ВАРИАЦИИ ГИДРОХИМИЧЕСКИХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ В ВОДНОМ КONTИНУУМЕ НИЖНИЙ ДОН – ЧЕРНОЕ МОРЕ

В.В. Сорокина, В.С. Герасюк

Федеральный исследовательский центр Южный научный центр РАН, г. Ростов-на-Дону
v.sorok@mail.ru, gerasyuk.v@mail.ru

Аннотация. На основе базы данных инструментальных наблюдений, сформированной в Южном научном центре РАН (ЮНЦ РАН) в 2006–2016 гг. выполнен анализ пространственной неоднородности гидрохимических характеристик в водном континууме Нижний Дон – Черное море. Водный континуум включает в себя: приустьевую часть реки Дон, Таганрогский залив, Азовское море, Керченский пролив и северо-восточную часть Черного моря. Для пяти характерных районов рассчитаны статистические показатели таких величин как концентрация общей взвеси, растворенного и взвешенного органического углерода, растворенных минеральных и общих форм азота и фосфора, кремния, хлорофилла-А.

Ключевые слова: органический углерод, биогенные элементы, общая взвесь, хлорофилл-А, река Дон, Азовское море, Черное море.

На значимость процессов поступления, переноса и трансформации веществ в так называемом водном континууме «суша–океан» обратили внимание относительно недавно при рассмотрении глобального углеродного цикла [1]. Учет этих процессов позволяет существенно уточнять оценки потоков веществ между сушей и океаном.

В связи с вышесказанным актуальной фундаментальной проблемой в настоящее время является исследование закономерностей формирования пространственной неоднородности гидрохимических характеристик в водном континууме «суша–океан». Два основных механизма оказывают влияние на формирование такой неоднородности в устьевых областях и на шельфе морей. Первый связан с седиментацией взвешенного вещества в зоне контакта речных и морских вод. В результате в эстуариях и на части шельфа формируется эффективная сорбционная система, транспортирующая вещества в донные отложения. Второй механизм определяется активным развитием биологических процессов в водоемах, согласованных во времени с поступлением питательных и других веществ с речным стоком.

Первым шагом на пути решения сформулированной проблемы является анализ существующей базы данных гидрохимических характеристик речных и морских вод путем рассмотрения различных статистических показателей современного эколого-геохимического состояния водных объектов.

Цель исследования – оценка современных уровней содержания биогенных веществ и пространственной неоднородности гидрохимических характеристик в водном континууме «Нижний Дон – Таганрогский залив – Азовское море – Керченский пролив – северо-восточная часть Черного моря» на

основе базы данных экспедиционных исследований ЮНЦ РАН 2006–2016 гг.

Данные о концентрациях растворенного органического углерода (DOC), общего растворенного азота (TDN) в речной воде устьевых участков и дельты Дона (г. Аксай – устье Дона), в водах Таганрогского залива, Азовского и Черного морей получены в период с марта 2006 г. по март 2013 г., о содержании общей взвеси (TSS), взвешенного органического углерода (POC) – в период с июля 2007 г. по февраль 2014 г., о концентрации биогенных элементов – в период с ноября 2006 г. по октябрь 2016 г.

Пробы воды для последующего определения гидрохимических величин отбирали в морских рейсах в Таганрогском заливе, Азовском море, Керченском проливе и северо-восточной части Черного моря на научно-исследовательских судах (НИС) «Денеб» и «Профессор Панов», ледоколе «Капитан Демидов», а также с использованием маломерных судов. Кроме того, отбор проб осуществлялся непосредственно с берега на глубине от 1 м.

Пробы воды отбирали преимущественно с горизонта 0–0.5 м в стерилизованную пластиковую посуду. Для определения POC полученную пробу воды фильтровали через предварительно прокаленный при 450°C стекловолкнистый фильтр MGF («Sartorius») с порами 0.7 мкм. Органическое вещество, осажденное на стекловолкнистых фильтрах, определяли способом мокрого сжигания с бихроматом калия при нагревании в присутствии сернистого серебра. Концентрацию POC определяли путем умножения полученной величины бихроматной окисляемости на коэффициент 0.375 [2]. В отфильтрованной воде определяли содержание DOC и TDN с использованием анализатора

multi N/C 3100 фирмы «Analytik Jena». Использовали метод высокотемпературного сжигания (850°C, катализатор – оксид церия), детекторы – бездисперсионный инфракрасный и хемилюминесцентный для определения общего азота. Для определения TSS пробу воды фильтровали на предварительно взвешенный стекловолоконный фильтр (такого же типа как для РОС), затем фильтр высушивали при температуре 60°C до постоянного веса, взвешивали, после чего определяли привесок (взвешенное вещество) на фильтре.

Определение концентрации хлорофилла-А (Chl-A) проводили в соответствии с [3] на двухлучевом сканирующем спектрофотометре «Nicolet Evolution 300». Углекислый барий и углекислый магний не применяли.

Пробоподготовку и анализы проб для определения биогенных элементов проводили сразу после их отбора в условиях лаборатории береговой научно-экспедиционной базы ЮНЦ РАН (пос. Кагальник), а также в междисциплинарной аналитической лаборатории ЮНЦ РАН (МАЛ ЮНЦ РАН). Пробы воды для определения минеральных форм биогенных элементов фильтровали через обеззоленные

фильтры «Синяя лента». При анализе проб воды использовали фотометры «Эксперт-003» и «Юнико», также с 2013 года для определения биогенных элементов использовался автоматический проточный анализатор Skalar San⁺⁺ (Нидерланды).

Концентрацию азота аммонийного (N-NH₄) определяли методом Седжи–Солорзано, нитратов (N-NO₃) – методом Морриса–Райли (в модификации Грассхоффа; Стрикленда и Парсонса; Сапожникова, Гусаровой, Лукашева), нитритов (N-NO₂) – методом Бендшнайдера–Робинсона, фосфора фосфатов (P-PO₄) – методом Морфи–Райли, TDN и общего растворенного фосфора (TDP), а также валового азота (TN) и фосфора (TP) – методом Вальдеррама, мокрым сжиганием фильтрованной и не фильтрованной пробы соответственно, растворенной кремнекислоты – по желтому кремнемолибденовому комплексному соединению в речных водах и синему комплексному соединению в морских водах [4].

Рассматриваемый водный континуум включает пять районов: Низовья Дона, Таганрогский залив, Азовское море, Керченский пролив, Черное море (северо-восточную часть) в соответствии с рисунком 1.

Рис. 1. Сезонная изменчивость концентрации хлорофилла-А за период 2006–2016 гг. в водном континууме Нижний Дон (I) – Таганрогский залив (II) – Азовское море (III) – Керченский пролив (IV) – северо-восточная часть Черного моря (V). На графиках: 1 – разброс значений хлорофилла-А по месяцам, 2 – среднее значение.

Таблица 1
Статистические характеристики основных гидрохимических показателей Нижнего Дона

Параметр/ район	р. Дон						
	Среднее значение/ минимальное-максимальное	Ошибка среднего	Медиана	Стандартное отклонение	Коэффициент вариации	Доверит интервал для оценки среднего	Количество определений
NO ₂	$\frac{0.018}{0.001-0.153}$	0.001	0.016	0.014	0.8	0.016–0.019	372
NO ₃	$\frac{0.480}{0.011-1.983}$	0.022	0.370	0.393	0.8	0.437–0.524	311
NH ₄	$\frac{0.108}{0.005-0.800}$	0.006	0.080	0.102	0.9	0.096–0.120	262
PO ₄	$\frac{0.104}{<0.005-0.510}$	0.003	0.099	0.065	0.6	0.099–0.112	377
Si	$\frac{3.576}{0.036-7.400}$	0.104	4.012	1.690	0.5	3.372–3.780	264
TP	$\frac{0.193}{0.013-0.501}$	0.007	0.193	0.097	0.5	0.180–0.207	190
TDP	$\frac{0.146}{0.001-0.302}$	0.007	0.156	0.083	0.6	0.132–0.158	135
TN	$\frac{1.321}{0.179-3.213}$	0.035	1.250	0.548	0.4	1.252–1.389	245
TDN	$\frac{1.099}{0.070-2.478}$	0.051	1.097	0.530	0.5	1.000–1.199	109
TSS	$\frac{20.2}{5-66.7}$	0.9	18.7	11.2	0.6	18.5–22.0	157
Chl-A	$\frac{16.2}{0.3-65.5}$	1.4	10	16.5	1	13.5–19.0	139
DOC	$\frac{11.9}{2.7-15.8}$	0.2	12	2	0.2	11.6–12.1	164
POC	$\frac{1.1}{0.05-3.7}$	0.1	0.7	1	0.9	0.8–1.3	68

Таблица 2
Статистические характеристики основных гидрохимических показателей
Таганрогского залива и Азовского моря

Параметр/ район	Таганрогский залив							Азовское море						
	Среднее значение/ минимальное – максимальное	Ошибка среднего	Медиана	Стандартное отклонение	Коэффициент вариации	Доверит интервал для оценки среднего	Количество определений	Среднее значение/ минимальное – максимальное	Ошибка среднего	Медиана	Стандартное отклонение	Коэффициент вариации	Доверит интервал для оценки среднего	Количество определений
NO ₂	$\frac{0.017}{<0.001-0.410}$	0.002	0.006	0.040	2.4	0.014–0.020	606	$\frac{0.010}{<0.001-0.190}$	0.002	0.003	0.024	2.4	0.007 – 0.013	169
NO ₃	$\frac{0.199}{0.001-2.050}$	0.016	0.050	0.333	1.7	0.168–0.229	455	$\frac{0.021}{0.001-0.345}$	0.003	0.012	0.035	1.7	0.015 – 0.027	136
NH ₄	$\frac{0.089}{<0.001-0.851}$	0.009	0.037	0.131	1.5	0.072–0.106	228	$\frac{0.055}{<0.001-0.216}$	0.013	0.036	0.056	1	0.029 – 0.080	19
PO ₄	$\frac{0.033}{<0.005-0.270}$	0.002	0.020	0.043	1.3	0.030–0.037	616	$\frac{0.020}{<0.005-0.300}$	0.003	0.007	0.050	2.5	0.012 – 0.027	172
Si	$\frac{2.085}{0.070-7.152}$	0.104	1.914	1.438	0.7	1.935–2.235	354	$\frac{1.093}{<0.010-6.542}$	0.116	0.546	1.319	1.2	0.900 – 1.300	129
TP	$\frac{0.156}{0.030-0.983}$	0.008	0.137	0.106	0.7	0.139–0.173	157	–	–	–	–	–	–	–
TDP	$\frac{0.072}{0.008-0.377}$	0.005	0.053	0.062	0.9	0.062–0.082	154	–	–	–	–	–	–	–
TN	$\frac{1.254}{0.395-3.832}$	0.064	1.025	0.806	0.6	1.129–1.379	160	$\frac{0.617}{0.321-1.030}$	0.011	0.615	0.090	0.1	0.595 – 0.638	67
TDN	$\frac{0.911}{0.139-3.320}$	0.089	0.613	0.677	0.7	0.736–1.085	58	–	–	–	–	–	–	–
TSS	$\frac{27.3}{1.5-159}$	1.3	20	25.6	0.9	25.6–31.7	361	$\frac{9.1}{1.4-31}$	1.2	6.9	7.4	0.8	6.8 – 11.4	39
Chl-A	$\frac{40.4}{0.20-162.7}$	1.3	34.9	29.3	0.7	38.5–44.1	499	$\frac{6.9}{0.1-38.3}$	0.7	4.2	6.9	1	5.6 – 8.2	113
DOC	$\frac{11.8}{3.9-19.8}$	0.2	12.0	2.4	0.2	11.5–12.2	203	$\frac{12.2}{7.9-18.5}$	0.2	12.3	1.7	0.1	11.9–12.6	99
POC	$\frac{2.3}{0.01-4.6}$	0.6	2.2	1.8	0.8	1.9–2.6	14	$\frac{0.7}{0.04-2}$	0.2	0.6	0.5	0.8	0.4–1	12

Таблица 3
Статистические характеристики основных гидрохимических показателей Керченского пролива и северо-восточной части Черного моря

Параметр/ район	Керченский пролив							Черное море (до 200 м.)						
	Среднее значение/ минимальное – максимальное	Ошибка среднего	Медиана	Стандартное отклонение	Коэффициент вариации	Доверит интервал для оценки среднего	Количество определений	Среднее значение/ минимальное – максимальное	Ошибка среднего	Медиана	Стандартное отклонение	Коэффициент вариации	Доверит интервал для оценки среднего	Количество определений
NO ₂	$\frac{0.005}{0.001 - 0.060}$	0.002	<0.001	0.012	2.6	<0.001 – 0.009	27	$\frac{0.012}{0.001 - 0.290}$	0.002	0.001	0.034	2.8	0.008 – 0.17	225
NO ₃	$\frac{0.014}{0.001 - 0.142}$	0.006	0.009	0.028	2	0.003 – 0.025	24	$\frac{0.100}{0.001 - 1.920}$	0.020	0.014	0.275	2.8	0.060 – 0.139	189
NH ₄	–	–	–	–	–	–	–	$\frac{0.425}{0.010 - 2.919}$	0.101	0.176	0.746	1.8	0.228 – 0.622	55
PO ₄	$\frac{0.016}{0.001 - 0.110}$	0.005	0.007	0.028	0.1	0.006 – 0.026	30	$\frac{0.032}{0.001 - 0.380}$	0.005	0.005	0.065	2.1	0.02 – 0.041	184
Si	$\frac{1.282}{0.010 - 3.840}$	0.372	0.901	1.393	1.1	0.6 – 2.0	14	$\frac{1.982}{0.010 - 10.01}$	0.199	1.208	1.189	1.1	1.6 – 2.4	121
TP	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
TDP	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
TN	$\frac{0.459}{0.370 - 0.550}$	0.030	0.452	0.067	0.1	0.400 – 0.518	5	$\frac{0.328}{0.198 - 0.626}$	0.013	0.314	0.075	0.2	0.302 – 0.354	31
TDN	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
TSS	$\frac{6.0}{1.3 - 15.7}$	1.9	3.6	5.4	0.9	2.3 – 9.8	8	$\frac{1.1}{0.5 - 2.6}$	0.1	1	0.5	0.4	0.9 – 1.4	19
Chl-A	$\frac{2.4}{0.1 - 7.9}$	0.7	1.3	2.6	1.1	1.1 – 3.8	14	$\frac{0.5}{0.03 - 2.8}$	0.1	0.3	0.6	1.2	0.3 – 0.7	35
DOC	$\frac{10.2}{9.3 - 12}$	0.4	9.7	1	0.1	9.4 – 10.9	7	$\frac{8.4}{3.7 - 13.4}$	0.3	8.3	2.4	0.3	7.9 – 9.0	79
POC	$\frac{0.4}{0.1 - 0.8}$	0.1	0.4	0.2	0.6	0.2 – 0.6	6	$\frac{0.14}{0.02 - 0.33}$	0.02	0.14	1	0.6	0.10 – 0.19	15

Анализ данных инструментальных наблюдений, сопровождающихся разбросом значений, осуществлен методами математической статистики. Для каждого выделенного района выполнены оценки средних (средней арифметической концентрации вещества, ошибки средней арифметической, медианы), экстремальных (максимальных и минимальных значений в выборке) и относительных (коэффициента вариации), величин гидрохимических показателей в соответствии с таблицами 1–3. В таблицах единицы измерений для NO_2 , NO_3 , NH_4 , PO_4 , Si, TP, NDP, TN, TDN, TSS, DOC, POC – мг/л, для хлорофилла-А – мкг/л, «–» – нет определений.

Полученные результаты будут способствовать формулированию гипотез о влиянии различных факторов на поступление, транспортировку, трансформацию и стехиометрию веществ при переходе от

пресных к морским водам, а последующие эксперименты с помощью математических моделей позволят оценить роль каждого фактора в формировании гидрохимического режима водоемов в направлении суша – море.

В РФ разные ведомства контролируют водные объекты разного типа водопользования, поэтому и сведения об этих объектах зачастую разрознены, а плановые мероприятия несогласованны. Результаты работы, характеризующие в совокупности речные, эстуарные и морские воды в Азов-Черноморском бассейне, могут быть полезны при оценке качества вод и планировании хозяйственной деятельности.

Публикация подготовлена в рамках реализации ГЗ ЮНЦ РАН, № гр. проекта 01201363187, № гр. проекта 01201450487.

Список литературы

1. Regnier P., Friedlingstein P., Ciais P., et al. (2013). Anthropogenic perturbation of the carbon fluxes from land to ocean, Nat. Geosci., 6: 597–607.
2. Алекин О.А., Семенов А.Д., Скопинцев Б.А. Руководство по химическому анализу вод суши. Л.: Гидрометеиздат, 1973. 268 с.
3. ГОСТ 17.1.04.02.-90. Вода. Методика спектрофотометрического определения хлорофилла-а. М.: Изд-во стандартов, 1990. 16 с.
4. Руководство по химическому анализу морских и пресных вод при экологическом мониторинге рыбохозяйственных водоемов и перспективных для промысла районов Мирового океана. М.: ВНИРО, 2003. 202 с.

VARIATIONS OF HYDROCHEMICAL CHARACTERISTICS IN "THE LOWER DON – THE BLACK SEA" AQUATIC CONTINUUM

V.V. Sorokina, V.S. Gerasyuk

Federal research centre the Southern scientific centre of the Russian academy of sciences
v.sorok@mail.ru, gerasyuk.v@mail.ru

Abstract. The analysis of spatial heterogeneity of hydrochemical characteristics in "the Lower Don – the Black Sea" aquatic continuum was carried out on the basis of the instrumental observations database formed in the Southern Scientific Center of RAS (SSC RAS) in 2006–2016. The aquatic continuum includes: the mouth of the Don River, the Taganrog Bay, the Sea of Azov, the Kerch Strait and the north-eastern part of the Black Sea. The statistical indicators of such values as the concentration of total suspended matter, dissolved and suspended organic carbon, dissolved mineral and total nitrogen and phosphorus, silicon, chlorophyll-A were calculated for the five allocated regions.

Keywords: organic carbon, nutrients, total suspended matter, chlorophyll-A, the Don, the Sea of Azov, the Black Sea.

References

1. Regnier P, Friedlingstein P, Ciais P, et al. 2013. Anthropogenic perturbation of the carbon fluxes from land to ocean, *Nat. Geosci.*, 6: 597–607.
2. Alekin O.A., Semenov A.D., Skopintsev B.A. 1973. *Rukovodstvo po himicheskomu analizu vod sushi*. L.: Gidrometeoizdat [Guidelines for the chemical analysis of land waters] L.: Gidrometeoizdat, 268 p. (In Russian).
3. GOST 17.1.04.02.-90. 1990. *Voda. Metodika spektrofotometricheskogo opredeleniya khlorofilla-a*. [State Standard 17.1.04.02.-90. Water. Method of spectrophotometric determination of chlorophyll a]. M.: 16 p. (In Russian).
4. *Rukovodstvo po himicheskomu analizu morskikh i presnykh vod pri ehkologicheskom monitoringe rybohozyajstvennykh vodoemov i perspektivnykh dlya promysla rajonov Mirovogo okeana*. 2003. [Guidelines for the chemical analysis of marine and fresh water in the environmental monitoring of fishery water bodies and promising for the fishing areas of the World Ocean] Moscow: VNIRO, 202 p. (In Russian).