирования продолжаются;

2) концентрации минеральных и органических веществ в поровых растворах донных отложений Одесского района и Дунайского взморья близки, а по отдельным показателям – соединениям фосфора и кремния даже превышают таковые;

3) поступление недостаточно очищенных стоков Одесской промышленно-городской агломерации способствует накоплению органических соединений азота и фосфора в поровых растворах донных отложений района;

4) диффузия биогенных веществ из поровых растворов донных отложений в придонный слой моря в Одесском районе, также как и на взморье Дуная, может стимулировать развитие фотосинтетических процессов даже при отсутствии поступления БВ в экосистему из природных и антропогенных источников, так как донные отложения ежегодно пополняются новым, отмершим органическим веществом фитопланктона.

Список литературы

1. *Rutgers van Loeff M.M., Anderson L.G., Hall P.O.J., Inerfeldt ., Josefson A.B., Sundby B., Westerlund S.F.G.* The asphyxiation technique: An approach to distinguish between molecular diffusion and biologically mediated transport at the sediment-water interface // *Limnology and Oceanography*. – 1984. – V. 29. – P. 775-786.
2. *Хорн Р.* Морская химия (структура воды и химия гидросферы). – М.: Мир, 1972. – С. 275-326.
3. *Шишкина О.В.* Геохимия морских и океанических иловых вод. – М.: Наука, 1972. – 228 с.
4. *Батурин Г.Н., Шишкина О.В.* Галогены, биогенные и рассеянные элементы в процессах обмена на границе раздела вода-дно на шельфах // *Обмен химическими элементами на границах раздела морской среды* (под ред. О.К. Бордовского, В.Б. Кузнецова. – М.: АН СССР, 1982. – С.126-139.
5. *Денисова А.И., Нахшина Е.П., Новиков Б.И., Рябов А.К.* Донные отложения водохранилищ и их влияние на качество воды. – К.: Наукова думка, 1987. – 164 с.
6. *Berlinsky N., Bogatova Yu., Garkavaya G.* Estuary of the Danube // *The Handbook of Environmental Chemistry. Vol. 5, Water Pollution. – Part H. Estuaries – Ed.: Springer, Germany, 2006. – С. 233-264.*
7. *Гаркавая Г.П., Богатова Ю.И.* Гидрохимические исследования // В кн. Северо-западная часть Черного моря: биология и экология. – К.: Наукова думка, 2006. – С. 59-86.
8. *Методы гидрохимических исследований океана.* – М.: Наука, 1978. – 261 с.
9. *Руководство по химическому анализу морских вод РД 52.10.243-92.* – Санкт-Петербург: Гидрометеиздат, 1993. – 263 с.
10. *Тучковенко Ю.С., Дятлов С.Е., Рясинцева Н.И., Павлютина Л.П., Сапко О.Ю.* Гидрохимический режим // В кн. Северо-западная часть Черного моря: биология и экология. – К.: Наукова думка, 2006. – С. 451-453.

Мінеральні та органічні речовини в порових розчинах донних відкладень Одеського району південно-західної частини Чорного моря. Богатова Ю.І.

За даними спостережень 2006–2010 рр. проведено аналіз мінливості складу біогенних речовин у порових розчинах донних відкладень Одеського району південно-західної частини Чорного моря. Встановлено, що евтрофування цього району моря з формувало донні відкладення, порови розчини котрих містять запас сполук вуглецю, азоту, фосфору та кременю. Значні градієнти концентрації біогенних речовин на межі вода-донні відкладення, сприяють дифузії цих речовин із порових розчинів у придонний шар моря, викликають вторинне евтрофування цієї акваторії.

Ключові слова: донні відкладення, порові розчини, вторинне евтрофування, Одеський район, південно-західна частина Чорного моря.

Mineral and organic substances in pore solutions of the bottom sediments of Odessa region of the north-western part of the Black Sea. Bogatova Yu.I.

According to research data of 2006–2010 analysis of variability of nutrient contents in sediment pore solutions of Odessa region of the north-western part of the Black Sea has been carried out. It showed that development of eutrophication in this sea area had formed bottom sediments, whose pore solutions contain stock of carbon, nitrogen, phosphorus and silicon compounds. Significant gradients of nutrients concentrations at the water-bottom sediments interface have resulted in diffusion of these compounds from pore solutions into the sea bottom layer and contributed to the secondary eutrophication of this aquatic region.

Key words: bottom sediments, pore solutions, secondary eutrophication, Odessa region, north-western part of the Black Sea.