

УДК 551.465

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ РАСТВОРЕННОГО ОРГАНИЧЕСКОГО УГЛЕРОДА В ПРИУСТЬЕВЫХ РАЙОНАХ БОЛЬШОГО СОЧИ (СЕВЕРО-ВОСТОЧНАЯ ЧАСТЬ ЧЕРНОГО МОРЯ)

© 2015 г. А. В. Костылева

Южное отделение института океанологии им. П.П. Ширшова РАН, Геленджик

e-mail: ventis-ire@yandex.ru

Поступила в редакцию 22.10.2014 г.

Цель статьи – оценить вклад малых и средних рек Сочи-Адлеровского района в запасы растворенного органического углерода (РОУ) прибрежной акватории Черного моря. Рассмотрены данные, полученные в мае 2011 и 2012 гг. в прибрежном районе Большого Сочи. Исследуемый полигон включал в себя районы выноса рек Мзымты, Кудепсты, Сочи и Битхи. Концентрации РОУ в приусьевых районах Мзымты, Кудепсты, Сочи и Битхи в среднем составляли 69.22 μM , 174.33 μM , 171.04 μM , 4678.31 μM соответственно, в то время как “фоновая” концентрация РОУ в морской воде на расстоянии двух километров от устья – около 220 μM . Воды рек Мзымта, Кудепста, Сочи и Битхи значительно отличаются друг от друга по химическому составу, в том числе и по количеству вынесенного органического вещества, что, главным образом, обусловлено разницей в высоте и площади водосбора рек, соотношением различных источников в питании рек, степенью и видом антропогенной нагрузки.

DOI: 10.7868/S0030157415020082

ВВЕДЕНИЕ

Зоны смешения речных и морских вод характеризуются интенсивной физико-химической и биологической активностью, что делает эту часть морской экосистемы одной из наиболее динамичных по отношению к растворенному органическому веществу. На всем Земном шаре речной вынос растворенного органического вещества в воды Мирового океана составляет около 0.25 Гт/год [17]. Несмотря на свой рефракторный характер, отмеченный многими авторами [15, 24], относительно крупные фракции растворенного органического вещества разлагаются не в речном устье, а после, в зоне смешения речной и морской вод. Поведение растворенного органического вещества также изменяется под действием физико-химических процессов, протекающих в зоне смешения, в частности – флокуляции (появление хлопьевидного осадка) и фотоокисления [7, 8, 21, 23]. Эти процессы оказывают влияние на структуру и способность органического вещества к биодеградации, внося, таким образом, свой вклад в судьбу растворенного органического вещества в прибрежной зоне. Помимо речного стока, значительный вклад в запасы растворенного органического вещества, присутствующего в прибрежной зоне, вносит сезонная автохтонная продукция.

В пределах России в Черное море впадают более двадцати малых рек (среднегодовой расход которых менее 5 m^3/s), а также несколько сред-

них: Пшада, Вулан, Туапсе, Псезуапсе, Сочи, для которых характерен среднегодовой расход порядка 10–15 m^3/s и годовой объем стока порядка 0.3–0.5 km^3 . Более крупные реки в восточной части российского побережья (Шахе и Мзымта) имеют среднегодовой расход 37 и 49 m^3/s и годовой объем стока 1.2 и 1.6 km^3 соответственно [3, 9]. Общий среднемноголетний объем стока в Черное море с территории России – около 7 km^3 в год, что составляет лишь 2% от суммарного пресноводного стока в море. Возможно поэтому влиянию стока малых и средних российских рек в Черное море ранее уделялось сравнительно мало внимания. Однако этот сток, являясь относительно незначительным компонентом водного баланса для моря в целом, может тем не менее оказывать заметное влияние на гидрофизику, гидрохимию и гидробиологию в системе суши–море в масштабах российского черноморского шельфа [20]. Особенно остро для российского сектора Черного моря стоит вопрос о переносе загрязнения с материковым стоком в акваториях крупных городов: Анапа, Новороссийск, Геленджик, Туапсе, Сочи [5]. Так в прибрежные воды крупнейшего курорта страны города Сочи ежегодно в море сбрасывается около 90 млн тонн загрязненных сточных вод и лишь 15% из них могут считаться чистыми или нормативно-очищенными [1].

Сведения о выносе органического вещества реками в Черное море крайне бедны. К настояще-

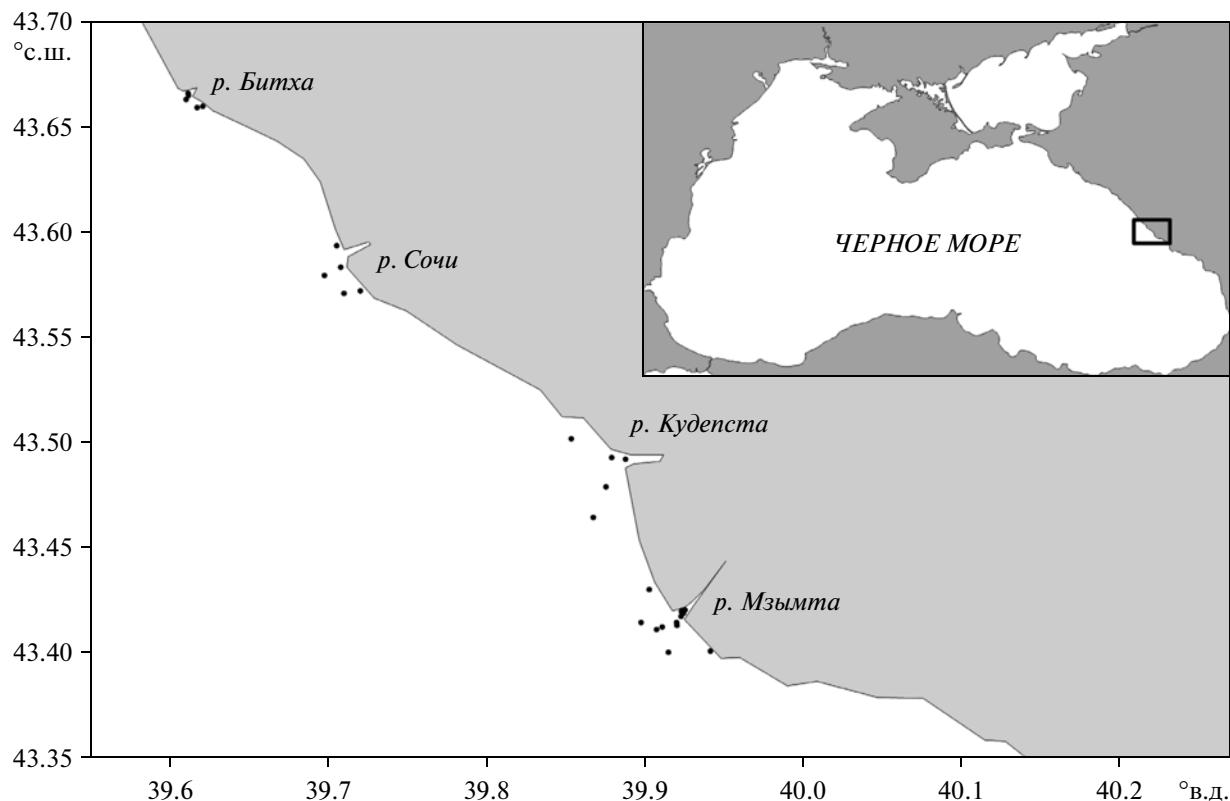


Рис. 1. Карта района работ в 2012 г.

му времени опубликованы только результаты исследований о выносе органического вещества рекой Дунай [18, 25, 16]; данные же о влиянии других рек и о процессах, протекающих с участием РОУ в районах их выноса, отсутствуют вовсе.

Основная цель данной работы – оценить вклад малых рек района Большого Сочи в запасы РОУ прибрежной акватории Черного моря, а также исследовать влияние антропогенного фактора на содержание РОУ в районе речного выноса.

ОБЪЕКТ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

С целью исследования закономерностей распространения речного стока и переносимых им загрязнений в прибрежной зоне, в рамках ежегодных комплексных экспедиционных работ Института океанологии РАН на Черном море с 2006 г. была начата специальная программа “Малые реки Черного моря” [5]. С 2009 по 2014 гг. эти исследования выполнялись в черте Большого Сочи. В пределах исследуемого района в море впадают реки Мзымта, Кудепста, Хоста, Сочи, Битха и др. Практически все экспедиции осуществлялись в один и тот же период года – май или первые дни июня, – который в этом районе обычно соответствует паводковому стоку рек. Гидрохимические исследования сопровождали все экспедиции, на-

чиная с 2006 г. [10]. Особенности распределения РОУ в речной воде и прибрежной части моря исследовались в 2012–2014 гг.

В пределах полигона Большого Сочи (рис. 1) в море впадает ряд средних и малых рек. Этот район особенно интересен для исследования, поскольку изучаемые реки (Мзымта, Кудепста, Сочи, Битха и др.) значительно отличаются друг от друга по морфологическим характеристикам и степени антропогенной нагрузки, что отражается на химическом составе вод. Эти различия позволяют исследовать распространение по прибрежной акватории растворенных веществ (в том числе и РОУ), поступающих с водами отдельных водотоков [6, 11] и распределение РОУ для приустьевых областей различных типов. Основные характеристики рек, рассмотренных в этой работе, представлены в табл. 1.

Мзымта – самая крупная река на территории России, впадающая в Черное море. В верховьях р. Мзымта практически все лето лежит снег, и питают Мзымту небольшие ледники, фирновые снеговые поля хребтов Агепсты, Псеашхо, Чугуша. Кроме того, бассейн реки в верхнем течении очень богат родниками и источниками, подпитывающее значение которых особенно заметно в меженный период. Минерализация воды Мзымты меняется от малой в верховьях (50 мг/л) до

Таблица 1. Гидрологические характеристики рек исследуемого полигона

Название реки	Длина, км	Площадь водосбора, км ²	Высота истока над уровнем моря, м	Средний расход, м ³ /с	Источник питания
Мзымта	89	885	2980	45.6	Дождевой, подземный, сезонно-снеговой, снегово-ледниковый
Кудепста	23	85.4	780	3.4	Дождевой, подземный
Сочи	45	296	1813	16.1	Дождевой, подземный, сезонно-снеговой
Битха	~4	27–30	220	0.3	Дождевой, подземный

средней в среднем и нижнем течении (200 мг/л). Сочи – третья по длине река в сочинском районе после Мзымты и Шахэ. Почти половина ее бассейна лежит на высоте более 1000 м. Питание реки Сочи смешанное. Весной оно происходит за счет таяния снегов, летом и осенью за счет дождей. Также реку питают грунтовые воды. Если Сочи и Мзымта относятся к средним рекам, то Кудепста и Битха – к малым. Река Кудепста берет начало в районе хребта Ефрем. Исток реки Битха находится примерно в 4-х км от берега моря в районе поселка Верхнее Уч-Дере. В высотной зоне изучаемого района до 1000 м талый сток составляет 7%, дождевой – 74%, подземный – 19% [9]. Поэтому для рек Кудепста и Битха дождевой сток является основным источником питания. В 1.5 км от своего устья Битха протекает через район полигона твердых бытовых отходов поселка Лоо.

Почвы, залегающие в руслах рек изучаемого района, довольно разнообразны и имеют ярко выраженную вертикальную зональность. На побережье расположены желтоземные, выше – бурые, подзолистые почвы, ближе к горам – горнолуговые и маломощные примитивные горные почвы. Общей особенностью почв является их малая мощность, около 0.3–0.4 м. Во многих местах почвенный слой едва прикрывает скальный грунт. Таким образом, высота водосбора реки будет влиять на минерализацию речных вод и на содержание в них органического вещества.

Представленные в статье данные были получены в мае 2011 и 2012 гг. Схема расположения станций показана на рис. 1. Пробы воды отбирались пластиковым ведром с поверхности и батометром Нискина с придонных горизонтов. Во всех пробах определялись гидрохимические параметры: растворенный кислород, pH, общая щелочность, соленость, комплекс основных биогенных элементов, включающий в себя фосфаты, силикаты, нитраты, нитриты и растворенный в воде аммиак [10]. По данным температуры, солености, pH и общей щелочности было рассчитано содержание растворенного неорганического углерода (РНУ). Перечисленные виды анализа и расчет карбонатной

системы выполнялись по стандартным методикам [13, 19, 22].

Во время гидрохимических съемок проводился отбор проб на растворенный органический углерод. Пробы отбирались в пластиковую посуду и в течение дня доставлялись в лабораторию, где фильтровались через стекловолокнистые фильтры Whatman GF/F. Далее профильтрованные пробы подкислялись соляной кислотой до pH ≤ 2 и продувались химически инертным аргоном для удаления неорганического углерода.

Концентрация РОУ определялась методом высокотемпературного каталитического окисления на автоанализаторе общего углерода Vario TOC Cube немецкой фирмы Elementar. Данный метод предусматривает протекание реакции на платиновом катализаторе при температуре 850°C в токе освобожденного от влаги и двуокиси углерода газа-носителя. Присутствующее в пробе органическое вещество окисляется до углекислого газа. Инфракрасный детектор измеряет выделяющийся в процессе реакции CO₂.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты гидрохимических исследований в приусадебных районах рек Большого Сочи представлены в табл. 2. В приусадебном районе Кудепсты содержание карбонатного углерода в 4–5 раз больше чем в устье Мзымты, и в 1.5–2 раза больше РОУ. Приусадебной район Сочи в 1.5 раза богаче РНУ, чем устье Мзымты, и имеет примерно такое же содержание РОУ, как в Кудепсте. Повышенное содержание РНУ в Кудепсте может быть связано с тем, что большая часть бассейна реки находится в зоне красноземных и желтоземных почв, где широко распространены перегнойно-карбонатные почвы [12]. Бедность карбонатами Мзымты скорее всего обусловлена ее снегово-ледниковым происхождением [2, 9, 12]. Химический состав вод Мзымты отличается от Кудепсты и Сочи повышенным содержанием силикатов, что может быть объяснено обилием в бассейнах Мзымты пород диорита и гранита [4].

Таблица 2. Концентрации гидрохимических параметров в приусьевых районах рек Мзымта, Кудепста, Сочи и Битхи, измеренные за период экспедиционных работ в мае 2012 г.

Параметр	Приусьевые районы рек исследуемого полигона, 2012 г.					“Фоновое значение” морская вода в миле от берега
	р. Мзымта	р. Кудепста	р. Сочи	р. Битха (устье)	р. Битха (плюм)	
O ₂ , μM	—	—	246.92	—	214.32	226.38
pH	8.7	8.53	8.49	8.65	—	8.35
Alk, мг-экв/л	1.185	3.372	1.998	7.448	—	3.025
PO ₄ ³⁻ , μM	4.26	—	0.40	0.813	0.31	0.44
Si, μM	90.25	30.39	44.21	92.80	17.56	16.47
NO ₃ ⁻ , μM	12.54	—	17.04	—	11.88	1.19
NH ₄ ⁺ , μM	—	—	2.72	—	43.27	3.78
РНУ, μM	1084	3118	1772	6811	3185	2800
РОУ, μM	69.22	174.33	171.04	4678.31	673.33	238.98

Воды реки Битхи, в бассейне водосбора которой организована свалка твердых бытовых отходов, в отличие от стоков Мзымты, Сочи и Кудепсты, имеют рекордно высокие величины щелочности и аммонийного азота. Кроме того, река несет со своими водами экстремально большое содержание как растворенного неорганического, так и растворенного органического углерода. Концентрация РОУ в ее устье составляла 4678 μM, что примерно в 15–20 раз превышает концентрацию в поверхностных морских водах. Влияние Битхи прослеживается на расстоянии 100–150 м в направлении от побережья и около 1000 м во вдольбереговом направлении.

В воде рек Мзымта, Кудепста и Сочи содержится мало растворенного органического вещества по сравнению с морскими водами (рис. 2). Относительная бедность рек Мзымты, Кудепсты и Сочи органическим веществом, скорее всего, связана как с маломощностью почвенного покрова [8, 12], обедненного гуминами, так и с неспособностью изучаемых рек накапливать значительные количества органического вещества, продуцируемого живыми организмами. Самая длинная река Мзымта, при средней скорости течения 1.8 м/с, пробегает расстояние от истока до устья примерно за 14 часов. Этого времени недостаточно для продуцирования значительного количества органического вещества.

Обращает на себя внимание снижение концентраций РОУ более чем в два раза в устье реки Мзымты по сравнению с ее водами вверх по течению (рис. 3). На момент гидрохимических съемок в низовье реки от границ города до самого устья Мзымты испытывала существенную техногенную нагрузку, связанную со строительством берегоукрепительных сооружений и инфраструктуры

грузового порта. Изобилие взвеси, сопутствующее строительным работам, способствует адсорбции органического вещества на частицы этой взвеси [14], что значительно уменьшает концентрацию РОУ в растворенной форме. Стоит отметить, что соленость в точках с минимальной концентрацией РОУ полностью соответствует солености речной воды (~0.06 psu). Поэтому подобное снижение концентрации никак не может быть связано с флокуляцией, происходящей под действием проникающей в зону смешения морской воды, действующей в качестве электролита. Таким образом, переход органического вещества из растворенной формы во взвешенную происходит исключительно по причине влияния антропогенного фактора.

Хорошо отражает степень обогащения морской воды органическим углеродом по сравнению с речной зависимость отношений растворенного органического углерода к минеральному фосфору (РОУ : PO₄³⁻), к кремнию (РОУ : Si) и к минеральному азоту (РОУ : (NO₃⁻ + NO₂⁻)) от солености на всем исследуемом полигоне (рис. 4). Связь содержания РОУ с концентрацией биогенных элементов четко прослеживается в диапазоне солености от 4 до 16 psu. В зоне смешения вод происходит уменьшение содержания биогенных элементов при росте РОУ, тогда как при солености более 17 psu, характерной для поверхностных вод открытой части моря, отношение РОУ к биогенным элементам достигает максимальных величин и практически перестает зависеть от солености. Из этого можно сделать вывод, что, по мере потребления биогенных элементов клетками фитопланктона, в зоне смешения происходит накопление РОУ в водной массе. Таким образом, в районе выноса рек Мзымты, Кудепсты и Сочи

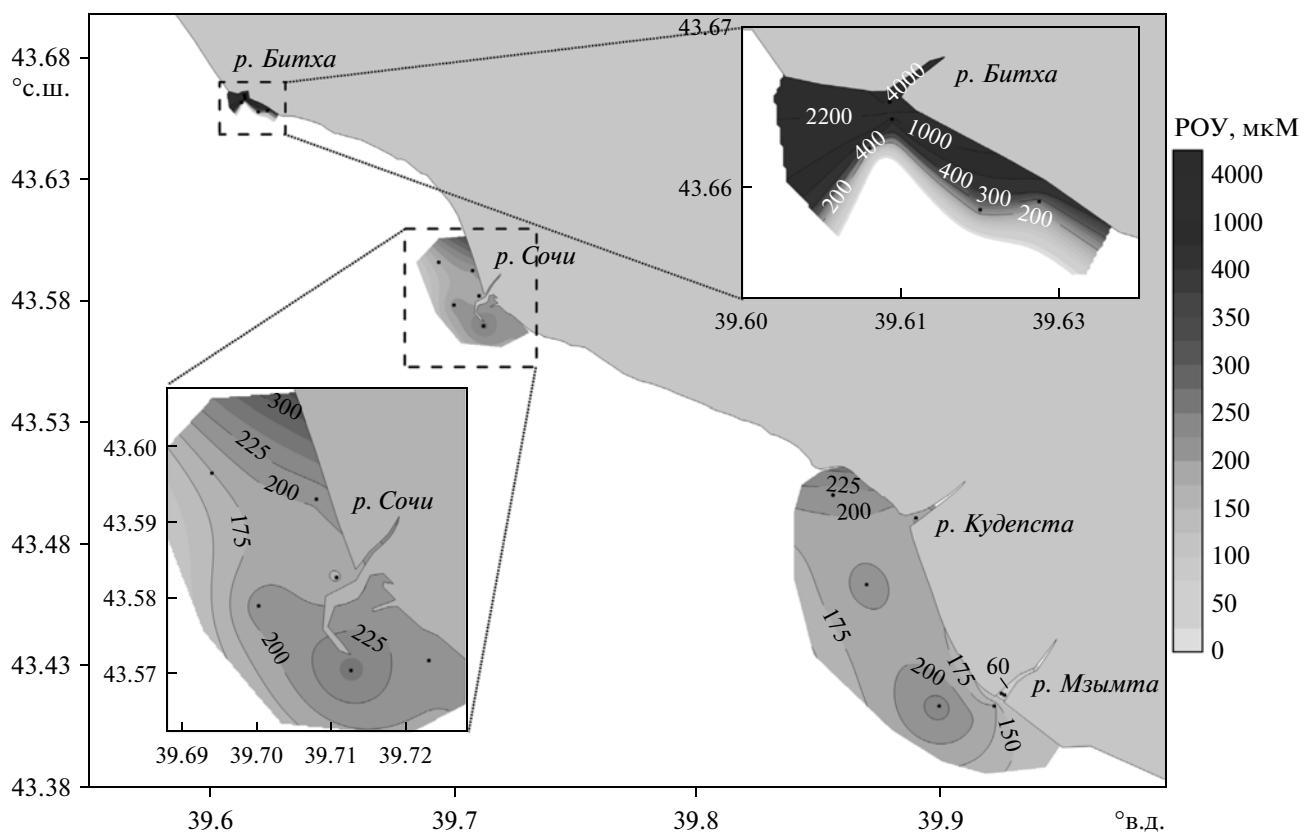


Рис. 2. Распределение по поверхности POY в исследуемом районе.

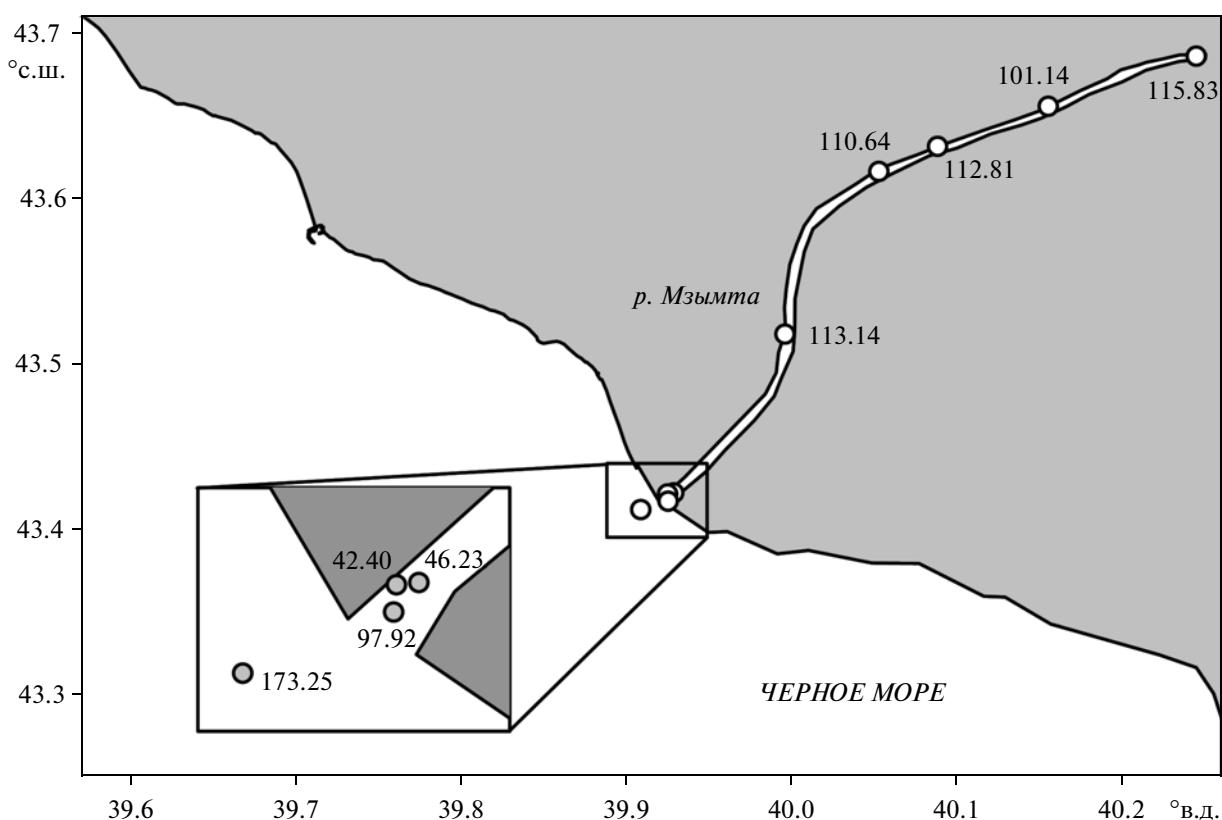


Рис. 3. Распределение POY в устье р. Мzymты и выше по течению.

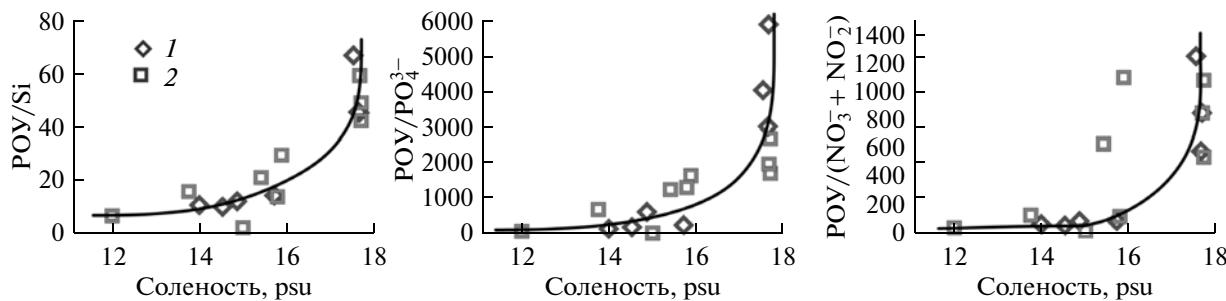


Рис. 4. Зависимость отношения РОУ к биогенным элементам в поле солености.
1 – 29.05.2011 г., 2 – 27.05.2011 г.

имеет место “вторичное” накопление РОУ, связанное не с аллохтонным выносом органического вещества, а скорее со значительным поступлением из рек биогенных элементов, стимулирующих первичную продукцию на внешней границе зоны смешения (речного плюма).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Реки изучаемого района относятся к рекам горного типа. Из-за своего крутого падения и небольшой длины они небогаты органическим веществом биогенного происхождения. Малая мощность почв, залегающих в бассейне водосбора исследуемых рек, также служит причиной невысоких концентраций РОУ. Таким образом, для рек Мзымты, Сочи и Кудепсты характерно более низкое содержание РОУ по сравнению с черноморской водой. Однако богатый биогенными элементами речной сток стимулирует прирост органического вещества автохтонного происхождения на мористой границе маргинального фильтра.

Кроме морфологических особенностей также оказывает значительное влияние на концентрации РОУ антропогенный фактор. Строительные работы, которые широко проводились и еще продолжаются в приусьевом районе Мзымты, послужили причиной того, что концентрация РОУ в нижнем течении реки уменьшилась почти вдвое, по сравнению с ее водами вверх по течению. Напротив, воды реки Битхи, в бассейне водосбора которой организовали свалку бытовых отходов, в отличие от стоков Мзымты, Сочи и Кудепсты, имеют рекордно высокое содержание РОУ, превышающее примерно в 15–20 раз концентрацию в поверхностных морских водах. Исследование стока средних и малых рек Сочи-Адлеровского района продемонстрировало, что РОУ может служить информативным индикатором распространения материального стока, в том числе и различных типов антропогенной нагрузки.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ: Программа фундаментальных исследований Президиума РАН № 23

“Фундаментальные проблемы океанологии: физика, геология, биология, экология” подпрограмма “Изменения химических характеристик морской среды под влиянием климатических и антропогенных факторов” и Соглашение № 14-17-00382 “Гидрофизические основы мониторинга и прогноза загрязнений природной среды на Российском шельфе Черного моря”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Амирханов М.М., Лукашина Н.С., Трунев А.П. Природные рекреационные ресурсы, состояние окружающей среды и экономико-правовой статус прибрежных курортов. М.: Экономика, 1997. 207 с.
2. Вивчар А.Н. Снежный покров и положение орографической снежевой линии в долине реки Мзымта (Западный Кавказ) в условиях современных климатических изменений // Криосфера Земли. 2010. Т. 14. № 4. С. 80–88.
3. Джсаошвили Ш.В. Реки Черного моря. Тбилиси: Фонд, 2003. 186 с.
4. Диденко Н.В. Минералы и горные породы Западного Кавказа // Приложение к коллекции минералов и горных пород. Сочинское отделение. Секция геологии и минералогии. Сочи: Русское географическое общество, 2006. 45 с.
5. Завьялов П.О., Маккавеев П.Н. Речные плюмы в акватории Сочи // Наука в России. 2014. № 2. С. 4–12.
6. Костылева А.В., Степанова С.В., Полухин А.А. Биогеохимические особенности материального стока российского сектора Черного моря в районе Большого Сочи // Геология морей и океанов: Материалы XX Международной научной конференции по морской геологии. Т. IV. М.: ГЕОС, 2013. С. 70–74.
7. Лисицын А.П. Маргинальный фильтр океанов // Океанология. 1994. Т. 34. № 5. С. 735–743.
8. Лисицын А.П. Маргинальные фильтры и биофильеры мирового океана // Океанология на старте XXI века / Ред. Верещака А.Л. М.: Наука, 2008. С. 159–224.
9. Лурье П.М. Водные ресурсы и водный баланс Кавказа. СПб.: Гидрометеоиздат, 2002. 506 с.
10. Маккавеев П.Н., Полухин А.А., Степанова С.В. Работы по изучению приусьевых областей малых и

- средних рек в прибрежной зоне Российского сектора Черного моря. Экологическая безопасность прибрежной и шельфовой зон и комплексное использование ресурсов шельфа // Сб. тр. НАН Украины. Вып. 27. МГИ, ИГН, ОФ Ин БЮМ / Ред. Иванов В.А. (гл. ред.) и др. Севастополь, 2013. С. 412–417.
11. *Маккавеев П.Н., Полухин А.А., Степанова С.В.* Влияние стока малых и средних рек на гидрохимическую структуру прибрежных районов Черного моря (по материалам прибрежных экспедиций ИО РАН). Органическое вещество и биогенные элементы во внутренних водоемах и морских водах // Материалы V всероссийского симпозиума с международным участием. 10–14 сентября 2012 г., г. Петрозаводск. Петрозаводск: Карельский научный центр РАН, 2012. С. 319–321.
 12. Ресурсы поверхностных вод СССР. Т. 9. Закавказье и Дагестан // Западное Закавказье Вып. 1 / Под ред. Хмаладзе Г.Н. Л.: Гидрометеоиздат, 1969. 312 с.
 13. Руководство по химическому анализу морских и пресных вод при экологическом мониторинге рыболовственных водоемов и перспективных для промысла районов Мирового океана / Ред. Сапожников В.В. М.: Изд-во ВНИРО, 2003. 202 с.
 14. *Смирнов А.Д.* Сорбционная очистка воды. Л.: Химия, 1982. 168 с.
 15. *Avery G.B., Jr., Willey J.D., Kieber R.J. et al.* Flux and bioavailability of Cape Fear River and rainwater dissolved organic carbon to Long Bay, southeastern United States // Global biogeochemical cycles. 2003. V. 17. № 2. P.11-1–11-6.
 16. *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.
 17. *Cauwet, G.* DOM in the coastal zone // Biogeochemistry of Marine Dissolved Organic Matter / Eds. Hansell D.A., Carlson C.A. San Diego: Academic Press, 2002. P. 579–609.
 18. *Cauwet G., Deliat G., Krastev A. et al.* Seasonal DOC accumulation in the Black Sea: a regional explanation for a general mechanism // Marine Chemistry. 2002. № 79. P. 193–205.
 19. Handbook of methods for the analysis of the various parameters of the carbon dioxide system in sea water, Rep. ORNL/CDIAC-74 / Eds. Dickson A. G., Golet C. Washington, D.C.: U.S. Dep. of Energy, 1994. 180 p.
 20. *Kostyleva A.V., Podymov O.I., Makkaveev P.N. et al.* Influence of small rivers runoff on the hydrochemical structure of coastal waters of the north-eastern Black Sea // Coastal Engineering 2011: Conference proceedings. San-Diego: ASCE, 2011. P. 286–297.
 21. *Miller W.L.* Effects of UV Radiation on Aquatic Humus: Photochemical Principles and Experimental Considerations // Aquatic Humic Substances. Ecology and biogeochemistry. New York: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1998. P. 125–144.
 22. *Millero F.J.* Thermodynamics of the carbon dioxide system in oceans // Geochimica et Cosmochimica Acta. 1995. V. 59. № 4. P. 661–677.
 23. *Mopper K., Kieber D.J.* Photochemistry and the cycling of carbon, sulfur, nitrogen and phosphorus // Biogeochemistry of Marine Dissolved Organic Matter / Eds. Hansell D.A., Carlson C.A. San Diego: Academic Press, 2002. P. 456–508.
 24. *Moran M.A., Sheldon W.M. Jr., Sheldon J.E.* Biodegradation of riverine dissolved organic carbon in five estuaries of the southeastern United States // Estuaries. 1999. № 22(1). P. 55–64.
 25. *Saliot A., Derieux S., Sadouni N. et al.* Winter and Spring Characterization of Particulate and Dissolved Organic Matter in the Danube–Black Sea Mixing Zone // Estuarine, Coastal and Shelf Science. 2002. № 54. P. 355–367.

Distribution of Dissolved Organic Carbon in River Mouth Areas of the Big Sochi Region (North-Eastern Part of the Black Sea)

A. V. Kostyleva

This work was aimed at estimation of an input of small and medium rivers of Sochi-Adler area into the standing stock of dissolved organic carbon (DOC) in the coastal zone of the Black Sea. Presented data were acquired in May 2011 and May 2012 in the coastal region of the Big Sochi. Studied area included river mouths of the Mzymta, Kudepsta, Sochi and Bitkha rivers, where mean DOC concentrations were 69.22 μM , 174.33 μM , 171.04 μM and 4678.31 μM respectively, while the background seawater concentration of the DOC (two kilometers away from the river mouth) was about 220 μM . The Mzymta, Kudepsta, Sochi and Bitkha rivers significantly differ in chemical composition, including the amount of carried organic matter, mainly due to the difference in height of their water-producing areas, different contribution of feeding sources and different anthropogenic impact.