



УДК 551.464.618: 577.121 (262.5)

ФОСФОРНЫЙ ОБМЕН ПРИРОДНОЙ ВЗВЕСИ В ЭСТУАРИЯХ РЕК ДУНАЙ И ЧОРОХ

© В. Н. Поповичев, В. Н. Егоров, 2003

Институт биологии южных морей им. А.О. Ковалевского Национальной Академии наук Украины,
Севастополь, Украина

Поступила 11 ноября 2002 г.

Представлены данные экспериментальных исследований закономерностей фосфорного обмена различными фракциями природной взвеси из поверхностного слоя зон смешения речных вод Дуная и Чороха с черноморскими водами, соответственно для весеннего и осеннего сезонов. Получено, что интенсивность фосфорного обмена взвеси из эстуарной зоны Чороха более чем на порядок выше по сравнению с дунайской. Период круговорота минерального фосфора составляет диапазон значений от 2.9 до 14.3 часов для эстуария Чороха и от 2.9 до 8.8 суток – для эстуария Дуная. Фосфорный обмен биотической компоненты взвеси из эстуарной зоны Дуная имеет первый порядок метаболических реакций и нулевой – для зоны Чороха. Для эстуария Чороха в диапазоне солёности от 9.3 до 17.9 ‰ основной вклад (свыше 83 %) в поглощении минерального фосфора взвесью составляют её микро- и нанодракции (> 1,2 мкм). Для эстуария Дуная вклад пикофракции взвеси (< 2 мкм) в поглощении минерального фосфора составляет 18 - 42 % в диапазоне солёности от 0,3 до 12,3 ‰ и 61 - 84 % – в диапазоне 12,3 - 17,5 ‰.

Ключевые слова: природная взвесь, фосфорный обмен, поглощение, адсорбция, зоны смешения, Черное море

The experimental data on phosphorus exchange by different fractions of natural suspended matter from surface layers of Danube and Coruh Rivers waters and the Black Sea mixture zones are given for spring and autumn seasons accordingly. It was obtained, that the intensity of phosphorus exchange of suspended matter from estuaries zone of the Coruh River more than on the order is higher in comparison with Danube estuaries zone. The period of turnover of mineral phosphorus compounds range of values from 2.9 till 14.3 hours for the Coruh estuary and from 2.9 till 8.8 days - for the Danube estuary. Phosphoric exchange of the biotic component of suspended matter from estuaries zone of Danube River has the first order of a metabolic reaction and nil – for Coruh estuaries zone. Micro- and nanofraction (> 1.2 μm) compound the main contribution (higher 83 %) in an absorption of mineral phosphorus by suspended matter for the Coruh estuary with range of salinity from 9.3 till 17.9 ‰. The contribution of picofraction of suspended matter (< 2 μm) in an absorption of mineral phosphorus for Danube estuary compound 18 - 42 % in the range of salinity from 0.3 to 12.3 ‰ and from 61 - 84 % – in the range of salinity 12.3 - 17.5 ‰.

Key words: natural suspended matter, phosphorus exchange, absorption (uptake), adsorption, mixing zones, the Black Sea

Известно, что граница взаимодействия «вода – взвешенное вещество» относится к функционально активным поверхностям, характеризующимся повышенной трансформацией вещества и энергии [1]. Процессы, идущие на границе взаимодействия речных и морских вод в устьевых областях, также характеризуются функциональной контактной активностью и исключительной сложностью из-за их динамичности в пространство-временном масштабе. На геохимическом барьере река-море происходят разнообразные гидродинамические, физико-химические и биологические явления: замедление течения речных вод, их разбавление и насыщение морскими солями, осаждение крупных фракций взвеси, коагуляция мелких глинистых частиц, физико-химическое взаимодействие веществ, не сводящееся к простому разбавлению (флоккуляция органических веществ и металлов, сорбция-десорбция), бурное развитие продукционных процессов [2]. Барьер река-море является определяющим биогеохимическим фактором для пелагиали морей и океанов. Здесь осаждаются подавляющая часть речных взвесей и происходит переход от преобладания взвешенных форм химических элементов, типичных для речных вод, к растворённым формам [4].

Наиболее важным показателем речного стока служит концентрация взвешенного вещества, средняя величина которой в реках мира составляет $510 \text{ мг}\cdot\text{л}^{-1}$ [4], а в водах Мирового океана – всего $0.1 - 0.2 \text{ мг}\cdot\text{л}^{-1}$ [2]. В прибрежной зоне Черноморско-Азовского бассейна до 83 % взвешенного вещества выпадает из водной толщи, а в устье Амазонки осаждается более 95 % терригенного осадочного материала в узкой полосе изменения солёности – от 0 до 3 ‰ [2].

Всё разнообразие геоморфологических типов (дельты, лагуны, заливы, эстуарии) устьевых зон рек объединяются одним важным свойством – изменением солёности или градиентом солёности. При исследовании поведения какого-либо химического элемента в зоне взаимодействия речных и морских вод оно сравнивается с поведением солёности, как консервативного индикатора смешения. Превышение концентраций элемента в воде над теоретической прямой разбавления указывает на дополнительный его привнос в процессе смешения речных и морских вод, а пониженные его концентрации по сравнению с теоретическими свидетельствуют об удалении элемента из воды [2]. Известно, что такие элементы, как Ba, Ca, B, Sr, P, As, присутствуют в речном стоке в значительной мере в растворённой форме и относятся к группе элементов, обогащающих пелагические осадки. Их накопление в морских осадках идёт за счёт мощных биогенных процессов извлечения растворённых форм этих элементов и перевода их на дно [4].

Фосфор, относящийся к вышеуказанной группе элементов, является одним из наиболее важных биогенов, участвующих в основных метаболических процессах гидробионтов и определяющих интенсивность первичного продуцирования органического вещества. Поэтому исследования закономерностей фосфорного обмена гидробионтами как традиционны, так и всегда актуальны.

Целью работы является анализ и сопоставление данных по интенсивности поглощения и сорбции минерального фосфора различными размерными фракциями живой (биотической) и косной (абиотической) компонентами природной взвеси из поверхностного слоя зон смешения вод Черного моря

(ЧМ) с речными водами Дуная (северо-западная часть ЧМ) и Чороха (юго-восточная часть ЧМ).

Материал и методы. Исследования радиотрассерным методом с использованием ^{32}P проводились в 49-м (апрель-май 1997 г.) и в 55-м (сентябрь-октябрь 2000 г.) рейсах НИС “Профессор Водяницкий” по Международным программам: “Европейские системы река-море” (EROS-21) и “Оценка состояния морской окружающей среды Причерноморского региона” (проект МАГАТЭ RER/2/003), соответственно – в эстуариях Дуная и Чороха. Во время проведения экспериментов температура поверхностной воды в эстуарии Дуная составляла 9 – 12 °С (2-3.05.1997 г.), а Чороха – 17 – 22 °С (1-2.10.2000 г.).

Материалом в экспериментах служила природная взвесь, содержащаяся в пробах воды, отбираемых из поверхностного слоя моря (0 – 1 м). Воду предварительно фильтровали через нейлоновое сито с размером ячеи 100 мкм, а затем разливали в стеклянные колбы, куда вносили радиоактивный фосфор (^{32}P) в форме ортофосфорной кислоты без носителя. Для вычленения активности биотической компоненты взвеси в отношении поглощения ^{32}P на фоне его сорбции (абиотической активности) в параллельных экспериментах использовали добавки насыщенного раствора сулемы (HgCl_2) в количестве 0.3 мл на 300 мл воды. Экспонирование склянок проводили в течение 3 ч при люминесцентном освещении (~ 600 лк) [9, 10].

Фракционирование взвеси осуществляли последовательной фильтрацией воды из колб через ряд мембранных фильтров (Sartorius) с уменьшающимися размерами пор (10, 2 и 0.45 мкм в эстуарии Дуная и 12, 1.2 и 0.3 мкм – Чороха) при вакуумном разрежении

не более $0.4 \text{ кг}\cdot\text{см}^{-2}$ [6]. В результате получали следующие размерные фракции природной взвеси [3, 14]:

- более 10 или 12 мкм – микрофракция с биотической компонентой, в состав которой входит крупный и средний фитопланктон и микрозоопланктон;
- (2 – 10) или (1.2 – 12) мкм – нанофракция с мелким фитопланктоном и простейшими;
- (0.45 – 2) или (0.3 – 1.2) мкм – пикофракция с бактерио- и пикофитопланктоном.

За интегральную фракцию взвеси (более 0.3 или 0.45 мкм) принималась сумма соответствующих трёх размерных фракций.

Распределение радиоактивности в каждой склянке оценивали по скорости счёта импульсов от бета-излучения фильтров с осаждённой фракцией взвеси и проб воды, как исходной, так и фильтрата. Измерение радиоактивности взвеси и воды выполнялось в 2-3-х повторностях с относительной погрешностью, не превышающей 2 %. Измерения проводили на автоматическом спектральном жидкостно-сцинтилляционном анализаторе 1209-Rack Beta (LKB Wallac) с использованием сцинтилляционной жидкости “OptiPhase ‘HiSafe’ II” [10].

Интенсивность поглощения минерального фосфора природной взвесью в целом, т. е. её живой и косной компонентами, оценивали величиной показателя скорости (относительной скоростью) поглощения (V_f , ч^{-1} или $\% \cdot \text{ч}^{-1}$) ^{32}P по формуле: $V_f = N_f / (N_w \cdot m \cdot t)$, где N_f и N_w – соответственно средняя скорость счёта фильтров ($\text{имп}\cdot\text{мин}^{-1}$) и проб воды ($\text{имп}\cdot\text{мин}^{-1}\cdot\text{мл}^{-1}$); m – объём фильтрата (мл); t – время экспонирования (ч). Аналогично рассчитывали значения показателя скорости по-

глощения ^{32}P для абиотической компоненты природной взвеси (V_{ab}), т. е. показатель скорости сорбционного процесса, а именно адсорбции ^{32}P на поверхностях как живой, так и косной компоненты взвеси, и данные для расчёта которого были получены в параллельных пробах с добавками сулемы.

Значения показателя скорости поглощения ^{32}P биотической компонентой взвеси определяли как разность: $V_{biot} = V_T - V_{ab}$.

Максимальная относительная погрешность параметров V_T и V_{ab} , вычисленная как сумма максимальных относительных погрешностей переменных, входящих в формулу их расчёта [8], не превышает 10 %, и чтобы не загромождать соответствующие рисунки, на них отсутствуют доверительные пределы для средних значений V_T и V_{ab} .

Абсолютную скорость поглощения ($V_{п}$, $\text{мкгP}\cdot\text{л}^{-1}\cdot\text{ч}^{-1}$) минерального фосфора взвесью в целом (абиотической + биотической компонентами) определяли как произведение: $V_{п} = V_T \cdot C_w$, а время его оборота (T , ч) – через отношение: $T = 1 / V_T = C_w / V_{п}$, где C_w – концентрация минерального фосфора в воде ($\text{мкгP}\cdot\text{л}^{-1}$) [10]. Аналогично определяли абсолютные скорости поглощения минерального фосфора абиотической ($V_{п(ab)} = V_{ab} \cdot C_w$) и биотической ($V_{п(biot)} = V_{п} - V_{п(ab)}$) компонентами взвеси.

Определение концентраций взвешенного вещества и фосфатов в 49-м рейсе проводили соответственно французские (A. Saliot & S. Degieux) и румынские (A. Cociasu & L. Pora) специалисты [12], а в 55-м рейсе содержание фосфатов в воде по стандартной гидрохимической методике [5] определял сотрудник ИнБЮМ Н.И. Бобко.

Результаты и обсуждение. Содержание фосфатов в поверхностном слое эстуария реки Дунай по разрезу “Сулинское гирло” в зависимости от солёности показало неконсервативное поведение растворённого минерального фосфора, а именно его пониженные концентрации по сравнению с теоретической прямой разбавления [13]. Это свидетельствует о его извлечении из воды и наиболее вероятной причиной этого факта является физико-химическое взаимодействие минерального фосфора с живой и косной компонентами взвешенного вещества.

Результаты экспериментов с радиоактивным фосфором ^{32}P , как меткой, свидетельствуют, что при возрастании солёности от 0.3 до 17.5 ‰ значения показателя скорости (V_T) поглощения минерального фосфора микрофракцией природной взвеси (10 – 100 мкм) в целом закономерно снижаются от 0.57 до 0.07 $\% \cdot \text{ч}^{-1}$ с некоторыми относительными максимумами его значений, равными 0.30 $\% \cdot \text{ч}^{-1}$ при 2.7 ‰ и 0.22 $\% \cdot \text{ч}^{-1}$ при 9.9 ‰ (рис. 1, а).

На фоне значений V_T показатель скорости сорбционных процессов (V_{ab}) имеет более низкие величины, которые с возрастанием солёности в данном диапазоне сначала резко падают от 0.41 до 0.11 $\% \cdot \text{ч}^{-1}$ в интервале 0.3 – 1.6 ‰, а затем уже плавно снижаются до 0.02 $\% \cdot \text{ч}^{-1}$. Разность между этими показателями скорости составляет величину относительной скорости поглощения минерального фосфора биотической компонентой (V_{biot}) данной размерной фракции взвеси.

Аналогичные количественные оценки указанных параметров поглощения минерального фосфора были получены для нано- и пикофракции взвеси, однако характер их зависимости от солёности отличался от поведения микрофракции.

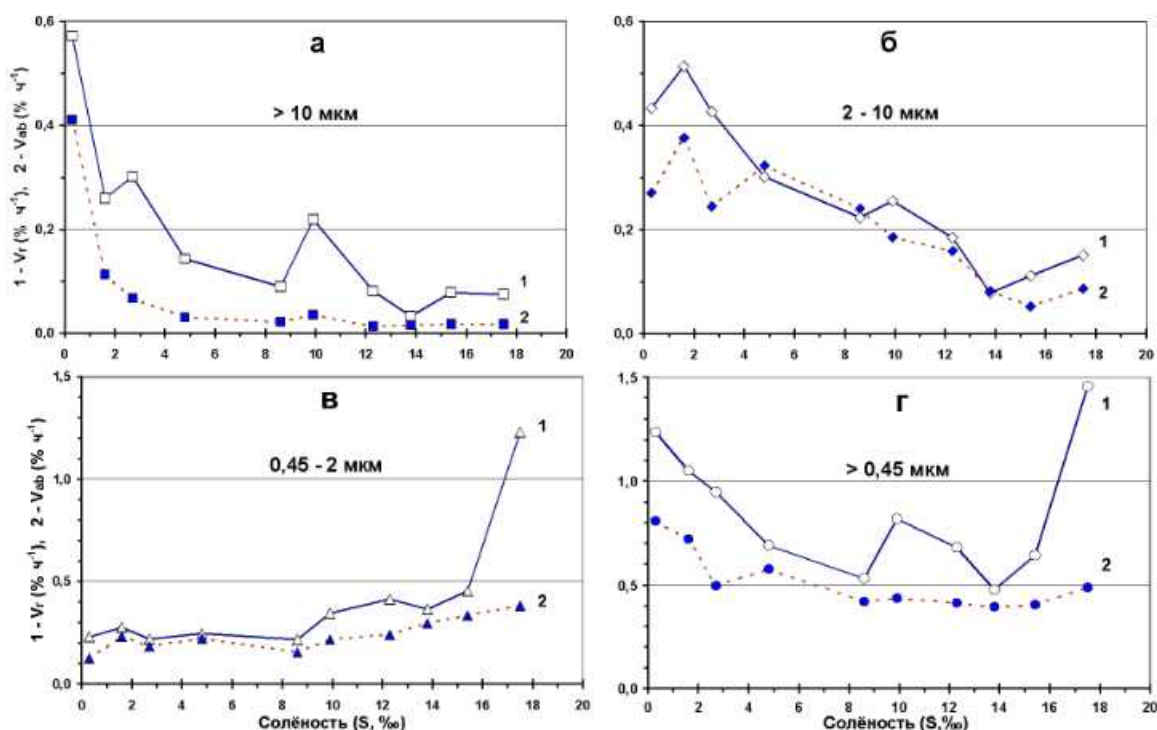


Рис. 1. Зависимость показателей скорости поглощения минерального фосфора ($1 - V_r, \% \cdot \text{ч}^{-1}$) и его сорбции ($2 - V_{ab}, \% \cdot \text{ч}^{-1}$) от солёности для разных размерных фракций взвеси из эстуария Дуная: а) $> 10 \text{ мкм}$; б) $2 - 10 \text{ мкм}$; в) $0,45 - 2 \text{ мкм}$; г) $> 0,45 \text{ мкм}$

Fig. 1. Dependence of mineral phosphorus absorption ($1 - V_r, \% \cdot \text{h}^{-1}$) and its adsorption ($2 - V_{ab}, \% \cdot \text{h}^{-1}$) speed indexes on salinity for different size fractions of suspended matter from Danube estuary: а) $> 10 \text{ }\mu\text{m}$ (microns); б) $2 - 10 \text{ }\mu\text{m}$; в) $0,45 - 2 \text{ }\mu\text{m}$; г) $> 0,45 \text{ }\mu\text{m}$

Так, значения показателей скоростей поглощения и сорбции минерального фосфора для нанофракции взвеси ($2 - 10 \text{ мкм}$) при возрастании солёности от $0,3$ до $17,5 \text{ ‰}$ также снижаются в среднем от $0,4$ до $0,1 \text{ \%} \cdot \text{ч}^{-1}$ (рис. 1, б). Однако их значения более близки друг к другу и биотическая компонента нанофракции заметно вычлняется только в начале и конце рассматриваемого диапазона солёности, а также в интервале $8,6 - 13,8 \text{ ‰}$. Следует отметить, что если для микрофракции взвеси при изменении солёности от $0,3$ до $1,6 \text{ ‰}$ градиент значений V_r и V_{ab} отрицательный и составляет величину около $0,3 \text{ \%} \cdot \text{ч}^{-1}$ (рис. 1, а),

то градиент этих значений для нанофракции – положительный и составляет величину около $0,1 \text{ \%} \cdot \text{ч}^{-1}$ (рис. 1, б). Данное отличие приводит к тому, что снижение значений показателей скорости поглощения и сорбции минерального фосфора для нанофракции взвеси несколько иное, чем для микрофракции, и в целом более близкое к линейному.

Анализ значений показателей V_r и V_{ab} для пикофракции взвеси ($0,45 - 2 \text{ мкм}$) показал, что их зависимость от солёности (рис. 1, в) в основном имеет характер, противоположный таким зависимостям у микро- и нанофракций (рис. 1, а, б): значения V_r возрастают

от 0.23 до 1.23 $\% \cdot \text{ч}^{-1}$, а V_{ab} – от 0.13 до 0.38. В интервале 15.4 – 17.5 ‰ положительный градиент V_{Γ} составляет величину 0.78 $\% \cdot \text{ч}^{-1}$ и на фоне низкого, также положительного градиента V_{ab} , равного 0.05 $\% \cdot \text{ч}^{-1}$, на этом участке заметно проявляется вклад биотической компоненты пикофракции. Относительно слабее он проявляется в интервале 8.6 – 13.8 ‰.

Суммирование значений показателей скоростей поглощения и сорбции минерального фосфора вышеприведёнными размерными фракциями взвеси показало, что при возрастании солёности от 0.3 до 8.6 ‰ значения V_{Γ} для интегральной фракции взвеси (0.45 – 100 мкм) уменьшаются от 1.24 до 0.53 $\% \cdot \text{ч}^{-1}$ (рис. 1, г). В интервале от 8.6 до 13.8 ‰ имеется некоторый относительный максимум величины V_{Γ} , равный 0.82 $\% \cdot \text{ч}^{-1}$ при 9.9 ‰ и 0.68 $\% \cdot \text{ч}^{-1}$ при 12.3 ‰, и в интервале от 13.8 до 17.5 ‰ зна-

чения V_{Γ} возрастают от 0.48 до 1.46 $\% \cdot \text{ч}^{-1}$. Величина V_{ab} в среднем снижается с 0.8 до 0.4 $\% \cdot \text{ч}^{-1}$ при изменении солёности от 0.3 до 17.5 ‰.

Такое относительно подробное описание закономерностей, представленных на рис. 1, необходимо для сравнительного анализа интенсивностей поглощения минерального фосфора рассматриваемыми фракциями взвеси, чтобы иметь представление о степени их функционального участия в зависимости от солёности вод. Так, на рис. 2 показано, что при изменении солёности от 0.3 до 17.5 ‰ процентный вклад микрофракции (> 10 мкм) в процесс поглощения минерального фосфора взвесью в целом снижается от 46.3 до 5.1 %, для нанофракции (2 – 10 мкм) – в среднем от 45.1 до 10.4 %, а для пикофракции (0.45 – 2 мкм) – напротив, возрастает от 18.6 до 84.5 %.

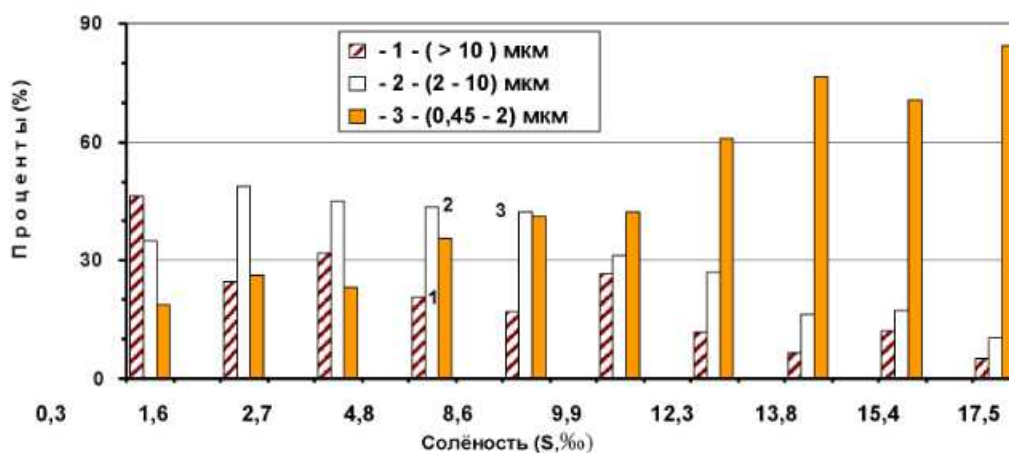


Рис. 2. Гистограмма процентного вклада в поглощение минерального фосфора разных размерных фракций взвеси из эстуария Дуная в зависимости от солёности

Fig. 2. The histogram of percentage contribution in absorption of mineral phosphorus for different size fractions of suspended matter from Danube estuary in dependence on salinity

Приведённые данные свидетельствуют, что в зоне смешения вод Дуная и Черного моря при низкой солёности ведущая роль в поглощении минерального фосфора взвесью в весенний период приходится на её относительно крупноразмерные микро- и нанодракции (более 2 мкм), а для морских вод, начиная с 12.3 ‰, – на мелкоразмерную пикофракцию (менее 2 мкм). Такое функциональное распределение размерных фракций взвеси достаточно сильно коррелирует с зависимостями от солёности продукционных характеристик фито- и бактериопланктона, полученных бельгийскими исследователями (D. Van Eeckhout & C. Lancelot, T. Bouvier) в данном рейсе [11 – 13], причём распределение вклада микро- и нанодракций взвеси соответствует суточной продукции фитопланктона, а пикофракции – бактерий.

Что касается оценок вклада сорбционных процессов в поглощение минерального фосфора взвесью в зависимости от солёности, то ранее по материалам данного рейса нами уже были получены такие оценки для приустьевой зоны Дуная [10], свидетельствующие о линейном снижении вклада сорбции в среднем с 80 до 20 % при изменении солёности от 0.3 до 18.0 ‰.

При исследовании динамики изменения солёности поверхностной воды в эстуарной зоне Дуная по разрезу “Сулинское гирло”, в зависимости от расстояния до линии берега, установлено, что максимальный градиент солёности составляет более 12 ‰ на удалении 22 – 33 км от условной береговой черты, за которую принята начальная точка разреза (45°09,966 N; 29°35,550 E), где солёность в пробах поверхностной воды составляла 0.3 ‰ (рис. 3).

При удалении от начала разреза на 22 км солёность воды возрастает незначительно, всего от 0.3 до 1.4 ‰ (кривая 3, рис. 3), однако концентрация взвеси на этом участке резко снижается от 103.5 до 22.0 мг·л⁻¹ (кривая 4, рис. 3), на расстоянии 33 км она составляет 1.8 мг·л⁻¹ (при 14.1 ‰) и на 80 км – 0.3 мг·л⁻¹ (при 17.5 ‰). Такое распределение взвеси находит подтверждение в литературе [2], свидетельствующей, что уменьшение концентрации взвеси в зоне взаимодействия река-море чаще всего происходит экспоненциально, на ранних фазах смешения, в основном в диапазоне солёности от 0 до 5 ‰. Частицы крупнее 2 мкм при смешении вод распределяются пассивно, осаждаются по гидродинамическим законам, а частицы размером менее 2 мкм, составляющие основную часть взвешенного речного материала (около 58 – 70 %), удаляются из воды в результате коагуляции, вызванной перезарядкой глинистых частиц или их нейтрализацией при попадании речных вод в качественно новую среду, являющуюся сильным электролитом.

Таким образом, рис. 3 демонстрирует удалённость от берега гидрофронта [1], т. е. границы раздела река-море, где особенно активны и сложны биогеохимические процессы, действия которых проявляют своё влияние на специфику поглощения (кривая 1) и сорбции (кривая 2) минерального фосфора взвешенным веществом из поверхностного слоя ЧМ.

Район работ, где проводились исследования закономерностей фосфорного обмена природной взвеси из поверхностного слоя зоны смешения вод реки Чорох с водами ЧМ характеризовался диапазоном изменения солёности 9.3 – 17.9 ‰.

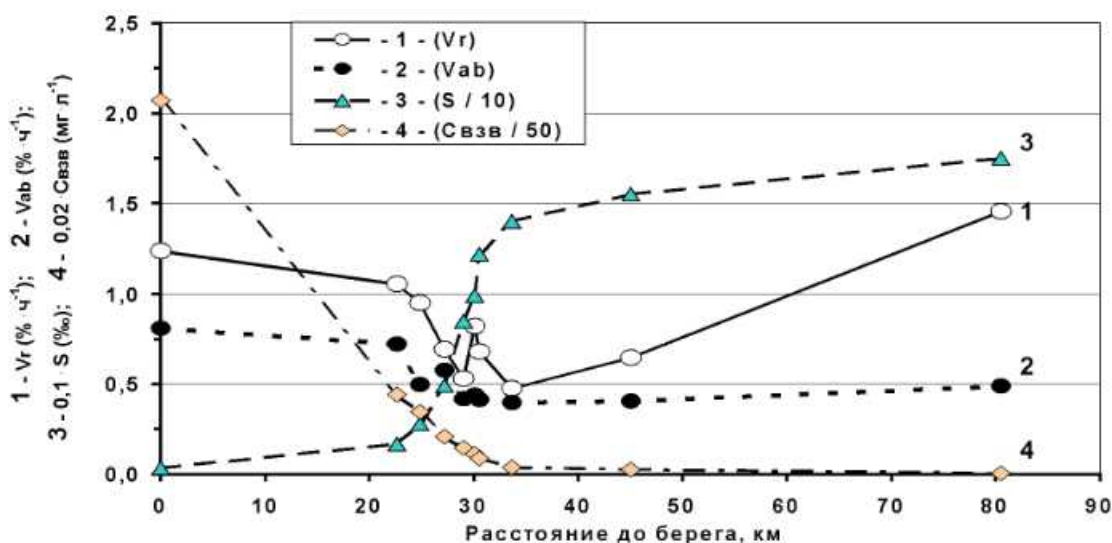


Рис. 3. Изменение показателей скорости поглощения (1 - V_r , $\% \cdot \text{ч}^{-1}$) и сорбции (2 - V_{ab} , $\% \cdot \text{ч}^{-1}$) минерального фосфора взвесью (фракция $> 0.45 \mu\text{м}$), её концентрации (4 - $0.02 \cdot C_{\text{взв}}$, $\text{мг} \cdot \text{л}^{-1}$), солёности (3 - $0.1 \cdot S$, ‰) в зависимости от расстояния до береговой линии (в километрах). Значения S и $C_{\text{взв}}$ уменьшены соответственно в 10 и 50 раз

Fig. 3. Change of the speed absorption (1 - V_r , $\% \cdot \text{ч}^{-1}$) and adsorption (2 - V_{ab} , $\% \cdot \text{ч}^{-1}$) indexes of mineral phosphorus by suspended matter (fraction $> 0.45 \mu\text{м}$), its concentration (4 - $0.02 \cdot C_{\text{взв}}$, $\text{мг} \cdot \text{л}^{-1}$), salinity (3 - $0.1 \cdot S$, ‰) in dependence on distance to coast line (in kilometers). The values S and $C_{\text{взв}}$ diminished accordingly in 10 and 50 times

Получено, что при возрастании солёности изменение величины показателя скорости поглощения (V_r) минерального фосфора микрофракцией природной взвеси (12 – 100 мкм) имело сложный S-образный характер, представленный значениями 7.6 – 8.7 $\% \cdot \text{ч}^{-1}$ в диапазоне солёности 9.3 – 12.4 ‰, минимальным значением – 5.1 $\% \cdot \text{ч}^{-1}$ при 14.6 ‰ с последующим их возрастанием до 14.4 $\% \cdot \text{ч}^{-1}$ при 17.9 ‰ (рис. 4, а). Интенсивность сорбции в исследуемом диапазоне солёности характеризовалась изменением значений её показателя скорости (V_{ab}) по аналогичной S-образной кривой со значениями: 6.0 – 7.6 $\% \cdot \text{ч}^{-1}$ в диапазоне 9.3 – 12.6 ‰ и от 3.4 до 10.3 $\% \cdot \text{ч}^{-1}$ в диапазоне 14.6 – 17.9 ‰.

Аналогичный, но более сглаженный характер распределения значений данных показателей имели нано- (рис. 4, б) и пикофракции (рис. 4, в) взвеси. В целом для взвеси изменение значений V_r во всём исследуемом диапазоне солёности (9.3 – 17.9 ‰) носит S-образный характер (рис. 4, г), представленный значениями 9.4 – 11.2 $\% \cdot \text{ч}^{-1}$ в интервале 9.3 – 12.4 ‰, минимальным значением – 7.0 $\% \cdot \text{ч}^{-1}$ при 14.6 ‰ и последующим их возрастанием до 34.0 $\% \cdot \text{ч}^{-1}$ при солёности 17.9 ‰, соответствующей открытому району моря.

Величина долевого вклада сорбционного процесса (для интегральной фракции) в диапазоне изменения солёности от 9,3 до 17,9 ‰ снижается в среднем с 90 % до 40 %.

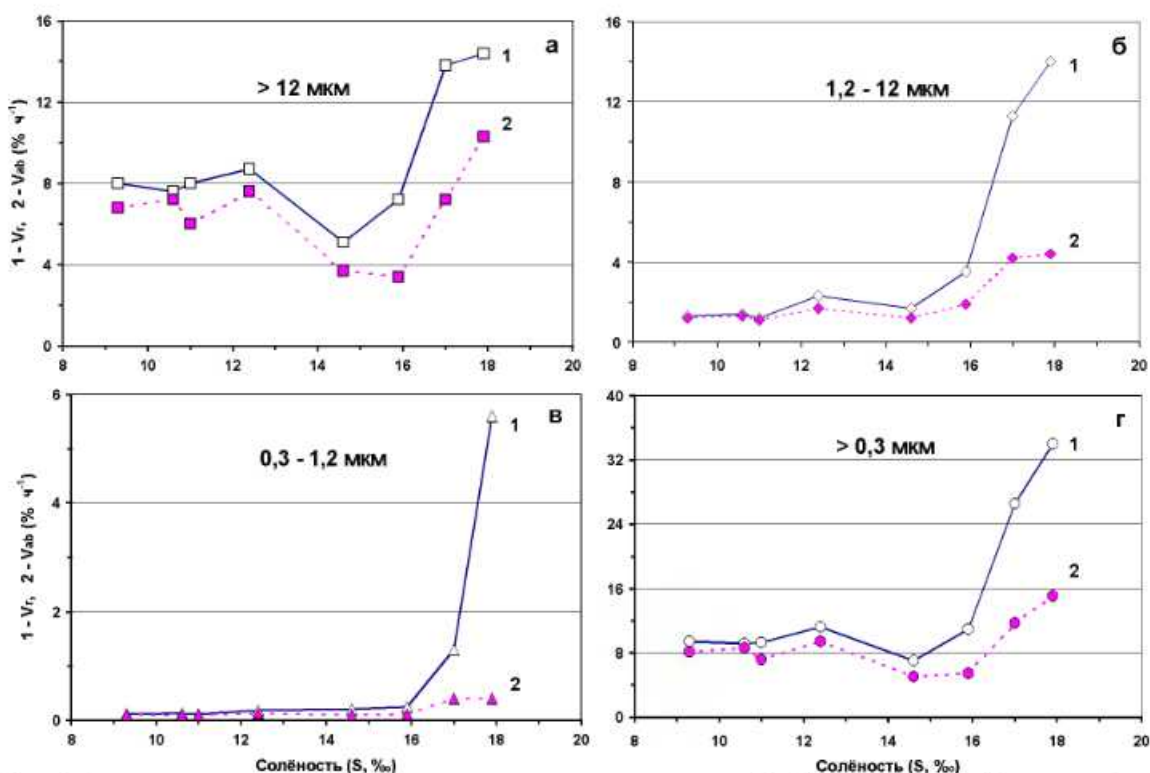


Рис. 4. Зависимость показателей скорости поглощения минерального фосфора ($1 - V_r, \% \cdot \text{ч}^{-1}$) и его сорбции ($2 - V_{ab}, \% \cdot \text{ч}^{-1}$) от солёности для разных размерных фракций взвеси из эстуария Чороха: а) $> 12 \text{ мкм}$; б) $1,2 - 12 \text{ мкм}$; в) $0,3 - 1,2 \text{ мкм}$; г) $> 0,3 \text{ мкм}$

Fig. 4. Dependence of mineral phosphorus absorption ($1 - V_r, \% \cdot \text{h}^{-1}$) and its adsorption ($2 - V_{ab}, \% \cdot \text{h}^{-1}$) speed indexes on salinity for different size fractions of suspended matter from Coruh estuary: а) $> 12 \text{ }\mu\text{m}$; б) $1.2 - 12 \text{ }\mu\text{m}$; в) $0.3 - 1.2 \text{ }\mu\text{m}$; г) $> 0.3 \text{ }\mu\text{m}$

Из анализа данных, представленных на рис. 4 (г), следует, что в целом для взвеси в диапазоне солёности 9.3 – 12.4 ‰ интенсивность поглощения минерального фосфора мало отличается от его сорбции (отличие 5 – 22 %). Однако в диапазоне 14.6 – 17.9 ‰ это отличие составляет уже 40 – 128 %, причём изменяется не только данное соотношение, но и характер изменения её составляющих. С увеличением солёности от 12.4 до 14.6 ‰ значение V_r снижается с 11.2 до 7.0 %·ч⁻¹, снижается также и V_{ab} с 9.4 до 5.0 %·ч⁻¹, однако их разность, т. е. показатель скорости поглощения фосфора биотической компонентой взве-

си (V_{biot}), практически не изменяется (1.8 – 2.0 %·ч⁻¹). Полученное соотношение указывает на изменение состава взвеси с увеличением солёности от 12.4 до 14.6 ‰, а именно, на потерю взвесью части минеральной её компоненты (терригенной составляющей взвеси). Это подтверждают и визуальные наблюдения о более прозрачной воде (при 14.6 ‰) по сравнению с предыдущей станцией, где солёность варьировала от 9.3 до 12.4 ‰, хотя расстояние между станциями составляло всего 1.2 км.

Для эстуарной зоны Чороха нами получены оценки вкладов в зависимости от со-

лёности размерных фракций взвеси в процесс поглощения минерального фосфора (рис. 5). Так, с возрастанием солёности от 9.3 до 17.9 ‰ процентный вклад микрофракции (более 12 мкм) снижается с 83.2 – 85.9 % (при 9.3 – 11.0 ‰) до 42.3 % (при 17.9 ‰). Для наноф-

ракции (1.2 – 12 мкм) и пикофракции (0.3 – 1.2 мкм) – напротив, возрастает, соответственно от 12.9 – 15.3 % (при 9.3 – 11.0 ‰) до 41.2 % (при 17.9 ‰) и от 1.2 – 1.4 % (при 9.3 – 11.0 ‰) до 16.5 % (при 17.9 ‰).

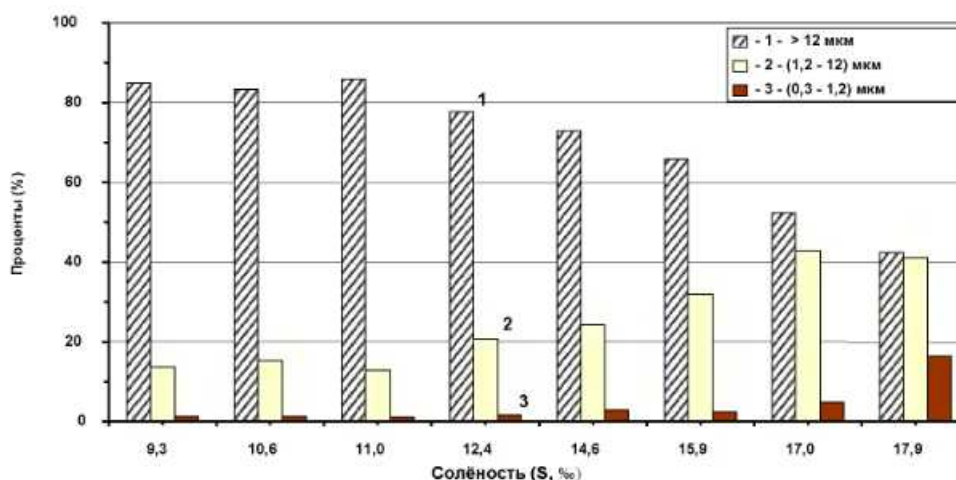


Рис. 5. Гистограмма процентного вклада в поглощение минерального фосфора разных размерных фракций взвеси из эстуарии Чороха в зависимости от солёности

Fig. 5. The histogram of percentage contribution in absorption of mineral phosphorus for different size fractions of suspended matter from Coruh estuary in dependence on salinity

Таким образом, установлено, что в эстуарии Чороха ведущая роль в поглощении минерального фосфора взвесью в осенний период в диапазоне солёности от 9.3 до 17.9 ‰ приходится на её относительно крупноразмерные микро- и нанофракции, суммарный вклад которых близок к 100 %, и только при солёности 17.0 и 17.9 ‰ начинает проявляться вклад пикофракции взвеси, составляя соответственно 4.9 и 16.5 %.

Для сопоставления интенсивностей процессов поглощения и сорбции минерального фосфора природной взвесью из поверхностного слоя на рис. 6 в полулогарифмическом масштабе представлены данные рис. 1 (г) и рис. 4 (г), откуда видно, что интенсивность

этих процессов в эстуарии Чороха более чем на порядок выше по сравнению с дунайским. По-видимому, это связано не только с региональным отличием, обуславливающим биогеохимическую структуру вод [2], но и с температурным фактором [9], отражающим соответствующий сезон года. На рис. 7 для сравнения интенсивностей вышеуказанных процессов в полулогарифмическом масштабе представлены данные, отражающие величины периодов круговорота минерального фосфора (в сут.) как в целом для взвесей (T_T), так и для их биотических (T_{biot}) и абиотических (T_{ab}) компонент.

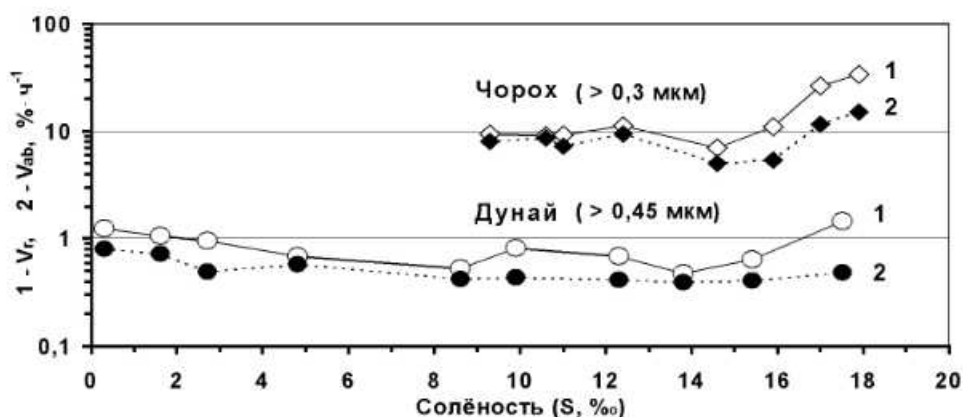


Рис. 6. Зависимость показателей скорости поглощения минерального фосфора ($1 - V_r, \% \cdot \text{ч}^{-1}$) и сорбции ($2 - V_{ab}, \% \cdot \text{ч}^{-1}$) от солёности для интегральных фракций взвесей из эстуарных зон Дуная и Чороха
 Fig. 6. Dependence of mineral phosphorus absorption ($1 - V_r, \% \cdot \text{h}^{-1}$) and adsorption ($2 - V_{ab}, \% \cdot \text{h}^{-1}$) speed indexes on salinity for integral fractions of suspended matters from Danube and Coruh estuaries zones

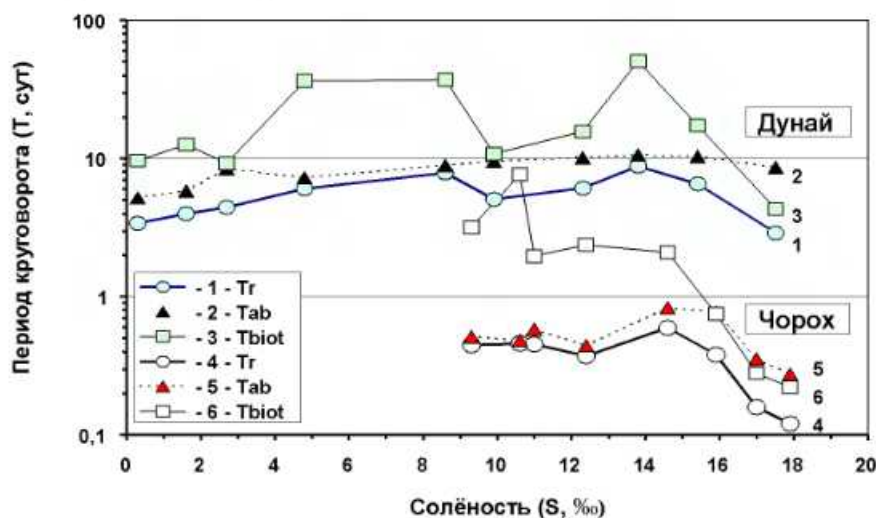


Рис. 7. Зависимость периодов круговорота минерального фосфора от солёности для составляющих природную взвесь компонент из эстуарных зон Дуная и Чороха: Tr (1, 4) – в целом для взвесей; Tab (2, 5) – для абиотических; Tbiot (3, 6) – для биотических компонент
 Fig. 7. Dependence of mineral phosphorus turnover periods on salinity for different components of integral fractions of suspended matters from Danube and Coruh estuaries zones: Tr (1, 4) – for summary components; Tab (2, 5) – for abiotic components; Tbiot (3, 6) – for biotic components

Для эстуария Дуная минимальное значение периода круговорота в целом для интегральной фракции взвеси составляет 2.9 сут при 17.5 ‰ и максимальное – 8.8 сут при 13.8 ‰; для её биотической компоненты – мини-

мальное значение составляет 4.3 сут при 17.5 ‰ и максимальное – 50.8 сут при 13.8 ‰. Период круговорота минерального фосфора для косной компоненты взвеси во всём рассматриваемом диапазоне солёности колеблется от

5.2 до 10.6 сут. Для эстуарной зоны Чороха эти величины в целом более чем на порядок ниже. Самым минимальным периодом круговорота (2.9 ч) характеризуется взвесь из открытого района моря при солёности 17.9 ‰, при этом период круговорота минерального фосфора для её косной компоненты (V_{Π}) составлял также минимальное значение (6.6 ч) из всего спектра величин. Максимальные значения T_{Π} и T_{ab} , равные 14.3 и 20.0 ч соответственно, характеризуют взвесь при солёности 14.6 ‰. Период круговорота живой, биотической компоненты взвеси имел минимальное значение равное 5.3 ч при солёности 17.9 ‰ и максимальное – 185 ч (7.7 сут) при 10.6 ‰.

Аналогично рисункам 6 и 7 на рис. 8 отражены зависимости от солёности вод в поверхностном слое эстуариев Дуная и Чороха как концентраций фосфатов (C_w , $\mu\text{кгP}\cdot\text{л}^{-1}$),

соответственно кривые 7 и 8, так и соответствующие абсолютные скорости поглощения минерального фосфора ($\mu\text{кгP}\cdot\text{л}^{-1}\cdot\text{ч}^{-1}$) интегральными фракциями взвеси: V_{Π} – в целом взвесью (кривые 1 и 4); V_{Π} (ab) – её косной компонентой (скорость сорбции) (кривые 2 и 5); V_{Π} (biot) – её биотической компонентой (кривые 3 и 6). Значения V_{Π} для эстуария Дуная находятся в диапазоне от 0.001 $\mu\text{кгP}\cdot\text{л}^{-1}\cdot\text{ч}^{-1}$ (при 13.8 ‰) до 0.958 $\mu\text{кгP}\cdot\text{л}^{-1}\cdot\text{ч}^{-1}$ (при 0.3 ‰), а Чороха – соответственно от 0.17 $\mu\text{кгP}\cdot\text{л}^{-1}\cdot\text{ч}^{-1}$ (при 17.9 ‰) до 2.83 $\mu\text{кгP}\cdot\text{л}^{-1}\cdot\text{ч}^{-1}$ (при 9.3 ‰). Значения V_{Π} (biot) изменяются соответственно от 0.0002 до 0.3325 $\mu\text{кгP}\cdot\text{л}^{-1}\cdot\text{ч}^{-1}$ для Дуная и от 0.10 до 0.66 $\mu\text{кгP}\cdot\text{л}^{-1}\cdot\text{ч}^{-1}$ – (соответственно при 17.9 и 15.9 ‰) для Чороха.

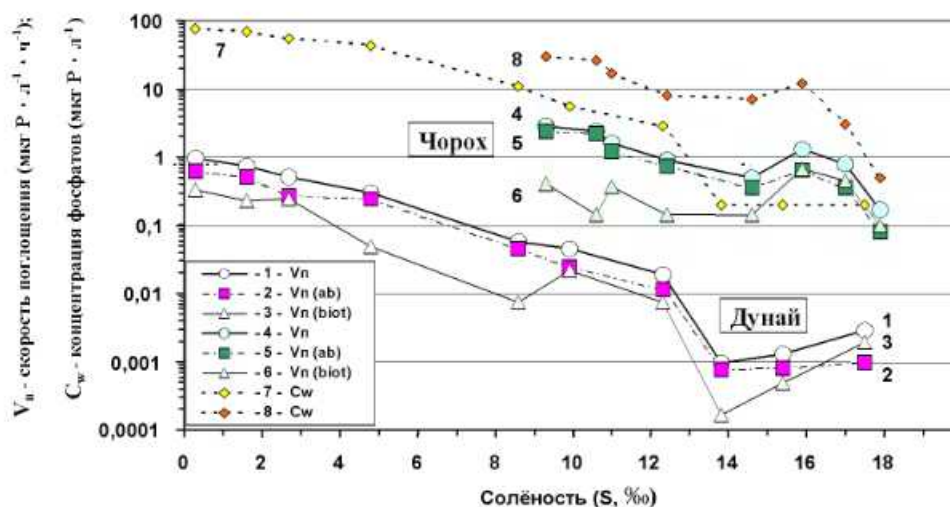


Рис. 8. Зависимости скоростей поглощения минерального фосфора ($\mu\text{кгP}\cdot\text{л}^{-1}\cdot\text{ч}^{-1}$) от солёности (‰) для интегральных фракций разных компонент природных взвесей из эстуарных зон Дуная и Чороха: 1, 4 – в целом взвесью (V_{Π}); 2, 5 – абиотической компонентой (V_{Π} (ab)); 3, 6 – биотической компонентой (V_{Π} (biot)); 7, 8 – соответствующие концентрации фосфатов (C_w , $\mu\text{кгP}\cdot\text{л}^{-1}$)

Fig. 8. Dependences of mineral phosphorus absorption speeds ($\mu\text{gP}\cdot\text{l}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$) on salinity (‰) for integral fractions of different natural suspended matters components from Danube and Coruh estuaries zones: 1, 4 – summary component (V_{Π}); 2, 5 – abiotic component (V_{Π} (ab)); 3, 6 – biotic component (V_{Π} (biot)); 7, 8 – appropriate of phosphates concentrations (C_w , $\mu\text{gP}\cdot\text{l}^{-1}$)

Значение V_{Π} (biot), равное $0.66 \text{ мкгР} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$ и несколько выделяющееся на фоне соседних значений, связано с относительно повышенной концентрацией минерального фосфора ($12 \text{ мкгР} \cdot \text{л}^{-1}$) вблизи бухты г. Батуми, по-видимому, из-за влияния городской канализации. Соответствующие значения скорости сорбционных процессов (V_{Π} (ab)) дополняют V_{Π} (biot) до V_{Π} .

Из рис. 8 видно, что характер зависимостей указанных абсолютных скоростей поглощения и сорбции минерального фосфора отражает в основном распределение содержа-

ния фосфатов в водах изучаемых районов моря, а порядок этих величин – уровень значений соответствующих показателей скоростей. Данная кажущаяся связь реализована рис. 9, на котором демонстрируются зависимости значений этих скоростей от концентрации фосфатов в поверхностной воде эстуариев Дуная и Чороха, и которые аппроксимируются линейными уравнениями с разными угловыми коэффициентами.

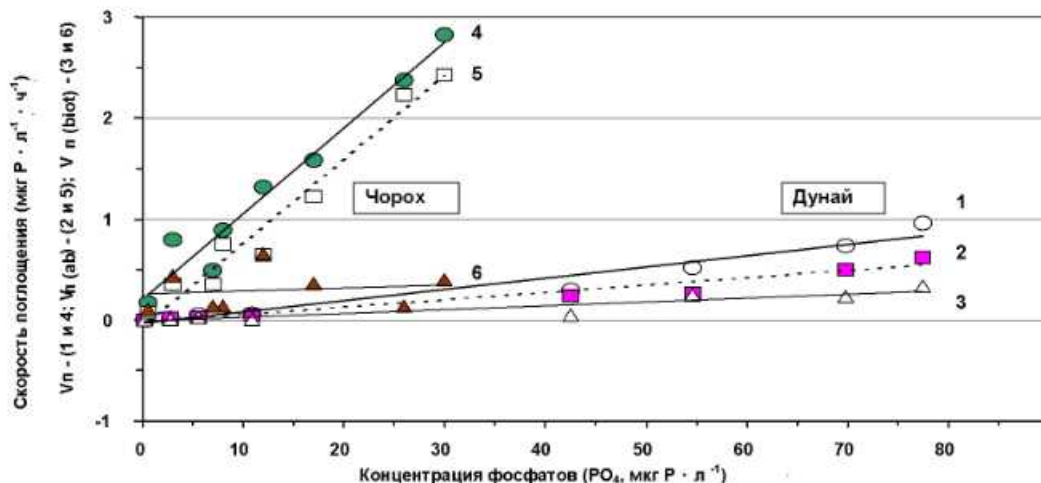


Рис. 9. Зависимости скоростей поглощения минерального фосфора ($\text{мкгР} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$) от его концентрации в воде ($\text{мкгР} \cdot \text{л}^{-1}$) для интегральных фракций разных компонент природных взвесей из эстуарных зон Дуная и Чороха, соответственно: 1, 4 – в целом взвесью (V_{Π}); 2, 5 – абиотической компонентой (V_{Π} (ab)); 3, 6 – биотической компонентой (V_{Π} (biot))

Fig. 9. Dependences of mineral phosphorus absorption speeds ($\mu\text{gP} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$) on its concentration in water ($\mu\text{gP} \cdot \text{l}^{-1}$) for integral fractions of different natural suspended matters components from Danube and Coruh estuaries zones, accordingly: 1, 4 – summary component (V_{Π}); 2, 5 – abiotic component (V_{Π} (ab)); 3, 6 – biotic component (V_{Π} (biot))

Линейная зависимость скоростей поглощения и сорбции минерального фосфора взвесью от его концентрации в воде указывает на первый порядок реакций обмена между взвесью и средой для всего исследуемого диа-

пазона концентраций, отражающего как речные, так и морские воды. Однако для биотической компоненты взвеси из эстуария Чороха (линия 6, рис. 9) порядок обменных реакций близок к нулевому [7], т. к. угловой коэффи-

циент в аппроксимирующем уравнении: $V_{\text{п}}(\text{biot}) = 0.003 \cdot C_w + 0.26$, относительно близок к нулю ($k = 0.003 \text{ ч}^{-1}$), по сравнению с угловыми коэффициентами для $V_{\text{п}}$ и $V_{\text{п}}(\text{ab})$, равными соответственно 0.085 и 0.082 ч^{-1} . Данный факт указывает на то, что обменные процессы живой компоненты взвеси в отношении минерального фосфора протекают со скоростью, близкой к максимальной, с её средним значением $0.26 (\pm 0.16) \text{ мкгР} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$. Отсюда следует, что в данном районе исследований, характеризуемом диапазоном изменения солёности поверхностной воды от 9.3 до 17.9 ‰, биотическая компонента взвеси, отражающая функционирование бактерио- и фитопланктонного сообществ, имеет относительно постоянную скорость извлечения минерального фосфора из воды (примерно $0.26 \text{ мкгР} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$), не зависящую от его концентрации в воде.

Для эстуария Дуная, характеризуемого диапазоном изменения солёности поверхностной воды 0.3 – 17.5 ‰, угловой коэффициент прямой (линия 3), аппроксимирующей соответствующую зависимость, равен 0.038 ч^{-1} , что почти в 13 раз больше вышеприведённого для Чороха, а значит, и порядок реакции обмена отличен от нулевого, т. е. скорость биотического поглощения не является максимальной и возрастает с увеличением концентрации фосфатов в среде.

Выводы. Анализ экспериментального материала показал, что:

1. Процессы поглощения и сорбции минерального фосфора природной взвесью из поверхностного слоя приустьевых зон Дуная и Чороха в зависимости от солёности вод имеют сходный характер, но его интенсивность более чем на порядок выше в эстуарии Чороха по сравнению с дунайским.

2. В целом для взвесей диапазоны значений периода круговорота минерального фосфора составляют от 2.9 сут (при 17.5 ‰) до 8.8 сут (при 13.8 ‰) для эстуария Дуная и от 2.9 ч (при 17.9 ‰) до 14.3 ч (при 14.6 ‰) – для Чороха.

3. Живая компонента взвесей характеризуется диапазоном значений периода круговорота минерального фосфора – от 4.3 сут (при 17.5 ‰) до 50.8 сут (при 13.8 ‰) для эстуария Дуная и от 5.3 ч (при 17.9 ‰) до 185 ч (при 10.6 ‰) – для Чороха.

4. Фосфорный обмен живой компоненты взвеси из эстуарной зоны Дуная характеризуется первым порядком метаболических реакций и нулевым – из зоны Чороха.

5. С увеличением солёности поверхностных вод вклад сорбции в поглощение минерального фосфора интегральными фракциями взвесей снижается в среднем с 80 до 20 % для эстуария Дуная (в диапазоне 0.3 – 17.5 ‰) и с 90 до 40 % – для Чороха (в диапазоне 9.3 – 17.9 ‰).

6. Для эстуария Дуная при солёности менее 12.3 ‰ основной вклад (более 55 %) в поглощение минерального фосфора взвесью (в весенний период) приходится на её микро- и нанофракции ($> 2 \text{ мкм}$), а свыше 12.3 ‰ – на пикофракцию ($< 2 \text{ мкм}$).

7. Для эстуария Чороха ведущая роль (вклад более 83 %) в поглощении минерального фосфора взвесью (в осенний период) во всём исследуемом диапазоне солёности (9.3 – 17.9 ‰) принадлежит её микро- и нанофракциям ($> 1.2 \text{ мкм}$).

8. Для эстуарных зон Дуная и Чороха, диапазон солёности (примерно) от 8 до 14 ‰, характеризуется относительным максимумом в поглощении минерального фосфора взвесью.

Фосфорный обмен природной взвеси ...

1. Айзатуллин Т. А., Лебедев В. Л., Хайлов К. М. Океан. Фронты, дисперсии, жизнь. – Л.: Гидрометеоздат, 1984. – 192 с.
2. Биогеохимия океана. – М.: Наука, 1983. – 368 с.
3. Ведерников В. И., Микаэлян А. С. Структурно-функциональные характеристики разных размерных групп фитопланктона Черного моря / Структура и продукционные характеристики планктонных сообществ Черного моря (сборник научных трудов). – М.: Наука, 1989. – 265 с. – (С. 84 - 105).
4. Лисицын А. П. Лавинная седиментация в океане. – Ростов н/Д.: Изд-во Рост. ун-та, 1982. – С. 3 - 58.
5. Методы гидрохимических исследований океана / Под ред. О. К. Бордовского, В. Н. Иваненко. – М., 1978. – С. 165 - 171.
6. Пархоменко А. В. Применение фосфора-32 для оценки задерживающей способности мембранных фильтров в экспериментах с микропланктоном // Гидробиол. журн. – 1984. – 20. – № 3. – С. 92-96.
7. Паттон А. Энергетика и кинетика биохимических процессов. – М.: Мир, 1968. – 159 с.
8. Пискунов Н. С. Дифференциальное и интегральное исчисления для ВТУЗов. – М.: Гос. Издат. Физ-мат. лит., 1962. – 260 с.
9. Поповичев В. Н., Егоров В. Н. Поглощение минерального фосфора взвешенным веществом фотического слоя // Молисмология Черного моря. – К.: Наук. думка, 1992. – С. 62 - 70.
10. Поповичев В. Н., Егоров В. Н. Биотический обмен минерального фосфора в эвфотической зоне западной части Черного моря / Чтения памяти Н. В. Тимофеева-Ресовского: 100-летию со дня рожд. Н. В. Тимофеева-Ресовского посвящается. – Севастополь: ЭКО-СИ-Гидрофизика, 2000. – С. 140 - 158.
11. Becquevort S., Bouvier T., Lancelot C. et al. The Seasonal Modulation of Organic Matter Utilization by Bacteria in the Danube-Black Sea Mixing Zone // Estuarine, Coastal and Shelf Science. – 2002, 54. – P. 337-354.
12. Biogeochemical interactions between the Danube river and the NW Black Sea (EROS 21). – Annual Progress Report 1997, Inco-Copernicus Program 1994 - 1998, Contract N° IC20-CT96-0065. – 151 p.
13. Ragueneau O., Lancelot C., Egorov V. et al. Biogeochemical Transformations of Inorganic Nutrients in the Mixing Zone between the Danube River and the North-western Black Sea // Estuarine, Coastal and Shelf Science. – 2002, 54. – P. 321 - 336.
14. Sheldon R. W., Prakash A., Sutcliffe W. H. The size distribution of particles in the ocean // Science. – 1972. – 17. – N. 3. – P. 327 - 340.