

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ФЕДЕРАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ЦЕНТР
«МОРСКОЙ ГИДРОФИЗИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ РАН»

На правах рукописи

ГУРОВА ЮЛИЯ СЕРГЕЕВНА

**ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ОКИСЛИТЕЛЬНО-
ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ УСЛОВИЙ НА ГРАНИЦЕ ВОДА – ДОННЫЕ
ОТЛОЖЕНИЯ В ПРИБРЕЖНЫХ РАЙОНАХ РОССИЙСКОГО СЕКТОРА
АЗОВО-ЧЕРНОМОРСКОГО БАССЕЙНА**

Специальность 1.6.17 – океанология

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата географических наук

Научный руководитель
кандидат географических наук
Орехова Наталья Александровна

Севастополь – 2023

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	6
РАЗДЕЛ 1 ДОННЫЕ ОТЛОЖЕНИЯ. СТРУКТУРА, ОСОБЕННОСТИ И ФАКТОРЫ ФОРМИРОВАНИЯ В НИХ ОКИСЛИТЕЛЬНО- ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ УСЛОВИЙ	25
1.1 Донные отложения.....	25
1.1.1 Общее описание.	25
1.1.2 Твердая фаза.	26
1.1.3 Жидкая фаза.....	27
1.2 Окислительно-восстановительные условия в донных отложениях.....	29
1.3 Факторы, влияющие на окислительно-восстановительные условия в донных отложениях.....	31
Выводы к разделу 1	34
РАЗДЕЛ 2 ФИЗИКО-ГЕОГРАФИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ И ХАРАКТЕРИСТИКИ РАЙОНОВ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	36
2.1 Прибрежные районы Азово-Черноморского бассейна	36
2.1.1 Общее описание района.	36
2.1.2 Северо-западный район.....	37
2.1.3 Южный берег Крыма и Феодосийский залив	41
2.1.4 Керченский пролив и предпроливье.	44
2.1.5 Северо-восточный район.....	47
2.2 Бухты Севастопольского региона.....	50
2.2.1 Общее описание района	50

2.2.2 Севастопольская бухта.....	51
2.2.3 Круглая бухта.....	53
2.2.4 Камышовая бухта.....	54
2.2.5 Казачья бухта.....	54
2.2.6 Балаклавская бухта.....	55
Выводы к разделу 2.....	57
РАЗДЕЛ 3 МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРИДОННОГО СЛОЯ ВОД, ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ И ПОРОВЫХ ВОД.....	59
3.1 Методика отбора проб донных отложений.....	59
3.2 Определение химического состава морской воды.....	59
3.2.1 Определение содержания кислорода в морской воде.....	59
3.3 Определение химического состава поровых вод.....	60
3.4 Определение геохимических характеристик донных отложений.....	65
3.4.1 Гранулометрический анализ.....	65
3.4.3 Натуральная влажность.....	67
3.4.4 Пористость.....	67
3.5 Оценка потоков кислорода в верхнем слое донных отложений.....	68
3.6 Бентосно–пелагическая модель Bottom RedOx Model (BROM).....	69
Выводы к разделу 3.....	74
РАЗДЕЛ 4. ХАРАКТЕРИСТИКИ ГЕОХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ПОРОВЫХ ВОД И ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ, ОПРЕДЕЛЯЮЩИЕ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ УСЛОВИЯ В ОТЛОЖЕНИЯХ.....	76

4.1. Прибрежные районы Азово-Черноморского бассейна	76
4.1.1. Материал исследования.....	76
4.1.2 Северо-западный район.....	77
4.1.3 Южный берег Крыма и Феодосийский залив	81
4.1.4 Керченский пролив и предпроливье	87
4.1.5 Северо-восточный район.....	95
4.2 Бухты Севастопольского региона.....	101
4.2.1 Материал исследования.....	101
4.2.2 Севастопольская бухта	102
4.2.3 Круглая бухта	105
4.2.4 Камышовая бухта	107
4.2.5 Казачья бухта.....	111
4.2.6 Балаклавская бухта	113
4.3 Факторы, определяющие современные окислительно-восстановительные условия в донных отложениях.....	116
4.4 Потоки кислорода в верхнем слое донных отложений.....	125
Выводы к разделу 4.....	129
РАЗДЕЛ 5 ИССЛЕДОВАНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ УСЛОВИЙ НА ГРАНИЦЕ ВОДА – ДОННЫЕ ОТЛОЖЕНИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЧИСЛЕННОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ	132
5.1 Валидация биогеохимического блока бентосно-пелагической модели Bottom RedOx Model (BROM).....	132

5.2 Численное моделирование характеристик окислительно-восстановительных условий на границе вода – донные отложения в Севастопольской бухте	136
Выводы к разделу 5	139
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	141
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ	144
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	145
ПРИЛОЖЕНИЕ А	180

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования и степень ее разработанности

Черное море считается естественной природной лабораторией [Страхов, 1971], где влияние климатических факторов на такие характеристики, как содержание кислорода, биогенных элементов и пр., имеет более значимый отклик, чем в океане. При этом экосистема Азово-Черноморского бассейна испытывает на себе сильное антропогенное давление (рекреационное освоение, зарегулирование стока рек, загрязнение моря в результате судоходства, вынос загрязняющих веществ с речными водами и т.д.) [Kononov et al., 2007; Taillefert et al., 2007], что также отражается на характеристиках экосистемы.

Прибрежные экосистемы Черного моря характеризуются высоким биоразнообразием, активно используются в качестве площадки для выращивания марикультур и рыбного промысла, а также являются зонами рекреации, что обуславливает их значимую роль в социально-экономической сфере региона [Современное состояние..., 2003; Вселенцы в биоразнообразии..., 2010]. Комплексное влияние факторов естественного характера (ограниченная динамика вод, поступление органического вещества (ОВ) и биогенных элементов с речным стоком), а также антропогенного происхождения (дополнительное поступление органического вещества и загрязнителей с коммунально-бытовыми и ливневыми стоками, а также в результате развития селитебных зон в береговой зоне) приводит к интенсивному заиливанию донных отложений (ДО), накоплению в них органического углерода, развитию дефицита кислорода в донных отложениях и придонном слое вод. В результате это отражается на гидрохимических характеристиках придонного слоя вод и может приводить к возникновению зон экологического риска и снижению социально-экономической и рекреационной привлекательности региона. Характерными примерами таких акваторий в пределах Российского сектора Азово-Черноморского бассейна являются Каркинитский, Феодосийский и Таманский заливы, а также бухты Севастопольского региона [Система Черного моря..., 2008; Тихонова и др., 2016;

Санитарно-биологические..., 2018]. Этим районам в данной работе в дальнейшем будет уделено внимание.

Донные отложения являются квазистационарной многокомпонентной системой [Орехова и Коновалов, 2018] и могут рассматриваться в качестве интегрального показателя состояния морских экосистем [Егоров, 2019], а также влиять на океанологические характеристики придонного слоя вод за счет формирования потоков веществ на их границе [Вершинин и Розанов, 2002]. Именно с донными отложениями в первую очередь ассоциируется конечный этап трансформации, миграции и накопления различных веществ [Овсяный и Гуров, 2016]. Неотъемлемой частью донных отложений являются поровые воды – жидкая фаза донных отложений [Розанов и Волков, 2009]. По качественному и количественному составу поровых вод можно судить о протекающих в донных отложениях биогеохимических процессах, а также об окислительно-восстановительных условиях в них.

Комплексное исследование донных отложений позволяет изучить биогеохимические процессы, определяющие окислительно-восстановительные и кислотно-основные свойства отложений, содержание подвижных форм металлов, возможность их связывания или перехода в водную толщу, а также оценить состояние морской экосистемы в целом и описать механизм ее возможного изменения.

Наличие кислорода и его концентрация в верхнем слое донных отложений, содержание и реакционная способность органического вещества, гранулометрический состав позволяют изучить вклад их в формирование характеристик окислительно-восстановительных условий на границе вода – донные отложения. Дополнительным фактором, определяющим характеристики окислительно-восстановительных условий, является динамика вод – ограниченный водообмен и стратификация водной толщи способствуют смещению окислительно-восстановительных условий в сторону восстановленных (анаэробных), изменению гидрохимических характеристик придонного слоя вод и ухудшению экологического состояния морских прибрежных экосистем.

Содержание кислорода, как ключевого компонента, определяет окислительно-восстановительную обстановку и саму возможность существования аэробных биологических организмов. В случаях, когда скорость потребления кислорода превышает скорость его поступления, в донных отложениях и водной толще развивается дефицит кислорода [Diaz, 2001]. Это приводит к смещению последовательности биогеохимических процессов с участием органического вещества со сменой аэробных условий на анаэробные [Гуров и др., 2022а]. В результате формируются бескислородные зоны [Орехова и Коновалов, 2018, Meysman et al., 2003]. В этих условиях происходит угнетение дыхательной деятельности бентосных организмов и снижение их видового разнообразия [Zhang et al., 2010] с преобладанием видов, выживающих в условиях дефицита кислорода [Лосовская, 2011; Гуров и др., 2022а].

В настоящее время достаточно подробно рассмотрены особенности вертикального распределения кислорода в водной толще Черного моря, преимущественно в глубоководных районах, получены оценки положения границ субкислородной зоны [Кондратьев и Видничук, 2018, 2020; Видничук и Коновалов, 2021]. Исследованию пространственного и вертикального распределения кислорода в водной толще прибрежных районов Крыма в настоящее время практически не уделено внимания [Кондратьев, 2009, 2018]. Для Севастопольского региона исследование содержания кислорода в водной толще в течение продолжительного времени проводится на примере Севастопольской бухты [Овсяный и др., 2000; Кондратьев, 2010; Свищев и др., 2011; Заика и др., 2011].

Гранулометрический состав, влажность, содержание органического углерода – важные геохимические характеристики отложений, которые дают основу для понимания протекающих в них биогеохимических процессов [Волков, 1973, 1979; Орехова и Коновалов, 2009; Розанов и Волков, 2009]. Результаты ранних исследований этих характеристик для прибрежных районов Российского сектора Азово-Черноморского бассейна отражены в работах [Шимкус и Митропольский, 1979; Митропольский и др., 1982; Геология шельфа

УССР..., 1985; Шнюков и др., 2003; Гуров и др., 2014; Овсяный и др., 2015; Овсяный и Гуров, 2016], а для бухт Севастопольского региона в работах [Osadchaya et al., 2003; Романов и др., 2007; Игнатъева и др., 2008; Овсяный и др., 2009]. В настоящее время исследование геохимических характеристик донных отложений проводится в рамках изучения особенностей накопления и пространственного распределения различных загрязняющих веществ в акваториях Крымского шельфа [Котельянец и Коновалов, 2008, 2012; Гуров и др., 2014; Тихонова и др., 2016] и бухтах Севастопольского региона [Соловьёва и Тихонова, 2018; Малахова и др., 2020; Гуров и Котельянец, 2022].

Изучению химического состава поровых вод донных отложений посвящен ряд работ [Горшкова, 1970; Шишкина, 1972; Розанов и Вершинин, 2002; Гурский, 2003; Konovalov et al., 2007; Орехова и Коновалов, 2009, 2018; Orekhova and Konovalov, 2019]. Однако результаты, полученные в некоторых из этих работ, устарели [Горшкова, 1970; Шишкина, 1972; Розанов и Вершинин, 2002; Гурский, 2003], а более поздние работы [Konovalov et al., 2007; Орехова и Коновалов, 2018] посвящены исследованию поровых вод донных отложений в глубоководных районах Черного моря. В настоящее время наиболее подробно исследован химический состав поровых вод донных отложений Севастопольской бухты [Орехова и Коновалов, 2009, 2018; Орехова и др., 2019a].

Кроме исследования геохимического состава твердой фазы и химического состава жидкой фазы отложений важно изучать процессы и потоки веществ на границе вода – донные отложения. Высокие величины потока кислорода в отложения приводят к его интенсивному потреблению из придонного слоя вод и развитию в них гипоксии. В свою очередь, высокие концентрации сероводорода в донных отложениях определяют его поток из донных отложений в придонный слой вод. Особенности протекания этих процессов играют важную роль в формировании биогеохимической структуры донных отложений и придонного слоя вод, прогноза устойчивости морских экосистем и вероятности формирования в них зон экологического риска. Ранние исследования потоков вещества на границе вода-донные отложения для прибрежных районов Российского сектора

Азово-Черноморского региона представлены в работах [Розанов, 1995; Вершинин и Розанов, 2002; Пахомова и др., 2003; Розанов и др., 2010; Орехова и Коновалов, 2018; Чекалов, 2019]. Однако выполненные исследования не регулярны по времени и пространству и поэтому требуют дополнения и уточнения.

Анализ литературных источников показал, что гидрологические и гидродинамические характеристики водной толщи на шельфе Крымского п-ова в настоящее время активно исследуются в рамках рейсов на НИС «Профессор Водяницкий» и широко представлены в работах [Артамонов и др., 2017, 2018, 2019, 2020].

Таким образом, можно отметить, что в отличие от исследований гидрологических и гидродинамических характеристик вод, мониторинг геохимических характеристик донных отложений и химического состава поровых вод в настоящее время, как правило, проводится эпизодически, а анализ влияния гидролого-гидрохимических характеристик придонного слоя вод и геохимических характеристик донных отложений на формирование окислительно-восстановительных условий в них для прибрежных районов Черного моря ранее не проводился [Gurova et al., 2022]. Однако характеристики придонного слоя вод во многом зависят от окислительно-восстановительных условий в донных отложениях. Изменение физико-химических условий в донных отложениях может стать причиной развития зон экологического риска в воде. Таким образом, оценка влияния гидролого-гидрофизических факторов на формирование окислительно-восстановительных условий на границе вода – донные отложения представляет большой научный и практический интерес и является актуальной задачей. Полученные результаты в дальнейшем могут быть использованы при постановке модельных экспериментов для оценки состояния морской среды и прогноза ее изменчивости, в частности, в условиях возрастающего антропогенного воздействия и изменения климата.

Стоит отметить, что на основе данных натурных измерений можно получить важную информацию о современном состоянии акватории, но

использование результатов численных расчетов позволяет получить более обобщенное и широкомасштабное (в пространстве и времени) представление о возможных изменениях характеристик экосистемы при изменении условий и дать оценку изменения распределения исследуемых параметров морской среды. Совместное использование данных натуральных наблюдений и результатов модельных расчетов дает возможность предсказать развитие анаэробных условий в акватории и образование зон экологического риска.

Применение методов математического моделирования для оценки гидролого-гидрохимических параметров вод, а также распространения загрязняющих примесей проводится на регулярной основе, как для Черного моря [Kononov et al., 2006; Yakushev et al., 2007; Pakhomova et al., 2014], так и для бухт Севастопольского региона [Кубряков, 2004; Михайлова и Шапиро, 2005; Алексеев и др., 2012; Рябцев и Лемешко, 2014; Белокопытов и др., 2019]. Однако современных исследований окислительно-восстановительных процессов в донных отложениях и водной толще и их динамики с использованием методов математического моделирования для акваторий Севастопольских бухт не проводилось. Изучению изменчивости окислительно-восстановительных условий в донных отложениях и водной толще при влиянии различных факторов с использованием методов математического моделирования посвящены работы [Yakushev, 2013; Kremp et al., 2016; Yakushev et al., 2017, 2020; Pakhomova et al., 2018].

Бентосно-пелагическая модель *Bottom RedOx Model (BROM)* [Yakushev et al., 2017], в отличие от существующих биогеохимических моделей, содержит подробное описание многих химических реакций в различных окислительно-восстановительных условиях, а также учитывает изменения форм химических элементов (Mn, Fe и S) и их соединений ($MnCl_2$, FeS, S^0 , S_2O_3), что не учитывается в большинстве работ при математическом моделировании окислительно-восстановительных процессов [Yakushev et al., 2017]. Исходя из этого в настоящей работе будет использована математическая модель *BROM*. При этом, если на глубоководную часть Черного моря антропогенное влияние практически

не оказывается [Система Черного моря..., 2018], а для прибрежных районов уровень антропогенной нагрузки выше [Петренко и др., 2015; Тихонова и др., 2016], то бухты Севастопольского региона одни из наиболее загрязненных акваторий Черного моря [Орехова и др., 2018а; Гуров и Котельянец, 2022]. Поэтому анализ современных окислительно-восстановительных условий на границе вода – донные отложения в Севастопольской бухте, полученных с использованием натуральных данных и результатов численных расчетов, является актуальным. Полученные результаты позволят в будущем оценить вероятность возникновения зон экологического риска в исследуемом районе.

Цель и задачи исследования. Целью настоящей работы является выявление особенностей развития окислительно-восстановительных условий на границе вода – донные отложения в прибрежных районах Российского сектора Азово-Черноморского бассейна с использованием натуральных данных и результатов численного моделирования.

Для достижения цели решались следующие **задачи**:

1. получить новые экспериментальные данные о качественном и количественном химическом составе поровых вод донных отложений (распределение кислорода, сероводорода, окисленных и восстановленных форм железа и марганца) и геохимических характеристиках донных отложений (гранулометрический состав, содержание органического углерода);
2. определить величину потока кислорода на поверхности и в верхнем слое донных отложений;
3. выделить особенности пространственной изменчивости изучаемых характеристик поровых вод и донных отложений исследуемых акваторий;
4. оценить влияние геохимических характеристик на формирование окислительно-восстановительных условий и поток кислорода в поверхностном слое донных отложений;
5. выполнить анализ изменчивости характеристик химического состава придонных и поровых вод Севастопольской бухты при изменении условий среды с использованием модели *BROM*, оценить динамику окислительно-

восстановительных условий в донных отложениях с использованием данных натуральных наблюдений и численных расчетов.

Объект исследования – придонный слой вод, донные отложения и поровые воды северо-западного района, Южного берега Крыма, Керченского пролива, северо-восточного района и бухт Севастопольского региона.

Предмет исследования – гидрохимические характеристики придонного слоя вод, геохимические характеристики донных отложений, химический состав поровых вод.

Научная новизна полученных результатов

Впервые для прибрежных районов Российского сектора Азово-Черноморского бассейна получены особенности пространственного распределения химического состава (распределение O_2 , $Mn(II)$, $Fe(II, III)$, H_2S) поровых вод верхнего слоя донных отложений. Для прибрежных районов Черного моря и бухт Севастопольского региона сформирован и проанализирован уникальный массив данных о гранулометрическом составе донных отложений, их пористости и содержании в них органического углерода, что позволило определить особенности пространственного распределения этих характеристик.

Впервые для прибрежных районов Российского сектора Азово-Черноморского бассейна и бухт Севастопольского региона установлена связь между формированием окислительно-восстановительных условий на границе вода – донные отложения и гидрологическими (скорости течений), геоморфологическими (глубина, рельеф дна), гидрохимическими характеристиками вод (содержание кислорода, степень насыщения им придонного слоя вод), геохимическими характеристиками отложений (гранулометрический состав, пористость, содержание органического углерода), на основе сформированного уникального массива данных.

Впервые для исследуемых прибрежных районов Азово-Черноморского бассейна и бухт Севастопольского региона выявлены зависимости между вертикальным распределением органического углерода в отложениях и концентрациями сероводорода в поровых водах донных отложений. Установлено,

что с глубиной возрастает, как содержание органического углерода в колонках, так и концентрация сероводорода. Для бухт Севастопольского региона получена высокая положительная линейная корреляционная зависимость концентрации кислорода от доли крупно- и среднезернистой фракций в донных отложениях.

Впервые получены и проанализированы величины потока кислорода в верхнем слое донных отложений для исследуемых районов. Подтверждена зависимость величины потока кислорода от содержания органического углерода и доли крупно- и среднезернистой фракции в отложениях.

Впервые для Севастопольской бухты на основе одномерной бентосно-пелагической модели *BROM* получена оценка воздействия поступления большого количества органического вещества в акваторию на окислительно-восстановительные условия в донных отложениях и придонном слое вод.

Теоретическая и практическая значимость работы

Полученные в диссертации результаты расширяют современные представления о структуре и пространственной изменчивости геохимического состава донных отложений, характере вертикального распределения растворенных O_2 , $Mn(II)$, $Fe(II, III)$, FeS , H_2S в поровых водах отложений для мелководных акваторий (Керченский пролив), акваторий с затруднённым водообменом (Таманский залив), открытых приглубых акваторий с интенсивной динамикой вод (Южный берег Крыма, северо-восточный район), высоким уровнем антропогенного воздействия (бухты Севастопольского региона).

Полученные натурные данные показали, что главными факторами, определяющими формирование анаэробных условий (Каркинитский и Феодосийский заливы) на границе вода – донные отложения являются преобладание мелкозернистой фракции в отложениях и интенсивное накопление органического углерода при слабой динамике вод. При формировании аэробных условий (Южный берег Крыма, северо-восточный район) главным фактором, определяющим окислительно-восстановительные условия, является динамика вод. Полученные результаты в дальнейшем могут быть использованы при оценке рисков формирования и развития зон дефицита кислорода в донных отложениях и

придонном слое вод, а также при разработке мер, направленных на оценку рекреационной и социально-экономической привлекательности прибрежных акваторий.

Методология и методы исследования

Пробы поверхностного слоя донных отложений были отобраны в период с 2018 г. по 2021 г. В прибрежной части Азово-Черноморского бассейна было отобрано 90 проб воды из придонного горизонта, 169 проб поверхностного слоя (0–5 см) донных отложений и 49 колонок, в бухтах Севастопольского региона – 67 проб поверхностного слоя и 11 колонок.

Для получения качественного и количественного состава поровых вод донных отложений применялся полярографический метод анализа с использованием стеклянного Au-Hg микроэлектрода. Для определения гранулометрического состава – комбинированный метод декантации и рассеивания. Содержание органического углерода ($C_{орг}$) определялось кулонометрически на экспресс-анализаторе АН-7529 по методике, адаптированной для морских донных отложений. Влажность донного осадка определяется как выраженное в % отношение массы воды, удаляемой из пробы при высушивании, к массе этой же пробы после сушки. Пористость отложений определялась как отношения массы отложений естественной влажности к массе высушенных отложений с учетом их плотностей. Содержание растворенного кислорода в пробах воды определяли методом объемного титрования по Винклеру в модификации Карпентера.

Расчеты и построение графиков проводились с помощью программ «*Microsoft Excel*» и «*Grapher*», картографическое представление – с помощью программы «*Surfer*». Коэффициенты корреляции, а также их достоверность рассчитывались с помощью программы *Statistica*. В данной работе предполагается, что коэффициент корреляции между рассматриваемыми параметрами является статистически значимым, если уровень достоверности равен или превышает 95% ($p \leq 0,05$).

При проведении численных экспериментов по оценке окислительно – восстановительных условий и их динамики в донных отложениях и придонном слое вод применялась одномерная бентосно-пелагическая модель *Bottom RedOx Model (BROM)*.

Положения, выносимые на защиту

1. Пространственная изменчивость растворенных O_2 , $Mn(II)$, $Fe(II, III)$, H_2S в поровых водах в условиях изменения гранулометрического состава и пористости донных отложений, а также содержания в них органического углерода для прибрежных экосистем Российского сектора Азово-Черноморского бассейна на основе новых данных экспедиционных исследований МГИ РАН за период с 2018 по 2022 гг.

2. Характеристики окислительно-восстановительных условий в верхнем слое донных отложений определяются динамикой вод: высокая динамика вод способствует развитию аэробных условий (Южный берег Крыма, северо-восточный район), низкая – анаэробных (Феодосийский и Таманский заливы, бухты Севастопольского региона). На развитие анаэробных условий также оказывает влияние высокое содержание мелкозернистой фракции (>90%) и органического углерода (>1,5%) в донных отложениях.

3. Изменчивость величин потока кислорода в верхнем слое донных отложений определяется, преимущественно, долей мелкозернистой фракции, влажностью, пористостью, и в меньшей степени – содержанием органического углерода в верхнем слое отложений и кислорода в придонном слое вод.

4. По результатам численного моделирования для акватории Севастопольской бухты осуществлен прогноз изменчивости характеристик окислительно-восстановительных условий (концентрация кислорода, сероводорода, железа, содержание органического углерода). Показано, что при увеличении концентрации органического вещества в 2 раза развиваются субкислородные условия в придонном слое вод и анаэробные условия в донных отложениях, а при уменьшении в 2 раза – аэробные условия в водной толще и субкислородные условия в отложениях.

Степень достоверности результатов проведенных исследований

Отбор донных отложений проводился с помощью дночерпателя Петерсона в соответствии с требованиями нормативных документов и межгосударственного стандарта (ГОСТ, 1984; *ISO*, 2004). Отбор проб морской воды из придонного горизонта осуществляли с помощью батометра.

Для получения качественного и количественного состава поровых вод (содержание растворенных O_2 , $Mn(II)$, $Fe(II, III)$, FeS , H_2S) применялся полярографический метод анализа с использованием стеклянного $Au-Hg$ микроэлектрода, соединенного с потенциостатом *DLK-60 (Analytical Instrument Systems, Inc.)*. При калибровке рабочего электрода, используемого для определения растворенных кислорода и сероводорода, использовались йодометрические методы прямого и обратного объемного титрования (*РД 52.10.742-2010*, *РД 52.10.736-2010*), а для определения восстановленных железа и марганца были приготовлены калибровочные растворы. Достоверность результатов, полученных в диссертационной работе, подтверждается тем обстоятельством, что способ подготовки электрода, используемого в работе, является общепризнанным в области геохимии поровых вод и донных отложений.

Полученные в работе натурные данные не противоречат результатам исследований, опубликованных другими авторами в современных рецензируемых публикациях, для районов с похожими физико-географическими и океанологическими условиями.

Результаты расчетов получены с помощью одномерной бентосно-пелагической модели *BROM* – свободно распространяемого программного продукта с открытым кодом (<https://github.com/BottomRedoxModel>). Работы по верификации результатов численных расчетов с использованием модели *BROM* широко представлены в публикациях российских и зарубежных авторов для различных прибрежных районов по всему миру, включая Черное море.

Связь с научными программами, планами, темами

Работа выполнена в соответствии с научными планами и программами исследований Федерального государственного бюджетного учреждения науки

Федерального исследовательского центра «Морской гидрофизический институт РАН» в рамках следующих научно-исследовательских проектов и грантов:

- тема госзадания «Комплексные междисциплинарные исследования океанологических процессов, определяющих функционирование и эволюцию экосистем прибрежных зон Черного и Азовского морей» (шифр «Прибрежные исследования») № 0827-2018-0004 (2018–2020 гг.), исполнитель;
- тема госзадания «Комплексные междисциплинарные исследования океанологических процессов, определяющих функционирование и эволюцию экосистем прибрежных зон Черного и Азовского морей» (шифр «Прибрежные исследования») № 0555-2021-0005, № FNNN-2021-0005 (2021–2023 гг.), исполнитель;
- тема госзадания «Фундаментальные исследования океанологических процессов, определяющих состояние и эволюцию морской среды под влиянием естественных и антропогенных факторов, на основе методов наблюдения и моделирования» (шифр «Океанологические процессы») № 0555-2021-0004, FNNN-2021-0004 (2021–2023 гг.), исполнитель;
- грант РФФИ «Факторы, определяющие потоки кислорода и сероводорода на границе вода – донные отложения» № 20-35-90103 (2020–2022 гг.), Аспиранты, исполнитель.

Апробация результатов

Основные результаты диссертационной работы представлялись на семинарах отдела биогеохимии моря, а также на различных молодежных и международных научных конференциях: XI Всероссийская научно-практическая конференция молодых учёных по проблемам водных экосистем, посвященная памяти д.б.н., проф. С. Б. Гулина, Севастополь, ИНБЮМ, 2019 г.; 20th International Multidisciplinary Scientific GeoConference SGEM, Albena, Bulgaria, 2020 г.; Всероссийская научная конференция «Моря России», Севастополь, 2019–2022 гг.; Всероссийская конференция с международным участием «XXIX Береговая конференция: натурные и теоретические исследования – в практику

берегопользования», г. Калининград, 2022 г.; IV–VII, Всероссийская научная конференция молодых ученых "Комплексные исследования Мирового океана", 2019–2023 гг.

Научные публикации по теме работы

По теме диссертации опубликовано в соавторстве 15 научных работ, из них 5 статей в рецензируемых научных изданиях [1–5] и 10 тезисов и материалов докладов на Всероссийских и Международных научных конференциях.

Требованиям ВАК при Минобрнауки России удовлетворяют 5 работ в рецензируемых научных изданиях [1–5]. В их числе 3 работы в рецензируемых научных изданиях, входящих в наукометрическую базу Web of Science [2–4], 5 работ в изданиях, входящих в наукометрическую базу SCOPUS [1–5].

Статьи в рецензируемых журналах:

1. **Куриная Ю.С. (Гурова Ю.С.)** Окислительно-восстановительные условия и характеристики донных отложений бухт Севастопольского региона / Ю.С. Куриная, К.И. Гуров, И.А. Забегаев, Н.А. Орехова // Экологическая безопасность прибрежной и шельфовой зон моря. – 2022. – № 1. – С. 42–54. doi: 10.22449/2413-5577-2022-1-42-54. (**Kurinnaya Yu.S. (Gurova Yu.S.)** Redox Conditions and Characteristics of Bottom Sediments in the Bays of the Sevastopol Region / Yu.S. Kurinnaya, K.I. Gurov, I.A. Zabegaev, N.A. Orekhova // Ecological Safety of Coastal and Shelf Zones of Sea. – 2022. – 1. – P. 42–54. doi: 10.22449/2413-5577-2022-1-42-54).
2. Гуров К.И. Формирование зон экологического риска в прибрежных акваториях Керченского пролива / К.И. Гуров, **Ю.С. Гурова**, Н.А. Орехова, С.К. Коновалов // Морской гидрофизический журнал. – 2022. – Т. 38, №6. – С. 637–654. doi: 10.22449/0233-7584-2022-6-637-654. (Gurov K.I. Formation of the Ecological Risk Zones in the Coastal Water Areas of the Kerch Strait / K.I. Gurov, **Yu.S. Gurova**, N.A. Orekhova, S.K. Kononov // Physical Oceanography. – 2022. – 29(6). – P. 619–635. doi:10.22449/1573-160X-2022-6-619-635).

3. **Gurova Y.S.** Characteristics of Bottom Sediments in the Coastal Areas of the Crimean Peninsula / Y.S. Gurova, K.I. Gurov, N.A. Orekhova // Land. – 2022. – 11. – P. 1884. doi: 10.3390/land11111884.
4. Гуров К.И. Физико-химические характеристики придонных, поровых вод и донных отложений шельфа северо-восточной части Черного моря / К.И. Гуров, **Ю.С. Гурова**, Н.А. Орехова // Морской гидрофизический журнал. – 2023. – Т. 39, №4. – С. 497–511. EDN: NGXQIH. (Gurov K.I. Physical and Chemical Characteristics of the Near-Bottom and Pore Waters, and the Bottom Sediments in the Northeastern Part of the Black Sea Shelf / K.I. Gurov, Yu.S. Gurova, N.A. Orekhova // Physical Oceanography. – 2023. – 30(4). – P. 454–467.).
5. **Гурова Ю.С.** Численное моделирование динамики окислительно-восстановительных условий на границе вода – донные отложения в Севастопольской бухте / Ю.С. Гурова, Е.В. Якушев, А.В. Березина, М.О. Новиков, К.И. Гуров, Н.А. Орехова // Экологическая безопасность прибрежной и шельфовой зон моря. – 2023. – №2. – С. 71–90. doi: 10.29039/2413-5577-2023-2-71-90. (**Gurova Yu.S.** Numerical Modelling of RedOx Condition Dynamics at the Water-Sediment Interface in Sevastopol Bay / Yu.S. Gurova, E.V. Yakushev, A.V. Berezina, M.O. Novikov, K.I. Gurov, N.A. Orekhova // Ecological Safety of Coastal and Shelf Zones of Sea. – 2023. – 2. – P. 71–90. doi: 10.29039/2413-5577-2023-2-71-90).

Тезисы докладов на Всероссийских и международных конференциях:

6. Гуров К.И. Особенности пространственной изменчивости геохимических характеристик донных отложений прибрежных районов Черного моря / К.И. Гуров, **Ю.С. Куринная (Ю.С. Гурова)** // Тезисы докладов Всероссийской научной конференции «Моря России: фундаментальные и прикладные исследования». – 2019. – С. 63–65.
7. **Kurinnaya Yu. (Gurova Yu.S.)** Coastal hypoxia in areas under anthropogenic pressure / Yu. Kurinnaya (Yu. Gurova), N. Orekhova // Proceedings of the 20th International Multidisciplinary Scientific GeoConference SGEM 2020. Sofia. – 2020. – С. 823–830.

8. Орехова Н.А. Функционирование морских прибрежных экосистем в условиях антропогенного воздействия / Н.А. Орехова, **Ю.С. Куринная (Ю.С. Гурова)**, Е.И. Овсяный, К.И. Гуров, Е.А. Тихонова // Тезисы докладов Всероссийской научной конференции «Моря России: исследования береговой и шельфовой зон». Севастополь. – 2020. – С. 446–447.
9. **Куринная Ю.С. (Гурова Ю.С.)** Химические характеристики донных отложений Балаклавской бухты в условиях антропогенного воздействия / Ю.С. Куринная (Ю.С. Гурова), Н.А. Орехова // Материалы V Всероссийской научной конференции молодых ученых «Комплексные исследования Мирового океана (КИМО 2020)». – 2020. – С. 379–380.
10. **Куринная, Ю.С. (Гурова Ю.С.)** Физико-химические характеристики донных отложений в районе Керченского пролива / Ю.С. Куринная (Ю.С. Гурова), Н.А. Орехова, К.И. Гуров, И.А. Забегаев // Тезисы докладов Всероссийской научной конференции «Моря России: Год науки и технологий в РФ - Десятилетие наук об океане ООН». Севастополь. – 2021. – С. 423–424.
11. **Куринная Ю.С. (Гурова Ю.С.)** Развитие зон дефицита кислорода в донных отложениях в районе Керченского пролива / Ю.С. Куринная (Ю.С. Гурова), Н.А. Орехова // Материалы VI Всероссийской научной конференции молодых ученых «Комплексные исследования Мирового океана (КИМО 2021)», Москва. – 2021. – С. 342–343.
12. **Куринная Ю.С. (Гурова Ю.С.)** Использование стеклянного Au-Hg микроэлектрода для изучения характеристик донных отложений Камышовой бухты / Ю.С. Куринная (Ю.С. Гурова), К.И. Гуров, Н.А. Орехова // Материалы Всероссийского симпозиума и школы-конференции молодых ученых «Физико-химические методы в междисциплинарных экологических исследованиях». Севастополь. – 2021. – С. 129–130.
13. **Гурова Ю.С.** Геохимические характеристики донных отложений как фактор формирования химического состава поровых вод в прибрежных районах Крыма / Ю.С. Гурова, К.И. Гуров, Н.А. Орехова // Тезисы докладов

Всероссийской научной конференции «Моря России: Вызовы отечественной науки». Севастополь. – 2022. – С. 297–298.

14. **Гурова Ю.С.** Геохимические характеристики донных отложений антропогенно нагруженных районов Камышовой бухты / Ю.С. Гурова, К.И. Гуров, И.А. Забегаев, Н.А. Орехова // В сборнике: XXIX Береговая конференция: Натурные и теоретические исследования - в практику берегопользования. Сборник материалов Всероссийской конференции с международным участием. Калининград. – 2022. – С. 161–163.

15. **Гурова Ю.С.** Характеристики донных отложений шельфа северо-восточной части Черного моря / Ю.С. Гурова, К.И. Гуров, Н.А. Орехова // Материалы VII Всероссийской научной конференции молодых ученых «Комплексные исследования Мирового океана (КИМО 2023)», Санкт-Петербург. – 2023. – С. 366–367.

Личный вклад

Постановка задач диссертационной работы проводилась соискателем совместно с научным руководителем к. геогр. н. Н.А. Ореховой. Аналитический обзор работ по теме исследования проводился соискателем лично. Совместно с научным руководителем осуществлялся отбор проб из поверхностного слоя (0–5 см) донных отложений и их колонок в экспедициях в Камышовой и Балаклавской бухтах, а также в прибрежных районах Азово-Черноморского бассейна. Выбор методики полярографического анализа, выполнение анализа, а также расчет количественных характеристик химического состава поровых вод (содержание растворенных O_2 , $Mn(II)$, $Fe(II, III)$, FeS , H_2S) проводились соискателем совместно с научным руководителем. Интерпретация данных натурных измерений, а также выявление основных особенностей пространственной изменчивости геохимических характеристик донных отложений и химического состава поровых вод в прибрежных акваториях Азово-Черноморского бассейна и бухтах Севастопольского региона, отличающихся глубиной, а также особенностями гидродинамики, проводились соискателем самостоятельно. Выделение особенностей геохимической структуры донных отложений и оценка влияния

различных гидролого-гидрохимических и геохимических параметров на формирование химического состава поровых вод и окислительно-восстановительных условий в них для различных районов шельфа Черного моря с использованием данных натурных наблюдений проводилось соискателем самостоятельно.

Соискателем были подготовлены массивы данных для валидации результатов численных расчетов по модели *Bottom RedOx Model (BROM)*: оценки концентрации кислорода, щелочности, pH, биогенных элементов в морской воде и содержание растворенных O₂, Mn(II), Fe(II, III), FeS, H₂S в поровых водах по данным экспедиционных исследований. Соискатель принимал участие в проведении численных экспериментов, обработке, визуализации и анализе выходных данных модели, а также интерпретации полученных результатов.

Обсуждение результатов отдельных этапов исследования осуществлялось соискателем совместно с научным руководителем и соавторами научных публикаций. Соискатель лично представлял результаты работы на российских и международных конференциях и семинарах.

Благодарности

Автор выражает искреннюю благодарность своему научному руководителю канд. геогр. наук Н.А. Ореховой (ФГБУН ФИЦ МГИ) за неоценимую помощь и ценные советы при подготовке работы, а также д-ру физ.-мат. наук Е.В. Якушеву (ФГБУН ИО РАН) за неоценимый вклад и помощь при формулировке и постановке численных расчётов, а также советы на разных этапах выполнения работы. Автор искренне признательна К.И. Гурову (ФГБУН ФИЦ МГИ) за предложения и замечания к работе, помощь при отборе проб, а также сотрудникам отдела биогеохимии моря (ФГБУН ФИЦ МГИ) за помощь в экспедиционных работах и анализ проб.

Структура и объем работы

Диссертация состоит из Введения, пяти Разделов, Заключение, Списка сокращений и условных обозначений, Списка использованных источников и Приложения. Объем диссертации составляет 182 страницы, содержит 3 таблицы и

59 рисунков. Библиографический список включает в себя 283 наименования, в том числе 57 на английском языке.

РАЗДЕЛ 1 ДОННЫЕ ОТЛОЖЕНИЯ. СТРУКТУРА, ОСОБЕННОСТИ И ФАКТОРЫ ФОРМИРОВАНИЯ В НИХ ОКИСЛИТЕЛЬНО- ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ УСЛОВИЙ

1.1 Донные отложения

1.1.1 Общее описание. Донные отложения – один из основных элементов морских экосистем. Они являются квазистационарной системой, которая отражает процессы, проходящие в водной толще [Общая геология..., 2006; Решетняк и Закруткин, 2016; Егоров, 2019]. С другой стороны, характеристики донных отложений и сформированные в них окислительно-восстановительные и кислотнo-основные условия влияют на гидрохимическую структуру и океанологические характеристики придонного слоя вод [Общая геология..., 2006; Тищенко и др., 2022; Yakushev, 2012a]. Прежде всего, это происходит за счет потоков веществ, формирующихся на границе вода – донные отложения [Rakhomova et al., 2007; Розанов и др., 2010; Тищенко и др., 2022]. Например, при определенных условиях (изменение окислительно-восстановительной обстановки в сторону восстановительных условий, значительное содержание органического вещества и мелкодисперсный характер осадка) донные отложения могут стать причиной развития дефицита кислорода, вплоть до его полного исчерпания, и развития анаэробных условий в придонном слое вод, что приводит к появлению зон экологического риска в морских экосистемах [Yakushev, 2012, 2012a; Орехова и др. 2019].

Донные отложения являются многокомпонентной гетерогенной системой, включающей преимущественно твердую и жидкую фазы [Орехова и Коновалов, 2018]. Твердая фаза отложений представлена минеральным веществом и органическими осадками, а жидкая – поровыми водами, захваченными донными отложениями в процессе их формирования.

1.1.2 Твердая фаза. Изучением характеристик твердой фазы занимались многие известные ученые, в их числе: Архангельский А.Д., Страхов Н.М., Зенкович В.П., Митропольский А.Ю. и другие [Архангельский и Страхов, 1938; Страхов и др., 1954; Страхов, 1960, 1976; Зенкович, 1946, 1958, 1962; Митропольский, 1982, 2005; Лисицын, 1974; Шуйский, 2007].

Архангельский А.Д. и Страхов Н.М. [Архангельский и Страхов, 1938] подразделяли донные отложения Черного моря в соответствии с глубиной их залегания на три группы: 1) прибрежные (до глубины 30 м), 2) мелководные и 3) глубоководные отложения континентального склона. Страхов Н.М. предложил одну из первых классификаций донных отложений [Страхов, 1953, 1954] по гранулометрическому составу, используя средний диаметр частиц (M_d) для разделения осадка. По вещественному составу учитывалось количественное содержание карбонатов, железа, марганца, органического вещества. Эта классификация в последующем была преобразована в Институте океанологии в комплексную классификацию осадков современных морских водоемов [Безруков, 1960]. В свою очередь, Лисицын А.П. классифицировал донные отложения по типу происхождения осадочного материала: терригенные, биогенные, аутигенные, вулканогенные и полигенные осадки [Лисицын, 1974].

Источником вещества для образования донных отложений являются продукты выветривания пород суши и берегов водных бассейнов, жизнедеятельности организмов, вулканических извержений и материала, поступающего из космоса [Вассоевич и др., 1983]. К факторам, определяющим образование донных отложений, относят глубину, рельеф бассейна и прилегающей территории суши, наличие и характер течений, особенности орографии берегов, биологическую активность, а также поступление терригенного и биогенного материала [Рухин, 1969]. Под терригенным подразумевается поступление материала с суши в результате абразии и с ливневым стоком, а под биогенным – автохтонные компоненты донных отложений, продукты осаждения биологического материала в результате жизнедеятельности организмов [Рухин, 1969; Овсяный и Гуоров, 2016].

Одними из основных геохимических характеристик твердой фазы донных отложений, определяющих окислительно-восстановительные условия и потоки веществ, являются влажность, пористость, гранулометрический состав, содержание углерода, в частности органического ($C_{орг}$).

1.1.3 Жидкая фаза. Жидкая фаза содержит придонные воды, так называемые «грунтовые» растворы или поровые воды, захваченные осадками в процессе осадкообразования [Океанология..., 1979]. В поровых водах протекают диагенетические процессы, биогеохимические реакции, приводящие к трансформации вещества и изменению окислительно-восстановительных условий, так же они участвуют во взаимодействии системы «вода – осадок».

Таким образом, изучение характеристик жидкой фазы осадка (поровых вод) позволяет изучить окислительно-восстановительные свойства донных отложений, содержание подвижных форм металлов, возможность их связывания и перехода в твердую форму осадков или водную толщу [Орехова и др., 2021].

История изучения поровых вод начинается с 80-х гг. XIX в. [Вериге, 1888]. Долгое время проблема их изучения занимала довольно незначительную часть в морской геохимии, что связано со сложной и трудоемкой пробоподготовкой – объем полученных проб жидкой фазы иногда не достигал и 50 мл, чего не хватало для полного химического анализа. Несмотря на это, был ряд выдающихся ученых, которые подчеркивали в своих работах важность изучения поровых вод донных отложений. Под влиянием В.И. Вернадского в 30-х гг. прошлого века в морской геохимии сформировалось новое направление: геохимия иловых вод. Он первым предложил классификацию поровых вод, основанную на региональном принципе, а также предположил связь особенностей химического состава поровых вод с биогенными процессами в них [Вернадский, 1960].

Одним из первых, кто начал разрабатывать методические основы по изучению поровых вод был Бруевич С.В. [Бруевич, 1944, 1956]. Им были выделены основные методы отжатия и химического анализа поровых вод, объяснено поведение биогенных элементов в донных отложениях многих морей,

включая Черное море. В 1947 г. появилось методическое руководство Крюкова П.А. с описанием прессформ для выделения поровых вод из донных отложений [Крюков, 1947], их модификации используются и в наши дни.

С середины 50-х гг. Шишкина О.В. исследовала процессы метаморфизации поровых вод донных отложений, усовершенствовала и систематизировала методы анализа главных ионов поровых вод [Шишкина, 1956, 1959, 1962, 1972]. В дальнейшем исследования жидкой фазы донных отложений были посвящены изучению азота, углерода, растворенных марганца и железа [Старикова, 1961; Мокиевская, 1965].

Горшкова Т.И. положила начало исследованиям системы «донные отложения – поровые воды – придонный слой вод» [Горшкова, 1970]. В результате, ей были рассмотрены процесс минерализации $C_{орг}$ и распределение биогенных элементов и марганца в этой системе.

Гурский Ю.Н. посвятил свои исследования изучению закономерностей формирования химического состава поровых вод донных отложений различных внутренних и окраинных морей, включая Черное и Азовское моря [Гурский, 1974, 1981, 1982, 1995, 2003].

За рубежом в 50–70-е гг. исследованиями жидкой фазы отложений в основном занимались Кулленберг Б., Орра В., Эмери К., Риттенберг С., Аррениус Г., Шепард Ф., Мур Д. [Emery and Rittenberg, 1952; Kaplan et al., 1963; Kullenberg, 1952]. Кулленберг Б. в первую очередь известен изобретением поршневой трубки, с помощью которой были отобраны первые колонки донных отложений.

В конце 90-х гг. XX века Бренделем и Лютером был предложен метод полярографического профилирования поровых вод донных отложений с использованием стеклянного Au-Hg микроэлектрода, который позволил выполнять анализ жидкой фазы, не разрушая саму пробу, что происходило ранее при отжати или центрифугировании осадка [Brendel and Luther, 1995; Luther et al., 1998]. Разработанный метод не требовал непосредственного извлечения поровой воды из донных отложений и дополнительной пробоподготовки.

Изучение пограничных процессов получило должное развитие только к концу 90-х гг., с постановкой наблюдений *in situ* и количественной оценкой потоков химических веществ на границе вода – донные отложения [Вершинин и Розанов, 1983; Розанов, 1995; Вершинин и Розанов, 2002].

1.2 Окислительно-восстановительные условия в донных отложениях

Основу окислительно-восстановительных процессов составляют преимущественно реакции с участием органического вещества и доступных акцепторов электронов, чаще всего – растворенного кислорода или кислородсодержащих соединений. Органическое вещество донных отложений, в основном, находится в неконденсированных структурах, поэтому оно довольно легко подвергается окислению [Корчагина и Четверикова, 1976]. Последовательность реакций окисления органического вещества (Таблица 1) предопределена термодинамически, они не протекают одновременно [Океанология..., 1979; Sarmiento, 2006; Rickard and Luther, 2007]. В первую очередь, в качестве окислителя и акцептора электронов органического вещества выступает кислород (Таблица 1, Уравнение 1). По мере его исчерпания в донных отложениях развивается дефицит кислорода (менее 75–80% нас. [Yakushev, 2012, 2012a]), что в дальнейшем может приводить к возникновению гипоксии (концентрация кислорода менее 63 мкМ, 30% нас. [Yakushev, 2012, 2012a]), далее – аноксии (полное отсутствие кислорода) сначала в осадках, а затем и в придонном слое вод. В результате в морских экосистемах появляются зоны экологического риска (oxygen dead zones) [Zhang. et al., 2010].

После исчерпания растворенного кислорода (<1% нас.) происходит смена основного окислителя на нитраты/нитриты (Таблица 1, Уравнение 2), а после исчерпания этих соединений – MnO_2 , $FeOOH$ (Таблица 1, Уравнения 3, 4). В конечном итоге протекают процессы сульфатредукции (Таблица 1, Уравнение 5), сопровождающиеся образованием восстановленных форм серы, и процессы метаногенеза (Таблица 1, Уравнение 6). Таким образом, растворенный кислород,

различные формы железа, марганца, серы и продукты их взаимодействия, входящие в состав поровых вод, могут свидетельствовать о протекании окислительных или восстановительных процессов.

При исчерпании основных окислителей органического вещества (преимущественно растворенного кислорода) в донных отложениях наблюдается накопление органического вещества.

Таблица 1 – Реакции окисления органического вещества в донных отложениях [Орехова и Коновалов, 2018а]

№ ур-ния	Название процесса	Схема реакции	Окислительно-восстановительные условия
1	Аэробное окисление	$C_{106}H_{175}O_{42}N_{16}P + 150 O_2 \rightarrow 106 CO_2 + 16 HNO_3 + H_3PO_4 + 78 H_2O$	Аэробные
2	Денитрификация	$C_{106}H_{175}O_{42}N_{16}P + 104 HNO_3 \rightarrow 106 CO_2 + 60 N_2 + H_3PO_4 + 138 H_2O$	Субкислородные
3	Восстановление марганца	$C_{106}H_{175}O_{42}N_{16}P + 260 MnO_2 + 174 H_2O \rightarrow 106 CO_2 + 8 N_2 + H_3PO_4 + 260 Mn(OH)_2$	Субкислородные
4	Восстановление железа	$C_{106}H_{175}O_{42}N_{16}P + 236 Fe_2O_3 + 410 H_2O \rightarrow 106 CO_2 + 16 NH_3 + H_3PO_4 + 472 Fe(OH)_2$	Субкислородные
5	Сульфатредукция	$C_{106}H_{175}O_{42}N_{16}P + 59 H_2SO_4 \rightarrow 106 CO_2 + 16 NH_3 + H_3PO_4 + 59 H_2S + 62 H_2O$	Анаэробные
6	Метаногенез	$C_{106}H_{175}O_{42}N_{16}P + 59 H_2O \rightarrow 47 CO_2 + 59 CH_4 + 16 NH_3 + H_3PO_4$	Анаэробные

Переход от аэробных к анаэробным условиям зависит от наличия растворенного кислорода в донных отложениях. Аэробные условия характеризуются наличием растворенного кислорода. В ходе процессов денитрификации, восстановления марганца и железа кислород переходит в связанное состояние – отмечаются субкислородные условия. На этом этапе концентрация кислорода снижается до 10 мкМ, но все еще остается значимой [Oakley et al., 2007; Tostevin et al., 2019]. В дальнейшем, при развитии анаэробных условий отмечается полное отсутствие кислорода (Рисунок 1.1)

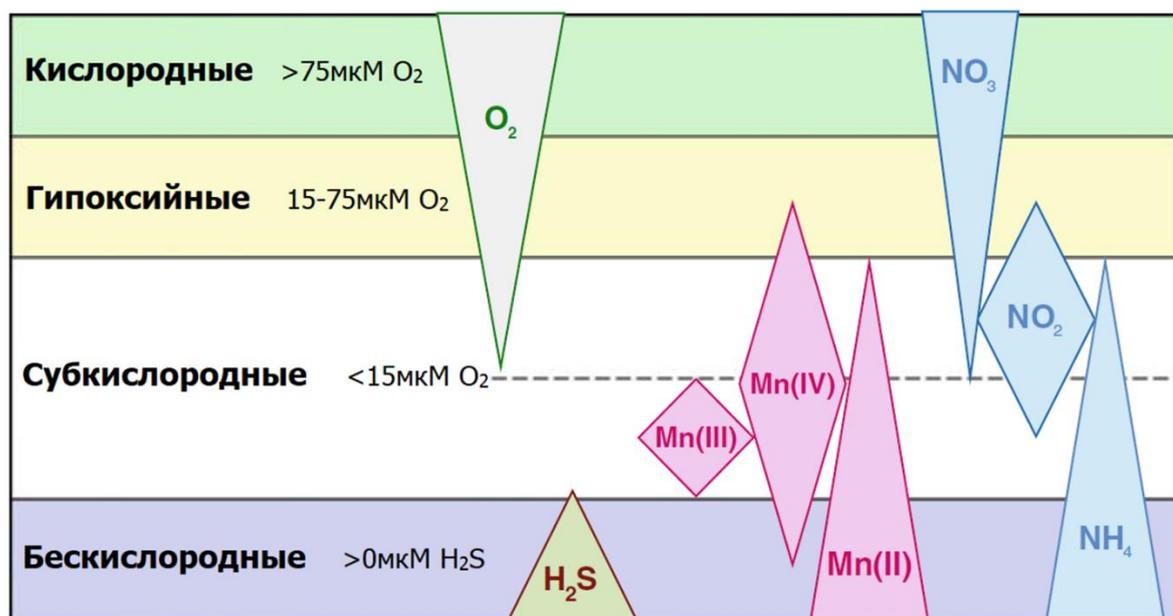


Рисунок 1.1 – Основные компоненты, определяющие окислительно – восстановительные условия в донных отложениях [Yakushev, 2012, 2012a]

1.3 Факторы, влияющие на окислительно-восстановительные условия в донных отложениях

Факторы, определяющие окислительно-восстановительные условия в донных отложениях, в данной работе разделены на косвенные и прямые. К косвенным можно отнести динамику вод, определяемую скоростями течений и ветро-волновым перемешиванием, глубину, рельеф дна. К прямым факторам можно отнести концентрацию кислорода в придонном слое вод, гранулометрический состав, пористость донных отложений и содержание в них органического углерода и окисленных форм элементов [Геохимия..., 1979].

Ограниченная динамика вод может приводить к вертикальной стратификации, что затрудняет поток кислорода в придонный слой вод и, как результат, в донные отложения [Gurova et al., 2022]. Высокая динамика вод, в свою очередь, способствует насыщению кислородом придонных вод и верхнего слоя донных отложений, а также является определяющим фактором формирования фракционного состава осадка [Лисицын, 1974]. Комплексное

воздействие волнений и течений оказывает влияние на материал прибрежной зоны с большей силой, что приводит к аномальным концентрациям грубозернистого материала, или даже к разрушению поверхностного слоя осадка и обнажению более древних слоев [Страхов и др., 1954]. Для прибрежных районов Крыма подобные особенности встречаются в предпроливной зоне Керченского пролива.

Глубина и рельеф дна – также важные факторы формирования донных отложений и окислительно-восстановительных условий в них. С увеличением глубины отмечается увеличение доли мелкодисперсного материала, однако скорость и характер этих изменений определяется сложностью рельефа на разных его участках [Рухин, 1969]. В данной работе исследуются прибрежные районы Азово-Черноморского бассейна, где глубина отбора проб поверхностного слоя донных отложений и колонок не превышает 100 м. Иногда в мелководных районах (бухтах, заливах) образуются более тонкозернистые отложения, чем в глубоководной части моря [Рухин, 1969]. Это объясняется особенностями гидродинамического режима этих акваторий и дополнительными источниками поступления терригенного и биогенного материала. В данной работе такие особенности для прибрежных районов наблюдаются в мелководных Феодосийском и Таманском заливах, на отдельных участках северо-западного района, а также в бухтах Севастопольского региона.

Пористость осадка влияет на диффузию и перенос растворенных веществ между осадком и придонным слоем вод [Avnimelech et al., 2001], тем самым определяя интенсивность потоков вещества на границе вода – донные отложения. Влияние пористости донных отложений на биогеохимические процессы с использованием математической модели показано в работе [Волощук и др., 2015]. Отмечено, что повышение пористости ведет к увеличению концентраций нитратов и сульфатов за счет роста их эффективной диффузии, а также снижения скоростей реакций разложения и окисления органического вещества [Орехова и Коновалов, 2018]. Однако т.к. пористость в значительной степени определяется влажностью осадка и его гранулометрическим составом, то влияние этого

параметра на концентрацию веществ в поровых водах и формирование окислительно-восстановительных условий можно отнести к косвенным параметрам.

Кроме того, на окислительно-восстановительные характеристики вод и донных отложений, а также на их кислотно-щелочной потенциал влияют наличие и концентрация растворенных газов (например, азота, кислорода, углекислого газа и сероводорода), что играет важную роль в процессах хемогенного осадкообразования [Романкевич, 1977]. Концентрация растворенных газов, в свою очередь, определяется их растворимостью, которая зависит от температуры, солености и давления [Pierotti, 1976; Гройсман и Хомутов, 1990; Биккулов, 2000].

Растворенный кислород из поверхностного слоя вод поступает в придонный слой вод и донные отложения вследствие процессов адвекции и диффузии [Diaz, 2001]. Протекание и интенсивность биогеохимических процессов, связанных с вовлечением кислорода, в первую очередь зависят от геохимических характеристик донных отложений (содержание органического углерода и гранулометрический состав осадков) [Орехова и Коновалов, 2009]. Расход кислорода на дыхание микроорганизмов, а также его вовлечение в биогеохимические процессы с участием органического вещества и других восстановленных соединений приводит к тому, что процесс анаэробного окисления органического вещества может стать преобладающим [Куриная и др., 2022] (Таблица 1).

Гранулометрический состав – это относительное содержание частиц различных размеров независимо от их химического или минералогического состава, которое определяет сорбционные характеристики донных осадков [Петелин, 1967]. Крупнозернистый характер отложений способствует лучшему прониканию кислорода в осадок. А наличие мелкозернистой фракции повышает сорбционную способность осадка, что приводит к интенсивному накоплению органического вещества [Orekhova and Konovalov, 2018; Diaz, 2001].

Содержание органического вещества (одним из основных компонентов которого является C_{org}) в свежесформованном осадке и степень его трансформации

определяют интенсивность окислительно-восстановительных процессов [Океанология..., 1979]. Содержание $C_{\text{орг}}$ указывает на фракционные особенности осадка и является обратной характеристикой типов донных отложений по отношению к CaCO_3 . Распределение $C_{\text{орг}}$ в составе верхнего слоя донных отложений зависит от вещественно-генетического состава осадка. В прибрежных акваториях, подверженных антропогенному влиянию, содержание $C_{\text{орг}}$ в донных отложениях является одним из геохимических показателей, который характеризует состояние морской экосистемы [Митропольский, 1982; Гуров и др., 2014].

Постоянное увеличение антропогенной нагрузки на прибрежные акватории проявляется в увеличении концентрации биогенных и органических веществ. Это приводит к интенсивному накоплению органического углерода в донных отложениях и его вовлечению в биогеохимические процессы. Так, деструкция органического вещества сопровождается потреблением кислорода в поверхностном слое донных отложений и придонном слое вод, крайним случаем которого является развитие гипоксии и аноксии, появление восстановленных форм серы и железа. Это вызывает ухудшение условий существования, угнетение дыхания, гибель придонных биологических организмов и формирование зон экологического риска [Гуров и др., 2022a].

Выводы к разделу 1

Отмечено, что донные отложения считаются одним из основных элементов морских экосистем. Они являются многокомпонентной квазистационарной системой, которая отражает процессы, проходящие в водной толще и состояние экосистемы в целом. Твердая фаза донных отложений представлена минеральным веществом и органическими осадками, а жидкая – поровыми водами, захваченными донными отложениями в процессе их формирования.

Кроме того, возникновение градиентов концентрации различных веществ (в частности кислорода) на границе вода – донные отложения приводит к

формированию потоков этих веществ, тем самым влияя на океанологические характеристики придонного слоя вод. Таким образом, донные отложения могут в значительной степени определять гидрохимическую структуру придонного слоя вод и являться источником растворенных веществ, в том числе металлов, биогенных элементов и восстановленных форм серы.

Основными геохимическими характеристиками твердой фазы донных отложений являются гранулометрический состав, влажность и содержание органического углерода.

Комплексные исследования донных отложений, в особенности химический состав поровых вод, позволяют изучить окислительно-восстановительные условия в них и рассмотреть механизм их смены при влиянии различных факторов.

Выделены прямые и косвенные факторы, определяющие формирование окислительно-восстановительных условий в донных отложениях. К косвенным факторам относят динамику вод, глубину и рельеф дна. К прямым – содержание кислорода в придонном слое вод, гранулометрический состав, пористость донных отложений и содержание в них органического углерода.

Материалы, представленные в разделе опубликованы в [Kurinnaya and Orekhova, 2020; Куринная и др., 2022; Гуров и др., 2022а, 2023; Gurova et al., 2022; Гурова и др., 2023].

РАЗДЕЛ 2 ФИЗИКО-ГЕОГРАФИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ И ХАРАКТЕРИСТИКИ РАЙОНОВ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1 Прибрежные районы Азово-Черноморского бассейна

2.1.1 Общее описание района. Прибрежные экосистемы Азово-Черноморского бассейна характеризуются высоким биоразнообразием, активно используются в качестве площадки для выращивания марикультур и рыбного промысла, а также являются селитебными зонами и объектами рекреации, что обуславливает их значимую роль в социально-экономической сфере региона [Современное состояние..., 2003; Иванов и др., 2006а]. Именно в прибрежной части моря наблюдается наибольший уровень загрязнения, например, на северо-западе Черного моря и в портах Крымского и Керченского полуостровов [Брянцев и др., 1997]. Антропогенная нагрузка, оказываемая на прибрежные акватории, также способствует поступлению в них дополнительного количества органического вещества и биогенных элементов.

В работе рассмотрены прибрежные районы Российского сектора Азово-Черноморского бассейна с различными гидродинамическим режимом и уровнем антропогенного воздействия (Рисунок 2.1).

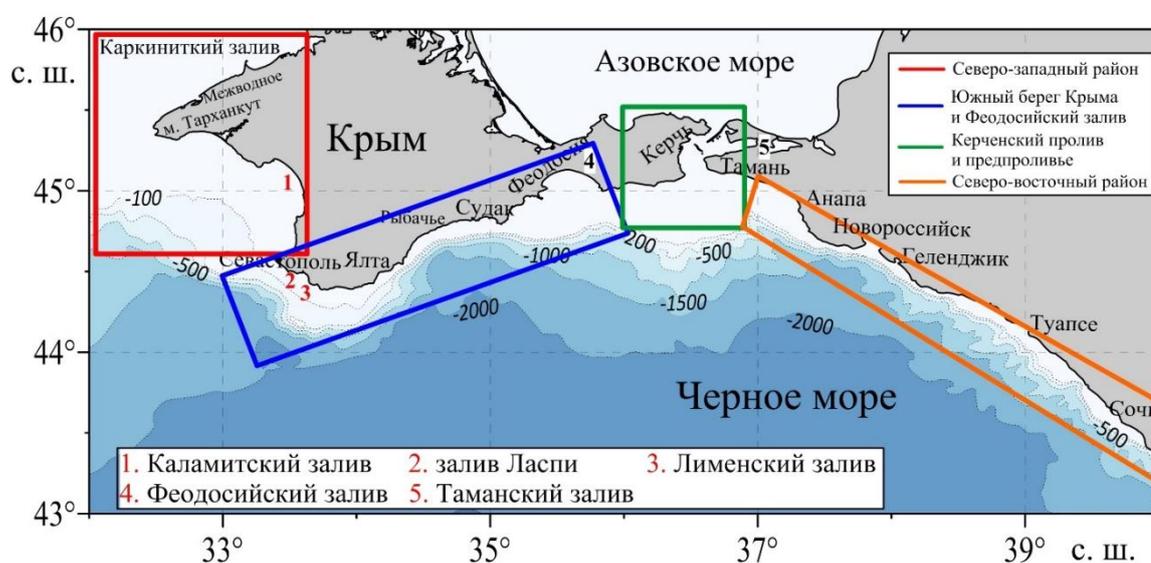


Рисунок 2.1 – Схема исследуемых районов

2.1.2 Северо-западный район. В данной работе в северо-западный район (СЗР) Черного моря объединены взморье Каламитского залива и юго-западная часть Каркинитского залива (Рисунок 2.1). Северо-западный район отличается своей мелководностью (Рисунок 2.2), его максимальная глубина 30 м. Содержание кислорода в придонном слое вод СЗР в большой степени зависит от объема стока рек, с которыми поступают органическое вещество и биогенные элементы (азот, кремний, фосфор), температуры вод, активности цветения фитопланктона [Tolmazin, 1985; Беляев и др., 1997; Зайцев, 2000; Берлинский, 2003; Украинский и Попов, 2009; Кондратьев, 2018]. В весенний период, при повышении температуры вод, в результате активного цветения фитопланктона возрастает количество органического вещества, которое осаждаюсь, способствует потреблению кислорода в придонном слое вод (Таблица 1, Уравнение 1). Расход значительного количества кислорода на разложение ОВ приводит к развитию придонной гипоксии (менее 30% нас. кислородом), регулярно наблюдающейся в СЗР [Берлинский, 2003; Украинский и Попов, 2009; Кондратьев, 2018]. Как итог, при полном исчерпании кислорода может появиться сероводород, сначала в верхнем слое отложений, а затем и в придонном слое вод, что приведет к заморам рыб и возникновению зоны экологического риска в данном районе [Кондратьев, 2018].

Динамика вод СЗР в зимний период определяется влиянием Основного Черноморского течения (ОЧТ), в остальные сезоны – преимущественно влиянием ветровых течений [Кондратьев, 2018]. В работе [Толмазин и др., 1969] показано, что при ветрах северного, северо-восточного и восточного направлений в СЗР преобладает циклоническая циркуляция, ОЧТ распространяется вдоль западного берега Крыма, а сток вод Дуная направлен на юг [Gurova et al., 2022]. При южных и юго-западных ветрах формируется антициклоническая циркуляция, а воды Дуная распространяются по всему шельфу. По данным работ [Артамонов и др., 2020; Горячкин, 2008] скорости течений на глубине 50 м, что соответствует глубинам отбора колонок, в мористой части Каламитского залива, в среднем, составляют 10 см/с (Рисунок 2.3). Динамика вод Каркинитского залива зависит от

изменчивости поля ветра [Иванов и др., 2018; Совга и др. 2022]. Согласно [Алексеев и др., 2009] в Каркинитском заливе минимальные скорости течений отмечаются при северо-восточных ветрах, а максимальные – при юго-западных. Термохалинная структура вод западной части Каркинитского залива в большей степени определяется обменом с водами северо-западной части Черного моря под действием ветров и течений, а восточной части залива – влиянием антропогенных факторов [Совга и др., 2022]. В целом, для всего СЗР характерна низкая динамика вод [Иванов и др., 2018; Горячкин, 2008].

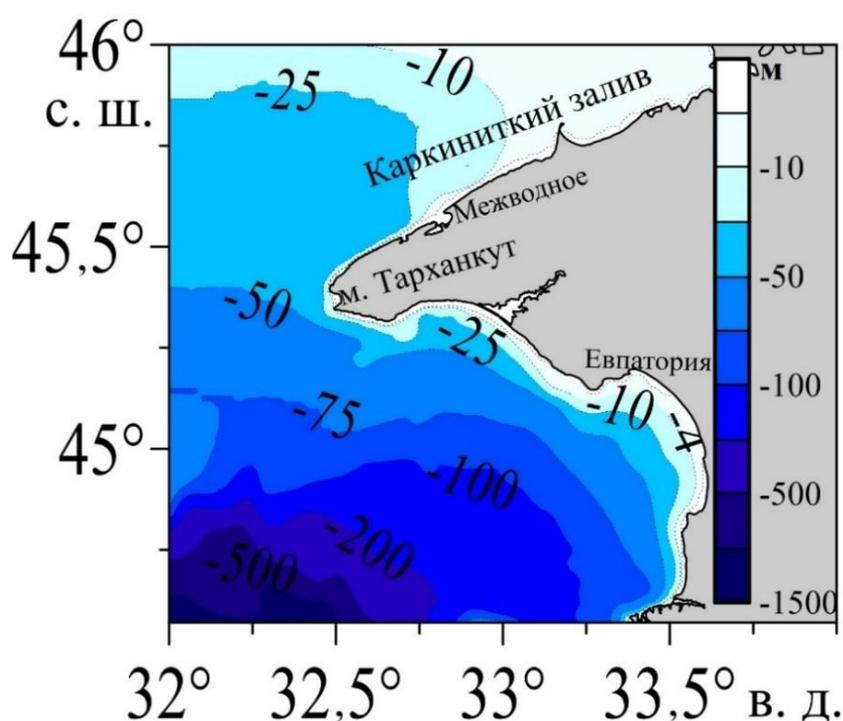


Рисунок 2.2 – Батиметрия дна северо-западного района

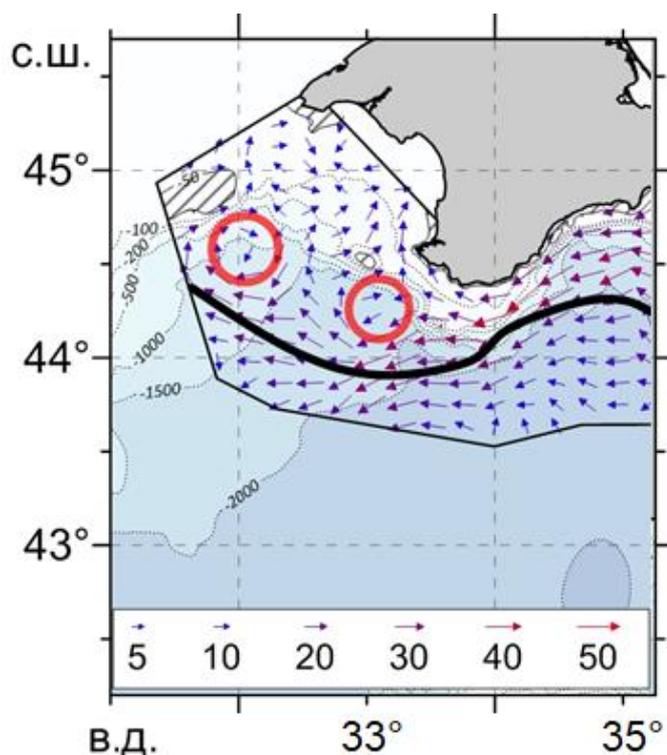


Рисунок 2.3 – Характеристики течений на горизонте 50 м в северо-западном районе [Артамонов и др., 2020]

Каркинитский залив является районом интенсивных морфодинамических процессов вследствие своей мелководности, сложного рельефа дна, песчано-илистой с добавлением ракушечника структуры донных отложений, наличия островов и кос [Алексеев и др. 2009; Совга и др., 2022]. Акватория залива подвержена интенсивному антропогенному воздействию и влиянию материкового стока, содержащего загрязняющие вещества [Иванов и др., 2018; Совга и др., 2022]. На северных берегах залива расположены морские порты и промышленные районы, а в акватории проводятся работы по добыче и поиску нефти и газа [Пухтяр, 2005; Кукушкин, 2009]. В мелководную восточную часть залива сбрасывается значительный объем неочищенных промышленных и сельскохозяйственных стоков, что отражается на гидрохимической структуре вод и характеристиках донных отложений [Пухтяр, 2005]. Исследованию геохимических характеристик донных отложений Каркинитского залива практически не уделено внимания. В работе [Малахова, 2012] упоминается, что

донные отложения Каркинитского залива представлены в основном крупнозернистым песком.

Донные отложения Каламитского залива также исследованы фрагментарно, а на временном масштабе они сильно устарели [Тримонис, 1976; Шнюков и др., 2003; Гуров и др., 2014]. Наиболее современные данные о гранулометрическом составе приведены в работе [Гуров и др., 2014]. Отмечено, что донные отложения в мелководной (до 10 м) прибрежной части Каламитского залива представлены ракушечным гравием с детритовым песком и пелитовым песком с детритом, а в глубоководной (от 25 м) части – алеврито-пелитовым илом с детритовым песком [Гуров и др., 2014].

Анализ литературных данных показал, что систематических исследований содержания органического углерода в донных отложениях прибрежной части СЗР не проводилось. Отдельные данные о содержании $C_{\text{орг}}$ в Каламитском заливе представлены в работах [Глаголева, 1961; Невесский, 1967; Кирюхина и Миловидова, 1989]. В работе [Глаголева, 1961] показано, что содержание $C_{\text{орг}}$ в верхнем слое донных отложений Каламитского залива составляло: 0,24% сух. масс. – в песках, 0,66% сух. масс. – в ракушечниках и песках с ракушей, 1% сух. масс. – в алевритах и алевропелитах, 1,51% сух. масс. – в глинистых илах. В работе [Невесский, 1967] отмечено, что для песчанистого ила средняя концентрация $C_{\text{орг}}$ составляла 0,43% сух. масс. В статье [Кирюхина и Миловидова, 1989] показано, что содержание $C_{\text{орг}}$ в донных отложениях Каламитского залива изменялось в пределах 0,07–0,11% сух. масс. В работе [Гуров и др., 2014] показано, что содержание $C_{\text{орг}}$ в поверхностном слое (0 – 5 см) донных отложений изменялось от 0,23 – 0,40% сух. масс. для песчаных и ракушечно-галечных отложений в прибрежной зоне до 0,24 – 0,60% сух. масс. для пелито-алевритовых илов в мористой части залива. Данные о содержании $C_{\text{орг}}$ в донных осадках Каркинитского залива в литературных источниках отсутствуют.

2.1.3 Южный берег Крыма и Феодосийский залив. Район Южного берега Крыма (ЮБК) включает участок от м. Айя до Феодосийского залива (Рисунок 2.1). Вдоль его побережья сосредоточено большое количество объектов рекреационной инфраструктуры – санаторно-курортных и оздоровительных комплексов [Современное состояние береговой зоны Крыма..., 2015; Горячкин и Долотов, 2019; Gurova et al. 2022], так же его берега характеризуются высокой плотностью застройки.

В наибольшей степени по интенсивности антропогенной нагрузки выделяется Феодосийский залив, где основными факторами, определяющими состояние экосистемы, является деятельность предприятий морехозяйственного комплекса и сброс ливневых и сточных вод [Пенно и Панченко, 2014; Петренко и др., 2015].

Для района Южного берега Крыма характерен узкий шельф (Рисунок 2.4). В прибрежной зоне течения направлены вдоль берега, что в 75% случаев совпадает с направлением береговой линии [Блатов и Иванов, 1992]. Согласно исследованиям, представленным в работах [Иванов и Белокопытов, 2011; Алескерова и др., 2017], при продолжительных северо-восточных ветрах азовоморские воды распространяются вдоль всего побережья ЮБК, достигая м. Херсонес. По данным [Блатов и Иванов, 1992] максимальные скорости могут достигать более 40 см/с и отмечаются для юго-западных и северо-восточных течений [Блатов и Иванов, 1992]. Согласно данным работы [Артамонов и др., 2020] скорость придонных течений в мелководном Феодосийском заливе (~25 м), в среднем, составляет 10 см/с, а на приглубых участках шельфа ЮБК (50–100 м) – 30–50 см/с (Рисунок 2.5).

В районе г. Алушты между ОЧТ и берегом наблюдается противотечение [Латун, 2001]. Такой характер структур прибрежных течений в значительной степени определяет гидрохимическую структуру вод. Например, при сбросе загрязняющих вод на удалении до 4 км от берега загрязнители будут возвращаться к береговой части и накапливаться в придонном слое вод, а при выпуске в придонный слой на глубине свыше 100 м в 10 км от берега поперечная

циркуляция в струе ОЧТ будет приводить к их дальнейшему погружению и удалению от берега [Латун, 2001]. Также в районе Феодосийского залива отмечено появление вихрей, которые выносят Керченские воды в открытое море [Алескерова и др., 2017].

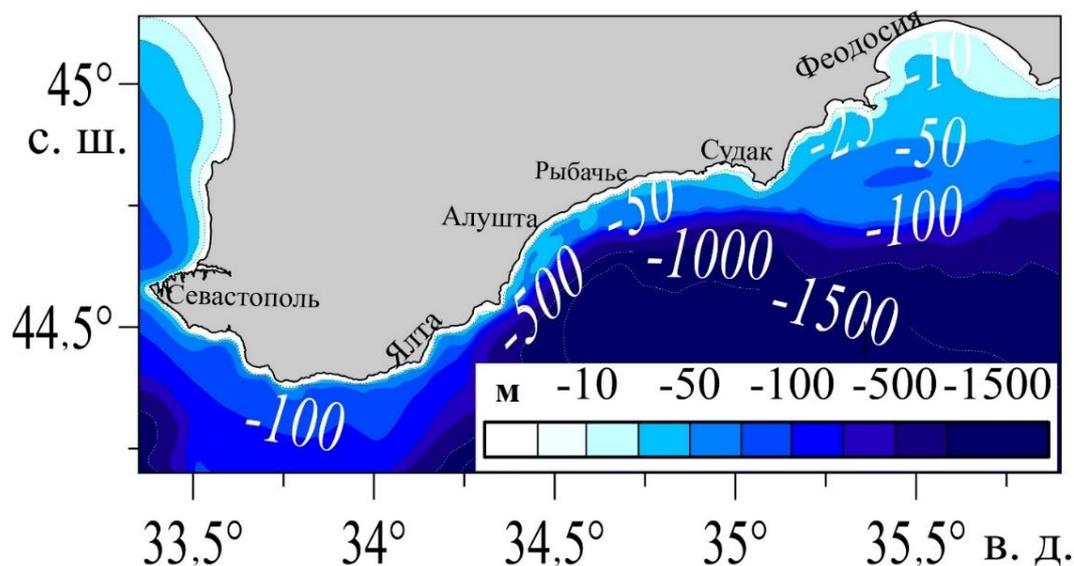


Рисунок 2.4 – Батиметрия дна района Южного берега Крыма

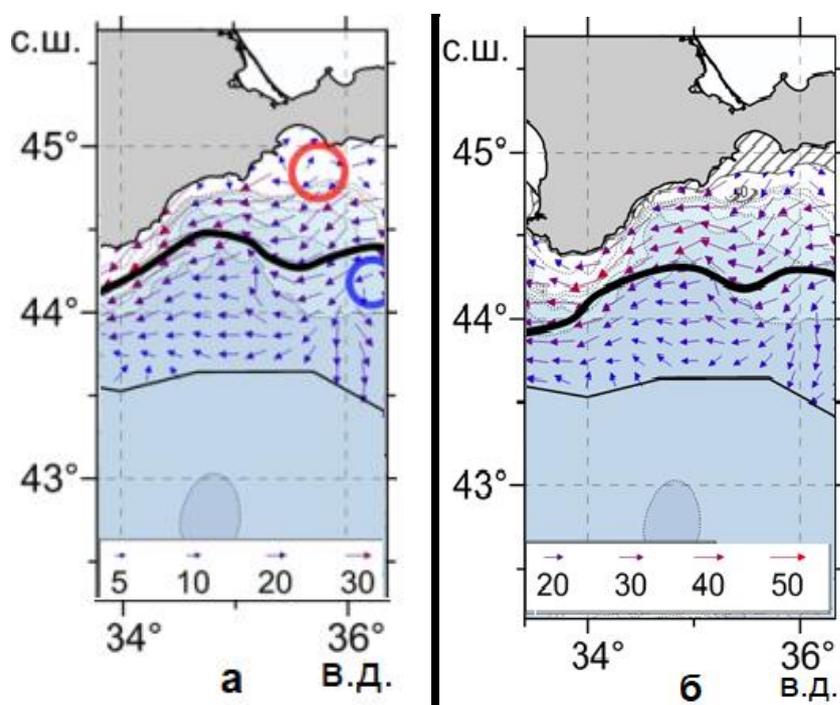


Рисунок 2.5 – Характеристики течений на горизонте а) 25 м и б) 50 м [Артамонов и др., 2020]

Характеристики донных отложений исследуемого района отличаются разнообразием. Согласно [Шнюков и др. 2003] участок Севастополь – Керчь характеризуется неоднородностью условий осадконакопления, что определяется характером вдольбереговых потоков наносов, активной абразией берегов, выносом терригенного материала, а также влиянием хозяйственной деятельности. Все это служит дополнительным источником биогенных веществ и органического вещества.

Однако данные о пространственном распределении фракций донных осадков и содержания в них $C_{\text{орг}}$ для района ЮБК представлены фрагментарно, и включают данные, полученные для бухты Ласпи [Орехова и Овсяный, 2020], Лименского [Овсяный и Гуков, 2016] и Феодосийского заливов [Губанов и др., 2008; Котельянец и Коновалов, 2008; Немировская и Завьялов, 2022].

В бухте Ласпи донные отложения представлены песками в основном мелкой и крупной зернистости с примесью ракуши и гальки, и в меньшей степени – крупноалевритовым и пелитовым материалом [Орехова и Овсяный, 2020]. Также отмечено отсутствие заметного накопления $C_{\text{орг}}$ в донных отложениях (его концентрации не превышают 0,16% сух. масс.) до глубин 20 м, что вероятно, определяется особенностями морфодинамических условий среды и типом осадка [Орехова и Овсяный, 2020].

Донные отложения Лименского залива в прибрежной зоне представлены заиленными песками с галькой и ракушечником, а в мористой – алеврито-пелитовыми илами [Овсяный и Гуков, 2016]. Согласно данным, полученным в 2012 г. [Овсяный и Гуков, 2016], содержание $C_{\text{орг}}$ зависело от типа отложений и изменялось от 0,23% сух. масс. для песчано-галечных отложений в прибрежной зоне до 1,1% сух. масс. для алеврито-пелитовых илов в мористой части. Содержание $C_{\text{орг}}$ на данном участке ЮБК, по сравнению с антропогенно нагруженными акваториями Крыма (бухты Севастопольского региона, Керченский пролив), значительно ниже и сопоставимо с содержанием $C_{\text{орг}}$ в осадках черноморского шельфа (1–2% сух. масс.) [Митропольский и др., 1982].

Донные отложения Феодосийского залива в прибрежной зоне относятся к биогенно-терригенному известковому типу (гравий, пески) [Губанов и др., 2008]. В мористой части залива, на глубинах 13–18 м, осадки представлены, в основном, алеврито-пелитовыми илами и заиленными ракушняками. Узкая полоса вдоль побережья представлена более крупнозернистыми отложениями [Губанов и др., 2008]. Содержание $S_{орг}$ в донных отложениях Феодосийского залива изменяется в пределах 0,18–1,3% [Котельянец и Коновалов, 2008; Немировская и Завьялов, 2022]

2.1.4 Керченский пролив и предпроливье. Керченский пролив (Рисунок 2.1) является важной как промысловой, так и туристической зоной, его береговая часть характеризуется высокой плотностью населения и развитой городской и промышленной инфраструктурой [Овсяный и др., 2015], а также является единственным транспортным коридором между Черным и Азовским морями. Его акватория является зоной активного судоходства и рыбного промысла, здесь так же осуществляются дампинг грунтов, дноуглубление, перевалка грузов [Ломакин и др., 2006; Боровская и др., 2009]. Как следствие, акватория Керченского пролива является антропогенно нагруженным районом.

Керченский пролив мелководен, максимальная глубина на входе в пролив со стороны Азовского моря достигает 10,5 м, со стороны Черного моря – 18 м (Рисунок 2.6) [Еремеев и др., 2003].

Дополнительным источником органического вещества является вынос взвешенного вещества из Керченского пролива [Ломакин и др., 2006; Боровская и др., 2009]. Характеристики водной толщи Керченского пролива и прилегающих участков подвержены значительной пространственно-временной изменчивости [Горячкин и др., 2005; Алескерова и др., 2017]. Течения Керченского пролива формируются, в первую очередь, под влиянием ветра, а также зависят от разницы уровней Черного и Азовского морей (Рисунок 2.7) [Еремеев и др., 2003]. Вследствие ограниченной динамики вод здесь может наблюдаться вертикальная стратификация вод и развиваться дефицит кислорода, приводящие к появлению

зон гипоксии [Боровская и др., 2009], загрязнению донных отложений [Мокеева, 1983; Зайцев и др., 1992; Базелян и др., 2001; Жугайло, 2011; Петренко и Жугайло, 2015].

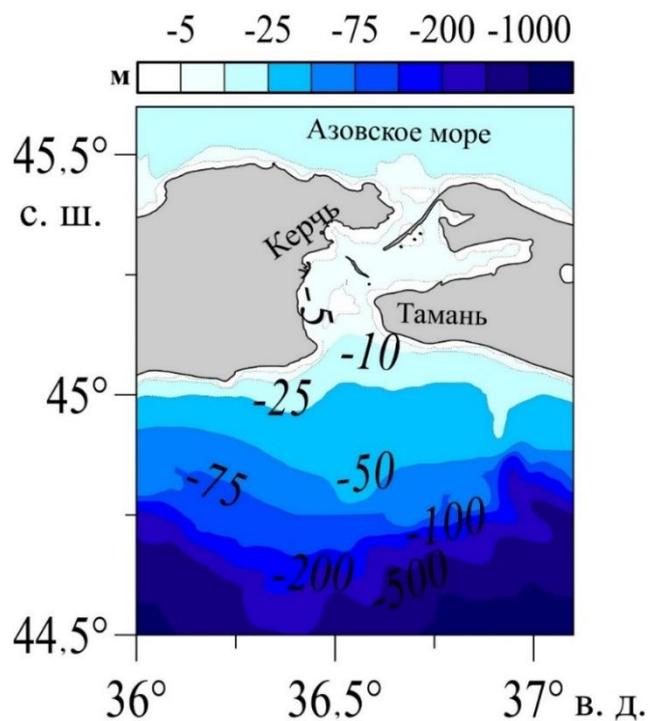


Рисунок 2.6 – Батиметрия дна Керченского пролива и предпроливья

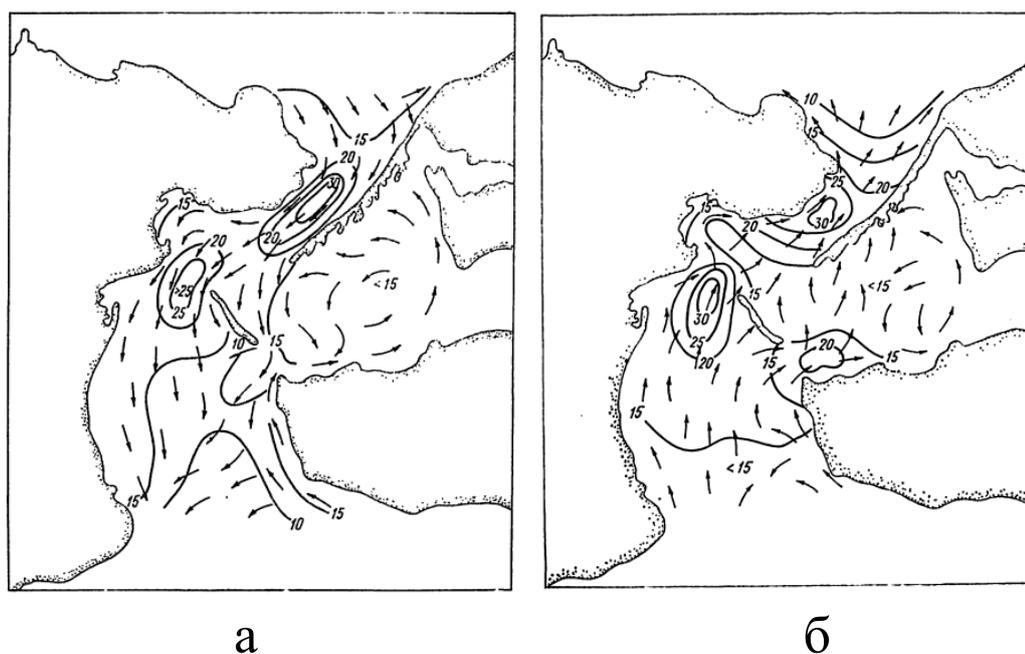


Рисунок 2.7 – Направление течений в Керченском проливе при ветрах северного (а) и южного (б) направления [Моря СССР..., 1991]

Согласно данным работы [Артамонов, 2020] скорости течений в предпроливье (на глубине 25 м) достигают 20 см/с, что способствует переносу вод, насыщенных кислородом, и насыщению верхнего слоя донных отложений кислородом. Минимальные скорости течений (до 10 см/с) характерны для южной части Керченского пролива и Таманского залива [Еремеев и др., 2003].

Терригенный материал, поступающий в акваторию в результате абразии берегов Керченского и Таманского полуостровов – основной компонент осадочного материала пролива [Пасынков, 2005]. Это способствует разнообразию гранулометрического состава донных отложений. Поверхностный слой современных донных отложений Керченского пролива и предпроливья исследован достаточно подробно [Шнюков и Паланский, 1979; Геология шельфа СССР. Керченский пролив..., 1981; Колючкина, 2008; Овсяный и др., 2015]. В предпроливной зоне со стороны Чёрного моря отложения представлены песчаным, галечным и ракушечным материалом. Для Керченского предпроливья со стороны Азовского моря характерны алевритовые илы с примесью раковинного детрита, а также отложения смешанного типа (песчано-алевритово-глинистые, с ракушей) [Польшин, 2006; Спиридонова, 2008; Котельянец и Коновалов, 2012]. Донные отложения Керченского пролива представлены преимущественно пелито-алевритовыми илами с включениями песчаного материала и отдельными включениями ракушечного детрита вблизи берега [Колючкина, 2008; Гуров и др., 2022а]. Однако, учитывая постоянно возрастающие скорости осадконакопления в проливе [Геология шельфа СССР. Керченский пролив..., 1981; Хрусталева и Денисов, 2001; Овсяный и др., 2015], данные ранних исследований объективно устарели. А отложения Таманского залива, за исключением отдельных работ [Пасынков, 2005; Колючкина и др., 2008; Спиридонов и др., 2016], практически не исследованы.

Основным источником органического вещества в Керченском проливе являются воды Азовского моря при ветрах северного направления, абразионные берега Керченского и Таманского полуостровов, а также антропогенная деятельность [Горячкин и др., 2005; Жугайло и др., 2011; Сапожников и др., 2011;

Гуров и др., 2022a]. Согласно историческим данным, полученным в 70–80 гг. XX в. [Шнюков и Паланский, 1979], среднее содержание $C_{\text{орг}}$ в отложениях Керченского пролива составляло 0,75% сух. масс., а его распределение было связано с распространением мелкодисперсных осадков. Такой характер взаимосвязи считается «классическим» для всех морских донных отложений [Митропольский и др., 1982], т.е. содержание $C_{\text{орг}}$ растет с увеличением доли мелкоразмерных фракций в донных отложениях. Согласно данным работы [Овсяный и др., 2015] в современный период содержание $C_{\text{орг}}$ в западной части Керченского пролива колебалось от 0,12 до 3,35% сух. масс., в предпроливной части со стороны Азовского моря – от 1,02 до 5,08% сух. масс., а в предпроливной части со стороны Черного моря оно не превышало 1,1% сух. масс. Максимальные концентрации $C_{\text{орг}}$ в Керченском проливе характерны для глубоководной центральной и северной частей. Согласно [Овсяный и др., 2015] такое распределение определяется переносом вод, обогащенных органическим углеродом и взвешенным веществом из Азовского моря, а также дноуглубительными работами в самом проливе.

2.1.5 Северо-восточный район. Район северо-восточной части Черного моря (СВР) включает участок от Таманского полуострова до г. Адлера (Рисунок 2.1). Отличительной особенностью рельефа дна СВР является узкий шельф (Рисунок 2.8), определяющий резкий переход к материковому склону, с уклоном дна 15–20 [Качество морских вод..., 2011].

Высокая динамика вод в прибрежной зоне обуславливается взаимодействием ОЧТ и прибрежными антициклоническими вихрями [Овчинников и др., 1996; Артамонов и др., 2017]. Авторы работы [Лаврова и др., 2015] отмечают изменчивость течений в данном районе. Их скорость и направление в течение суток могут существенно меняться. Регулярно регистрируются противотечения, которые распространяются на юго-восток в направлении противоположном ОЧТ [Лаврова и др., 2015].

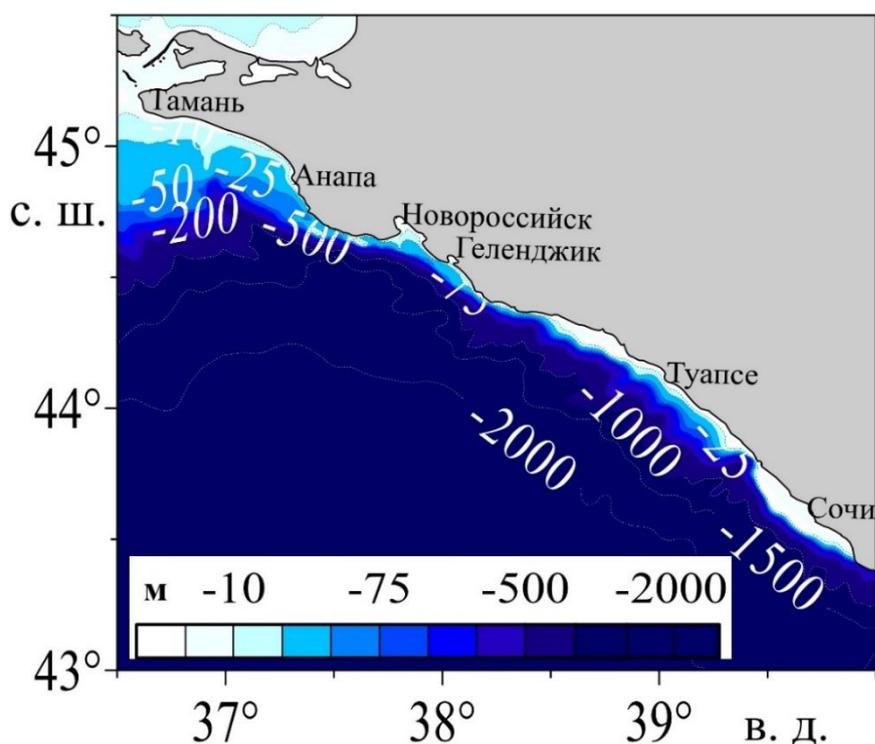


Рисунок 2.8 – Батиметрия дна северо-восточного района

В гидрохимическую структуру вод и загрязнение прибрежной зоны северо-восточного района Черного моря большой вклад вносят вынос загрязняющих веществ и органического вещества со стоками различных очистных сооружений, построенных на побережье, а также перенос загрязнения с речным стоком [Вершинин и др., 2004; Ясакова, 2010]. Основными зонами экологического риска считаются районы, прилегающие к городам Новороссийск, Сочи, Геленджик и Туапсе, а также места якорных стоянок [Немировская и Лисицын, 2015; Матишов и др., 2014].

Согласно [Техногенное загрязнение..., 1996] для узкого шельфа Кавказского побережья Черного моря, максимальные концентрации загрязняющих веществ во взвеси наблюдаются у подножья континентального склона, а в прибрежной мелководной части происходит отложение крупного терригенного материала, взмучивание осадка, интенсивное окисление органического вещества, что не способствует его накоплению.

Воды Азовского моря, обогащенные взвешенным веществом, значительно влияют на океанологические характеристики вод – термохалинную и

гидрохимическую структуру прибрежных районов СВР. Протяженность и направление распространения Керченских вод зависит от силы потока через пролив и ветровых условий [Алескерова и др., 2017]. Также воды, обогащенные биогенными элементами и органическим веществом, в большом объеме попадают с речным стоком (реки Вулан, Туапсе, Псеуапсе, Шахе, Сочи, Мзымта и др.) [Костылева, 2015].

Авторами работ [Маккавеев и Завьялов, 2018; Костылева, 2015] высказано предположение, что в районе выноса рек Мзымта, Кудепста и Сочи «вторичное» накопление органического вещества связано не с его аллохтонным выносом, а, вероятно, со значительным поступлением из рек биогенных элементов.

Современных данных о геохимических характеристиках донных отложений СВР мало. Встречаются отдельные работы с описанием характеристик отложений для отдельных бухт, разрозненные по времени [Миловидова и Кирюхина, 1985; Чаленко, 2003; Селифонова и Часовников, 2013]. В большинстве современных работ описание гранулометрического состава осадка и содержание в нем органического углерода представлено в обобщенном виде. По данным [Евсеева и др., 2020] в донных отложениях преобладает мелкодисперсный песок с примесью ракушечника. Содержание $C_{орг}$ на шельфе СВР не превышает 1% сух. масс. [Глаголева, 1961]. Большое внимание уделяется содержанию в донных отложениях загрязняющих веществ, в том числе нефтяных углеводородов [Исследование состояния экосистемы..., 2008; Тихонова и др., 2016; Тихонова, 2021] и тяжелых металлов [Исследование состояния экосистемы..., 2008; Тихонова и др., 2016; Кораблина и др., 2021].

2.2 Бухты Севастопольского региона

2.2.1 Общее описание района. Бухты Севастопольского региона подвержены значительной антропогенной нагрузке и относятся к типу экосистем, в которых накопление органических веществ в донных отложениях значительно преобладает над их разложением [Игнатьева и др., 2008]. Ограниченный водообмен оказывает значимое влияние на гидролого-гидрохимические характеристики вод в бухтах [Санитарно-биологические..., 2018].

В работе рассмотрены Севастопольская, Круглая, Камышовая, Казачья и Балаклавская бухты (Рисунок 2.2).

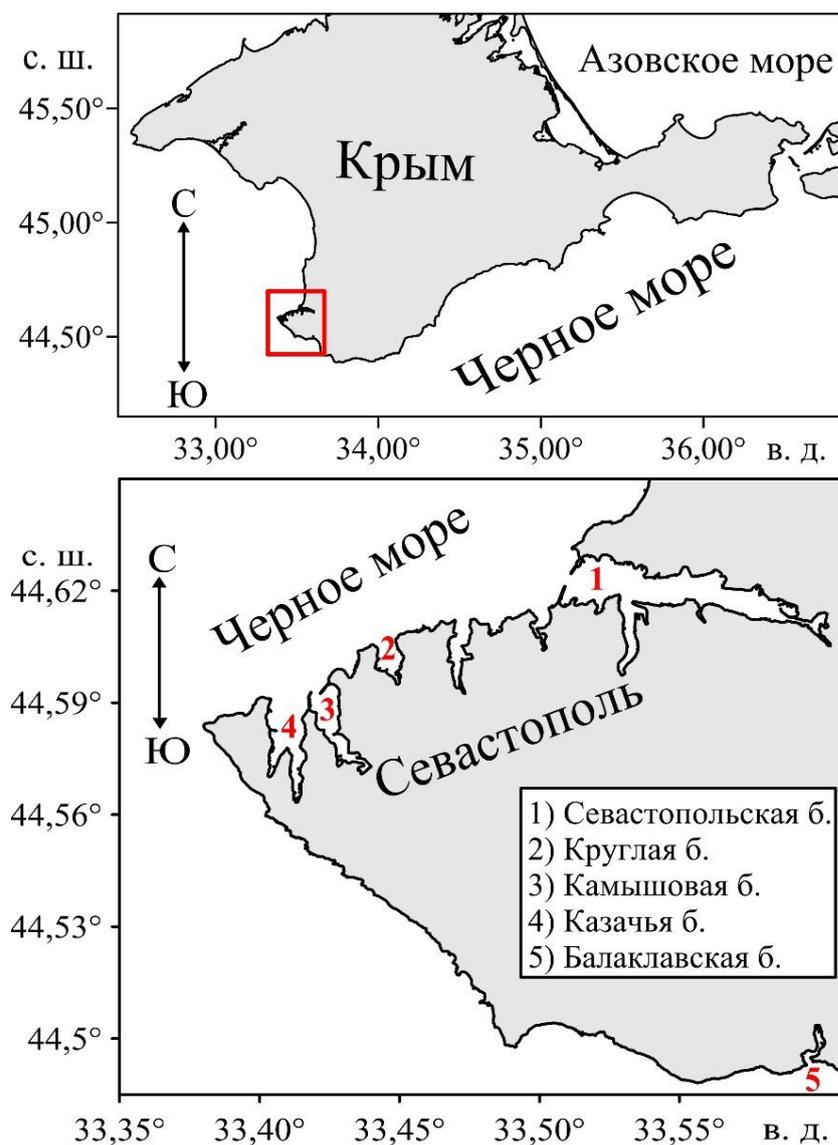


Рисунок 2.2 – Схема исследуемых бухт Севастопольского региона

В акваториях бухт Севастопольского региона проводятся систематические исследования качества вод, пространственного распределения гранулометрического состава и содержания органического углерода в верхнем слое донных отложений (0–5 см) [Миронов и Алёмов, 2003; Куфтаркова и др., 2008; Гуров и др., 2015; Соловьёва и Тихонова, 2018; Орехова и др., 2018, 2019; Орехова и Коновалов, 2018; Котельянец и др., 2017, 2019, Миронов и др., 2018]. Но при этом исследований, посвященных особенностям вертикального распределения в донных отложениях органического углерода и гранулометрического состава, значительно меньше или они отсутствуют. Исследования, посвященные изучению вертикального распределения кислорода, сероводорода и других ключевых компонентов поровых вод, представлены в работах [Орехова и Коновалов, 2009, 2018, Орехова и др., 2018]. Однако в перечисленных работах практически не уделено внимание оценкам влияния окислительно-восстановительных условий в верхнем слое донных отложений на гидрохимические характеристики придонного слоя вод.

2.2.2 Севастопольская бухта. Севастопольская бухта является полузамкнутой акваторией эстуарного типа, которая находится под постоянным антропогенным прессом [Orekhova et al., 2016]. Средняя глубина составляет 12,5 м. Бухта служит базой военно-морского флота РФ с различной промышленно-производственной и хозяйственной инфраструктурой, является зоной активного судоходства и проведения гидротехнических работ. Долгое время бухта использовалась для развития марикультуры и как источник морепродуктов, но сейчас такое использование невозможно в связи с истощением биоресурсов и возрастающим уровнем загрязнения [Иванов и др., 2006]. В настоящее время бухта относится к числу наиболее загрязненных прибрежных акваторий в Черном море [Иванов и др., 2006; Орехова и Вареник, 2018].

Это усугубляется тем, что водообмен между бухтой и открытым морем затруднен вследствие сооружения в 1976–1977 гг. защитного мола [Павлова и др., 1999]. На формирование гидрохимической структуры вод Севастопольской бухты

значительное влияние оказывают речной сток в восточной части, а также бытовые городские стоки, с которыми в акваторию выносятся дополнительное количество биогенных веществ, избыток которых приводит к эвтрофикации [Овсяный и др., 2001, 2007, Иванов и др., 2006].

Низкая динамика вод Севастопольской бухты и наличие антициклонической динамической структуры в центре оказывает влияние не только на гидрохимическую структуру вод, но и на мощность и распределение донных осадков [Миронов и Алёмов, 2018]. Кроме того, черты пространственного распределения фракционного состава осадков Севастопольской бухты связаны с особенностями паводкового характера реки Черной, обуславливающими качественную и пространственную неоднородность поступающего в бухту терригенного материала [Овсяный и др., 2007].

Поверхностный слой отложений бухты представлен в основном песчаными алеврито-пелитовыми илами и в меньшей степени – заиленными ракушняками, [Овсяный и др., 2003; Романов и др., 2007; Орехова и Коновалов, 2009]. Накопление крупнозернистого материала в кутовой части бухты определяется лавинной седиментацией [Лисицын, 1994], а на выходе из бухты и вдоль береговой полосы – абразионными процессами [Овсяный и др., 2003]. В центральной части бухты скорости поступления терригенного материала ослабевают, что приводит к накоплению мелкодисперсных фракций [Овсяный и др., 2003].

По данным [Игнатьева и др., 2008] в 2004 г. среднее содержание $S_{орг}$ в отложениях Севастопольской бухты составляло 3,4% сух. масс. Максимальные концентрации (6–10% сух. масс.) отмечены в кутовой части Южной бухты (входит в состав Севастопольской бухты) и в районе теплоэнергоцентрали (ТЭЦ) в Инкермане [Osadchaya et al., 2003; Орехова и Коновалов, 2009].

2.2.3 Круглая бухта. Акватория Круглой бухты считается районом рекреационного назначения с городским пляжем и соответствующей инфраструктурой. Берега бухты активно застраиваются. В кутовой части расположена канализационная насосная станция, являющаяся источником органического вещества [Куфтаркова и др., 1999]. Максимальная нагрузка на акваторию бухты приходится на летний период [Миронов и Панкеева, 2019].

Бухта Круглая относится к полузакрытому типу и является одной из самых мелководных бухт Севастопольского региона, ее средняя глубина составляет 4,5 м. Водообмен в бухте ограничен, за исключением зимних сгонно-нагонных штормовых течений северного и северо-западного направлений. В открытой части за счёт перемешивания и динамики воды бухты хорошо насыщены кислородом в холодный период года. В тёплый период года в бухте отмечается вертикальная стратификация вод и слабое вентилирование придонного слоя при относительно высокой температуре, особенно в кутовой части бухты, что приводит к интенсивному расходованию кислорода [Заика и др., 2011]. В работе [Ломакин и Рябцев, 2022] на основе метода численного моделирования выявлены закономерности структуры локальной системы течений в бухте. Показано, что в мористой северной части бухты система течений двухслойная, а в мелководной кутовой части – однослойная. Отмечено, что в глубоководной области в верхнем слое вод векторы течения ориентированы по ветру, в придонном слое – против ветра, а в мелководной кутовой части на поверхности моря и у дна векторы течений ориентированы по ветру.

Донные отложения в кутовой части бухты преимущественно мелкозернистого характера, отмечены заиленные пески [Орехова, 2021], а для центральной части и на выходе из бухты характерно наличие песка с примесью ракуши [Санитарно-биологические исследования..., 2018].

Среднее содержание $C_{орг}$ в донных осадках Круглой бухты составляет 1,97% сух. масс. [Соловьёва и др., 2019; Орехова, 2021]

2.2.4 Камышовая бухта. Камышовая бухта относится к бухтам закрытого типа, ее глубина на выходе достигает 20 м. На берегах бухты расположен Севастопольский морской рыбный порт, нефтеналивной терминал, два постоянно действующих и один аварийный выпуски сточных вод, стоки ливневой канализации, цементный завод, котельная, многоэтажная застройка [Миронов и др., 2003; Куфтаркова и др., 2008; Миронов и Алёмов, 2018]. Наличие заградительного мола на входе в бухту затрудняет водообмен с открытой частью моря и способствует накоплению загрязняющих веществ, в том числе и органического углерода, в донных отложениях.

Несмотря на снижение грузооборота рыбного порта [Миронов и Алёмов, 2018], загрязнение донных отложений бухты находится на постоянном уровне, лишь на отдельных участках отмечено некоторое его снижение [Соловьёва и Тихонова, 2018]. Данные о гранулометрическом составе представлены в обобщенном виде, отмечено, что встречаются алевритовые и алеврито-пелитовые илы, пески с примесью ила и ракуши [Миронов и др., 2003; Миронов и Алёмов, 2018]. Содержание $C_{орг}$ в донных осадках Камышовой бухты изменяется в широких пределах – от 1,36% до 6,89% сух. масс. [Миронов и др., 2003].

2.2.5 Казачья бухта. Казачья бухта – вторая по величине после Севастопольской, по данным [Беляева, 2018] считается открытой бухтой со свободным водообменом с открытой частью моря. Глубина бухты достигает 22 м.

До недавнего времени Казачья бухта являлась одной из самых чистых в системе бухт Севастопольского региона [Миронов и др., 2003], и относилась к числу объектов природно-заповедного фонда Севастопольского региона [Миронов и др., 2002]. Однако в настоящее время ее побережье используется как рекреационная зона, с расположенными в верхней части бухты пляжами, происходит интенсивная застройка берегов бухты жилыми районами с соответствующей инфраструктурой, увеличивающаяся с каждым годом.

Согласно данным, полученным в 2015 г., донные отложения Казачьей бухты представлены в основном алеврито-пелитовыми илами с отдельными

включениями ракуши, а также детритными песками с включением ракушечного гравия [Котельянец и др., 2017; Овсяный и Орехова, 2019].

Возрастание антропогенной нагрузки на акваторию Казачьей бухты привело к увеличению содержания органического углерода в 2–8 раз, в последние годы концентрация $C_{\text{орг}}$ составляет от 2,74% сух. масс. в центральной части до 6% сух. масс. в кутовой [Романов и др., 2007; Котельянец и др., 2017; Овсяный и Орехова, 2019].

2.2.6 Балаклавская бухта. Балаклавская бухта – еще один пример полузамкнутой акватории эстуарного типа с затрудненным водообменом, ее глубина варьируется от 5 до 35 м. Бухта имеет S-образную форму: в центральной части коленовидная узость разделяет ее на две примерно равные по площади акватории – северный и южный бассейны, что в значительной степени определяет характер циркуляции вод в бухте [Ломакин и Попов, 2011].

Активное изучение бухты началось только после 90-х гг XX в. Первые современные сведения о высоком уровне загрязнения кутовой части бухты были получены в 1999 г. и представлены в работе [Куфтаркова и др., 1999]. Отмечено, что интенсивное накопление органического вещества, поступающего со сточными водами и ливневой канализацией, а также низкий водообмен способствовали возрастанию доли мелкозернистого осадка в бухте, а высокая повторяемость ветров северного направления делала Балаклавскую бухту источником загрязнения прилегающей к ней прибрежной части Черного моря [Куфтаркова и др., 1999].

В узости бухты над естественными гидродинамическими процессами значительно преобладает антропогенное влияние (интенсивный трафик маломерных судов, городской пляж, лодочные стоянки, сброс ливневого стока). Основным источником поступления органического вещества в акваторию бухты являются неочищенные коммунальные стоки. На гидрохимическую структуру вод бухты также оказывают влияние морфометрия дна, сгонно-нагонный и ветровой режимы [Фомин и Репетин, 2005; Гуров и др., 2015; Орехова и др., 2019, Гуров и

Фомин, 2021]. При северных ветрах между центральной и северной частями бухты могут возникать области максимальных концентраций загрязнений, как следствие наличия локальных вихревых структур в поле течений [Фомин и Репетин, 2005; Гуров и Фомин, 2021]. При южных ветрах формируются западные вдольбереговые течения, в результате чего образовывается так называемый шлейф сточных вод от главного канализационного коллектора, направленный в бухту [Попов и др., 2005].

Изучение донных отложений Балаклавской бухты носит эпизодический характер. Современные исследования особенностей пространственного распределения гранулометрических фракций, органического вещества и микроэлементов в донных отложениях акватории Балаклавской бухты представлены в работах [Овсяный и др., 2009; Гуров и др., 2015; Орехова и др., 2018, 2019; Котельянец и др., 2019; Тихонова и др., 2019; Кременчуцкий и Гуров, 2021]. Гранулометрический состав осадка бухты разнообразен – от илистых осадков, песчаных илов до осадков с крупнозернистым гравием и ракушей с небольшим содержанием ила [Гуров и др., 2015; Орехова и др., 2018; Котельянец и др., 2019].

Содержание $C_{\text{орг}}$ в верхнем слое донных отложений изменяется в широких пределах, и подвержено пространственно-временной динамике. Так, в 2005 г. концентрации $C_{\text{орг}}$ изменялись от 0,66 до 4,74% сух. масс. (среднее 2,37% сух. масс.) [Овсяный и др., 2009; Гуров и др., 2015]. А исследования, выполненные в 2015 г., показали изменение концентраций $C_{\text{орг}}$ от 0,15 до 2,80% сух. масс. (среднее 1,40% сух. масс.) [Орехова и др., 2018]. Максимальные концентрации $C_{\text{орг}}$ ($\geq 2\%$ сух. масс.) сосредоточены в областях распространения алеврито-пелитовых илов, а минимальные (0,13–0,35% сух. масс.) – песчано-гравийных отложений [Орехова и др., 2018].

Выводы к разделу 2

Во втором разделе приведен анализ литературных данных, описывающих физико-географическую характеристику районов исследований, включающих: шельфовую часть Азово-Черноморского бассейна и бухты Севастопольского региона. Проанализированы данные о геохимических характеристиках донных отложений для данных районов.

В настоящей работе Крымский и Кавказский шельфы были разделены на четыре района: северо-западный, район Южного берега Крыма, район Керченского пролива и предпроливья, северо-восточный. Район исследования, также включал бухты Севастопольского региона: Севастопольская, Круглая, Камышовая, Казачья, Балаклавская. Бухты Севастопольского региона являются примером наиболее антропогенно нагруженных акваторий шельфа Крыма. Их относят к типу экосистем, в которых накопление органического вещества в донных отложениях значительно преобладает над его разложением.

Отмечено, что мелководность северо-западного района Черного моря обуславливает быструю реакцию динамики вод на ветровое воздействие. Донные отложения представлены, в большей степени, средне- и мелкозернистой фракциями. Систематических исследований содержания органического углерода в донных отложениях прибрежных районов шельфа Западного Крыма не проводилось.

Для района Южного берега Крыма характерен узкий шельф, высокая динамика вод, интенсивное антропогенное воздействие. Данные о пространственном распределении фракций донных осадков и содержания в них $S_{орг}$ для района Южного берега Крыма представлены фрагментарно. Содержание $S_{орг}$ на данном участке шельфа ЮБК по сравнению с антропогенно нагруженными акваториями Черного моря значительно ниже.

Район Керченского пролива является мелководным. Динамика вод в проливе и предпроливной зоне определяется ветровыми условиями. Донные отложения Керченского пролива представлены преимущественно

мелкодисперсным материалом, а в предпроливье – ракушей и ракушечным детритом вблизи берега. Отмечено, что содержание $C_{\text{орг}}$ колеблется от 0,12 до 5,08% сух. масс.

Отличительной особенностью северо-восточного района Черного моря является узкий шельф. Высокая динамика вод обусловлена взаимодействием ОЧТ и прибрежными антициклоническими вихрями. Для района характерно поступление органического вещества и биогенных элементов с речным стоком. Данные о геохимических характеристиках донных отложений представлены фрагментарно и в обобщённом виде.

Бухты Севастопольского региона подвержены значительной антропогенной нагрузке. Во всех бухтах ограничен водообмен. В Севастопольской, Круглой, Казачьей, Камышовой и Балаклавской бухтах донные отложения представлены преимущественно песчаными алеврито-пелитовыми илами, а среднее содержание $C_{\text{орг}}$ в отложениях существенно превышает его среднюю концентрацию в донных отложениях черноморского шельфа.

Материалы, представленные в разделе опубликованы в [Kurinnaya and Orekhova, 2020; Куринная и др., 2022; Гуров и др., 2022а, 2023; Gurova et al., 2022; Гурова и др., 2023].

РАЗДЕЛ 3 МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРИДОННОГО СЛОЯ ВОД, ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ И ПОРОВЫХ ВОД

3.1 Методика отбора проб донных отложений

Отбор проб донных отложений проходил в соответствии с требованиями нормативных документов и межгосударственного стандарта [ГОСТ..., 1984; ИСО..., 2004]. Отбор проб морской воды из придонного горизонта осуществлялся с помощью батометра.

Отбор колонок донных отложений для определения химического состава поровых вод, а также для получения вертикальных профилей концентраций органического углерода, выполнялся с помощью трубки из оргстекла диаметром 6 см с вакуумным гидрозатвором. Отбор проб поверхностного слоя донных отложений (0–5 см) для анализа геохимических характеристик – с помощью дночерпателя Петерсона или ДЧ-0,025 и ДЧ-0,05 (площадь охвата 0,025 и 0,05 м² соответственно).

3.2 Определение химического состава морской воды

3.2.1 Определение содержания кислорода в морской воде. Содержание растворенного кислорода в пробах воды определяли методом объемного титрования по Винклеру в модификации Карпендера [Eremeev et al., 1998]. Методика позволяет получить результаты с точностью $\pm 0,010$ мл/л ($\pm 0,4$ мкМ). Степень насыщения кислородом придонного слоя вод (%) рассчитывали в соответствии с [Weiss, 1970] по формуле (3.1).

$$[\text{O}_2]_{\text{sat}} = (C[\text{O}_2] \times 100) / \ln C, \quad (3.1)$$

где $[\text{O}_2]_{\text{sat}}$ – Степень насыщения вод кислородом, %;

$C[\text{O}_2]$ – концентрация кислорода, мл/л.

$$\ln C = A_1 + A_2 (100/T) + A_3 \ln (T/100) + A_4 (T/100) + S [B_1 + B_2 (T/100) + B_3 (T/100)^2], \quad (3.2)$$

где C – растворимость кислорода при общем давлении в 1 атм. с учетом давления насыщенного водяного пара, мл/л;

$A_{(1,2,3,4)}$ и $B_{(1,2,3)}$ – константы ($A_1 = -173,4292$; $A_2 = 249,6339$; $A_3 = 143,3483$; $A_4 = -21,8492$; $B_1 = -0,033096$; $B_2 = 0,014259$; $B_3 = -0,0017$);

T – абсолютная температура, К;

S – соленость, ‰.

3.3 Определение химического состава поровых вод

Простейшая электрохимическая ячейка состоит из пары электродов, погруженных в анализируемый раствор. Это позволяет протекать окислительно-восстановительным реакциям при пространственном разделении окислителя и восстановителя. Перенос электронов от восстановителя (Red) к окислителю (Ox) происходит с помощью электродов и проводников во внешней цепи. При замыкании цепи будет протекать та же реакция, что и при непосредственном контакте восстановителя и окислителя [Алов и др., 2012].

Впервые метод полярографии был предложен в 1922 г. чешским электрохимиком Я. Гейровским. Этот метод основан на расшифровке поляризационных кривых, т.е. полярограмм, получаемых в электрохимической ячейке с поляризующимся индикаторным электродом и неполяризующимся электродом сравнения.

Характеристиками полярограммы являются сила тока (I , мкА), которая зависит от концентрации электрохимически активного вещества в растворе, потенциал полуволны ($E_{1/2}$, В), который зависит от природы электрохимически активного вещества, и тангенс угла наклона восходящего участка полярограммы, который зависит от скорости переноса электронов.

С помощью полярограммы возможно одновременно получить качественную и количественную оценку. В зависимости от значений потенциала химические соединения будут либо окисляться, либо восстанавливаться на рабочем электроде и ток, образуемый в результате реакции, будет измеряться на вспомогательном электроде. Интенсивность тока пропорциональна концентрации соединения, участвующего в окислительно-восстановительных реакциях [Алов и др., 2012].

Используемый в настоящей работе метод был разработан в конце 90-х гг. XX века [Brendel and Luther, 1995; Luther et al., 1998; Luther, 2008]. С помощью этого метода возможно исследовать качественный и количественный состав поровых вод донных отложений и получать вертикальные профили распределения компонентов, вступающих в окислительно-восстановительные реакции, с высоким разрешением (от 0,5 мм и более). Главное достоинство метода – возможность проводить анализ в условиях, максимально приближенных к естественным (различие состоит только в давлении, что отражается на донных отложениях, отобранных с больших глубин, для прибрежных экосистем этот эффект незначителен) без разрушения пробы и дополнительной пробоподготовки [Brendel and Luther, 1995; Luther et al., 1998; Luther, 2008; Орехова и Коновалов, 2009].

Использование данного метода дает возможность изучить динамические процессы, происходящие в верхнем слое донных осадков, в котором протекают различные реакции, включая минерализацию органического вещества. Характеристиками поровых вод являются продукты минерализации органического вещества (восстановленные формы железа, марганца, серы и продукты их взаимодействия) и компоненты, вступающие в окислительно-восстановительные реакции (кислород, окисленное железо).

В работе для электрохимических определений использовалась стандартная трехэлектродная ячейка с потенциостатом *DLK-60 (Analytical Instrument Systems, Inc.)*. Для получения химического профиля поровых вод (содержание растворенных O_2 , $Mn(II)$, $Fe(II, III)$, FeS , H_2S) применялся полярографический метод анализа с использованием стеклянного Au-Hg микроэлектрода [Brendel and

Luther, 1995; Luther et al., 1998; Luther, 2008]. Данный электрод изготавливается из стеклянного капилляра, заполненного эпоксидной смолой, в центр которой помещается золотая (Au) проволока диаметром 100 мкм. Край электрода полируется, и фронтальная часть золотой проволоки покрывается пленкой ртути (Hg) [Brendel and Luther, 1995; Luther et al., 1998; Luther, 2008; Орехова и Коновалов, 2009]. Хлорсеребряный электрод использовали в качестве электрода сравнения, платиновый – как вспомогательный. Электрод сравнения и вспомогательный помещались в слой воды над поверхностью осадка. Рабочий микроэлектрод помещали непосредственно над осадком, для перемещения рабочего электрода по вертикали использовался механический манипулятор с шагом 1 мм. В работе выполнялось профилирование колонок донных осадков с вертикальным разрешением от 1 до 10 мм.

Предел определения для кислорода составил 5 мкМ, для сероводорода – 0,5 мкМ, Fe (II) – 10 мкМ, Mn (II) – 5 мкМ соответственно. При калибровке каждого соединения проводилось по 10 измерений для каждой концентрации, ошибку измерения считали, как дисперсионное отклонение. Для всех измерений ошибка определения была от 0,2 до 10% в зависимости от концентрации (Таблица 2), коэффициент пропорциональности был не менее 0,98.

Таблица 2 – Ошибка измерений при калибровке электрода для измерения полярографически активных компонентов поровых вод

Интенсивность сигнала, А	Концентрация, мкМ	Ошибка, %
Кислород, O ₂		
0,00931	5	0,38
0,01594	27	2,0
0,01595	52	0,54
0,02845	128	5,4
0,05181	219	10
0,05563	243	5,2
0,05739	251	8,3
Восстановленный марганец, Mn(II)		
0,036	5	2,0
0,0369	10	2,0

Продолжение Таблицы 2

Интенсивность сигнала, А	Концентрация, мкМ	Ошибка, %
0,046	25	2,0
0,0566	100	0,46
0,0893	250	0,3
0,283	1000	0,46
Восстановленное железо, Fe(II)		
0,0364	100	0,29
0,0524	250	0,21
0,0891	500	0,8
0,2869	1000	0,26

Сигналы на полярограммах позволили идентифицировать компоненты, участвующие в окислительно-восстановительных процессах (Рисунок 3.1, а). Для кислорода (Рисунок 3.1, б) характерно наличие двух необратимых пиков при $-0,3$ В (Уравнение 3.3) и $-1,3$ В (Уравнение 3.4).

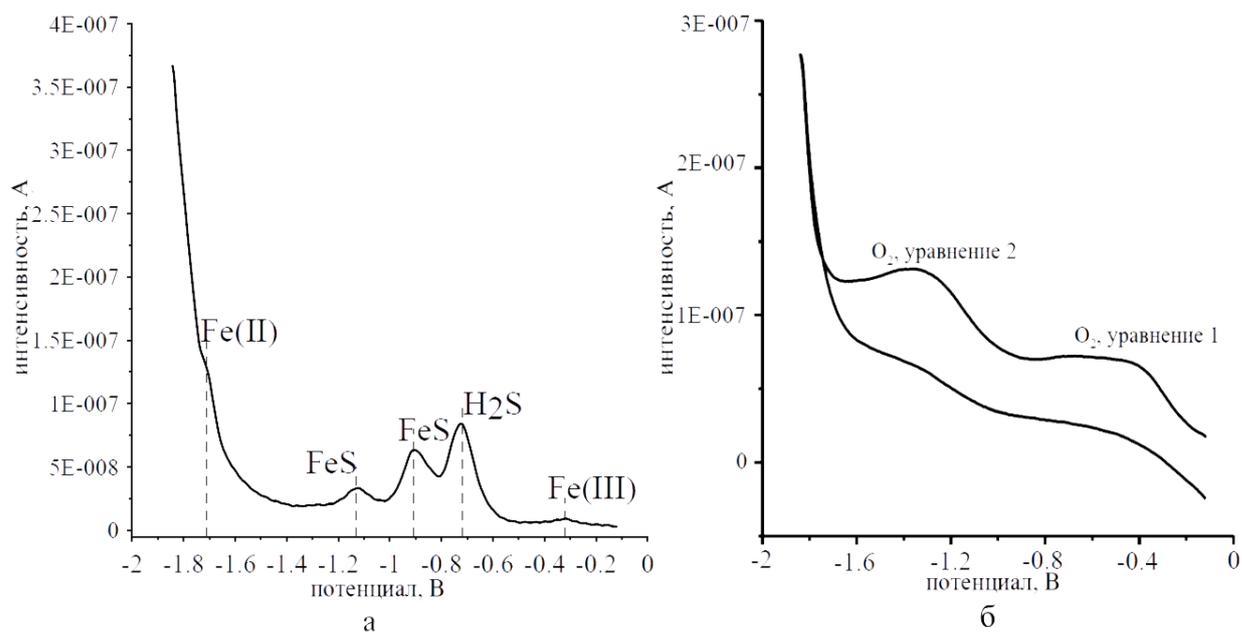


Рисунок 3.1 – Полярографические сигналы растворенных а) Fe (II, III), FeS, H₂S (прямой пик); б) O₂

Для сероводорода (сумма всех электрохимически активных форм сульфидов) характерно наличие прямого (от $-0,6$ до $-0,8$ В) и обратимого ($-0,7$ В) пиков. Однако для интерпретации результатов используются характеристики обратного пика.

При построении градуировочных графиков для пересчета значений интенсивности в величины абсолютных концентраций кислорода и сульфидов (сероводорода) использовались йодометрические методы прямого и обратного объемного титрования [Иваненков и Бордовский, 1978]. Использовалась морская вода с различной степенью насыщения кислородом. На Рисунке 3.2, а показан пример градуировочного графика, полученного для пересчета концентрации кислорода.

Для приготовления калибровочных растворов для определения сульфидов в качестве реактива использовался раствор $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$, для определения Fe(II) – соль Мора, Mn(II) – $\text{MnCl}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

На Рисунке 3.2, б показан пример градуировочного графика, полученного для пересчета концентрации Fe(II) и Mn(II). Все реактивы готовили на бескислородной морской воде. В случае моносulfида железа (FeS) и оксидгидроксида железа (FeOOH) расчет концентраций невозможен [Kostka and Luther, 1994; Taillefert et al., 2000], т.к. стандартные растворы отсутствуют.

После выполнения полярографического профилирования колонки донных осадков разделяли на слои 2 см для дальнейшего определения геохимических характеристик: гранулометрический состав осадка, влажность, содержание $\text{C}_{\text{орг}}$.

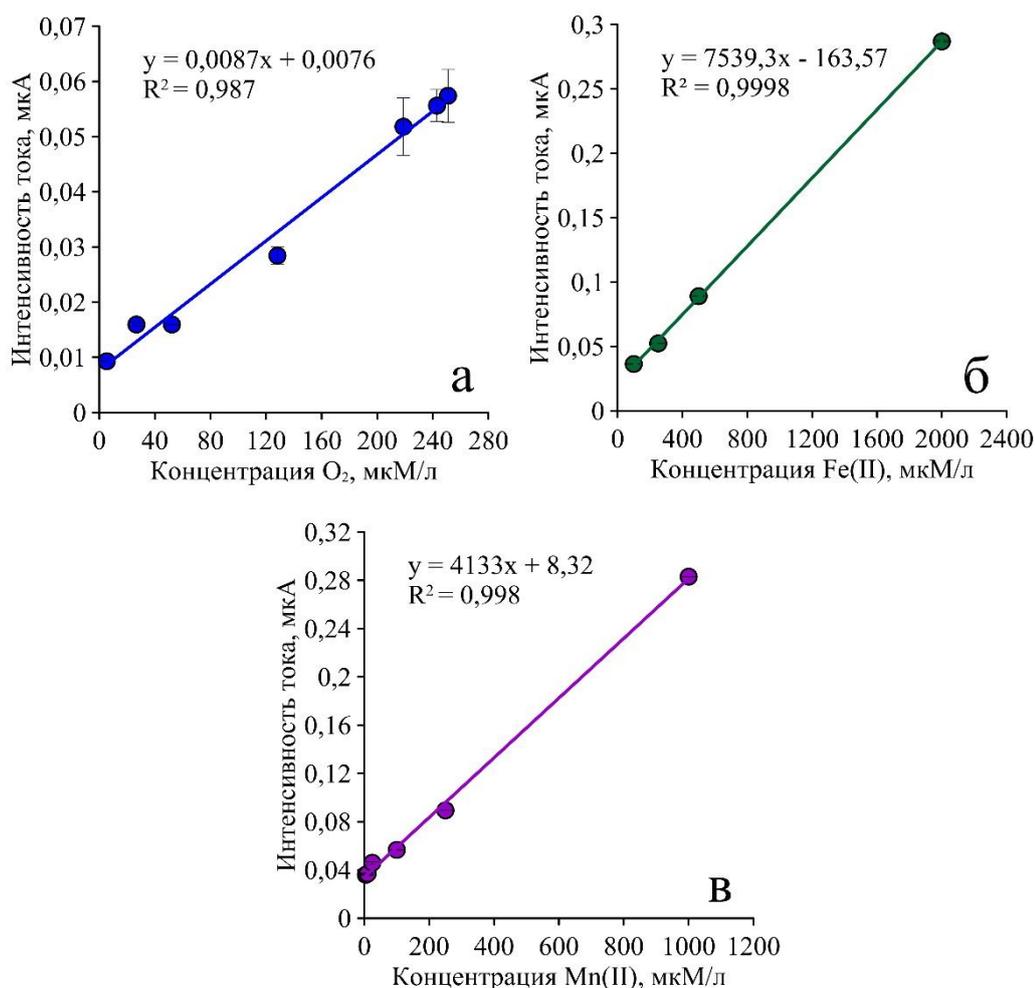


Рисунок 3.2 – Градуировочные графики пересчета концентраций: а) кислорода; б) восстановленного железа; в) восстановленного марганца

3.4 Определение геохимических характеристик донных отложений

3.4.1 Гранулометрический анализ. Гранулометрический состав донного осадка характеризует степень его дисперсности. Определяется по массовому содержанию в нём частиц различной крупности, которое выражается в процентах по отношению к массе сухой пробы осадка, взятой для анализа [Петелин, 1967].

Исходя из дисперсности осадка, используется один из вариантов гранулометрического анализа донных отложений:

а) комбинированный ситовой анализ (метод декантации и рассеивания) – для крупнозернистых псамито-алевритовых и смешанных осадков;

б) комбинированный гранулометрический анализ (метод декантации и пипетки) – для тонкодисперсных глинистых осадков.

В настоящей работе анализ проводился методом декантации и рассеивания (ГОСТ 12536-2014; введен с 01.07.2015 г.).

Для разделения и взвешивания крупных фракций (более 0,1–0,05 мм) применялся ситовый метод. Анализ выполнялся с использованием набора сит с отверстиями разного диаметра (10; 7; 5; 2,5; 2; 1; 0,5; 0,25; 0,1; 0,05 мм).

3.4.2 Определение органического углерода. Определение содержания $C_{орг}$ в пробах донных отложений проводили методом сухого сжигания на экспресс анализаторе АН-7560 по методике, адаптированной для морских донных отложений [Рекомендации..., 1990; Люцарев, 1986; Забегаев и др. 2021]. Действие экспресс анализатора АН-7560 основано на определении методом кулонометрического титрования количества углекислого газа, выделяющегося при сжигании пробы. Чувствительность метода – 6 мкг углерода в пробе, точность 3–6 относительных %. При выполнении анализа на данном приборе всегда использовалась навеска следующего состава: 0,25 г образца и 0,25 г оксид-записи кобальта (Co_3O_4). Все пробы взвешивали на аналитических весах. Время сжигания образцов в печи анализатора было подобрано эмпирически и составило 3 минуты. Величина среднеквадратического отклонения для проб с содержанием $C_{орг} < 0,5\%$ сух. масс. составила 0,028%, с содержанием $C_{орг} > 1,5\%$ сух. масс. – 0,083%.

3.4.3 Натуральная влажность. Донные осадки – это полностью водонасыщенное вещество, физические свойства которого в значительной степени обусловлены содержанием воды. Влажность является одной из характеристик, определяющих специфические свойства донных отложений. Под влажностью обычно подразумевается содержание в осадке воды, исключая воду из кристаллогидратов и конституционную [Геологический словарь..., 1978].

Влажность донного осадка определяется как выраженное в % отношение массы воды, удаляемой из пробы при высушивании, к массе этой же пробы после сушки. Пробы донных осадков высушивали до постоянной массы при температуре $105 \pm 5^\circ\text{C}$ [ГОСТ Р ИСО 11465-2011].

3.4.4 Пористость. Объемная плотность и пористость являются важными свойствами донных отложений. Пористость влияет на диффузию и перенос растворенных веществ между осадком и вышележащей водой. Диффузия растворенных веществ в осадке происходит только в порах и, таким образом, зависит от пористости. [Avnimelech et al., 2001].

Пористость (φ) – отношение массы отложений естественной влажности к массе высушенных отложений с учетом их плотностей, рассчитывается по формуле (3.5) [Avnimelech et al., 2001].

$$\varphi = \frac{\frac{m_w}{\rho_w}}{\frac{m_w}{\rho_w} + \frac{m_d}{\rho_s}} \times 100, \quad (3.5)$$

где m_w – масса воды, г;

m_d – масса высушенного осадка, г;

ρ_w – плотность воды, г/см³;

ρ_s – плотность отложений, г/см³.

Плотность неорганических отложений находится в диапазоне 2,6–2,7 и обычно принимается равной 2,65 г/см³ [Blake et al., 1986.; Boyd, 1995]. Среднюю плотность органического осадка можно принять равной 1,25 г/см³ [Boyd, 1995].

В настоящей работе под неорганическими отложениями понимаются отложения с содержанием органического углерода <1%, а под органическими – с содержанием органического углерода ≥1%.

3.5 Оценка потоков кислорода в верхнем слое донных отложений

Потоки кислорода в поровых водах донных отложений были рассчитаны с использованием первого закона диффузии Фика путем вычисления градиента диффузии через диффузионный пограничный слой и с использованием коэффициента диффузии кислорода, по формуле (3.6) [Huacsinthe et al., 2001; Ullman and Aller, 1982; Орехова и Коновалов, 2018a].

$$J = -\varphi D_s dC[\text{O}_2]/dZ, \quad (3.6)$$

где J – поток, М/год·м²;

φ – пористость;

$dC[\text{O}_2]/dZ$ – градиент концентрации, М/м⁴;

D_s – коэффициент молекулярной диффузии с учетом вязкости, м²/год.

Для получения сглаженного вертикального профиля градиента концентраций кислорода применялась аппроксимация полиномом с помощью программы «Microsoft Excel». Значения коэффициентов диффузии кислорода для водной толщи, при различных значениях температуры и солености воды, взяты из таблицы [Ramsing and Gundersen, 2014]. Учитывалась температура придонного слоя воды, измеренная в момент отбора проб. Для определения коэффициента молекулярной диффузии поровых вод донных отложений с учетом вязкости использовалось уравнение (3.7).

$$D_s = D_0/\theta^2 \quad (3.7)$$

где D_0 – коэффициент молекулярной диффузии воды, м²/год;

θ – вязкость.

Зависимость вязкости (θ) от пористости (φ) описывается уравнением (3.8).

$$\theta^2 = 1 - \ln(\varphi^2) \quad (3.8)$$

Значения пористости донных отложений были рассчитаны по формуле (3.5).

3.6 Бентосно–пелагическая модель *Bottom RedOx Model (BROM)*

Для воссоздания окислительно-восстановительных условий и прогноза их возможного изменения в толще вод и поверхностном слое отложений использовалась одномерная бентосно-пелагическая модель *Bottom RedOx Model (BROM)* [Yakushev et al., 2017] на примере Севастопольской бухты (Южная бухта).

BROM включает в себя подробную биогеохимическую модель для водной толщи, придонного пограничного слоя и верхнего слоя осадка. Модельный домен включает в себя водную толщу, придонный слой и верхний слой донных осадков. В модели рассматривается упрощенная экосистема, состоящая из автотрофов (фитопланктона), гетеротрофов и бактерий, подразделяемых на автотрофные, гетеротрофные, аэробные и анаэробные. В модели рассматривается взаимосвязанная трансформация элементов (N, Mn, Fe, S, C, P), рассчитываются элементы карбонатной системы и учитывается газообмен для кислорода и углекислого газа (Рисунок 3.3). Учтены основные процессы минерализации ОВ (аэробное окисление, денитрификация, восстановление марганца и железа, сульфатов и метаногенез). Торможение процессов в соответствии с окислительно-восстановительным потенциалом параметризуется различными «переключателями», зависящими от окислительно-восстановительного потенциала. Подробное описание модели с используемыми коэффициентами представлено в работе [Yakushev et al., 2017]. В настоящей работе представлено обобщенное описание модели.

BROM интегрирован в существующую модульную платформу *Framework for Aquatic Biogeochemical Modeling (FABM)* и включает простую одномерную автономную модель переноса *BROM*-транспорт и биогеохимический модуль (*BROM*-биогеохимия) [He et al., 2012.; Stanev et al., 2014.; Yakushev et al., 2006, 2007, 2009, 2011, 2017].

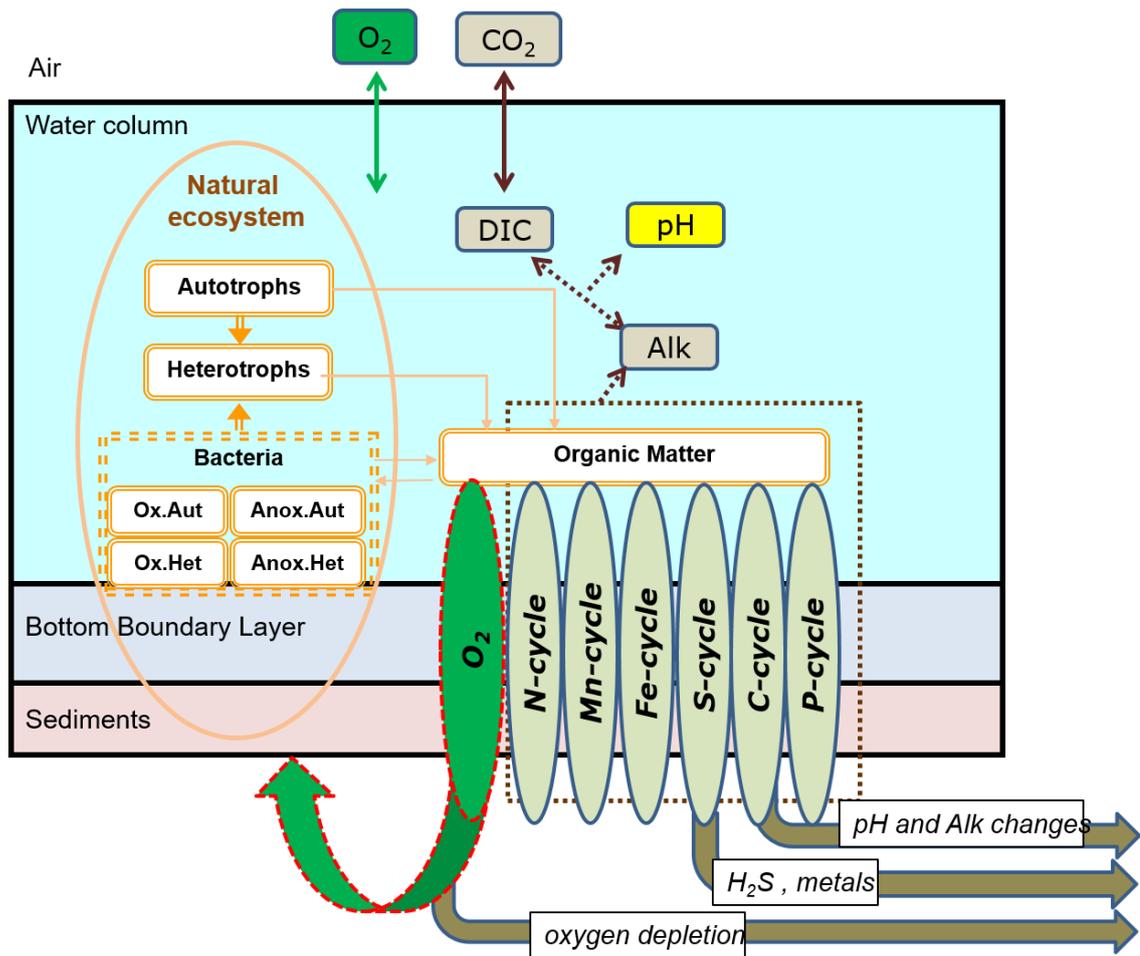


Рисунок 3.3 – Схематическое изображение рассматриваемых биогеохимических процессов *BROM* и области модели [Yakushev et al., 2020]

Биогеохимический модуль состоит из трех подмодулей: *BROM_bio* (экологическая модель), *BROM_redox* (окислительно-восстановительные процессы) и *BROM_carb* (карбонатная система). Взаимодействия между смоделированными переменными являются либо кинетическими, либо равновесными процессами [Boudreau, 1996.; Jourabchi et al., 2005.; Luff et al., 2001; Yakushev et al., 2017]. В результате того, что окислительно-восстановительные

реакции, по сравнению с другими процессами, протекают быстро, вещества, участвующие в таких реакциях, устанавливаются в равновесных концентрациях с использованием закона действующих масс и констант равновесия для морской воды. Также на каждом временном шаге определяется pH, как функция растворенного неорганического углерода (*DIC*) и общей щелочности (*Alk*) [Yakushev et al., 2017; Millero, 1995.].

Уравнения и параметры, используемые в *BROM*, приведены в работе [Yakushev et al., 2017], а блок-схема модели показана на Рисунке. 3.4.

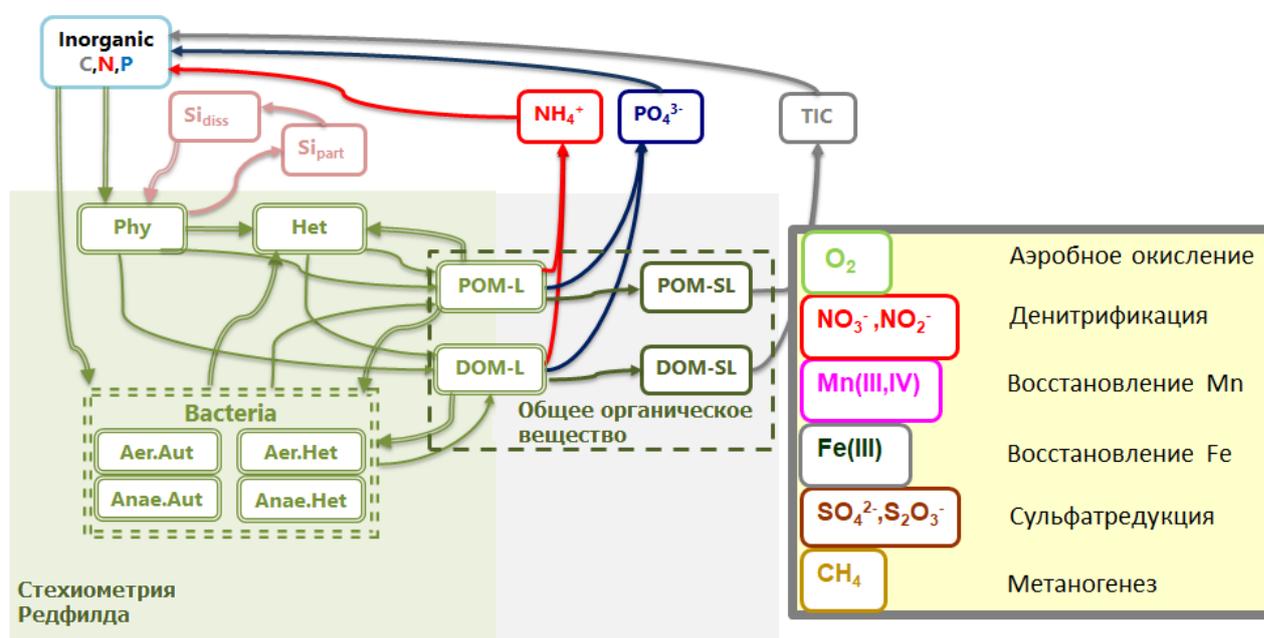


Рисунок 3.4 – Блок-схема биогеохимического модуля, представленных в *Benthic RedOx Model (BROM)* [Гурова и др., 2023]

Гидрофизический блок модели охватывает водную толщу, придонный слой вод и верхний слой донных отложений (с повышенным вертикальным разрешением в придонном слое и донных отложениях). Все значения параметров для *BROM*-транспорта указываются во входном файле *brom.yaml*.

Изменение концентрации вещества во времени происходит за счет его диффузии и седиментации, учитывая процессы, приводящие к образованию и потреблению этого вещества [Yakushev et al., 2017].

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} K_z \frac{\partial C_i}{\partial z} - \frac{\partial}{\partial z} w_i C_i + T_{birr(i)} + R_i \quad (3.9)$$

где C_i – концентрация рассматриваемых в модели параметров
 K_z – коэффициент вертикальной турбулентной диффузии;
 w_i – собственная вертикальная скорость взвешенного вещества;
 $T_{birr(i)}$ – биоирригация (отлична от нуля только для растворенных веществ в придонном слое вод);
 R_i – химико-биологический источник.

В осадках динамика растворенных веществ рассчитывается по формуле (3.10) [Yakushev et al., 2017].

$$\varphi \frac{\partial C_i}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \varphi D_C \frac{\partial C_i}{\partial z} - \frac{\partial}{\partial z} \varphi u C_i + T_{birrC(i)} + R_i, \quad (3.10)$$

где φ – пористость (считается постоянной во времени);
 D_C – общая диффузия растворенного вещества;
 u – скорость проникновения растворенного вещества;
 C_i – влажность осадка [ммоль·м⁻³ поровой воды].

Пористость φ в уравнении (3.10) задается по формуле (3.11) [Soetaert et al., 1996.].

$$\varphi = \varphi_\infty + (\varphi_0 + \varphi_\infty) e^{\frac{-(z-z_{SWI})}{\delta}}, \quad (3.11)$$

где φ_∞ – пористость на нижней границе моделируемого слоя осадков (уплотненная пористость);

φ_0 – пористость поверхности осадка,

z_{SWI} – глубина границы «вода – дно» (SWI);

δ – параметр, определяющий скорость уплотнения осадков.

Предполагается, что диффузия в отложениях строго «внутрифазная», т.е. не влияющая на пористость [Boudreau, 1997.], поэтому градиенты Фика в уравнениях (3.9) и (3.10) формируются с использованием концентрации на единицу объема поровой воды для растворенных веществ и общего содержания твердых веществ на единицу объема для твердых частиц [Yakushev et al., 2017].

Вертикальная сетка в гидрофизическом блоке модели разделена на водную толщу, придонный слой вод и донные отложения. Шаг сетки варьируется от 2,5 м в водной толще до нескольких см в придонном слое и изменяется от 1 мм ниже границы раздела вода – донные отложения до нескольких сантиметров глубже в осадке. В результате получается полная сетка с неравномерным интервалом и максимальным разрешением вблизи границы вода – дно. В *BROM* температура, соленость и концентрации биогеохимических компонентов задаются в центрах слоев, соответствующих узлам сетки модели, а коэффициенты диффузии, скорости оседания и результирующие потоки на границах между слоями [Yakushev et al., 2017].

Начальные условия для всех концентраций в уравнениях (3.9), (3.10) можно выбрать либо из файла *fabm.yaml*, в качестве единых начальных условий для каждой переменной, либо при указании начальных условий, для всех переменных на каждой глубине, в текстовом файле с определенным форматом. Как правило, такие текстовые файлы начальных условий генерируются путем запуска модели в устойчивом годовом цикле и сохранения окончательных значений в качестве желаемой даты начала. В качестве альтернативы они могут быть созданы путем интерполяции/сглаживания данных, и в этом случае входные концентрации должны быть указаны в единицах [ммоль/м⁻³ общего объема] [Yakushev et al., 2017].

В качестве входных данных в гидрофизический блок *BROM* были использованы результаты расчета модели *Princeton Ocean Model (POM)*, адаптированной для бухт Севастопольского региона [Кубряков, 2004]. В качестве начальных данных в *BROM_bio*, *BROM_redox* и *BROM_carb* использовались литературные данные [Иванов и др., 2006; Розанов и др., 2010; Гурский и

Лисицин, 2011; Слепчук и Майборода, 2012; Ясакова и Часовников, 2014; Система Черного моря..., 2018; Орехова и др., 2019; Гарькуша и др., 2022;]. Для валидации модели использовались натурные данные, полученные в ходе экспедиций по Севастопольской бухте на НИС «Гидрограф 4» в 2017–2020 гг.

Выводы к разделу 3

В третьем разделе рассмотрены методы исследования придонного слоя вод, донных отложений и поровых вод.

Содержание растворенного кислорода в пробах воды определяли методом объемного титрования по Винклеру в модификации Карпентера.

Для получения вертикального распределения химического состава поровых вод применялся метод полярографического профилирования поровых вод донных отложений с использованием стеклянного Au-Hg микроэлектрода. Данный метод дает возможность проводить анализ в условиях, максимально приближенных к естественным (различие только в давлении) без разрушения пробы и дополнительной пробоподготовки

Отмечено, что в зависимости от крупности материала в пробе для определения гранулометрического состава отложений применяются различные методы анализа. В данной работе для исследования состава донных отложений применялся комбинированный ситовой анализ (метод декантации и рассеивания).

Определение $C_{орг}$ в пробах донных отложений проводили методом сухого сжигания на экспресс анализаторе АН-7560 по методике, адаптированной для морских донных отложений.

Влажность донного осадка определено как выраженное в % отношение массы воды, удаляемой из пробы при высушивании (при $105 \pm 5^\circ\text{C}$), к массе этой же пробы после сушки. Пористость донных отложений рассчитывалась, как отношение массы отложений естественной влажности к массе высушенных отложений с учетом их плотностей.

Для воссоздания окислительно-восстановительных условий и прогноза их возможного изменения в толще вод и поверхностном слое отложений (до 15 см) Севастопольской бухты (Южная бухта) использовалась одномерная бентосно-пелагическая модель *Bottom RedOx Model (BROM)*.

В качестве входных данных в гидрофизический блок *BROM* были использованы результаты расчета модели *Princeton Ocean Model (POM)*, адаптированной для бухт Севастопольского региона.

Для валидации модели использовались натурные данные (концентрации основных биогенных элементов и кислорода в воде и поровых водах верхнего слоя осадков), полученные в ходе экспедиций по Севастопольской бухте на НИС «Гидрограф 4» в 2017–2020 гг.

Такой комплексный подход к изучению состава поровых вод и геохимических характеристик донных отложений позволит выделить не только особенности формирования состава донных отложений, но и оценить потоки кислорода на границе вода-донные отложения, в значительной степени определяющих окислительно-восстановительные характеристики придонного слоя вод исследуемых акваторий.

Материалы, представленные в разделе опубликованы в [Kurinnaya and Orekhova, 2020; Куринная и др., 2022; Гуров и др., 2022а, 2023; Gurova et al., 2022; Гурова и др., 2023].

РАЗДЕЛ 4. ХАРАКТЕРИСТИКИ ГЕОХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ПОРОВЫХ ВОД И ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ, ОПРЕДЕЛЯЮЩИЕ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ УСЛОВИЯ В ОТЛОЖЕНИЯХ

4.1. Прибрежные районы Азово-Черноморского бассейна

4.1.1. Материал исследования. Данные были получены в ходе экспедиционных исследований на НИС «Профессор Водяницкий» в 103, 108, 110, 114, 115, 117, 122 рейсах в летний и осенний периоды 2018–2022 гг., а также в ходе экспедиций в Керченском проливе в июле и сентябре 2020 г. (Таблица 4.1).

Таблица 3 – Рейсы НИС «Профессор Водяницкий», в которых проводился отбор проб поверхностного слоя и колонок донных отложений

№ рейса	Дата	Количество станций отбора проб поверхностного слоя	Количество станций отбора проб колонок
103	28.08–20.09.2018	22	13
108	11.07–05.08.2019	6	13
110	04.10–23.10.2019	12	-
Керченский пролив	22.07–23.07.2020	14	4
	03.09–04.09.2020		
114	15.09–10.10.2020	32	-
115	27.11–17.12.2020	28	-
117	29.07–10.08.2021	10	5
122	07.06–02.07.2022	45	14
Общее количество станций отбора проб		169	49

Отбор проб включал поверхностный слой донных отложений (0–5 см) и колонки донных отложений высотой до 20–30 см. За все время было отобрано 169 проб поверхностного слоя и 49 колонок донных отложений.

Схема станций отбора проб донных отложений представлена на Рисунке 4.1.

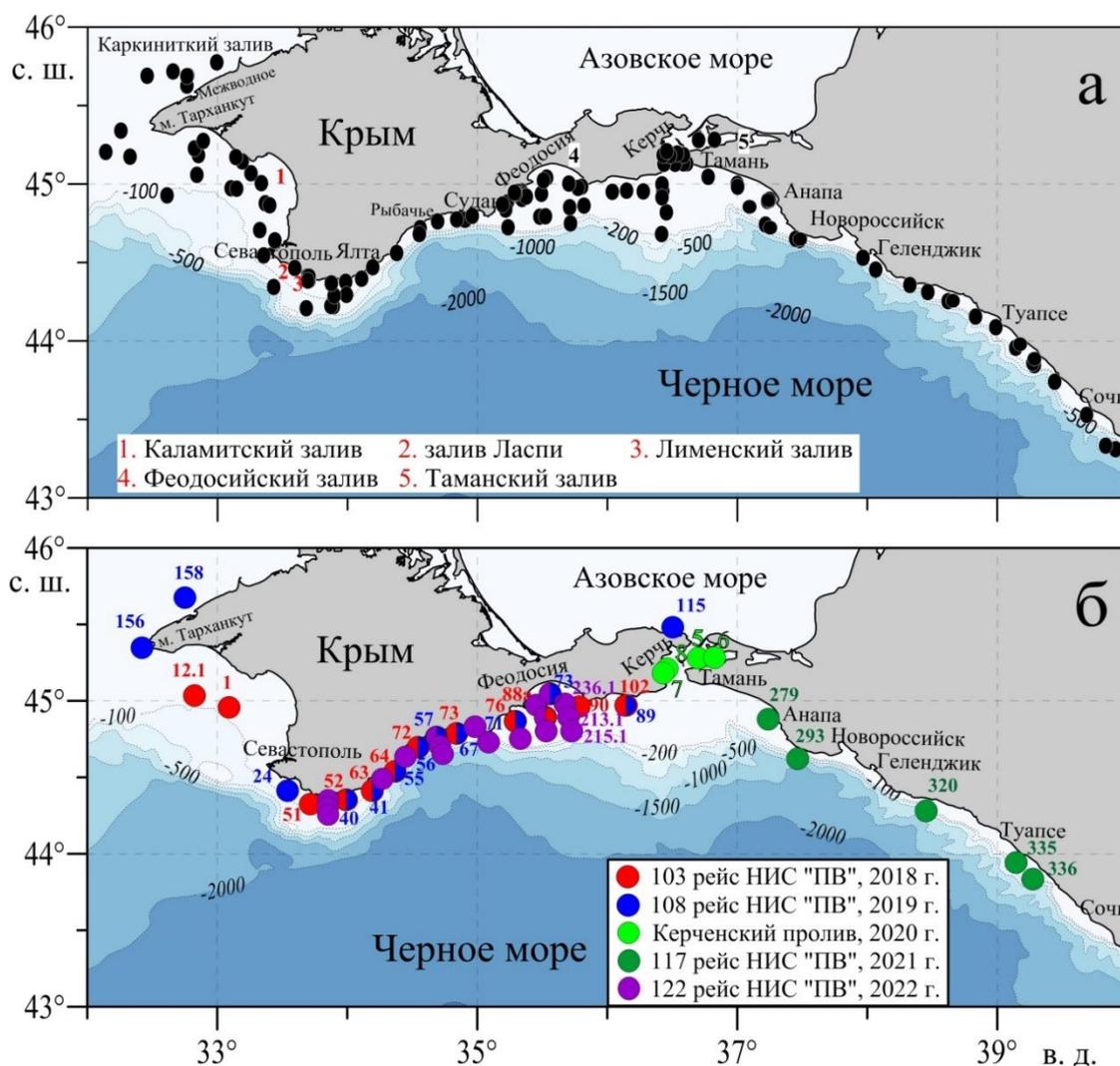


Рисунок 4.1 – Схема станций отбора проб а) верхнего слоя донных (0 – 5 см),

б) колонки донных отложений

4.1.2 Северо-западный район. Данные были получены в ходе 103, 108, 114, 115 рейсов НИС «Профессор Водяницкий». Всего было отобрано 4 колонки и 34 пробы поверхностного слоя донных отложений (Рисунок 4.1). В ходе 114 и 115 рейсов были отобраны пробы поверхностного слоя отложений (Рисунок 4.1, а), колонки не отбирались.

Поверхностный слой отложений в северо-западном районе (СЗР) был образован преимущественно илистым материалом (средняя доля – 72%) (Рисунок

4.2, а), в котором преобладала пелито-алевритовая фракция (средняя доля – 60%). Крупнозернистый гравийно-песчаный материал был распределен фрагментарно на мелководье в северной части Каламитского залива и в районе м. Тарханкут и состоял из крупных раковин, доля фракции с размером частиц >1 мм достигала 65–85%.

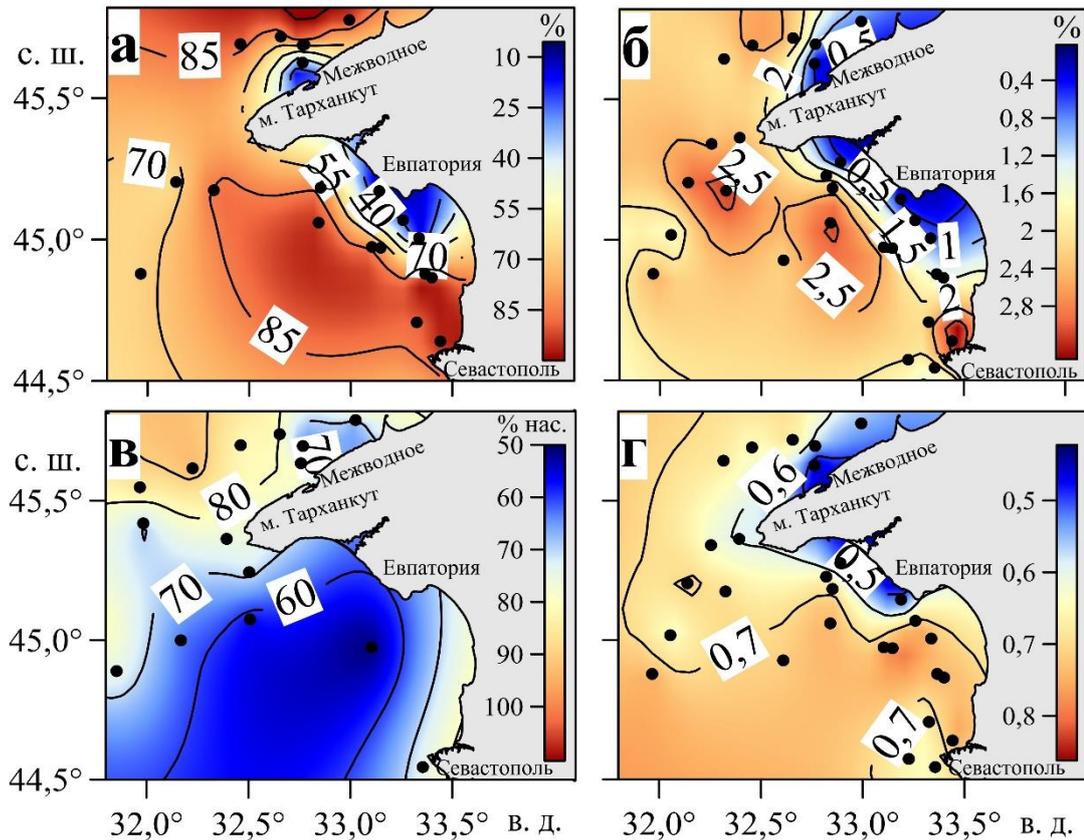


Рисунок 4.2 – Пространственное распределение исследуемых характеристик: а) илистой фракции, %, б) $C_{орг}$ в поверхностном слое отложений, % сух. масс., в) степени насыщения кислородом придонного слоя вод, % нас., г) пористости донных отложений для северо-западного района

Содержание $C_{орг}$ в поверхностном слое отложений (Рисунок 4.2, б) изменялось от 0,3–0,8% сух. масс. на станциях вблизи берега в районе г. Евпатория и вокруг м. Тарханкут до 2,4–3,3% сух. масс. в мелкозернистых илистых отложениях мористой части Каламитского залива и открытой юго-западной части Каркинитского залива. В среднем, содержание $C_{орг}$ в

поверхностном слое донных отложений СЗР составило 2,0% сух. масс. Сравнение полученных результатов с данными литературных источников, представленными в подразделе 2.1, указывает на то, что концентрации $C_{\text{орг}}$ в донных отложениях северо-западного района в среднем выросли на 30–400%, особенно для отложений, образованных песчано-гравийным материалом. Это говорит об интенсификации процессов заиления наносов в данном районе.

Пористость донных отложений на поверхности варьировалась от 0,46 на прибрежных участках Каламитского и Каркинитского заливов до 0,76 в мористой северной части Каркинитского залива (Рисунок 4.2, г).

Концентрация кислорода в придонном слое вод северо-западного района в летний период 2019 г. изменялась от 164 до 287 мкМ (от 50 до 94% нас.; Рисунок 4.2, в).

В районе Каламитского залива (ст. 12.1, глубина 79 м) мелкозернистый характер отложений (доля пелито-алевритовой фракции – 70%) и высокое содержание $C_{\text{орг}}$ (2,7% сух. масс.) способствовали возникновению дефицита кислорода (164 мкМ, 50% нас.) в придонном слое вод. В донных отложениях кислород отсутствовал. В верхнем слое (0–10 мм) донных отложений окисление органического вещества, вероятнее всего, протекало за счет кислорода нитратов/нитритов, полярографические сигналы которых в используемом диапазоне потенциалов неактивны [Орехова и Коновалов, 2009]. Ниже в поровых водах были отмечены высокие концентрации Fe(II) и Mn(II), которые в среднем составили 676 мкМ и 1039 мкМ соответственно (Рисунок 4.3, а). Можно предположить, что высокие концентрации этих компонентов обусловлены залеганием в данном районе железомарганцевых конкреций [Митропольский и др., 1982]. Это также подтверждается современными данными о содержании оксидов железа и марганца в поверхностном слое донных отложений [Gurov et al., 2021].

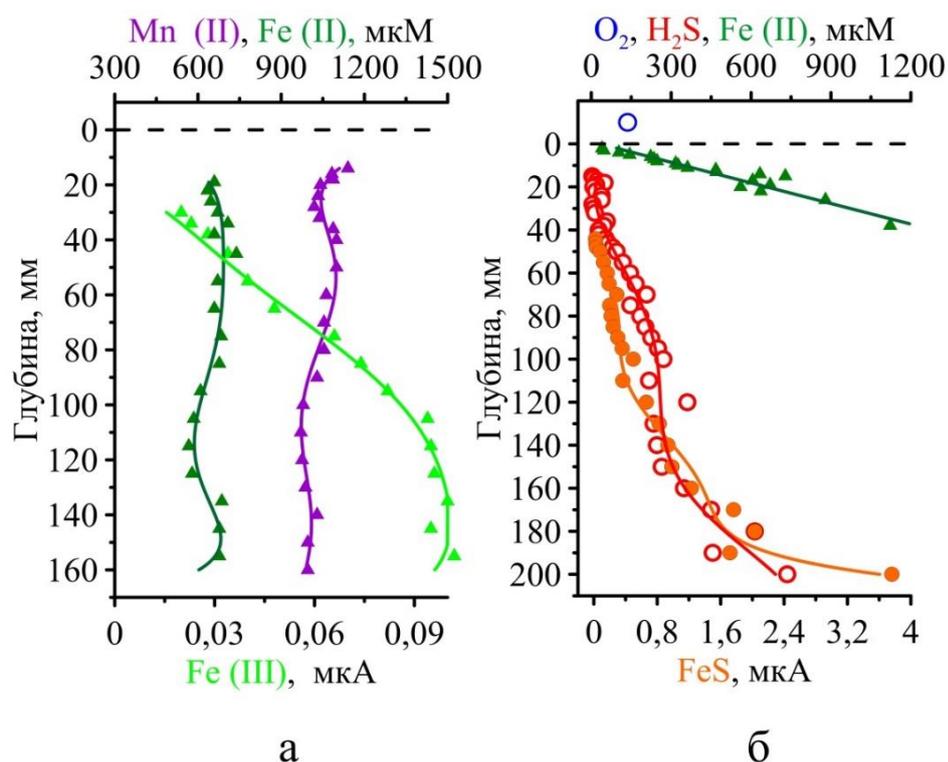


Рисунок 4.3 – Вертикальное распределение компонентов поровых вод донных отложений северо-западного района: а) ст. 12.1, б) ст. 158

В акватории Каркинитского залива (ст. 158, глубина 27 м) его мелководность, концентрация в отложениях органического углерода более 2% сух. масс., и ограниченный водообмен [Пухтяр, 2007] привели к активному потреблению кислорода в придонном слое вод (62% нас., 185 мкМ) (Рисунок 4.2, в). В верхнем слое отложений (0–15 мм) окисление органического вещества контролировалось процессами с участием железа (II, III) (Таблица 1), средняя концентрация Fe(II) составила 441 мкМ. В донных отложениях зафиксированы субкислородные условия. В нижележащих слоях химический состав поровых вод определялся процессами с участием сульфатов, одним из продуктов восстановления которых является сероводород и его производные (Таблица 1). Средняя концентрация сероводорода составила 163 мкМ (Рисунок 4.3, б). Снижение концентрации кислорода в придонных водах и развитие субкислородных условий в верхнем слое донных отложений, вероятно, стало следствием заиления прибрежной полосы из-за ее мелководья и ограниченного водообмена, а также дополнительного поступления органического

вещества с речным стоком, городскими и ливневыми стоками с северного побережья Каркинитского залива [Иванов и др., 2018, Gurova et al., 2022].

4.1.3 Южный берег Крыма и Феодосийский залив. Данные были получены в ходе 103, 108, 110, 114, 115, 117, 122 рейсов НИС «Профессор Водяницкий». Всего было отобрано 38 колонок и 85 проб поверхностного слоя донных отложений (Рисунок 4.1).

Гранулометрический состав донных отложений Южного берега Крыма (ЮБК) разнообразен (Рисунок 4.4, а). В районе бухты Ласпи в поверхностном (0–5 см) слое гравийная фракция представлена слабо, ее содержание составило 2%. Содержание песчаного материала составило около 1%. Преобладал илистый материал, его содержание достигало 94%, он был образован преимущественно пелито-алевритовой фракцией (77%).

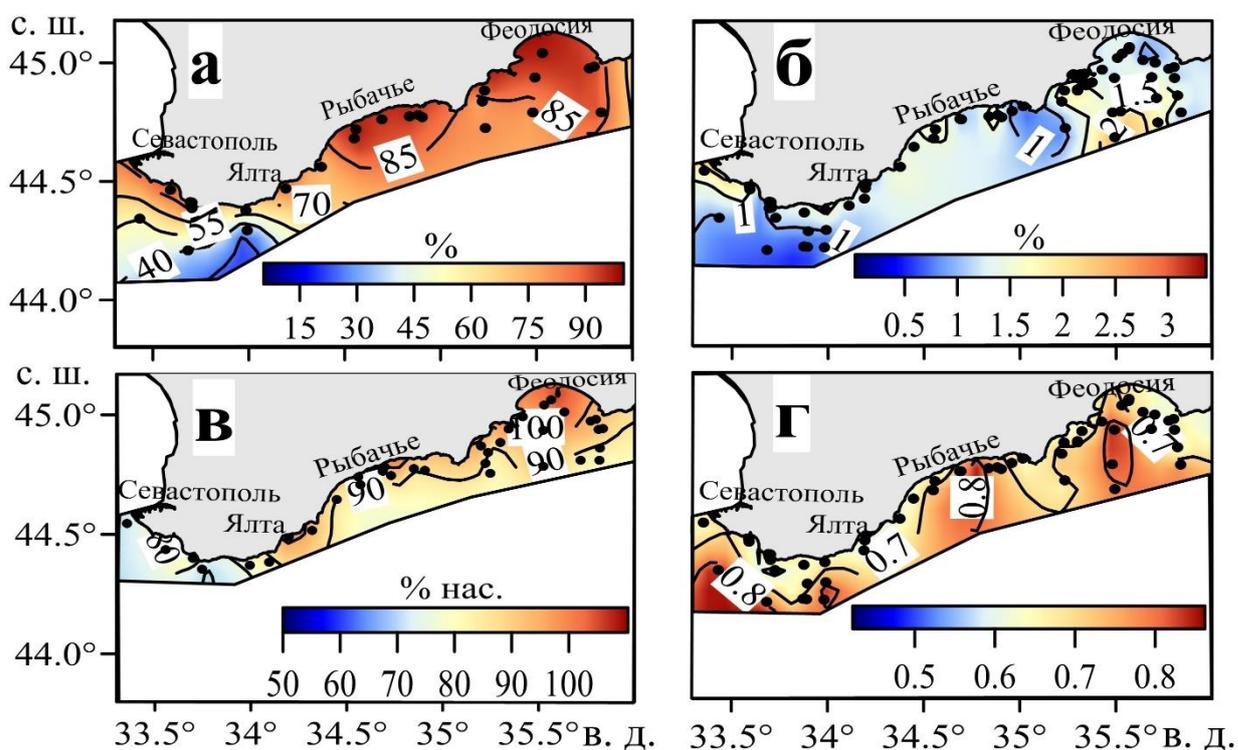


Рисунок 4.4 – Пространственное распределение исследуемых характеристик: а) илистой фракции, %, б) $C_{орг}$ в поверхностном слое отложений, % сух. масс., в) степени насыщения кислородом придонного слоя вод, % нас., г) пористости донных отложений для района Южного берега Крыма

К юго-востоку от г. Севастополь размерный состав отложений становился крупнее. Содержание гравийной фракции на расположенных вблизи берега станциях в Лименском заливе и заливе Ласпи достигало 23%, а илистого материала – 72% (Рисунок 4.4, а). Содержание $C_{\text{орг}}$ в поверхностном слое донных отложений на этом участке не превышало 2,7% сух. масс [Gurova et al.,2022] (Рисунок 4.4, б).

В северо-восточном направлении от г. Ялты до г. Судак отложения были представлены преимущественно илистым материалом (72–95%), с увеличением доли пелитовой фракции от 55% до 89% [Gurova et al.,2022] (Рисунок 4.4, а). Повышенная доля гравийно-песчаного материала на участке ЮБК определялась преимущественно вкладом ракушечного материала. Содержание $C_{\text{орг}}$ на этом участке в среднем составило 1,5% сух. масс. (Рисунок 4.4, б).

Для Феодосийского залива отмечена максимальная доля илистого материала, содержание которого убывало от центральной части акватории (97%) к мористой (79%). Содержание гравийной фракции в акватории было минимально (1–2%) и незначительно увеличивалось до 8% в мористой части за счет увеличения доли ракуши и ракушечного детрита [Gurova et al.,2022].

В среднем содержание $C_{\text{орг}}$ в центральной части залива составило 1% сух. масс., а в мористой – 1,4% сух. масс. Таким образом, содержание $C_{\text{орг}}$ в донных отложениях Феодосийского залива в среднем было ниже в сравнении с мелководными станциями в районе ЮБК. Полученные данные согласуются с результатами, полученными ранее и представленными в работах [Котельянец и Коновалов, 2008; Немировская и Завьялов, 2022]. Пониженные величины содержания $C_{\text{орг}}$ в донных отложениях залива, по-видимому, указывают на то, что мелкозернистый илистый материал поступает в акваторию залива в первую очередь с терригенными источниками и продуктами абразии берегов, а не в результате биогенного осаждения.

Пористость донных отложений на поверхности варьировалась от 0,60 в районе г. Ялта до 0,83 в Феодосийском заливе (Рисунок 4.4, г). Низкие величины пористости на станциях вблизи берега в районе ЮБК и у восточного берега в

Феодосийском заливе объясняются повышенной долей гравийной фракции на этих участках.

Несмотря на насыщение придонных вод кислородом (84% нас., 275 мкМ) в районе бухты Ласпи (ст. 24, глубина 84 м) преобладание в отложениях мелкозернистой фракции привело к тому, что, на поверхности отложений кислород отсутствовал. Основными компонентами поровых вод в этом районе являлись окисленные формы железа. Таким образом, в данном районе в донных отложениях преобладали субкислородные условия [Gurova et al.,2022].

Высокая динамика вод на приглубых участках ЮБК от г. Ялта до г. Судак [Артамонов и др., 2020] способствовала насыщению придонных вод кислородом (до 105% нас.) (Рисунок 4.4, в). На большинстве станций кислород проникал в отложения до 20 мм. Наличие кислорода в верхнем слое донных отложений указывает на аэробные условия. Окисление органического вещества в верхнем слое отложений происходило с участием кислорода. В нижних слоях основные биогеохимические процессы протекали, преимущественно с участием растворенных форм железа, марганца, сульфатов (Таблица 1).

Динамика вод в районе г. Ялты (ст. 41, глубина 40 м) способствовала насыщению придонного слоя вод кислородом (323 мкМ, 105% нас.) и его проникновению в отложения до 14 мм (Рисунок 4.5, а). Это обеспечивало аэробные условия в верхнем слое донных отложений, которые в более глубоких слоях сменялись на анаэробные. Здесь основными компонентами поровых вод были восстановленные формы железа и сульфиды.

В районе с. Рыбачье (ст. 57, глубина 57 м), несмотря на насыщение придонного слоя вод кислородом (293 мкМ, 93% нас.), сероводород присутствовал уже на поверхности отложений, что указывает на развитие анаэробных условий. Это, вероятно, объясняется увеличением доли мелкозернистого пелитового материала (до 80%) и содержанием в них $S_{org} > 2\%$ сух. масс. Кроме того, особенности очертания береговой линии на этом участке приводят к уменьшению скоростей придонных течений и, как следствие, ослаблению вентиляции придонного слоя вод [Gurova et al.,2022] (Рисунок 2.2).

Основными компонентами поровых вод были восстановленные формы железа и серы. Концентрация сероводорода изменялась от 1 до 392 мкМ, при среднем значении 140 мкМ, средняя концентрация Fe(II) составила 472 мкМ [Gurova et al.,2022] (Рисунок 4.5, б).

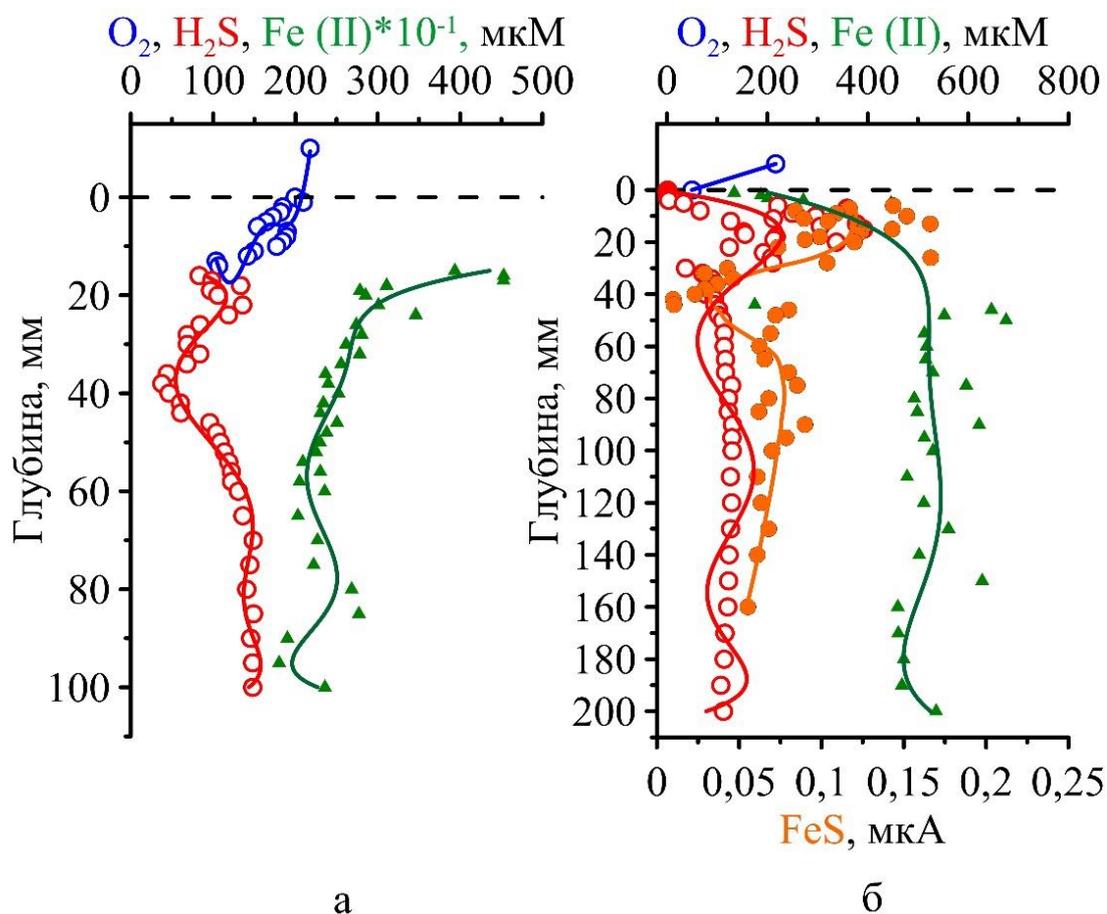


Рисунок 4.5 – Вертикальное распределение компонентов поровых вод донных отложений района Южного берега Крыма: а) ст. 41, б) ст. 57

В поверхностном слое отложений Феодосийского залива (ст. 73, глубина 22 м) кислород отсутствовал, несмотря на насыщенность придонного слоя вод кислородом (до 110% нас.) и содержание $C_{орг}$ меньше, чем на других участках ЮБК (Рисунок 4.4, б, в). Причиной, вероятно, стало преобладание илистой фракции в отложениях (до 97%). Основными компонентами поровых вод являлись восстановленные формы железа и серы (Рисунок 4.6, а). Концентрация Fe(II) достигала 2000 мкМ, а в среднем составила 1123 мкМ. Это вероятно

является следствием значимого антропогенного вклада, например, портовой деятельности [Пенно и Панченко, 2014; Петренко и др., 2015]. Концентрация сероводорода изменялась от 110 до 368 мкМ, при среднем значении 270 мкМ. Наличие сероводорода также обусловлено антропогенным вкладом ливневых и коммунально-бытовых стоков [Петренко и др., 2015], являющихся дополнительным источником биогенных элементов и органического вещества.

Показано, что в Феодосийском заливе по мере удаления станций от берега отмечается значительное снижение концентрации сероводорода в колонках донных отложений (Рисунок 4.6, б, в, г). Так, средняя концентрация H_2S для станций 236.1, 213.1 и 215.1 составила 103 мкМ, 32 мкМ и 24 мкМ соответственно (Рисунок 4.6, б, в, г). Это объясняется в первую очередь сокращением доли илистой фракции до 80%.

В направлении от берега в мористую часть залива и на выходе из него увеличиваются концентрации кислорода на границе «вода – донные отложения» от 80 мкМ на ст. 73 до 250 мкМ на ст. 215.1. Это вероятно обусловлено лучшей вентиляцией водной толщи в районе открытого моря (Рисунок 2.2).

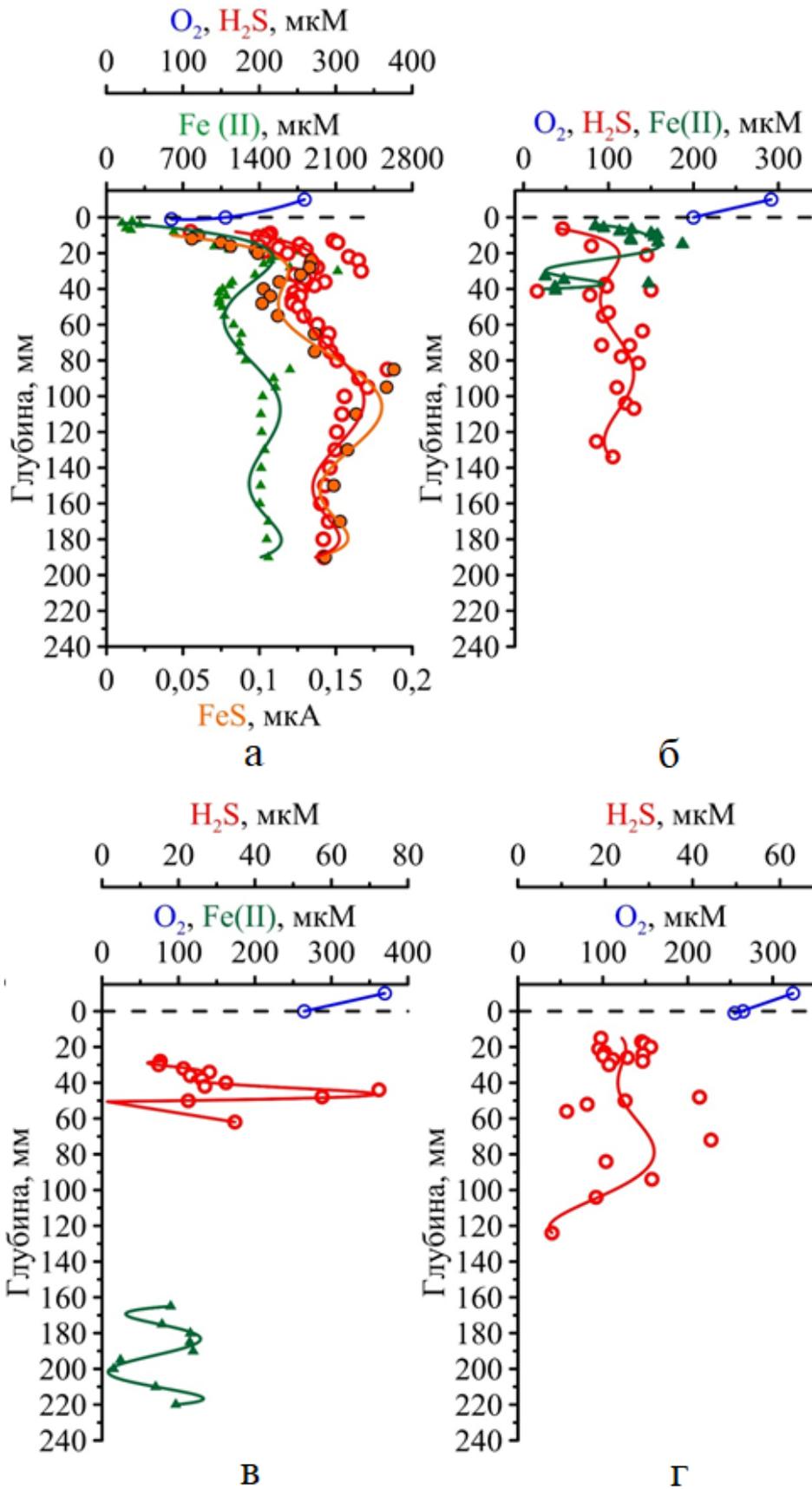


Рисунок 4.6 – Вертикальное распределение компонентов поровых вод донных отложений Феодосийского залива: а) ст. 73, б) ст. 236.1, в) 213.1, г) 215.1

4.1.4 Керченский пролив и предпроливье. Данные для участка предпроливья были получены в ходе 103, 108, 110, 114, 115, 117 рейсов НИС «Профессор Водяницкий», а для акваторий Керченском пролива и Таманского залива в ходе экспедиций в июле и сентябре 2020 г. Всего было отобрано 6 колонок и 26 проб поверхностного слоя донных отложений (Рисунок 4.1 и Рисунок 4.7).

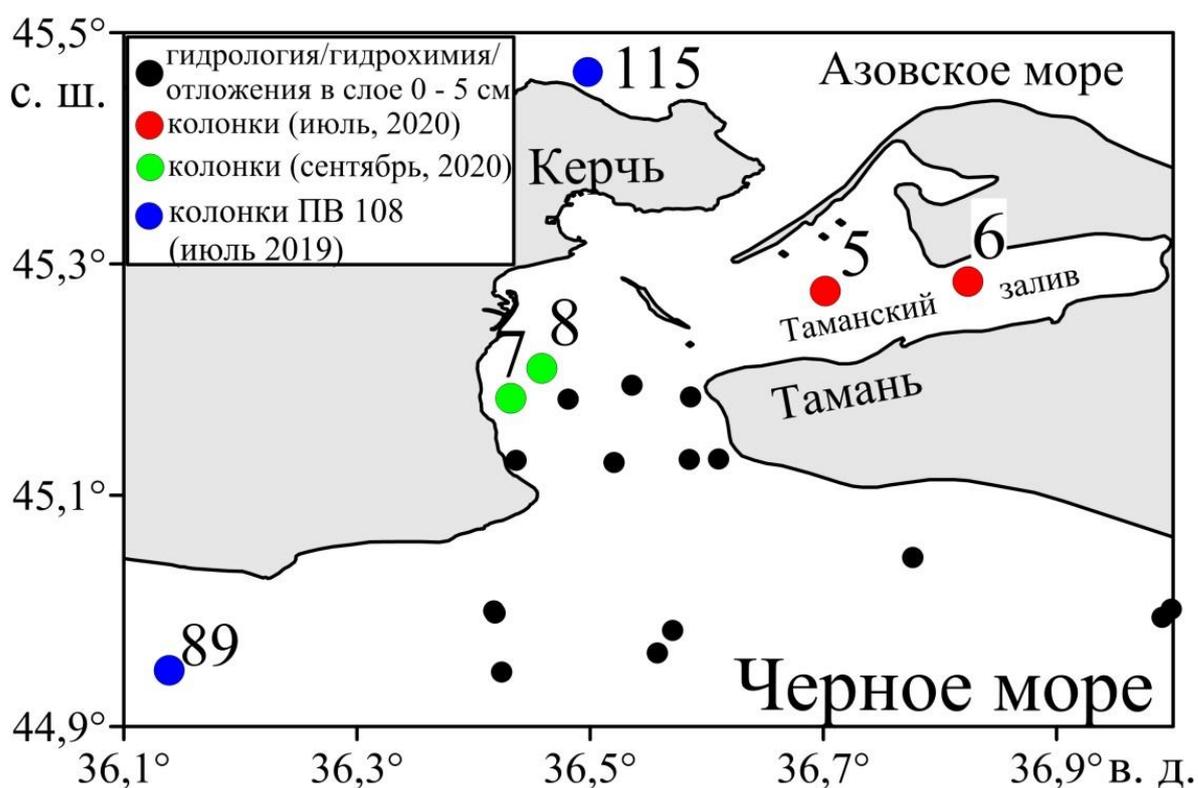


Рисунок 4.7 – Схема станций гидролого-гидрохимических и геохимических исследований в акватории Керченского пролива и предпроливья, а также Таманского залива в июле 2019 и июле, сентябре 2020 г. Цифрами обозначены номера станций отбора колонок донных отложений

Установлено, что в поверхностном (0–5 см) слое донных отложений Керченского предпроливья со стороны Черного моря преобладал крупнозернистый материал, содержание фракции с размером частиц >10 мм достигало 47% (Рисунок 4.8, а). Доля илистого материала в среднем составляла 28% массы отложений, образованных алеврито-пелитовой (6%) и пелито-

алевритовой (22%) фракциями. Содержание $C_{орг}$ в среднем составляло 0,7% сух. масс. [Gurova et al.,2022] (Рисунок 4.8, б).

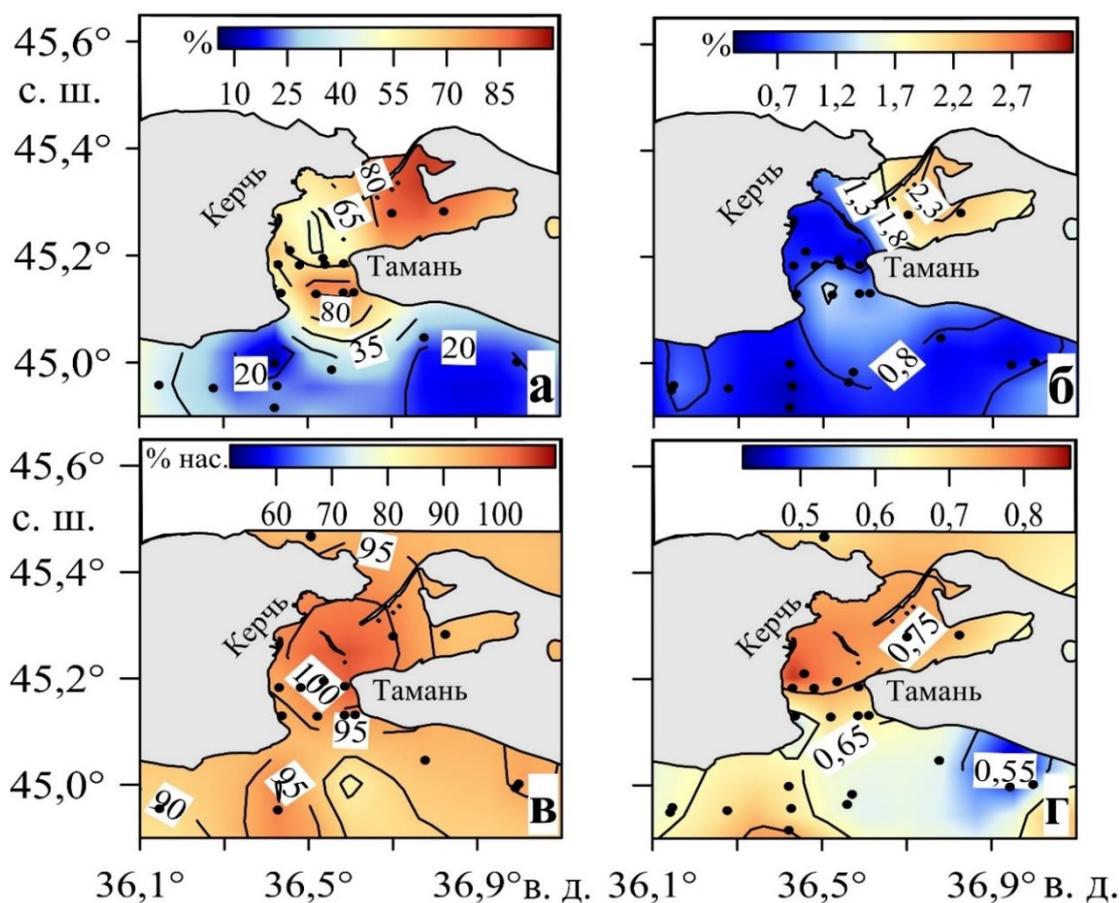


Рисунок 4.8 – Пространственное распределение исследуемых характеристик: а) илистой фракции, %, б) $C_{орг}$ в поверхностном слое отложений, % сух. масс., в) степени насыщения кислородом придонного слоя вод, % нас., г) пористости донных отложений для района Керченского пролива и предпроливья

Донные отложения Керченского пролива были представлены в большей степени пелито-алевритовыми илами с включениями песчаного материала и отдельными включениями ракушечного детрита вблизи берега. Повышенное содержание илистого материала отмечалось в южной, юго-западной частях Керченского пролива (90 – 96%) и в центральной части Таманского залива (90–94%) (Рисунок 4.9, в, г). Содержание песчаного материала изменялось от 2 до 65%, максимальные величины были отмечены у западного берега в южной части

залива, а минимальные – у восточного берега в южной части пролива и в Таманском заливе (Рисунок 4.9, б). Гравийный материал в поверхностном слое отложений был представлен в основном в виде мелких и средних раковин, фрагментарно. Повышенное содержание (41–45%) крупнозернистой фракции было отмечено на прибрежных станциях у восточного берега [Гуров и др., 2022а] (Рисунок 4.9, а). Полученные результаты согласуются с данными, полученными ранее [Польшин, 2006; Спиридонова, 2008; Колочкина и др., 2008; Котельянец и Коновалов, 2012; Овсяный и др., 2015] и представленными в подразделе 2.1.

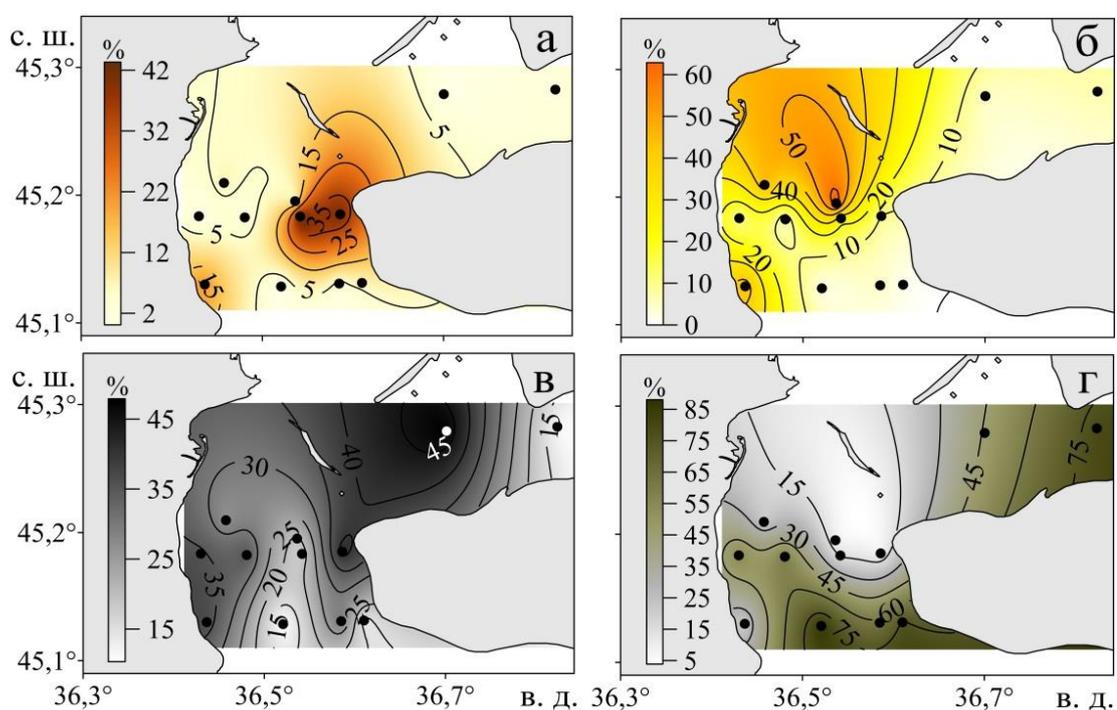


Рисунок 4.9 Пространственное распределение фракций гранулометрического состава донных отложений: а) гравийной, б) песчаной, в) алеврито-пелитовой и г) пелито-алевритовой в июле и сентябре 2020 г.

Содержание $S_{орг}$ изменялось от 0,2–0,6% сух. масс. в гравийно-песчаных отложениях юго-западной части Керченского пролива до 2,3–2,8% сух. масс. в илистых отложениях Таманского залива, в среднем концентрация $S_{орг}$ составила 1,3% сух. масс. Для проб с максимальной долей (>90%) илистого материала отмечены повышенные концентрации $S_{орг}$ [Гуров и др., 2022а]. Полученные количественные характеристики хорошо согласуются с литературными данными

[Колючкина и др., 2008; Овсяный и др., 2015]. Это говорит о том, что несмотря на указанные ранее высокие скорости осадконакопления в Керченском проливе, интенсивного накопления органического вещества не наблюдается.

Значение пористости донных отложений на поверхности изменялось от 0,5 в районе Керченского предпроливья со стороны Черного моря до 0,8 в западной части Керченского пролива и акватории Таманского залива (Рисунок 4.8, г).

В районе Керченского предпроливья со стороны Азовского моря донные отложения представлены преимущественно мелкозернистым илистым материалом с содержанием $C_{орг} > 1,5\%$ сух. масс., значение пористости соответствовало 70%, а концентрация кислорода в придонном слое вод составила 217 мкМ (91% нас.) (Рисунок 4.8). Высокое содержание органического углерода в верхнем слое отложений способствовало потреблению кислорода на его окисление. Как результат, на поверхности отложений (0 мм) его концентрация снижалась до 133 мкМ (Рисунок 4.10, а).

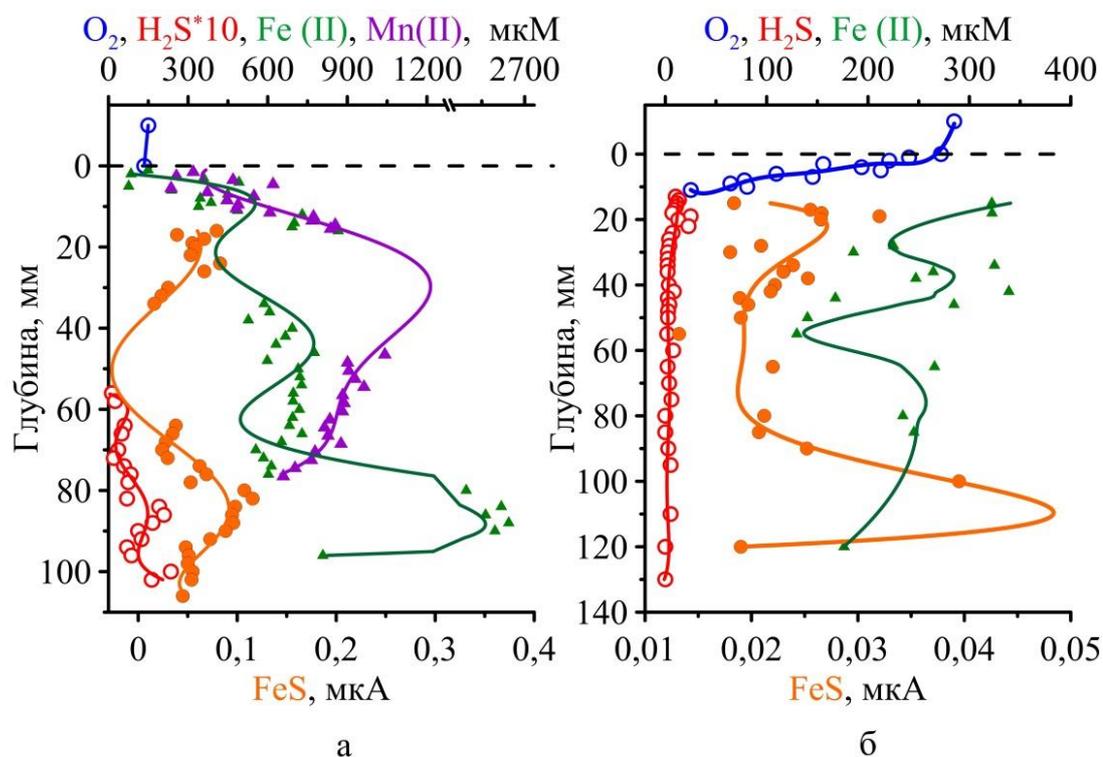


Рисунок 4.10 – Вертикальное распределение компонентов поровых вод донных отложений Керченского предпроливья: а) ст. 115, б) ст. 89

Преобладающими компонентами поровых вод были восстановленные формы железа и марганца (Рисунок 4.10, а). Концентрация Fe(II) достигала 2,5 мМ, при среднем значении 803 мкМ. Концентрация Mn(II) изменялась в пределах 236–2106 мкМ, при среднем значении 803 мкМ. Было отмечено два слоя нахождения Mn (II): 1–15 мм и 36–76 мм. Также был отмечен моносουλфид железа (FeS). В донных отложениях зафиксированы субкислородные условия.

В Таманском заливе динамика вод ослабевает, накопление мелкодисперсного материала происходит быстрее, что способствует увеличению концентрации $C_{\text{орг}}$. Несмотря на 90–100%-ю степень насыщения придонного слоя вод кислородом (Рисунок 4.8, в), повышенное содержание органического углерода (2,32–2,75% сух. масс.) способствовало потреблению кислорода на его окисление.

В колонке, отобранной в июле, сигнал сероводорода фиксировался на поверхности отложений и возрастал с глубиной, средняя концентрация составила 1721 мкМ. Было отмечено 2 слоя максимальных концентраций H_2S – 28 мм (2642 мкМ) и 125 мм (2071 мкМ), что примерно в 2–2,5 раз превышает максимальную концентрацию сероводорода в донных отложениях глубоководной части Черного моря [Орехова и Коновалов, 2018]. В сентябре сероводород был зафиксирован с 3 мм, его распределение было равномерным, средняя концентрация составила 525 мкМ. Кроме того, в сентябре содержание сероводорода было в 3 раза ниже, чем в июле (Рисунок 4.11, а). Возможно, это связано с переходом растворенных форм сульфидов в отложения (например, образование пирита). Таким образом, в донных отложениях западной части Таманского залива (ст. 5, глубина 4,5 м) были отмечены анаэробные условия.

На ст. 5 в слое отложений 2–14 см отмечается уменьшение концентрации сероводорода, аналогичное уменьшению концентрации $C_{\text{орг}}$ (коэффициент корреляции составил 0,99), что указывает на их взаимосвязь (Рисунок 4.12, а). Затем в слое 14–18 см (Рисунок 4.12, а, красные точки) концентрация $C_{\text{орг}}$ возрастает, а сероводорода убывает. Аналогичная ситуация отмечена для зависимости между концентрацией сероводорода и долей илистой фракции

(Рисунок 4.12, б, красные точки). Таким образом, можно сделать вывод, что концентрация сероводорода в более глубоких слоях отложений не связана с их фракционным составом. Коэффициент корреляции для всего проанализированного слоя отложений на ст. 5 составил 0,36, что указывает на отсутствие зависимости [Гуров и др., 2002а].

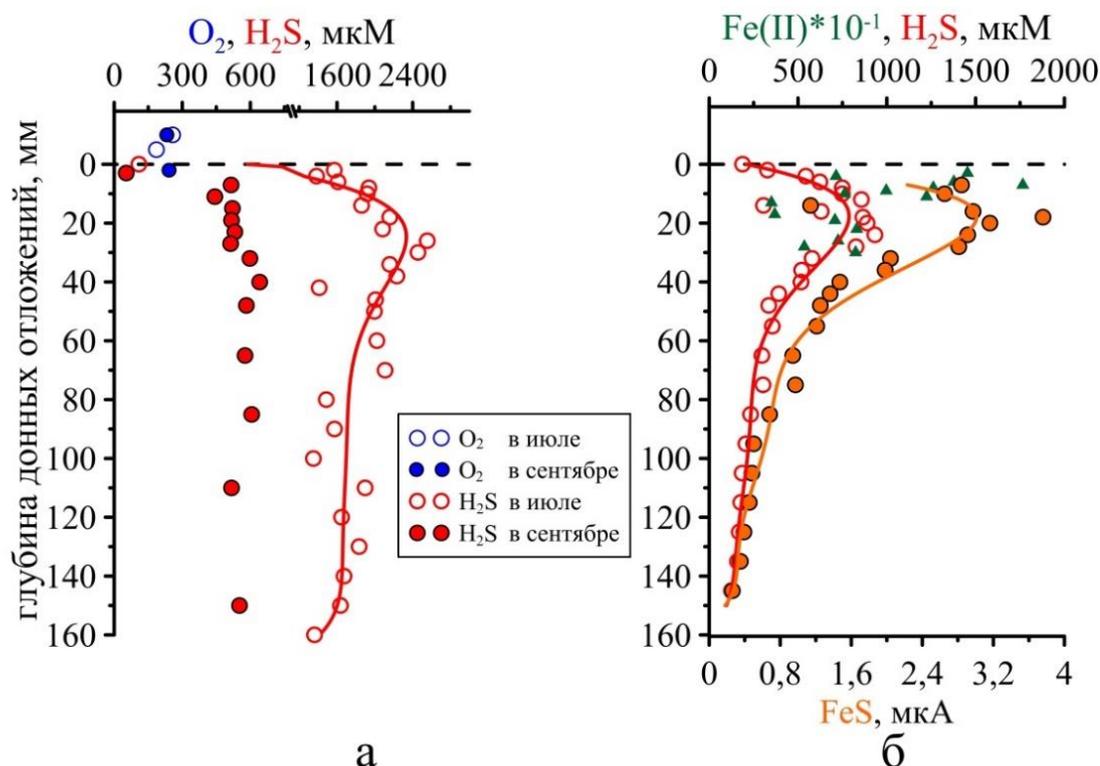


Рисунок 4.11 – Вертикальное распределение компонентов поровых вод донных отложений Таманского залива: а) ст. 5, б) ст.6

В поверхностном слое донных отложений центральной части Таманского залива (ст. 6, глубина 4 м) кислород отсутствовал (Рисунок 4.11, б). Химия поровых вод определялась процессами с участием восстановленных форм железа и серы. Преобладающим компонентом поровых вод являлся сероводород, со средней концентрацией 465 мкМ. Его концентрация увеличивалась с глубиной, достигая максимума на 24 мм (933 мкМ), а затем убывала. Также было отмечено присутствие моносульфида железа, распределение которого было аналогично распределению сульфидов. В донных отложениях были отмечены анаэробные

условия. Повышенные значения Fe(II) соответствуют величинам, отмеченным в глубинных слоях на участке предпроливной зоны со стороны Азовского моря. Для станции 6 отмечается хорошая корреляционная зависимость (0,94) между концентрацией сероводорода и $C_{\text{орг}}$ (Рисунок 4.12 в), а также концентрацией сероводорода и долей илистой фракции (0,87) [Гуров и др., 2022а] (Рисунок 4.12, г).

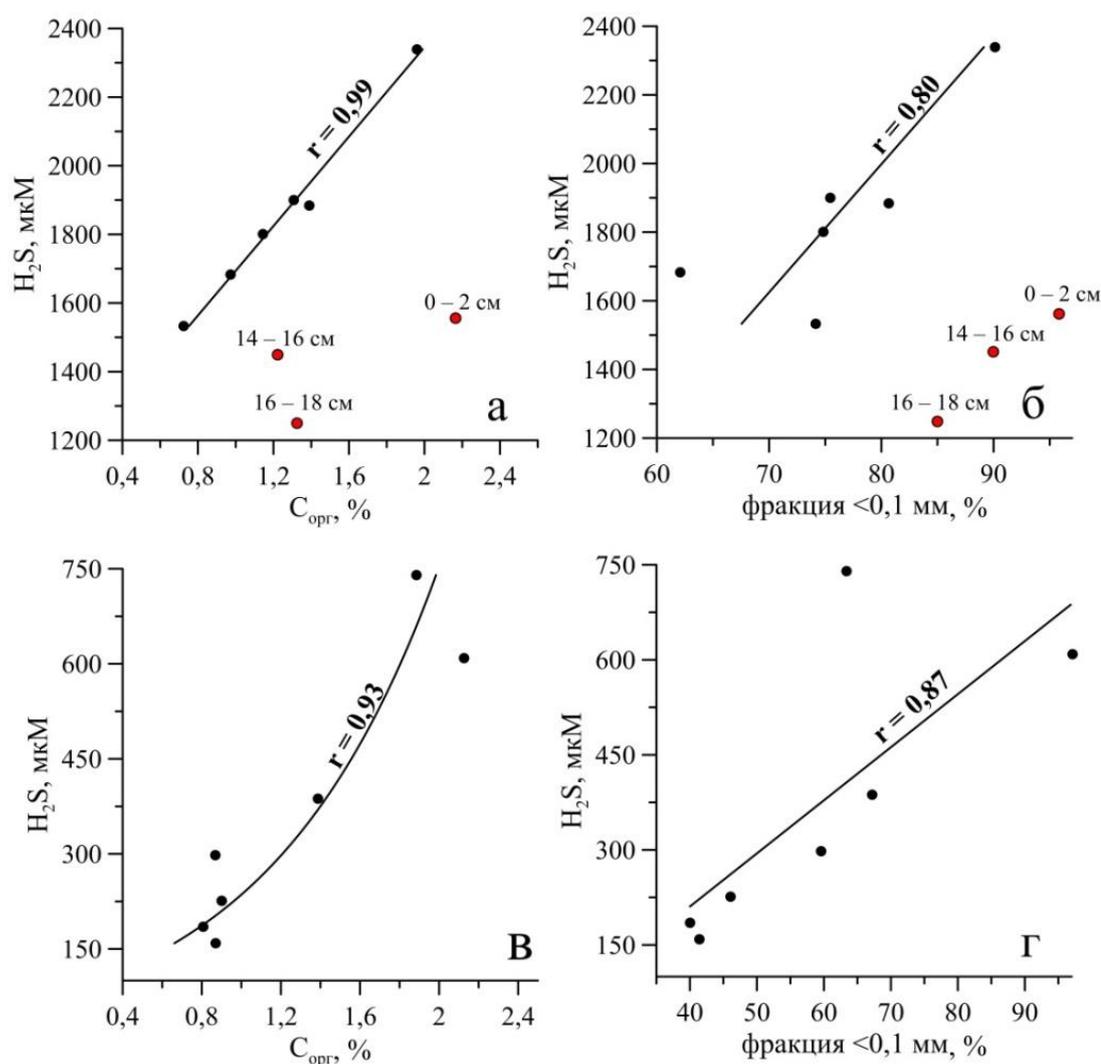


Рисунок 4.12 – Зависимость между концентрациями H₂S в поровых водах и C_{орг} (а – ст. 7, в – ст. 8) и H₂S и содержанием илистой фракции (б – ст. 7, г – ст. 8) в донных отложениях. Красными точками показаны слои, для которых установлена обратная зависимость [Гуров и др., 2022а]

Несмотря на то, что в прибрежных районах Керченского полуострова со стороны Черного моря активные гидродинамические процессы способствовали поступлению кислорода в придонный слой вод (Рисунок 4.8, в) в поверхностном слое отложений на станциях в юго-западной части пролива (ст. 7, 8, глубина 8 м) кислород отсутствовал, основными компонентами поровых вод являлись восстановленные формы железа. Химический состав поровых вод на ст. 7 (Рисунок 4.13, а) отличался высоким содержанием Fe(II), максимум был отмечен на 18 мм (2769 мкМ), что было сопоставимо с его концентрацией в наиболее антропогенно нагруженных акваториях Севастопольского региона [Куричная и др., 2022], с глубиной концентрация уменьшалась. Средняя концентрация Fe(II) составила 626 мкМ. Таким образом, в верхнем слое донных отложений были зафиксированы субкислородные условия, которые в более глубоких слоях на ст. 8 сменялись на анаэробные [Гуров и др., 2022а].

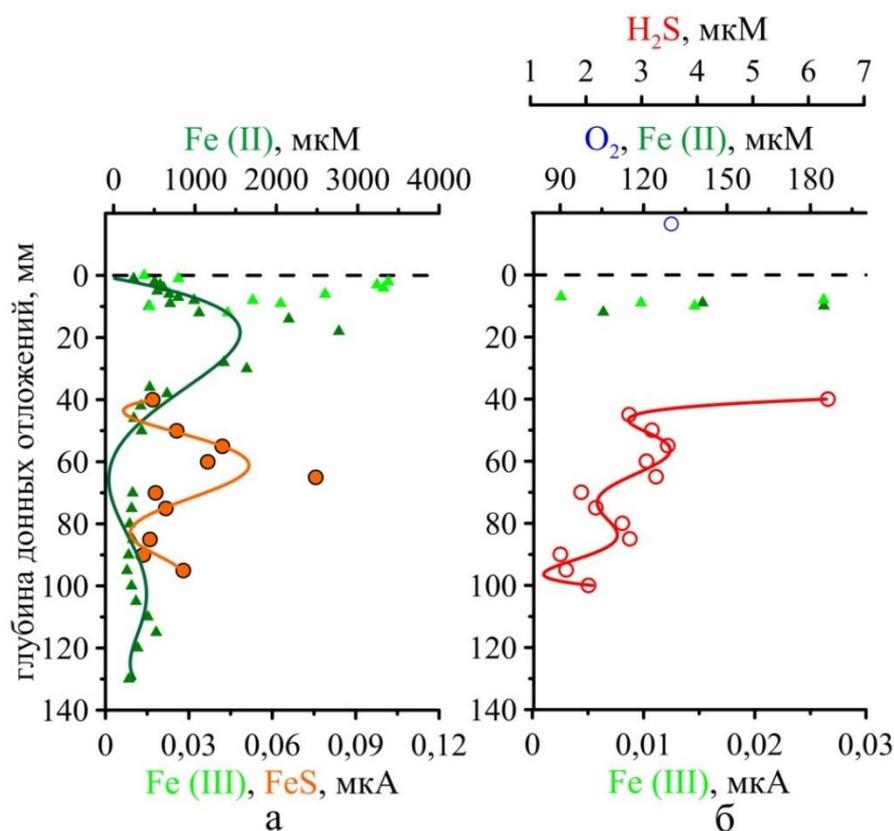


Рисунок 4.13 – Вертикальное распределение компонентов поровых вод донных отложений юго-западной части Керченского пролива: а) ст. 7, б) ст. 8 [Гуров и др., 2022а]

В районе Керченского предпроливья со стороны Черного моря (ст. 89, глубина 39 м) гравийно-галечный тип отложений с содержанием ила менее 30% (Рисунок 4.9), пониженное содержание $C_{\text{орг}}$ (<1% сух. масс.), и насыщение придонных вод кислородом (282 мкМ, 88% нас.) (Рисунок 4.8, б, в, г) способствовали поступлению кислорода в отложения. Кислород присутствовал в слое 0–11 мм, на поверхности отложений его концентрация достигала 272 мкМ (Рисунок 4.10, б). Основной особенностью химического состава поровых вод Керченского предпроливья со стороны Черного моря было отсутствие окисленных форм железа (Fe(III)), восстановленных форм Mn(II), а также пониженные величины для восстановленных форм Fe(II). В более глубоких слоях основными компонентами поровых вод являлись восстановленные формы железа, концентрация Fe(II) изменялась в пределах 130–628 мкМ, при среднем значении 288 мкМ. Также было отмечено присутствие моносulfида железа (является продуктом взаимодействия восстановленных форм серы и железа (Таблица 1)), образование которого, вероятно, способствовало связыванию sulfидов – средняя концентрация H_2S составила 6 мкМ.

4.1.5 Северо-восточный район. Данные были получены в ходе 103, 108, 110, 114, 115, 117 рейсов НИС «Профессор Водяницкий». Всего было отобрано 5 колонок (117 рейс) и 24 пробы поверхностного слоя донных отложений (Рисунок 4.1).

Поверхностный слой отложений в северо-восточном районе (СВР) образован преимущественно илистым материалом (средняя доля – 79%) (Рисунок 4.14, а). Повышенная доля крупнозернистого гравийно-песчаного материала была распределена на мелководье в районе Керченского предпроливья и в районе г. Анапа. Повышенная доля мелкодисперсной илистой фракции (83–97%) отмечалась в районах впадения крупных рек Краснодарского края (Пшада, Туапсе, Сочи, Мзымта).

Содержание $C_{\text{орг}}$ в поверхностном слое отложений (Рисунок 4.14, б) изменялось от 0,2–0,5 % сух. масс. на станциях вблизи Таманского п-ова и в

районе г. Анапа до 1,3–1,9% сух. масс. в мелкозернистых илистых отложениях на участке от г. Туапсе до г. Адлер, а также в районе Абрауского п-ова.

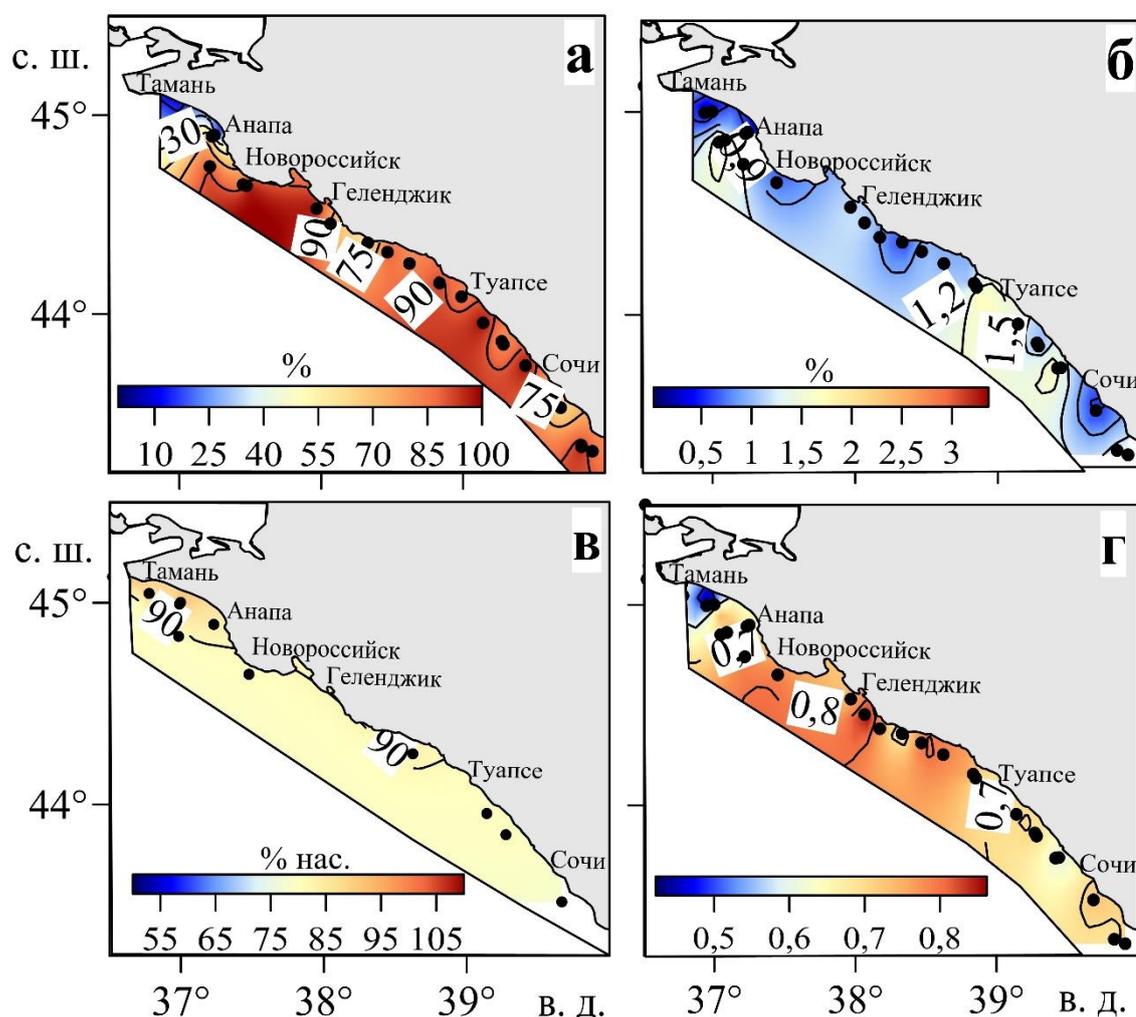


Рисунок 4.14 – Пространственное распределение геохимических характеристик северо-восточной части Черного моря: а) илистой фракции, %, б) $C_{орг}$ в поверхностном слое отложений, % сух. масс., в) степени насыщения кислородом придонного слоя вод, % нас., г) пористости донных отложений

Одной из причин локализации участков с повышенной долей мелкозернистой фракции отложений и высоким содержанием в них $C_{орг}$ можно считать поступление органического вещества и биогенных элементов с речным стоком [Костылева, 2015]. Авторами работы [Маккавеев и Завьялов, 2018] высказано предположение, что в районе выноса рек Мзымта, Кудепста и Сочи

«вторичное» накопление органического вещества связано не с его аллохтонным выносом, а со значительным поступлением биогенных элементов с речным стоком, что стимулирует развитие фитопланктона на мористой границе зоны смешения [Костылева, 2015]. Это согласуется с натурными данными, полученными в 2016–2019 гг. в ходе экспедиционных исследований на НИС «Профессор Водяницкий» [Орехова, 2021а]. Низкие значения содержания $C_{\text{орг}}$ в первую очередь определяются гранулометрическим составом: на участке прибрежной зоны Таманского п-ова преобладала фракция заиленных песков с включением ракушечного детрита, доля илистой фракции в среднем не превышала 30%. В среднем, содержание $C_{\text{орг}}$ в поверхностном слое отложений северо-восточного района составило 1,0% сух. масс., что практически в 2 раза ниже, чем в северо-западном районе и на ЮБК и незначительно выше, чем в районе Керченского предпроливья [Овсяный и др., 2015; Gurov and Kononov, 2021].

Вертикальное распределение $C_{\text{орг}}$ в донных отложениях СВР неоднородно, что может быть обусловлено неоднородным поступлением органического вещества. Однако преимущественно максимальные концентрации наблюдаются в верхнем (0–4 см) слое и прослеживается тенденция к снижению концентрации с глубиной (Рисунок 4.15), за исключением ст. 279 и с. 293. На ст. 279 отмечено два максимума содержания $C_{\text{орг}}$: в интервале глубин 8–16 см и 20–22 см. Это указывает на разную скорость поступления и аккумуляции органического вещества в этом районе, основными источниками которого, по-видимому, является терригенный сток р. Анапа и азовоморские воды, поступающие со стороны Керченского пролива [Алескерова и др., 2017]. На ст. 293 максимум содержания $C_{\text{орг}}$ отмечен в слое 4–6 см, что может указывать на снижение уровня поступления органического вещества на этом участке в настоящее время.

В поверхностном слое донных отложений северо-восточного района значение пористости варьировалось от 0,45 в районе г. Анапа до 0,82 на участке от г. Анапа до г. Туапсе (Рисунок 4.14, г).

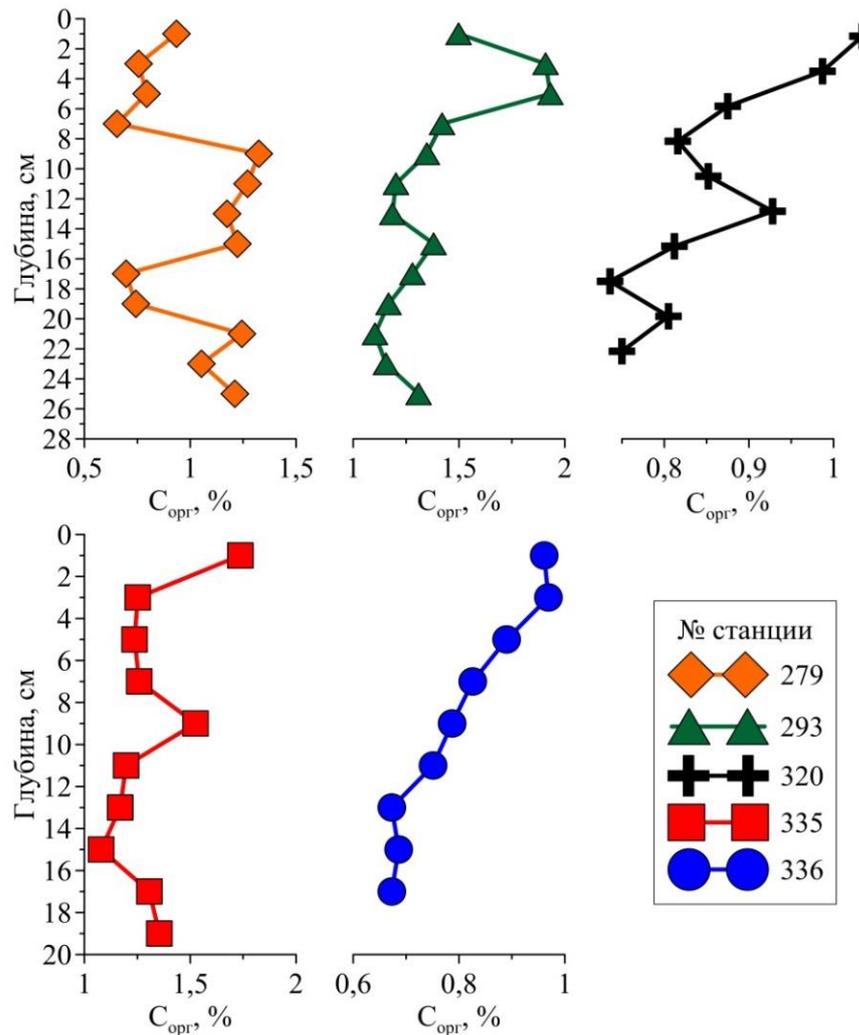


Рисунок 4.15 – Вертикальные профили содержания $C_{орг}$ в толще донных отложений СВР

В придонном слое вод (глубина отбора пробы ~ 24 м) в районе г. Анапа высокая динамика вод и гравийно-галечный тип отложений с низкими значениями пористости (0,45) способствовали насыщению придонного слоя вод кислородом (91% нас., 254 мкМ) (Рисунок 4.14, в). На станции 279 (глубина ~34 м) на поверхности отложений кислород также присутствовал (65 мкМ) и проникал до 4 мм, с глубиной его концентрация уменьшалась (Рисунок 4.16, а). Были отмечены два интервала глубин присутствия Fe(III): 5–26 мм и 72–180 мм. Сероводород зафиксирован не был. Повышенные значения хорошо согласуются с данными о вертикальном распределении $C_{орг}$ (Рисунок 4.15). С 10 мм появлялся моносulfид железа (FeS), по глубине его распределение было неравномерным

(Рисунок 4.16, а). Таким образом, основными компонентами поровых вод являлись различные формы железа. В нижележащих слоях отложений кислород отсутствовал, что привело к развитию в них субкислородных условий.

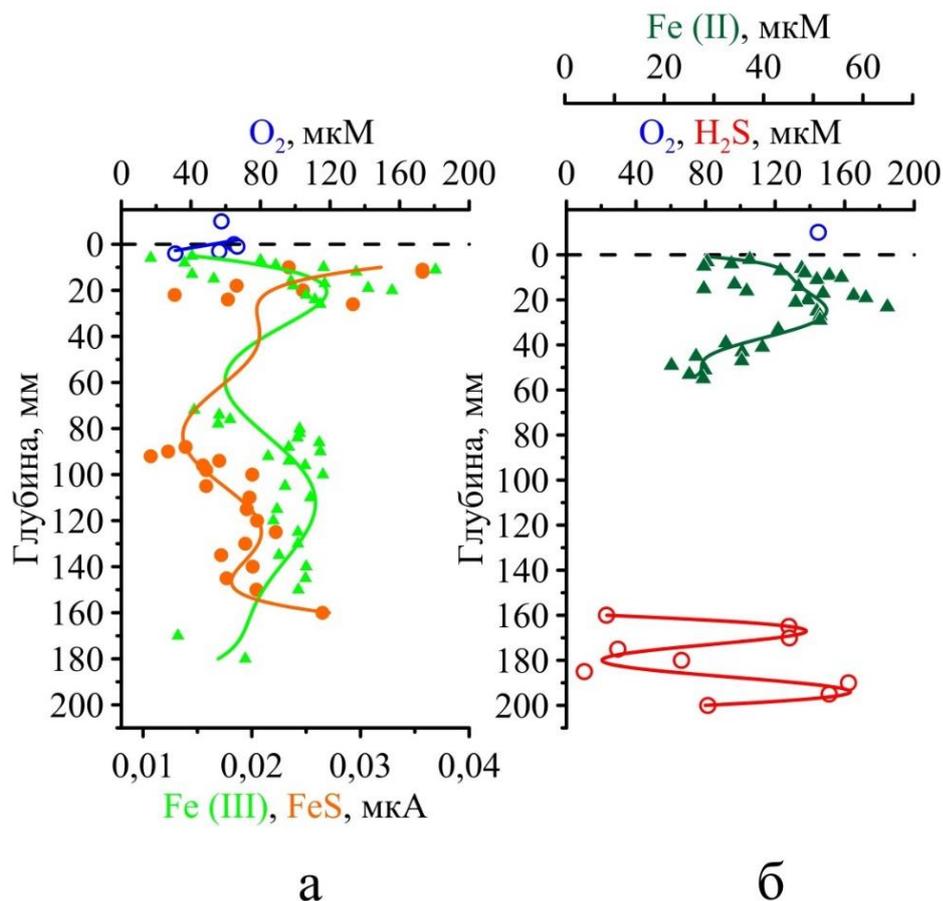


Рисунок. 4.16 – Вертикальное распределение компонентов поровых вод донных отложений северо-восточной части Черного моря: а) ст.279, б) ст. 293

В районе Новороссийска (ст. 293) в придонном слое вод (глубина отбора пробы ~74 м) концентрация кислорода достигала 285 μM (89% нас.) (Рисунок 4.14, в). При этом в поверхностном слое отложений кислород не был зафиксирован (Рисунок 4.16, б), что объясняется мелкозернистостью отложений в данном районе (содержание илистой фракции составило >90%). В верхнем слое (0–50 мм) донных отложений в поровых водах преобладали восстановленные формы железа ($Fe(II)$). Его максимальная концентрация (50–60 μM) отмечена в слое 10–30 мм (Рисунок 4.16, б). В более глубоких слоях (от 160 мм) появлялся

сероводород, его распределение было неоднородным, средняя концентрация составила 87 мкМ (Рисунок 4.16, б). В интервале глубин 60–160 мм не отмечено полярнографически активных соединений. Таким образом, в верхнем слое донных отложений были отмечены субкислородные условия, а в более глубоких слоях – анаэробные. Подобное распределение химических компонентов поровых вод вполне характерно для данных глубин, при этом содержание железа было значительно меньше, чем в антропогенно нагруженных районах, например, бухтах Севастопольского региона [Куриная и др., 2021].

На участке между г. Геленджик и г. Туапсе (ст. 320, глубина отбора пробы ~81 м), несмотря на вентиляцию придонного слоя вод водами, насыщенными кислородом (91% нас., Рисунок 4.14, в), в слое 10 см над поверхностью отложений был отмечен его дефицит – 25% нас. При этом в донные отложения кислород проникал до 13 мм (Рисунок 4.17, а).

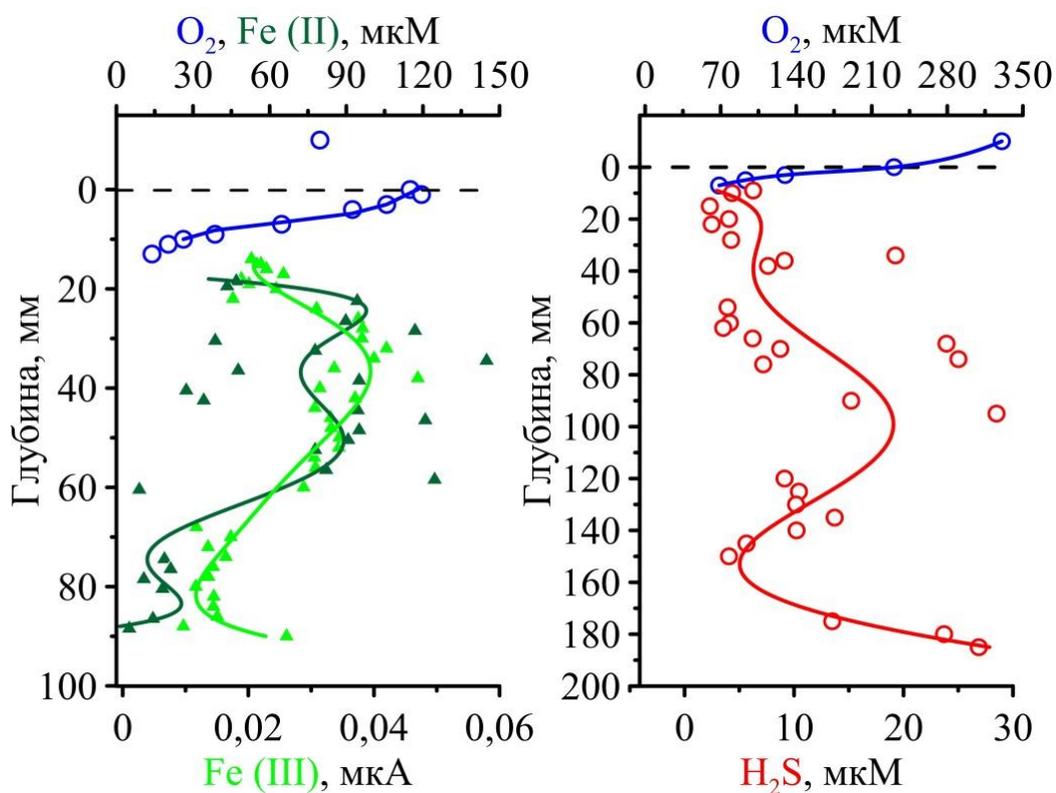


Рисунок 4.17 – Вертикальное распределение компонентов поровых вод донных отложений северо-восточной части Черного моря: а) ст.320, б) ст. 335

В толще отложений окисление органического вещества происходило преимущественно с участием железа (Рисунок 4.17, а). Концентрация Fe(II) изменялась в пределах 5–145 мкМ, со средней концентрацией 63 мкМ. Начиная со слоя 92 мм не было обнаружено полярографически активных компонентов, что позволило предположить протекание реакций с участием нитратов/нитритов [Орехова и Коновалов, 2009, 2018].

В районе г. Туапсе (ст. 335) глубина отбора проб составила 83 м. Концентрация кислорода в придонном слое вод (73 м) соответствовала 88% насыщения. Кислород также присутствовал в верхнем слое отложений и проникал до 7 мм (Рисунок 4.17, б), средняя концентрация кислорода в поверхностном слое отложений составила 231 мкМ (72% нас.). Наблюдаемые аэробные условия в верхнем слое отложений вероятней всего были обусловлены поступлением вод, обогащенных кислородом за счет хорошей вентиляции вод [Зацепин и др., 2010; Артамонов и др., 2020]. Отсутствие других полярографически активных компонентов может указывать на «свежий» источник кислорода для поверхностного слоя отложений и его роль в окислении органического вещества. Однако в нижележащих слоях основным компонентом поровых вод был сероводород, были зафиксированы анаэробные условия, которые развились в результате протекания сульфатредукции. (Рисунок 4.17, б). Концентрация сероводорода изменялась в пределах 3–76 мкМ, со средним значением 19 мкМ. Максимумы концентрации сероводорода в поровых водах на горизонтах 80–100 мм и 160–200 мм хорошо согласуются с данными о вертикальном распределении $C_{орг}$ (Рисунок 4.15).

4.2 Бухты Севастопольского региона

4.2.1 Материал исследования. Данные были получены в 2018–2021 гг., схема станций отбора проб показана на Рисунке 4.18. Всего было отобрано 67 проб поверхностного слоя и 11 колонок донных отложений.

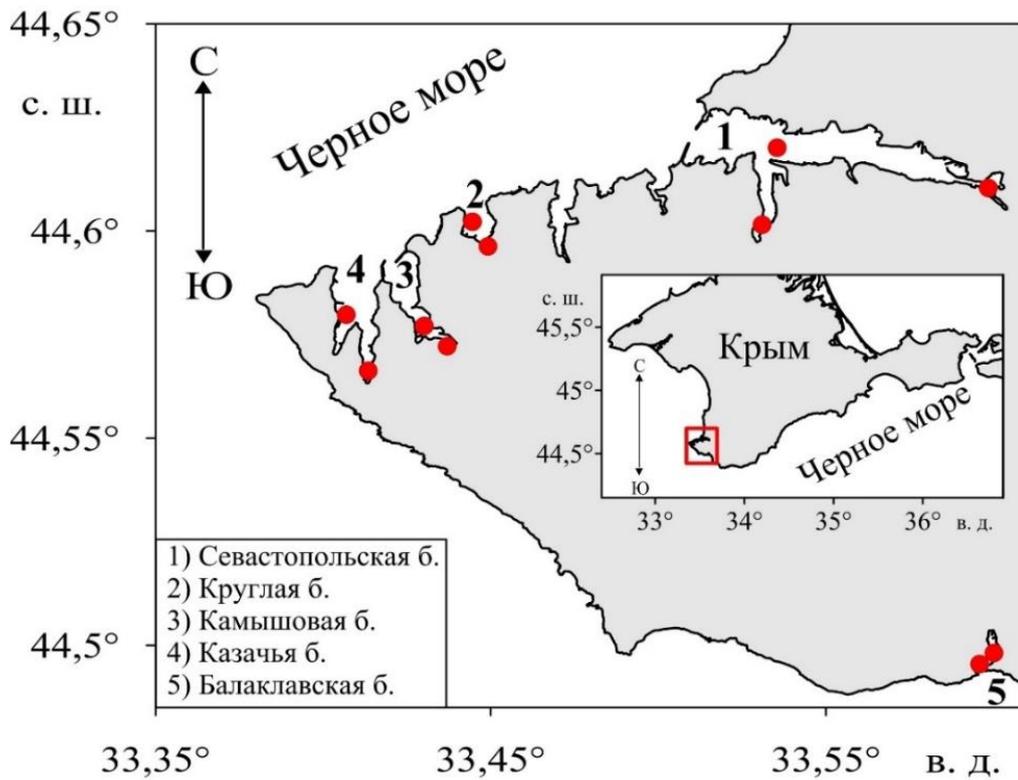


Рисунок 4.18 – Схема станций отбора проб колонок в бухтах Севастопольского региона

4.2.2 Севастопольская бухта. В поверхностном слое донных отложений Севастопольской бухты было отмечено преобладание мелкозернистой фракции (Рисунок 4.19, а), ее доля в среднем составила $\sim 82\%$. В бухте Южной и кутовой части Севастопольской бухты содержание илстой фракции в отложениях достигало 100%, что способствовало накоплению в них $C_{орг}$. В Севастопольской бухте отмечено максимальное содержание $C_{орг}$ в донных отложениях по сравнению с прибрежными районами Черного моря и другими бухтами Севастопольского региона. Содержание $C_{орг}$ изменялось от 1,5% сух. масс. в западной части бухты до 6% сух. масс. в Южной бухте и 7% сух. масс. в Артиллерийской бухте (Рисунок 4.19, б).

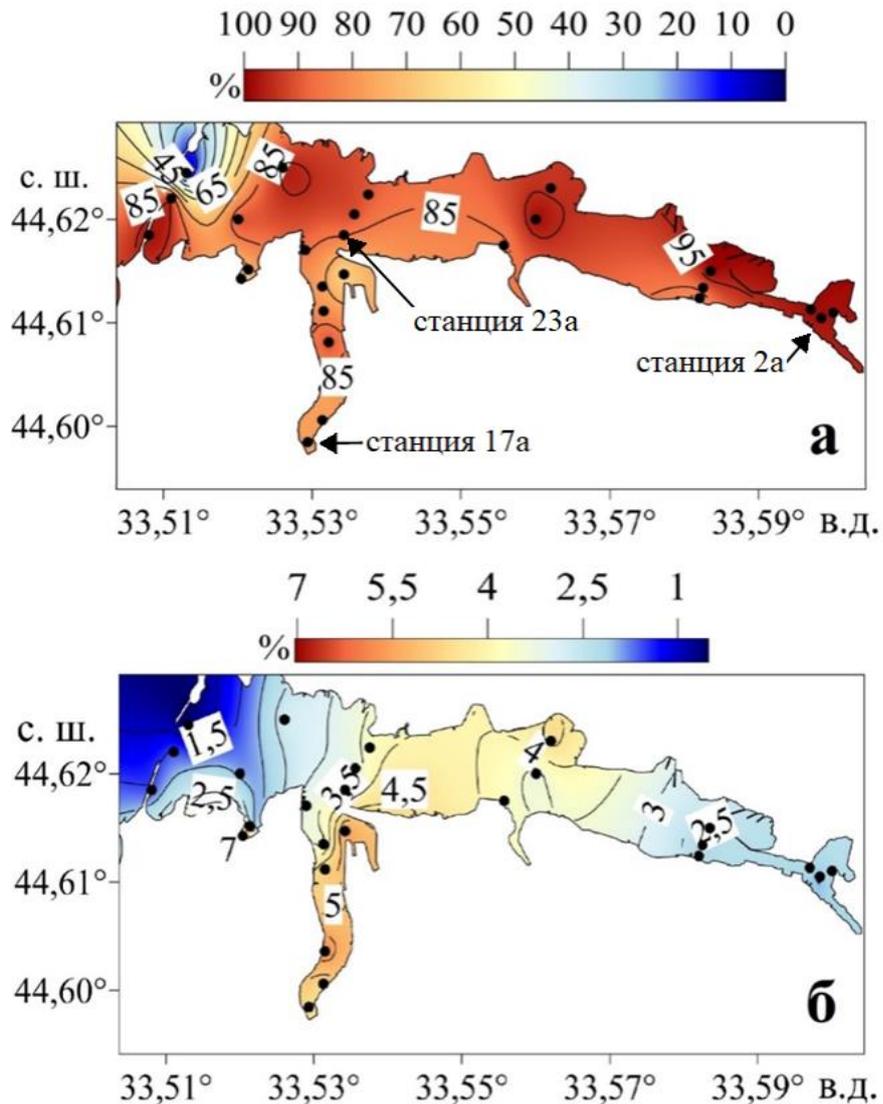


Рисунок 4.19 – Содержание а) илистой фракции, %, и б) $C_{\text{орг}}$, % сух. масс., в поверхностном слое донных отложений Севастопольской бухты

В районе Инкермана (ст. 2а, глубина 7 м) кислород проникал в отложения до 4 мм, его средняя концентрация составила 76 мкМ (до 59% нас.). Основным компонентом поровых вод было Fe(II). Его концентрация находилась в пределах 21–429 мкМ и увеличивалась с глубиной, средняя концентрация составила 347 мкМ (Рисунок 4.20, а).

В кутовой части Южной бухты (ст. 17а, глубина 8,5 м) кислород также проникал в донные отложения до 4 мм, со средней концентрацией 132 мкМ (до 79% нас.). Основными компонентами поровых вод были различные формы железа (Fe(II, III)) [Куринная и др., 2022]. Fe(II) было отмечено со слоя 6 мм, его

концентрация в среднем составила 398 мкМ, с максимальным значением 639 мкМ на 19 мм (Рисунок 4.20, б).

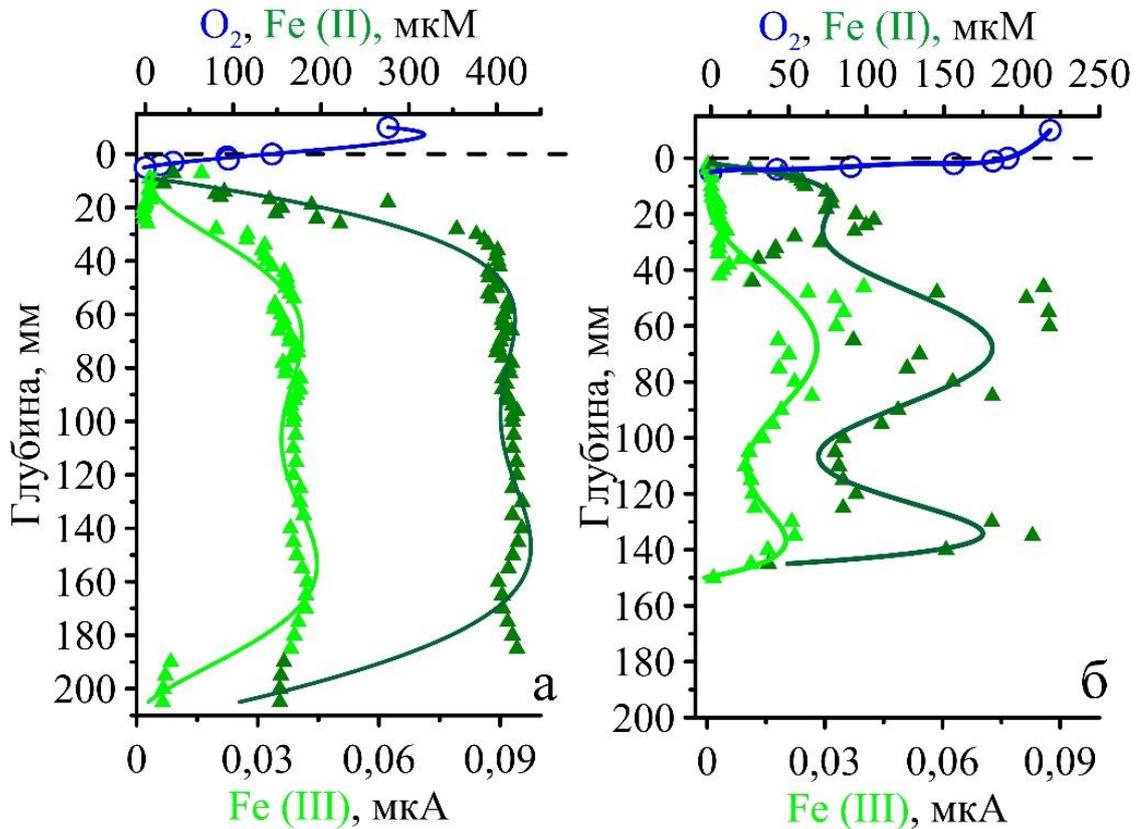


Рисунок 4.20 – Вертикальное распределение компонентов поровых вод донных отложений Севастопольской бухты на станциях а) 2а, б) 17а

В центральной части Севастопольской бухты (ст. 23а, глубина 17 м) кислород присутствовал только на поверхности отложений (51 мкМ, 21% нас.). Химия поровых вод определялась процессами с участием растворенных форм железа (Fe(II, III)) [Куриная и др., 2022]. Концентрация Fe(II) незначительно увеличивалась с глубиной и в среднем составила 308 мкМ (Рисунок 4.21).

Можно отметить, что на всех трех станциях (ст. 2а, 17а, 23а), несмотря на достаточное насыщение придонного слоя вод кислородом (94–113% нас.), в отложениях были зафиксированы субкислородные условия. Это объясняется мелкодисперсным характером отложений (доля илистой фракции >85%) и содержанием $C_{орг}$ (>2% сух. масс.).

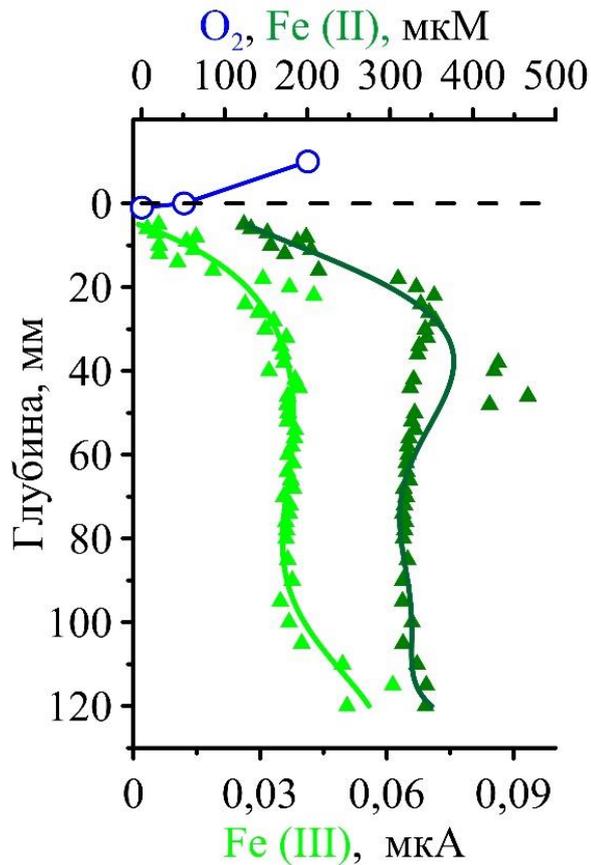


Рисунок 4.21 – Вертикальное распределение компонентов поровых вод донных отложений Севастопольской бухты на станции 23а

4.2.3 Круглая бухта. В основной части бухты преобладал крупнозернистый песчано-гравийный материал (Рисунок 4.22, а). В направлении с севера на юг доля песчаной фракции уменьшалась, а илистой – возрастала. Интенсивное поступление ливневых и канализационных стоков в кутовую часть бухты с одной стороны и низкий водообмен и небольшая глубина с другой привели к тому, что в центре кутовой части бухты донные отложения были представлены преимущественно алеврито-пелитовой фракцией (80%).

Распределение $C_{орг}$ в поверхностном слое донных отложений было аналогично распределению илистой фракции (Рисунок 4.22, б). Содержание $C_{орг}$ изменялось в пределах от 0,4% сух. масс. в центральной части бухты до 2,5% сух. масс. в ее узости. Высокое содержание $C_{орг}$ в донных отложениях кутовой части бухты способствовало активному потреблению кислорода и развитию его дефицита в отложениях.

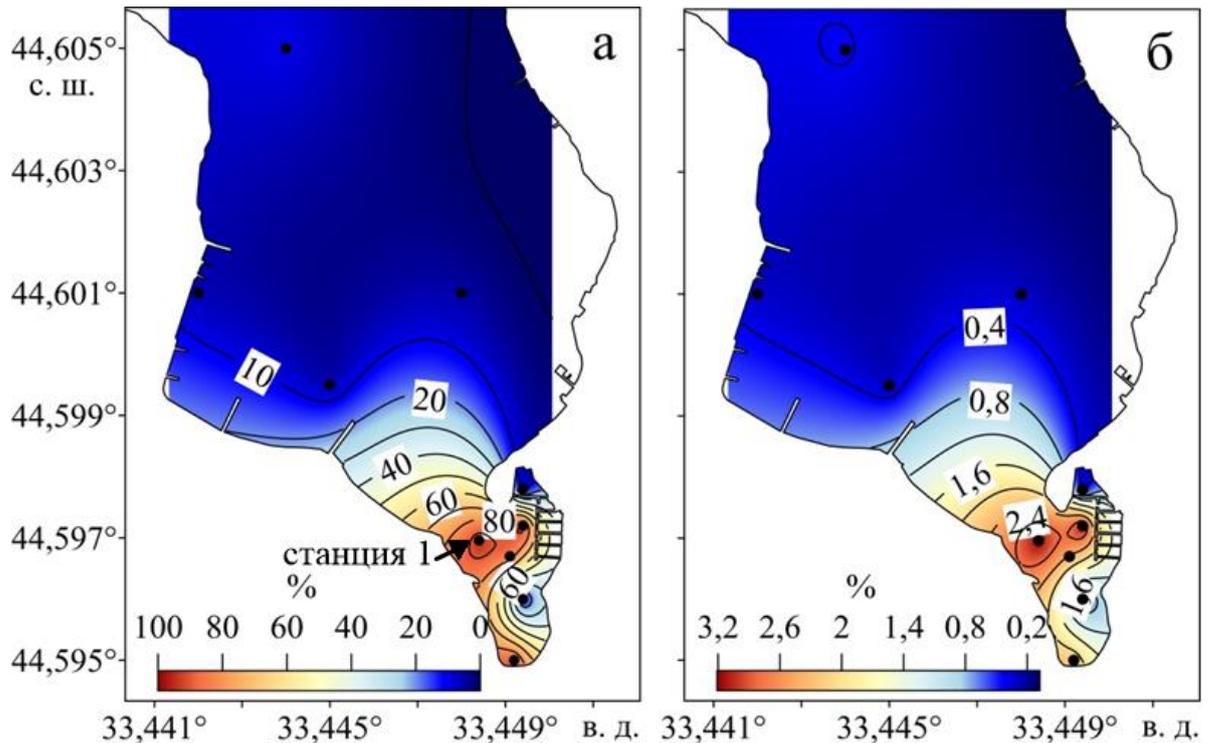


Рисунок 4.22 – Содержание а) илистой фракции, %, и б) $C_{орг}$, % сух. масс., в поверхностном слое донных отложений Круглой бухты

На станции в кутовой части бухты в придонном слое вод (10 мм над поверхностью отложений) степень насыщения вод кислородом составила 56%, а на уровне 3 мм над поверхностью снижалась до 19%. На поверхности отложений кислород отсутствовал (Рисунок 4.23). В отложениях до 7 мм не было зафиксировано полярнографически активных компонентов, что может указывать на протекание в этом промежутке процессов с участием окисленных форм азота [Brendel and Luther, 1995; Орехова и Коновалов, 2009]. Сероводород был зафиксирован с 8 мм и распределялся неоднородно. В слое 8–30 мм его концентрация в среднем составила 18 мкМ, в слое 42–140 мм концентрация возрастала, достигая максимального значения 207 мкМ, в слое 150–180 мм концентрация в среднем составила 9 мкМ, а с 190 мм резко возрастала, достигая 175 мкМ. Другие полярнографически активные компоненты отсутствовали.

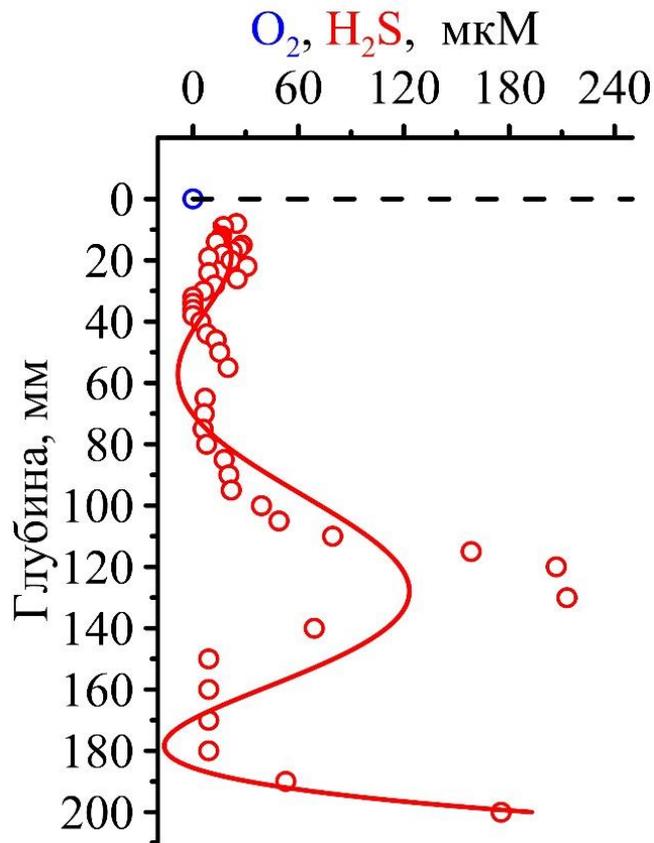


Рисунок 4.23 – Вертикальное распределение компонентов поровых вод донных отложений в кутовой части Круглой бухты

4.2.4 Камышовая бухта. В верховье бухты донные отложения были представлены ракушечным гравием, детритом и песком (Рисунок 4.24, а). В этой части бухты были отмечены максимальное содержание крупнозернистого гравийно-галечного материала (34–76%) и минимальное мелкозернистых пелито-алевритовых илов (1–2%). По направлению к кутовой части доля крупнозернистого ракушечного материала уменьшалась, а доля мелкозернистого – возрастала. В центральной части бухты отложения состояли преимущественно из алевритовых и пелитовых илов, доля илистой фракции составила 94%. Для отложений в южной части бухты было отмечено наличие ракушечного детрита (до 33%) а также максимальное содержание пелитового материала (81%) [Куринная и др., 2022].

Особенности гранулометрического состава отразились на распределении $C_{орг}$ в поверхностном слое донных отложений. Концентрации $C_{орг}$ изменялись от

0,3–0,4% сух. масс. на станциях в районе выхода из бухты до 2–2,2% сух. масс. на станциях в центральной части бухты (Рисунок 4.22, б). Средняя величина содержания $C_{орг}$ составила 1,2% сух. масс.

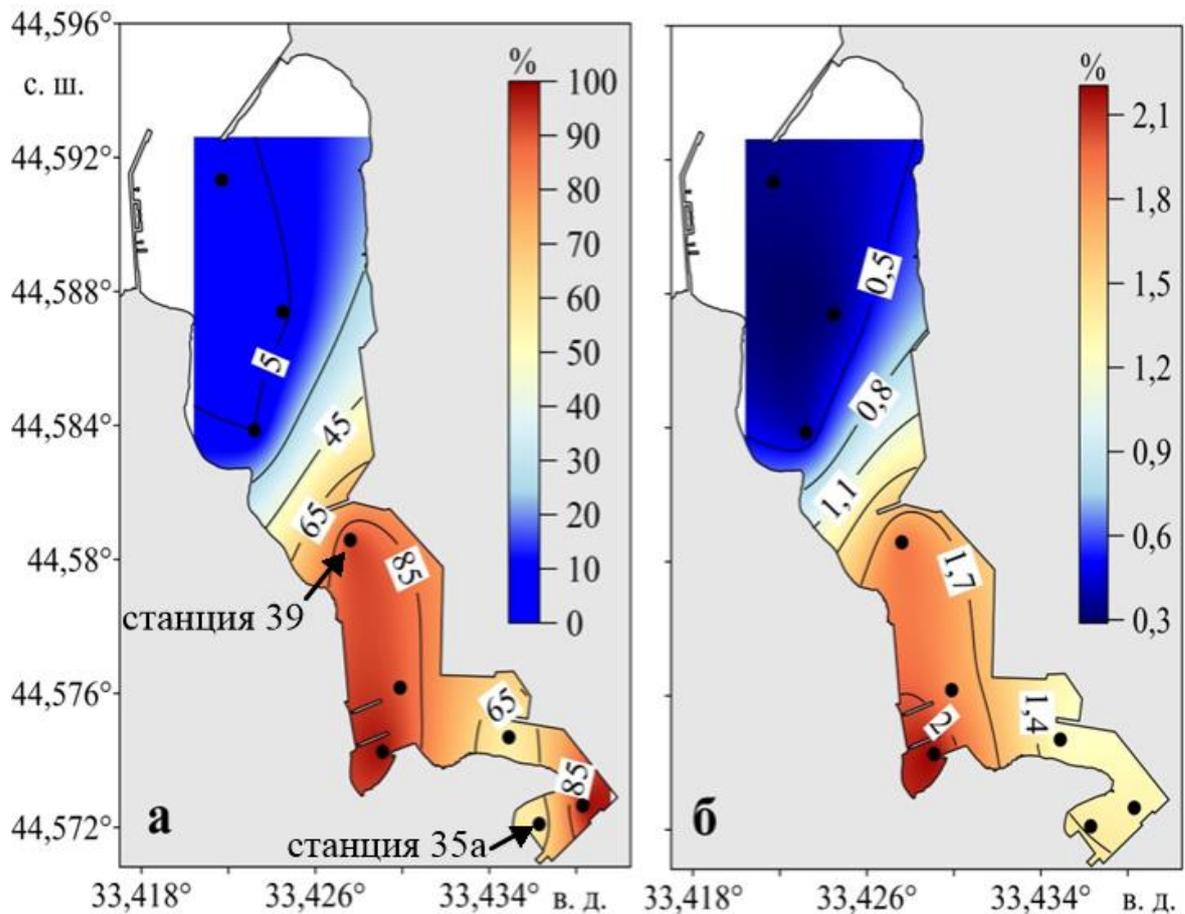


Рисунок 4.24 – Содержание а) илистой фракции, %, и б) $C_{орг}$, % сух. масс., в поверхностном слое донных отложений Камышовой бухты

В вертикальном распределении $C_{орг}$. (Рисунок 4.25) отмечено, что для центральной части бухты (ст. 39) величина $C_{орг}$ в слое 0–10 см практически не изменялась (1,6–1,8% сух. масс., в пределах погрешности метода, см. Раздел. 3), а затем возрастала, достигая максимального значения (2,2% сух. масс) в слое 12–14 см. В кутовой южной части бухты (ст. 35а) концентрация $C_{орг}$ в слое 0–10 см убывала от 1,6% до 0,7% сух. масс., а затем увеличивалась до 1,5% сух. масс. в слое 16–18 см [Куриная и др., 2022].

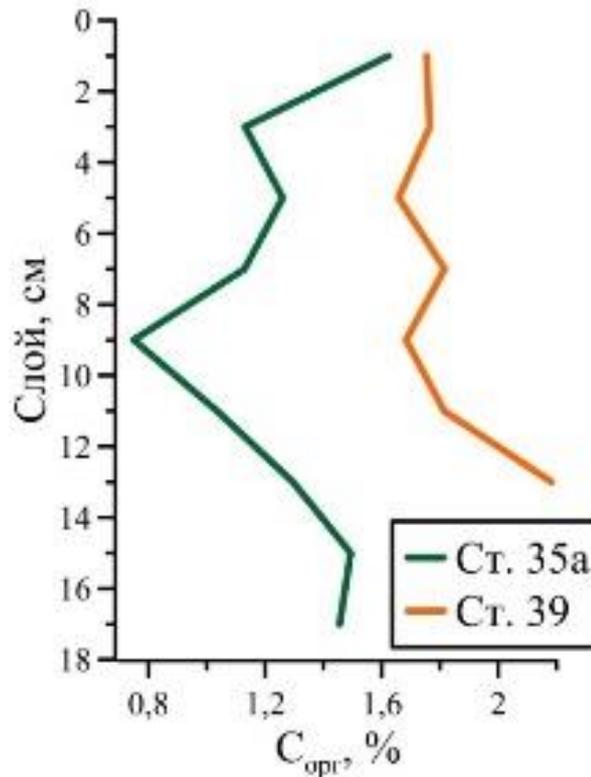


Рисунок 4.25 – Особенности вертикального распределения величины $C_{орг}$ в донных отложениях Камышовой бухты

В южной части бухты (ст. 39, глубина 13 м) кислород проникал до 2 мм, со средней концентрацией 82 мкМ. Основными компонентами поровых вод были различные формы железа (Рисунок 4.26, а). Концентрация Fe(II) увеличивалась с глубиной, достигая максимума (628 мкМ) на 16 мм, а затем убывала. Максимальное содержание Fe(III) было отмечено в слое 11 мм, особенности вертикального распределения были схожи с Fe(II). На этой станции сероводород не был зафиксирован. Для поверхностного слоя донных отложений были отмечены субкислородные условия.

В поверхностном слое отложений кутовой части бухты (ст. 35 а, глубина 6 м) содержание кислорода снижалось до 48 мкМ (20% нас.). Химия поровых вод определялась процессами с участием растворенных форм железа (Fe(II, III)) и сероводорода (Рисунок 4.26, б). Преобладающим компонентом поровых вод являлся сероводород [Куриная и др., 2022]. Было отмечено 2 максимума концентрации H_2S на глубине 19 и 75 мм, со значениями 51 и 53 мкМ

соответственно. Характер вертикального распределения концентрации сероводорода и расположение его максимумов соответствуют распределению в отложениях $C_{орг}$ (Рисунок 4.25).

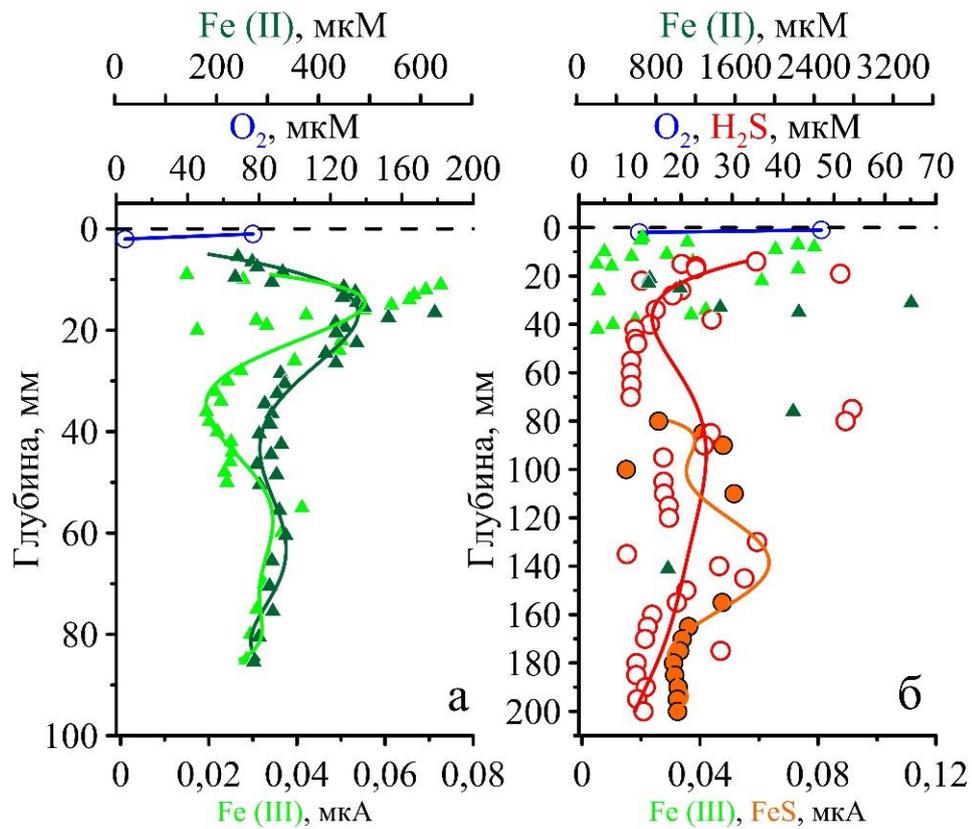


Рисунок 4.26 – Вертикальное распределение компонентов поровых вод донных отложений Камышовой бухты на станциях а) 39, б) 35 а

По вертикальному профилю компонентов поровых вод можно заключить, что в верхнем слое отложений (0–10 мм) все еще наблюдаются субкислородные условия, однако в более глубоких слоях преобладают анаэробные условия.

4.2.5 Казачья бухта. В восточном рукаве бухты содержание мелкозернистой фракции достигало 70%. Повышенные величины илистой фракции в верховье бухты объясняются глубиной станции отбора (20 м), а пониженные величины в центральной части близостью к берегу и песчаным типом отложений (Рисунок 4.27, а).

Повышенная доля илистого материала в восточном рукаве бухты и ее изолированность от открытой части привели к интенсивному накоплению $C_{орг}$ в донных отложениях. Содержание $C_{орг}$ в поверхностном слое отложений достигало 7% сух. масс., что сопоставимо со значениями в Севастопольской бухте. На выходе из западного рукава бухты содержание $C_{орг}$ было ниже (4,6% сух. масс.) (Рисунок 4.27, б), но соответствовало уровню антропогенно нагруженных акваторий. На взморье бухты концентрации $C_{орг}$ были сравнительно ниже (0,5% сух. масс.).

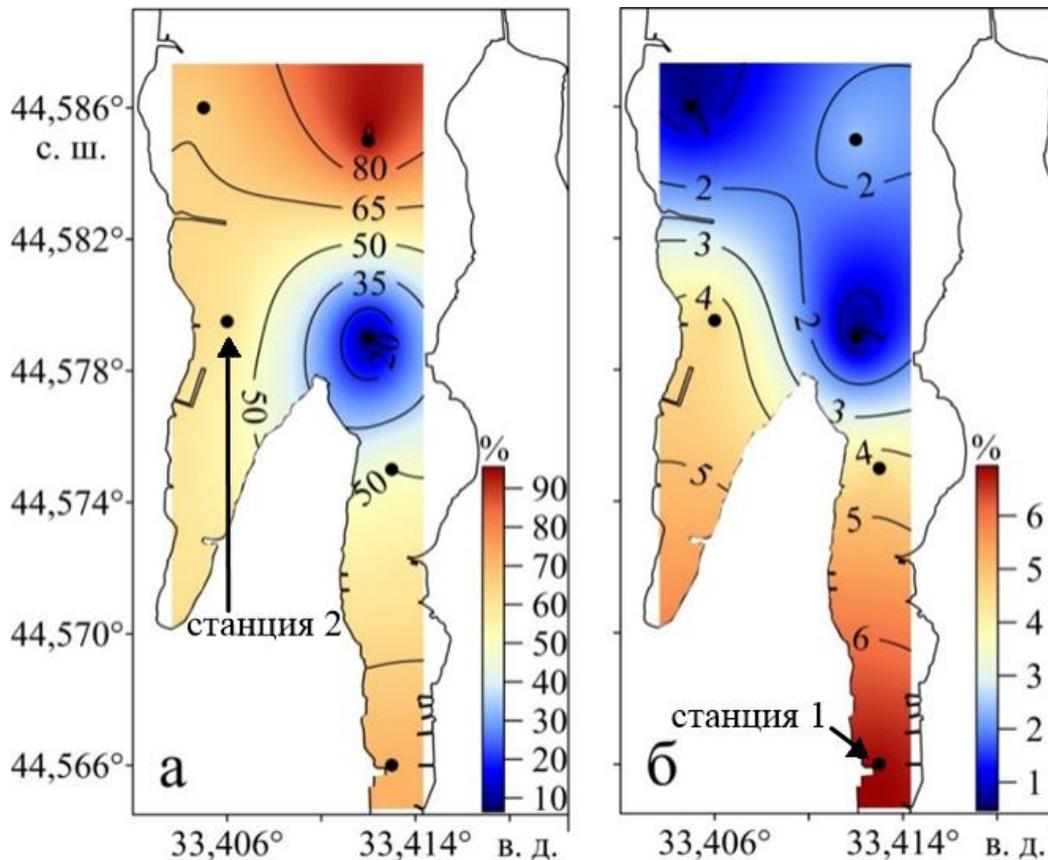


Рисунок 4.27 – Содержание а) илистой фракции, %, и б) $C_{орг}$, % сух. масс., в поверхностном слое донных отложений Казачьей бухты

Высокое содержание органического вещества привело к расходованию кислорода на поверхности отложений на его окисление. В придонном слое вод (10 см над поверхностью отложений) восточного рукава Казачьей бухты отмечено 65%-е насыщение кислородом (ст. 1). Подобная ситуация при глубине отбора проб (3,5 м) указывает на развитие дефицита кислорода в придонном слое вод.

В донных отложениях восточного рукава (ст. 1, глубина 3,5 м) на поверхности отложений концентрация кислорода снижается до 100 мкМ (40% нас.), в более глубоких слоях кислород исчерпан (Рисунок 4.26, а). В слое до 20 мм не обнаружено полярографически активных компонентов, что позволяет предположить протекание процессов минерализации органического вещества преимущественно с участием нитратов/нитритов [Орехова и Коновалов, 2009, 2018]. Так называемые «мозаичные» сигналы, соответствующие восстановленным железу (Fe(II)) и марганцу (Mn(II)) с концентрацией 1000–2000 мкМ и 2500–4000 мкМ соответственно, могут указывать на протекание здесь также процессов с участием этих соединений. Ниже появляется сероводород, его средняя концентрация составила 126 мкМ.

Насыщение кислородом придонного слоя вод на станции в западном рукаве бухты (ст. 2, глубина 13,6 м) соответствовало 97% нас. На поверхности отложений концентрация кислорода снижалась до 200 мкМ (80% нас.) (Рисунок 4.26, б). В отложения он проникал до 4 мм. В слое 5 мм появляется Fe(III), его интенсивность с глубиной возрастала, достигая максимума на 9 мм, а затем снижалась, на 14 мм его сигнал исчезал. В слое 5–11 мм отмечено присутствие восстановленных форм железа и марганца, их концентрации в среднем составили 230 мкМ и 365 мкМ соответственно. В более глубоких слоях был отмечен сероводород, концентрация которого с глубиной увеличивалась и изменялась в пределах 82–942 мкМ, при среднем значении 700 мкМ.

Установлено, что в верхнем слое отложений на станциях в Казачьей бухте (ст. 1, 2) сформировывались субкислородные условия, которые сменялись на анаэробные в более глубоких слоях.

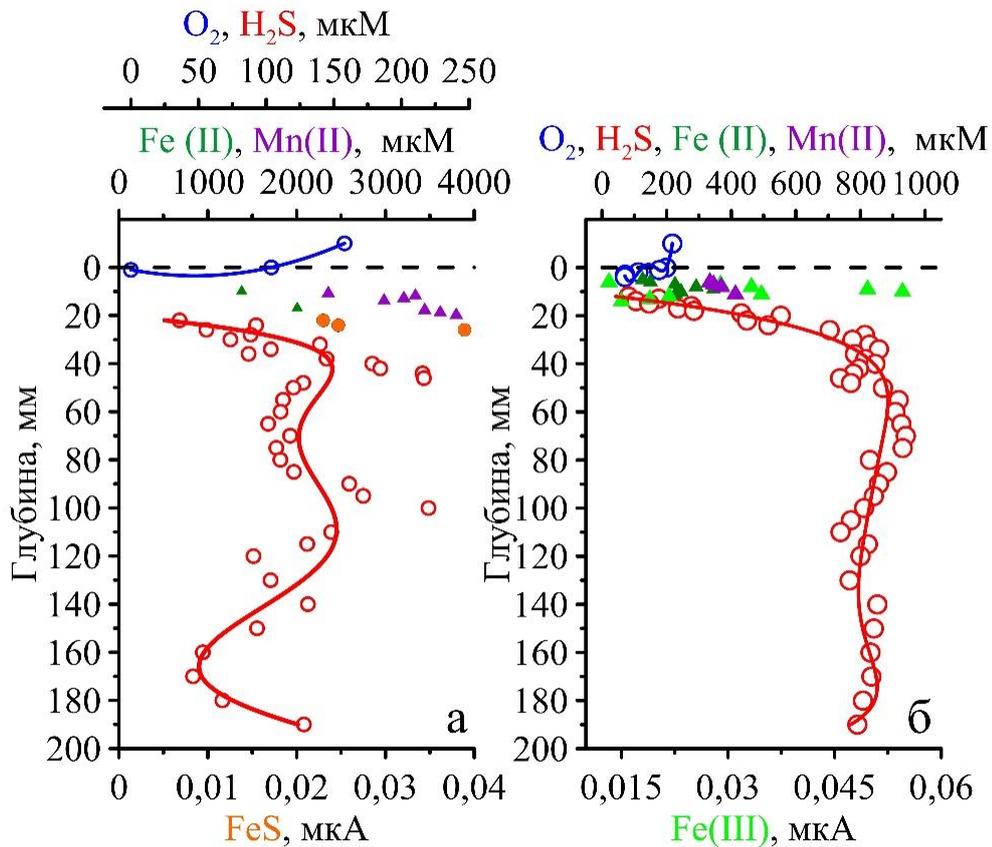


Рисунок 4.28 – Вертикальное распределение компонентов поровых вод донных отложений Казачьей бухты на станциях а) 1, б) 2

4.2.6 Балаклавская бухта. В северной части и в коленовидной узости бухты донные отложения были представлены преимущественно алеврито-пелитовой фракцией (85,4%) (Рисунок 4.27, а). Это ограничивало поток кислорода из водной толщи и привело к накоплению органического вещества [Орехова и др., 2019]. На станции 2 отложения на 95% были представлены алеврито-пелитовой фракцией (Рисунок 4.29, а).

Содержание $C_{орг}$ в поверхностном слое донных отложений на ст. 1 составило 2,44% сух. масс. (Рисунок 4.29, б), а его распределение по вертикали было практически равномерным, средняя величина составила 2,43% сух. масс. Содержание $C_{орг}$ в поверхностном слое отложений ст. 2 составило 2,51% сух. масс. (Рисунок 4.27, б), при этом с глубиной его содержание увеличивалось до 4,21% сух. масс. и в среднем составило 3,21% сух. масс. (Рисунок 4.30).

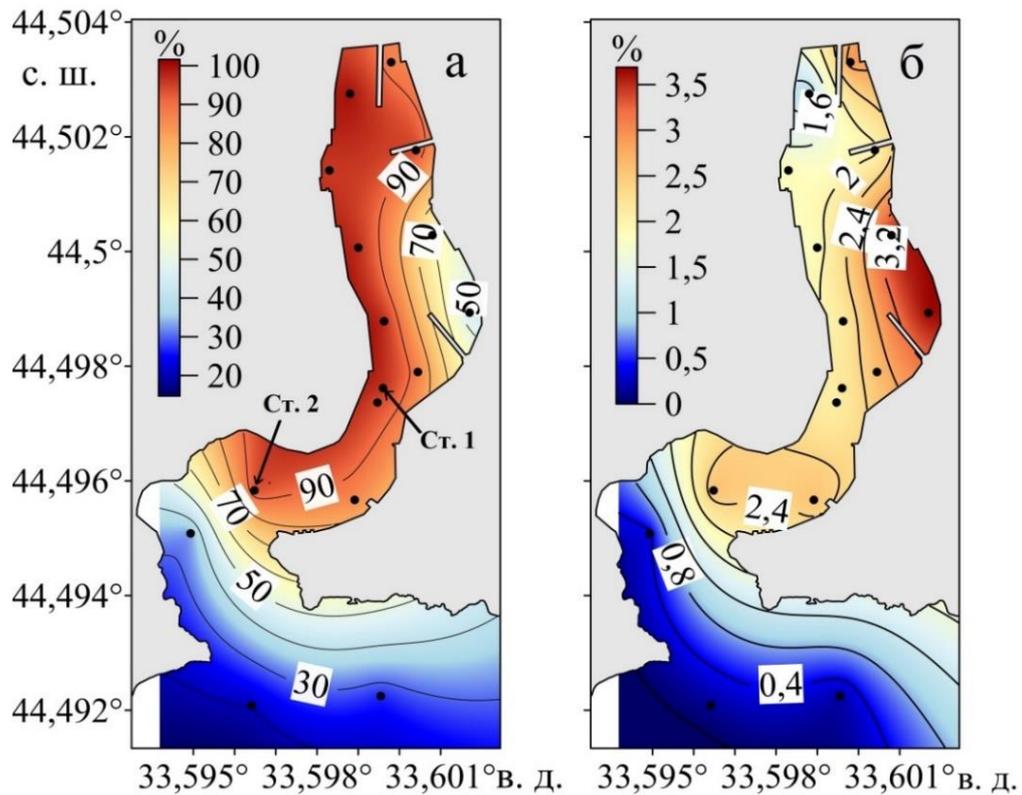


Рисунок 4.29 – Содержание а) илистой фракции, %, и б) C_{org} , % сух. масс., в поверхностном слое донных отложений Балаклавской бухты

В южной части северного бассейна бухты (ст. 1, глубина 9 м) в придонном слое вод (10 см над поверхностью отложений) и на поверхности отложений кислород отсутствовал. Преобладающим компонентом поровых вод было Fe(II). Его концентрация с глубиной увеличивалась и достигала максимума 1808 мкМ в слое 150 мм, в среднем составила 776 мкМ (Рисунок 4.31, а). В слое отложений 30–50 мм отмечено присутствие сероводорода. Его концентрация с глубиной уменьшалась и в среднем составила 32 мкМ. Вероятно, это следствие связывания сульфидов восстановленными формами железа с образованием моносulfида железа FeS, сигнал которого появился после исчезновения сероводорода. В донных отложениях отмечены субкислородные условия [Орехова и др., 2019].

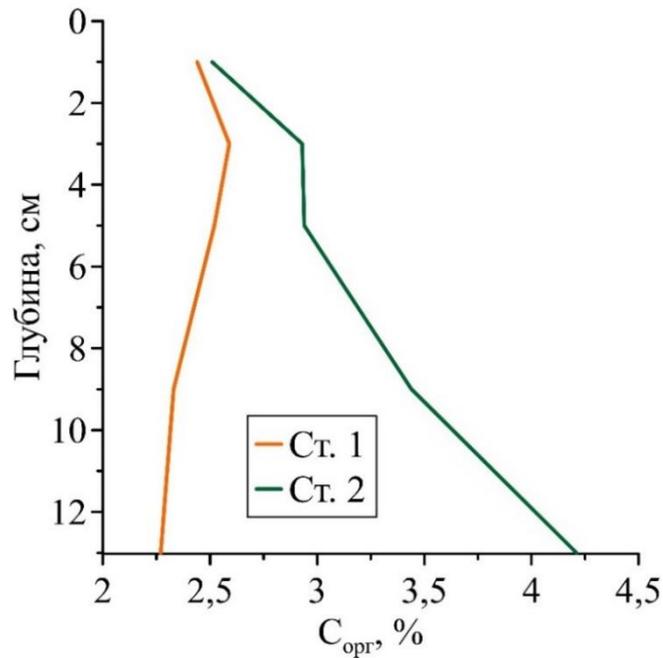


Рисунок 4.30 – Особенности вертикального распределения величины $C_{\text{орг}}$ в донных отложениях Балаклавской бухты

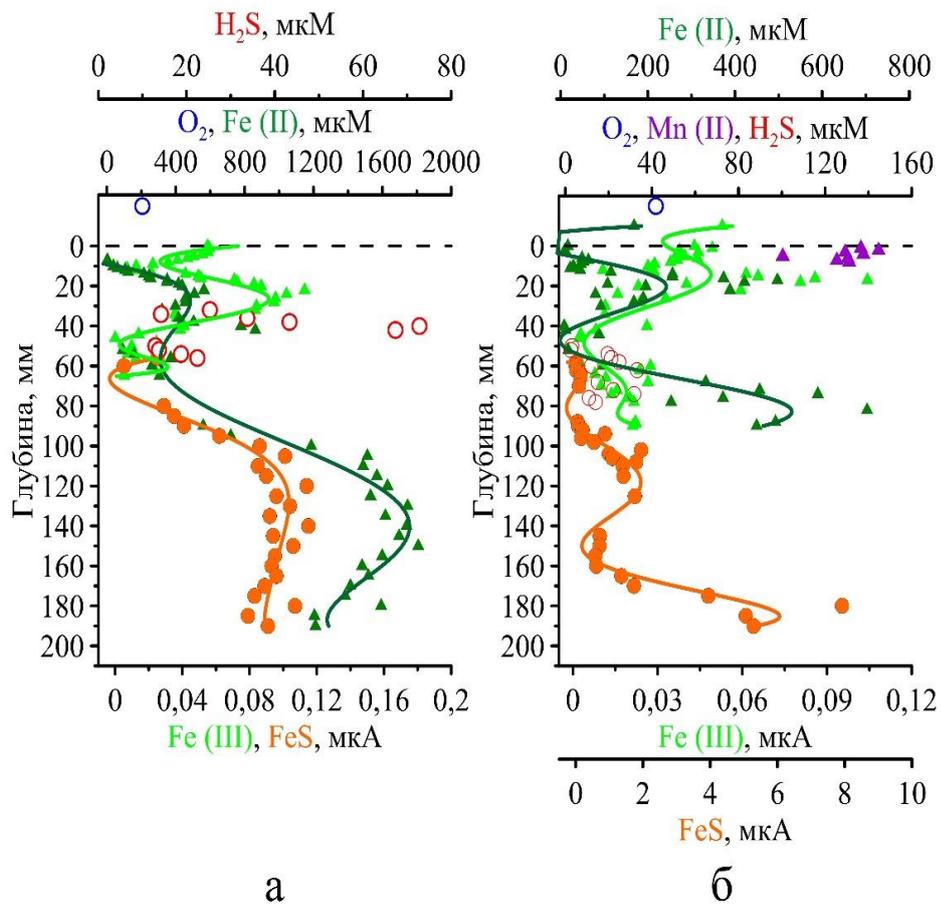


Рисунок 4.31 – Вертикальное распределение компонентов поровых вод донных отложений Балаклавской бухты на станциях а) 1, б) 2

В южной мористой части бухты (ст. 2, глубина 13 м) в придонном (10 см над осадком) слое вод и на поверхности осадка кислород также отсутствовал. слое 0–90 мм отмечено присутствие Fe(II), со средней концентрацией 209 мкМ (Рисунок 4.31, б). Также до 10 мм было отмечено незначительное содержание Mn(II). С глубин 90 мм в поровых водах преобладающими становились процессы сульфатредукции, которые сопровождались образованием восстановленных форм серы (FeS). Концентрация сероводорода изменялась от 8 до 703 мкМ, со средним значением 210 мкМ (рис. 4.26, б).

4.3 Факторы, определяющие современные окислительно-восстановительные условия в донных отложениях

Исследуемые в настоящей работе акватории условно можно разделить на три типа – открытые, закрытые и смешанные (когда в результате изрезанности береговой линии особенности гидрологического режима различны в верховье и кутовой части). К первому типу относятся все прибрежные районы Азово-Черноморского бассейна (северо-западный, Южный берег Крыма, Феодосийский залив, Керченский пролив и предпроливье, северо-восточный район), ко второму – бухты Балаклавская, Камышовая и Севастопольская, к третьему – бухты Круглая и Казачья, а также Таманский залив.

В качестве основных факторов выделены гидрологические (динамика вод), геоморфологические (глубина и рельеф дна), гидрохимические (содержание кислорода в придонном слое вод) и геохимические (гранулометрический состав и пористость отложений, содержание $C_{орг}$), определяющие окислительно-восстановительные условия в донных отложениях.

Влияние глубины сказывается как на формировании гидрохимической структуры вод, так и на особенностях формирования отложений. Анализ полученных в работе результатов позволил подтвердить, что с глубиной уменьшается степень насыщения вод кислородом (Рисунок 4.32, а) Установлено, что средняя величина насыщения придонного слоя вод кислородом изменялась от

73% нас. в северо-западной части и 79% нас. на участке Южного берега Крыма до 90% нас. в северо-восточном районе и 96% нас. в районе Керченского предпроливья со Черного моря.

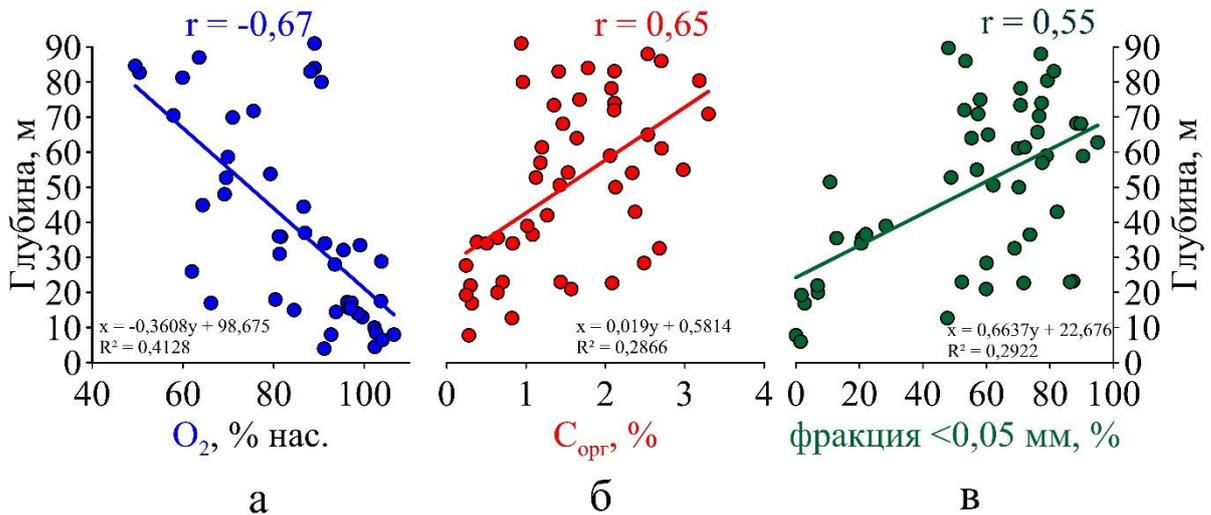


Рисунок 4.32 – Зависимость распределения величин: а) степени насыщения придонного слоя вод кислородом, б) содержания $C_{орг}$ в поверхностном слое отложений, в) доля пелито-алевритовой фракции в поверхностном слое отложений от глубины

Как было сказано ранее в Разделе 1, с увеличением глубины крупность материала уменьшается. Это подтверждается результатами настоящей работы (Рисунок 4.32, в). Исключение составляют мелководные акватории (например, мелководная часть северо-западного района, Феодосийский и Каркинитский заливы), в которых образуются более тонкозернистые отложения. Кроме того, еще в работе [Рухин, 1969] отмечалось, что в зависимости от гидродинамического режима на одной и той же глубине могут накапливаться различные по гранулометрическому составу отложения [Gurova et al., 2022]. Одним из характерных примеров такой зависимости можно считать предпроливную зону Керченского пролива, на отдельных участках которой накапливаются как крупнозернистые отложения ракушняков, так и мелкозернистые илистые отложения. Как результат, для прибрежных районов Азово-Черноморского

бассейна отмечена средняя ($r = 0,55$) линейная корреляционная зависимость накопления мелкозернистой пелитовой фракции от глубины.

На основе полученных результатов установлено, что для прибрежных районов Черного моря корреляция между содержанием илистой фракции и $C_{орг}$ ($r = 0,6$) в первую очередь определяется взаимосвязью с содержанием пелито-алевритового материала ($r = 0,7$), тогда как корреляция с алеврито-пелитовой фракцией слабая ($r = 0,2$). Такой тип взаимосвязи между содержанием $C_{орг}$ и гранулометрическими фракциями является «классическим» для морских донных отложений и, в частности, для прибрежных отложений Черного моря [Геология шельфа УССР. Керченский пролив, 1981; Митропольский и др., 1982; Овсяный и др., 2015].

Влияние глубины на содержание органического углерода (Рисунок 4.32, б) объясняется тем, что на мелководных станциях за счет взмучивания и перемешивания вод, кислород активнее проникает в придонный слой вод, что способствует интенсивному окислению $C_{орг}$ и его меньшему накоплению в донных отложениях. В свою очередь, уменьшение концентрации кислорода с глубиной замедляет процесс окисления $C_{орг}$, что приводит к его накоплению.

Анализ полученных результатов позволил подтвердить установленные связи между гранулометрическим составом отложений и пористостью (Рисунок 4.33, а, б). Установлено, что для отложений с высокой долей гравийного и песчаного материала значения пористости низкие, что объясняется структурой отложений – наличием в них пустот и трещин, а не пор. С ростом доли пелитового материала в гравийно-песчаных отложениях величины их пористости возрастают (Рисунок 4.33, а). Для илистых отложений наоборот характерны высокие значения пористости (Рисунок 4.33, б). Отмечена высокая, статистически значимая на уровне 95%, корреляционная зависимость пористости от влажности отложений (Рисунок 4.33, г). Это объясняется тем, что большее количество пор, характерное для илистых отложений, способствует проникновению в них вод из придонного слоя.

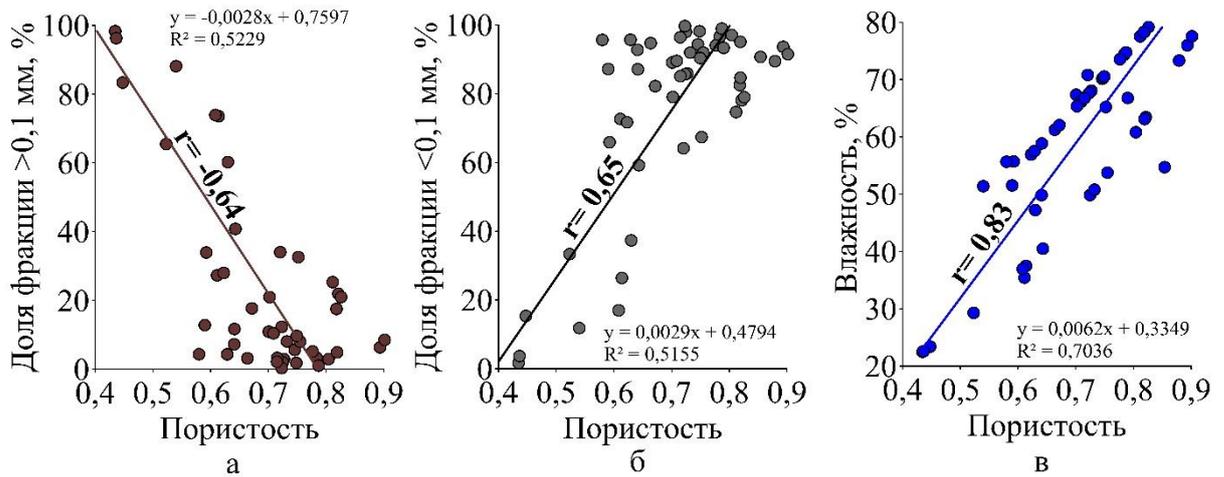


Рисунок 4.33 – Зависимость распределения величин: а) доли крупно- и среднезернистой фракции, б) доли мелкозернистой фракции, в) влажности от пористости донных отложений

Для прибрежных районов Черного моря получена высокая ($r = 0,80$) положительная линейная корреляционная зависимость концентрации кислорода от доли крупно- и среднезернистой фракции (>0,1 мм) в поверхностном (0–5 см) слое донных отложений, что подтверждает, зависимость концентрации и глубины проникновения кислорода в донные отложения от среднего размера частиц [Diaz, 2001; Орехова и Коновалов, 2018; Gurova et al., 2022].

Установлены зависимости между содержанием в донных отложениях $S_{\text{орг}}$ и концентрациями H_2S в поровых водах для прибрежных районов Азово-Черноморского бассейна (Рисунок 4.34, а). Для поверхностного слоя (0–5 см) установлена значимая на уровне достоверности 95% положительная корреляция ($r = 0,64$). По вертикали содержание органического углерода в колонках также возрастает, что прослеживается и в данных о концентрациях сероводорода. Величина корреляционной зависимости исследованных параметров составила 0,75 (Рисунок 4.34, б), что указывает на взаимосвязь геохимических характеристик отложений и химического состава поровых вод.

Анализ состава поровых вод донных отложений прибрежных районов Азово-Черноморского бассейна показал, что максимальные концентрации

сероводорода были отмечены в Каркинитском заливе (163 мкМ), Феодосийском заливе (270 мкМ) и в центральной части Таманского залива (1123 мкМ).

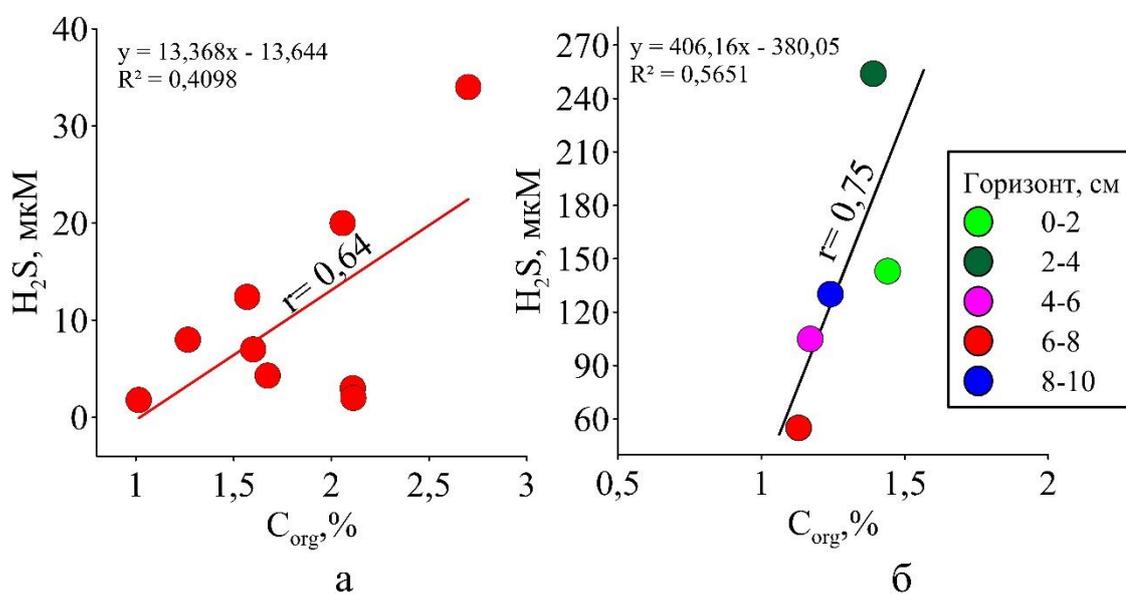


Рисунок 4.34 – Зависимость между содержанием C_{org} в донных отложениях и концентрациями H_2S в поровых водах в: а) слое 0 – 5 см и б) в колонках донных отложений прибрежных районов Чёрного моря

Полученные данные по изменению химических характеристик поровых вод позволили выделить районы, где формирование донных отложений происходит в аэробных, субкислородных и анаэробных условиях (Рисунок 4.35).

В Каркинитском заливе поступление органического вещества с речными стоками и его интенсивное накопление в отложениях (>2% сух. масс.) в результате мелководности залива и ограниченного водообмена в его восточной части, вероятно, стали основными причинами высокого содержания сероводорода в поровых водах. Тем не менее в верхнем слое отложений на всех станциях северо-западного района наблюдались субкислородные условия. В районе Южного берега Крыма в условиях открытой системы в верхнем слое донных отложений преимущественно наблюдаются аэробные условия. В Феодосийском заливе, несмотря на высокую динамику вод (10 см/с), невысокое содержание C_{org} (~1% сух. масс.) и насыщение придонных вод кислородом (до 110% нас.),

определяющим фактором развития анаэробных условий в донных отложениях, вероятно, являлось именно преобладание мелкозернистой фракции (до 97%). В районе Керченского пролива со стороны Черного моря в придонном слое вод и верхнем слое донных отложений преобладали аэробные условия, а со стороны Азовского моря – субкислородные (Рисунок 4.35).

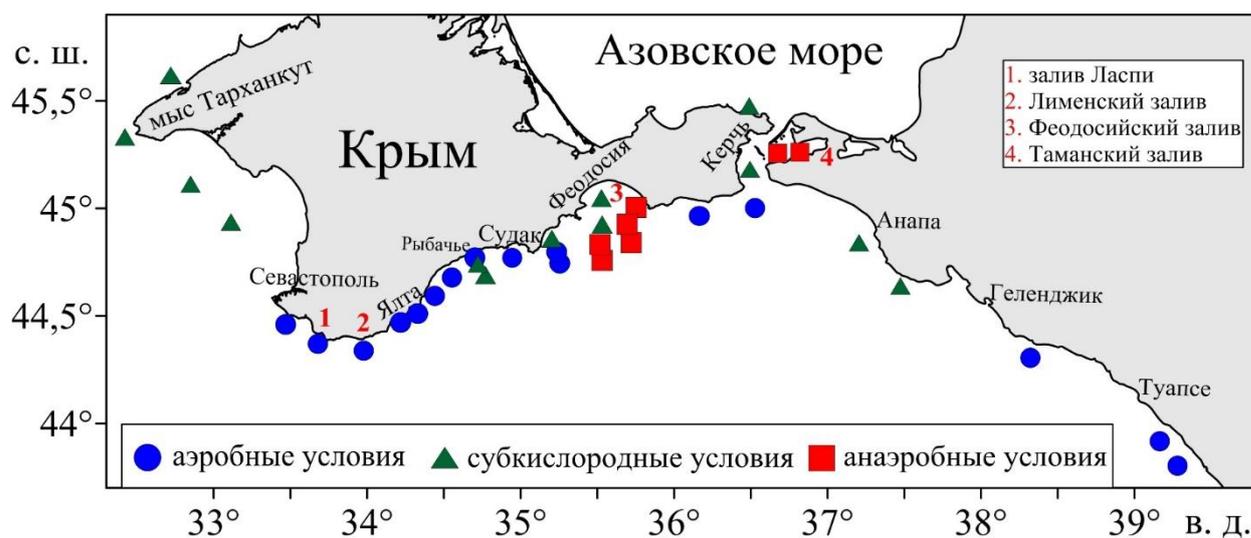


Рисунок 4.35 – Пространственные оценки окислительно-восстановительных условий в поверхностном слое донных отложений прибрежных районов Крыма

В Керченском проливе отмечены субкислородные условия, а в районе Таманского залива – анаэробные. Установлено, что затрудненный водообмен в районе Таманского залива и накопление органического вещества в донных отложениях за счет поступления значительного количества взвешенного вещества с водами Азовского моря и в результате абразии берегов [Сапожников и др., 2011; Жугайло, 2015; Алескерова и др., 2017], привели к ограничению потока кислорода в придонный слой вод, а мелкозернистый характер отложений затруднял поступление в них кислорода. В результате, это привело к заилению Таманского залива, интенсивному потреблению кислорода на окисление органического вещества и развитию анаэробных условий, появлению сероводорода уже в поверхностном слое донных отложений [Гуров и др., 2022a].

В верхнем слое отложений северо-восточного района установлены аэробные условия. При этом в более глубоких слоях отложений условия изменялись от субкислородных (на участке между г. Анапа и г. Новороссийск) до анаэробных (район г. Новороссийск и г. Туапсе) (Рисунок 4.34).

Установлено, что на большинстве прибрежных станциях исследуемого района на границе вода – донные отложения преобладали аэробные и субкислородные условия, основные процессы окисления ОВ контролировались, преимущественно, реакциями с участием кислорода и железа.

Для прибрежных районов Черного моря установлена положительная линейная корреляционная зависимость концентрации кислорода в верхнем слое донных отложений и величин скоростей течений на горизонтах 25, 50 и 75 м, соответствующих глубинам отбора проб [Артамонов и др., 2020] (Рисунок 4.36, а). Величина корреляционной зависимости исследованных параметров составила 0,76, что указывает на сильную взаимосвязь между гидрологическими параметрами вод и характеристиками химического состава поровых вод.

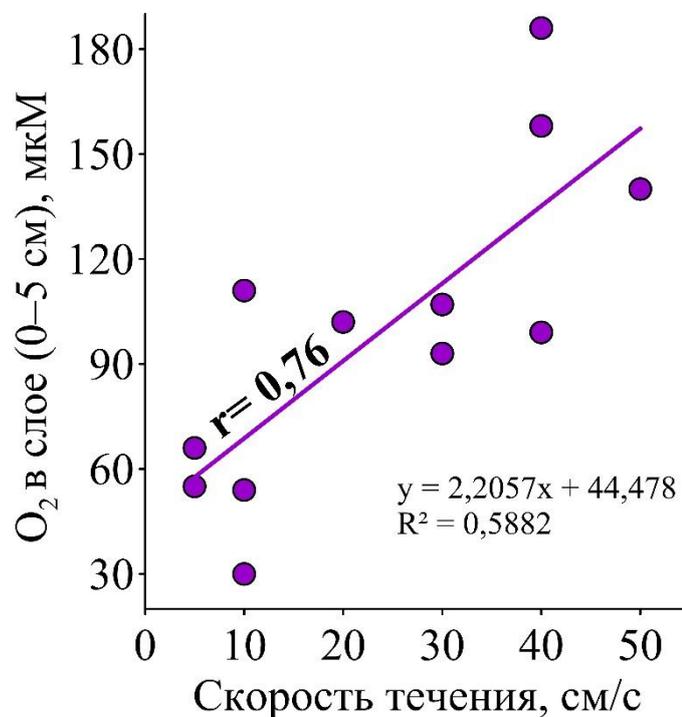


Рисунок 4.36 – Зависимость концентрации кислорода в отложениях и скорости придонных течений

Бухты Севастопольского региона относятся к типу экосистем, в которых процессы накопления органических веществ в донных отложениях преимущественно преобладают над их деструкцией [Osadchaya et al., 2003; Игнатъева и др., 2008]. Среднее содержание $C_{\text{орг}}$ в донных отложениях бухт изменялось от 1,2–1,4% сух. масс. в Камышовой и Круглой бухтах до 3,7% сух. масс. в Севастопольской. Это может свидетельствовать об отсутствии постоянного источника органического вещества в Камышовой и Круглой бухтах (за исключением их кутовых частей). Максимальные величины содержания органического углерода были приурочены к местам скопления мелкозернистого материала. Для проб поверхностного слоя отложений отмечена высокая положительная корреляционная зависимость между содержанием $C_{\text{орг}}$ и долей пелито-алевритовой фракции в отложениях: 0,9 – для Круглой, Камышовой и Казачьей бухт и 0,6 – для Балаклавской.

В Круглой бухте неоднородное распределение сероводорода по всей толще колонки может свидетельствовать о разном уровне накопления органического вещества, вероятно, вследствие изменения уровня нагрузки в различные периоды, а также в результате взмучивания донных отложений. В Казачьей бухте, несмотря на лучший водообмен, по сравнению с бухтой Круглой, наличие постоянно действующих источников органического вещества привело к значительному его накоплению (на 35% больше по сравнению с 2002 г.). Высокие концентрации органического вещества привели к тому, что кислород не являлся основным окислителем, а в донных отложениях преобладали анаэробные условия [Орехова, 2021].

Анализ поровых вод донных отложений бухт Севастопольского региона показал развитие дефицита кислорода в верхнем слое отложений в кутовой части Камышовой бухты (48 мкМ, 20% нас.), восточном рукаве Казачьей бухты (100 мкМ, 40% нас.) и в Южной бухте (до 191 мкМ, 79% нас.) В поверхностном слое отложений Круглой и Балаклавской бухт кислород отсутствовал, отмечено развитие анаэробных условий. При этом, концентрация кислорода в верхнем слое отложений прибрежных районов шельфа Крымского полуострова в среднем

изменялась от 200 до 300 мкМ. Неглубокое проникновение кислорода в отложения для севастопольских бухт, вероятно, можно объяснить преобладанием мелкозернистой фракции в донных отложениях.

Для бухт Севастопольского региона была получена высокая (0,81) положительная линейная корреляционная зависимость концентрации кислорода от доли крупнозернистой фракции (>0,1 мм) в поверхностном (0–5 см) слое отложений (Рисунок 4.37, а). Полученные результаты подтверждают, что размер частиц отложений влияет на концентрацию кислорода и глубину его проникновения в донные отложения [Diaz, 2001; Орехова и Коновалов, 2018].

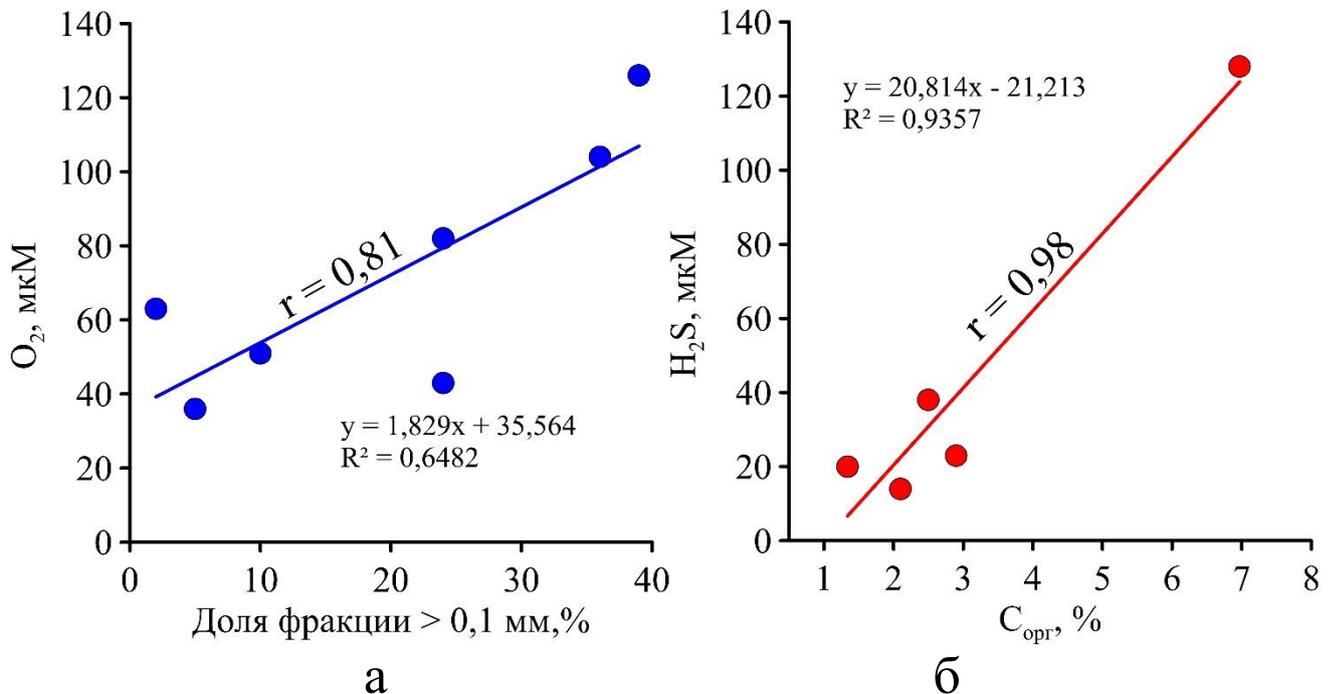


Рисунок 4.37 – Зависимость а) концентрации кислорода в поровых водах и доли крупно- и среднезернистой фракций, б) концентрации сероводорода и содержания $C_{орг}$ в отложениях для бухт Севастопольского региона

Содержание сероводорода в поровых водах кутовой части Камышовой бухты (53 мкМ) было ниже по сравнению с его содержанием в других бухтах Севастопольского региона: в Балаклавской бухте максимальные концентрации сероводорода достигали 73 мкМ, в Круглой бухте – 213 мкМ, в Казачьей бухте – 941 мкМ [Куриная и др., 2022]. Установлена высокая положительная линейная

корреляционная зависимость (0,97) концентрации сероводорода и содержания $C_{\text{орг}}$ в поверхностном слое (0–5 см) отложений (Рисунок 4.37, б).

Установлено, что в слое 0–14 см отмечается увеличение концентрации сероводорода аналогичное концентрации $C_{\text{орг}}$ (коэффициент корреляционной зависимости составил 0,83), что указывает на взаимосвязь возрастания концентрации одного от другого (Рисунок 4.38). Установленная зависимость подтверждает высказанные ранее предположения о роли содержания $C_{\text{орг}}$, как фактора определяющего формирование состава поровых вод донных отложений. Поступление и накопление в отложениях $C_{\text{орг}}$ в таком количестве, хватает на исчерпание всех соединений способных к его окислению, вплоть до восстановленных форм серы, в результате чего появлялись высокие концентрации сероводорода.

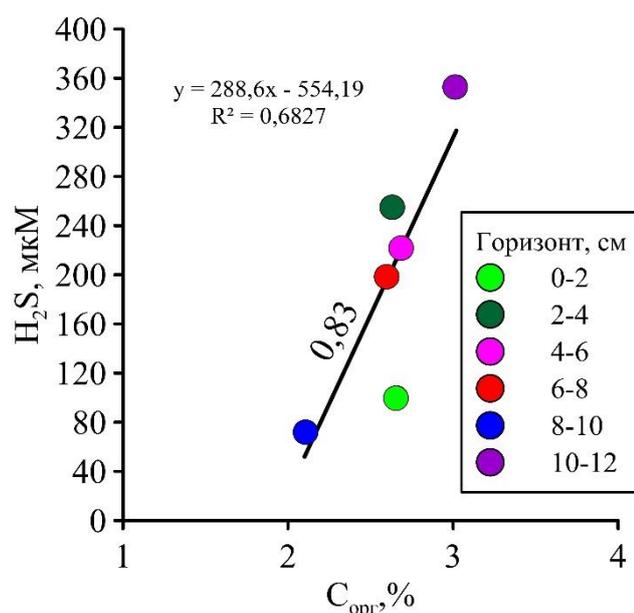


Рисунок 4.38 – Зависимость концентрации H_2S в поровых водах и содержания $C_{\text{орг}}$ в колонках донных отложений бухт Севастопольского региона

4.4 Потоки кислорода в верхнем слое донных отложений

На основании данных, полученных в ходе 103, 108, 114, 115, 117, 122 рейсов НИС «Профессор Водяницкий», а также экспедиций в Керченском

проливе и Таманском заливе в 2020 г. были рассчитаны величины потока кислорода в верхнем слое донных отложений (Рисунок 4.39, Формула 3.6). Как было сказано ранее, на границе вода – донные отложения формируются значительные потоки различных веществ, включая O_2 . Возрастание потока кислорода в верхнем слое донных отложений приводит к его потреблению из придонного слоя вод и развитию гипоксии (снижению концентрации O_2 менее 63 мкМ). Это играет важную роль в формировании биогеохимической структуры донных отложений и придонного слоя вод, а также крайне важны при оценке и прогнозировании формирования зон экологического риска в морских экосистемах.

Установлено, что максимальные величины потока кислорода отмечены в Феодосийском заливе и на некоторых участках Южного берега Крыма (Рисунок 4.39).

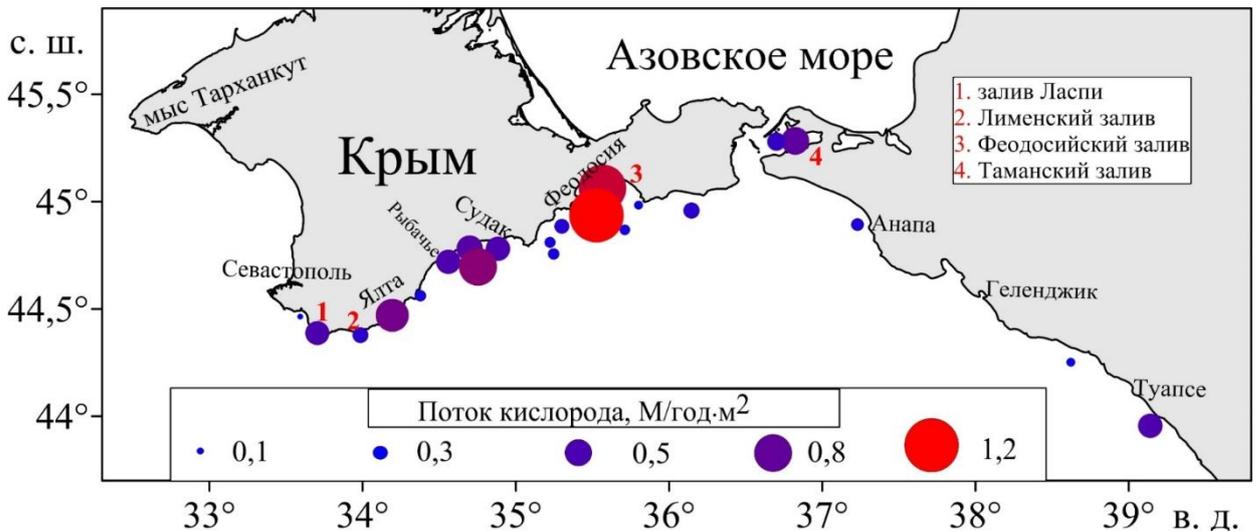


Рисунок 4.39 – Пространственное распределение и величина потоков кислорода в верхнем слое донных отложений

Установлено, что повышенное содержание $C_{орг}$ чаще всего наблюдается в илистых отложениях [Митропольский и др., 1982; Овсяный и др., 2015; Гуров и др., 2022]. Это является следствием того, что мелкозернистый характер отложений затрудняет диффузионный перенос кислорода в более глубокие слои.

В результате чего кислорода перестает хватать на окисление всего органического вещества, содержащегося в донных отложениях, и процессы, протекающие за счет анаэробного окисления, смещаются ближе к поверхности отложений [Волков, 1973; Орехова и Коновалов, 2018а]. Интенсивный поток кислорода (т.е. его активное потребление) может быть обусловлен как высокими концентрациями $C_{\text{орг}}$, так и расходом кислорода на окисление восстановленных компонентов. При этом, можно отметить, что чем выше концентрация кислорода в донных отложениях, тем меньше его поток, т.к. он прямо пропорционален градиенту концентраций.

Поток кислорода в верхнем слое донных отложений, в физическом смысле, определяется гранулометрическим составом отложений. На основе анализа полученных данных установлена положительная корреляционная зависимость величины потока кислорода в верхнем слое донных отложений от доли илистой фракции (Рисунок 4.40, а).

Анализ полученных данных позволил выявить связь между величинами потока кислорода в верхнем слое донных отложений и влажностью (Рисунок 4.40, б), а также пористостью отложений (Рисунок 4.40, в). Мелкозернистый осадок, ввиду его обводненности и высоких значений пористости, способствует проникновению растворенных соединений, в том числе кислорода, в поровые воды.

При этом установлено, что содержание органического углерода в верхнем слое отложений (Рисунок 4.40, г) и концентрация кислорода в придонном слое вод (Рисунок 4.40, д) не являются определяющими факторами величины потока кислорода на поверхности и в толще донных отложений.

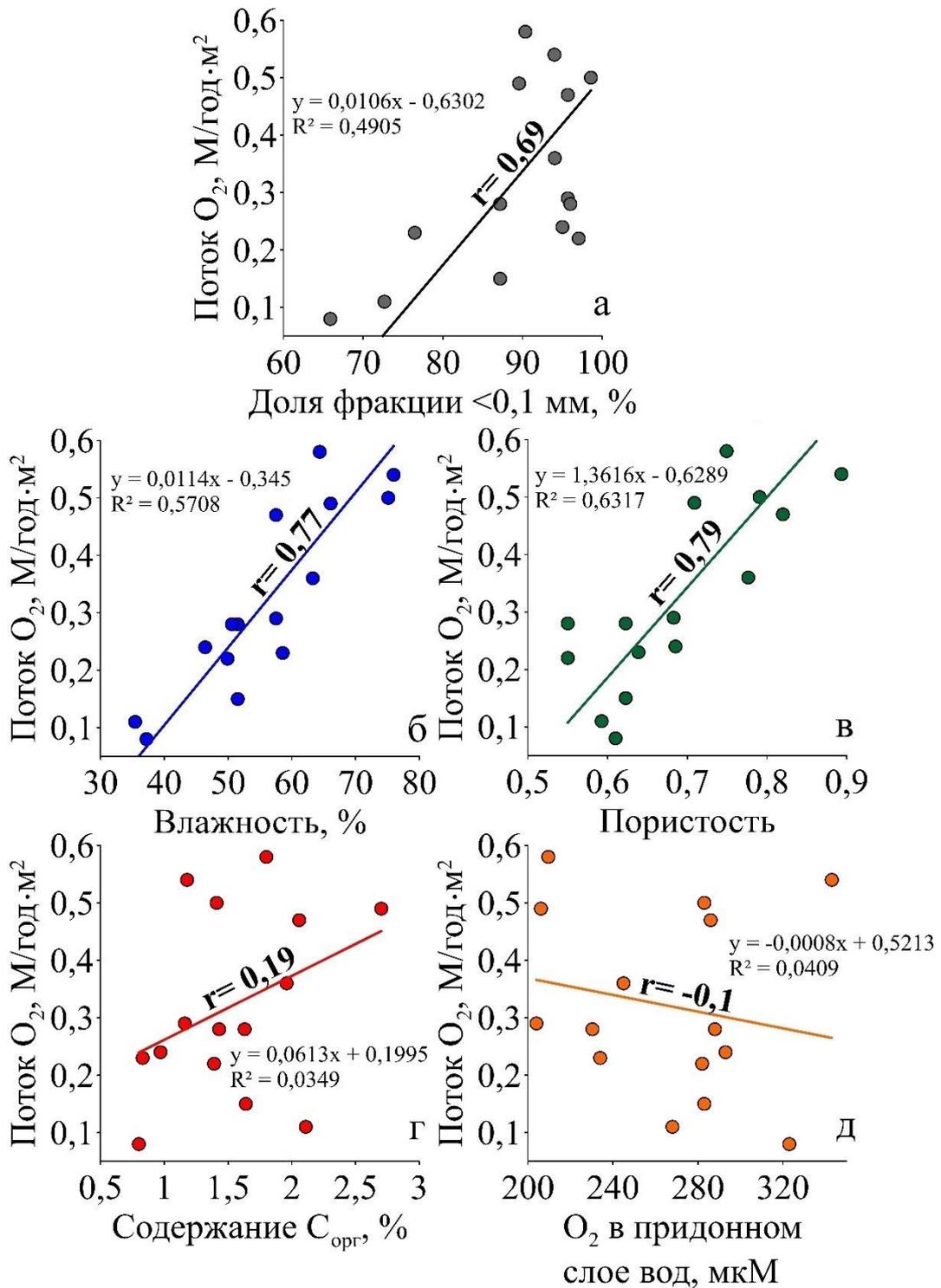


Рисунок 4.40 – Зависимость величины потока кислорода и а) доли мелкозернистой фракции в отложениях, б) влажности, в) пористости, г) содержания органического углерода в верхнем слое отложений и д) концентрации кислорода в придонном слое вод

Выводы к разделу 4

Рассмотрены основные особенности геохимического состава донных отложений и химического состава поровых вод в прибрежных районах Азово-Черноморского бассейна и бухтах Севастопольского региона. Показаны особенности пространственного и вертикального распределения исследуемых параметров. Представлены основные факторы, определяющие формирование характеристик окислительно-восстановительных условий в донных отложениях исследованных районов.

Полученные характеристики поровых вод донных отложений прибрежных районов Азово-Черноморского бассейна характеризуются широким разнообразием. Установлено, что основными компонентами поровых вод северо-западного района являются различные формы железа и марганец; ЮБК – кислород (в верхнем слое донных отложений) и восстановленные формы железа и серы (в более глубоких слоях); в районе Керченского пролива – восстановленные формы железа и серы; северо-восточного района – различные формы железа и сероводород. Химический состав поровых вод бухт отличается высоким содержанием железа и сероводорода.

Установлено, что максимальные концентрации сероводорода в поровых водах донных отложений прибрежных районов при низкой динамике вод определяются преобладанием мелкодисперсной фракции в отложениях (до 97%) и интенсивным накоплением органического углерода (>2% сух. масс.). Максимальные концентрации сероводорода в бухтах Севастопольского региона также определяются высокой долей илистой фракции и повышенным содержанием $C_{орг}$.

В качестве основных факторов, определяющих окислительно-восстановительные условия в донных отложениях выделены гидрологические (динамика вод), геоморфологические (глубина и рельеф дна), гидрохимические (содержание кислорода в придонном слое вод) и геохимические (гранулометрический состав, содержание $C_{орг}$).

На основе полученных данных для акваторий с различным динамическим режимом вод и антропогенным воздействием показано, что субкислородные и анаэробные условия развиваются в поверхностном слое донных отложений в прибрежных районах, страдающих от сильного антропогенного давления и ограниченного водообмена. На открытом побережье Крыма активная динамика вод обеспечивала насыщение кислородом водной толщи и верхнего слоя отложений, за исключением некоторых мест со значительной антропогенной нагрузкой. Субкислородные и анаэробные условия на поверхности донных отложений отмечены в северо-западном районе, в Феодосийском заливе и Керченском предпроливье со стороны Азовского моря.

Приведены оценки корреляционной зависимости распределения с глубиной степени насыщения кислородом придонного слоя вод и такие геохимические характеристики, как доля пелитовой фракции и содержание $C_{\text{орг}}$. Полученные результаты позволили подтвердить, что с глубиной уменьшается степень насыщения вод кислородом, а содержание мелкодисперсной фракции и органического углерода увеличивается.

Установлены зависимости между распределением в отложениях $C_{\text{орг}}$ и концентрациями H_2S в поровых водах донных отложений для прибрежных районов шельфа. Установлено, что с глубиной растет, как содержание органического углерода в колонках, так и концентрации сероводорода. Величины корреляционной зависимости исследованных параметров изменялись от 0,7 до 0,99, что указывает на взаимосвязь геохимических характеристик отложений и химического состава поровых вод.

Установлено, что высокие концентрации сероводорода в поровых водах отмеченные для Каркинитского залива (163 мкМ) и Феодосийского залива (270 мкМ) при максимальном значении в центральной части Таманского залива (1123 мкМ), в первом случае эта величина определялась интенсивным накоплением органического вещества (>2% сух. масс.) при слабой динамике вод, а во втором – преобладанием мелкодисперсной фракции (до 97 %). В районе Таманского залива причиной стал затрудненный водообмен и накопление органического вещества в

донных отложениях за счет поступления значительного количества взвеси с водами Азовского моря и в результате абразии берегов.

Для бухт Севастопольского региона была получена высокая (0,81) положительная линейная корреляционная зависимость концентрации кислорода от доли крупно- и среднезернистой фракций ($>0,1$ мм), а также высокая положительная линейная корреляционная зависимость (0,97) между концентрацией сероводорода и содержанием $C_{\text{орг}}$ в поверхностном слое (0–5 см) отложений.

Рассчитаны величины потока кислорода в верхнем слое донных отложений. Максимальные величины потока кислорода отмечены в Феодосийском заливе и на некоторых участках Южного берега Крыма. Установлена зависимость величины потока кислорода от содержания $C_{\text{орг}}$ и доли крупно- и среднезернистой фракции в отложениях. Результаты корреляционного анализа позволили подтвердить, что фракционный состав отложений определяет поток кислорода, концентрацию и глубину его проникновения, а интенсивное поступление и накопление органического углерода приводит к исчерпанию кислорода на его окисление и появлению, в конечном итоге, сероводорода.

Результаты исследований, представленные в четвертом разделе работы, опубликованы в [Kurinnaya and Orekhova, 2020; Куринная и др., 2022; Гуров и др., 2022а, 2023; Gurova et al., 2022; Гурова и др., 2023].

РАЗДЕЛ 5 ИССЛЕДОВАНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ УСЛОВИЙ НА ГРАНИЦЕ ВОДА – ДОННЫЕ ОТЛОЖЕНИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЧИСЛЕННОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

5.1 Валидация биогеохимического блока бентосно-пелагической модели Bottom RedOx Model (BROM)

Для валидации модели использовались натурные данные (O_2 , Alk, pH, SiO_3 , NO_2+NO_3 , NH_4 , PO_4 – для водной толщи, Alk, pH, NO_2+NO_3 , $C_{орг}$ – для донных отложений и O_2 , Fe(II), Mn(II), H_2S – для поровых вод), полученные в ходе экспедиций по Севастопольской бухте (Южная бухта) на НИС «Гидрограф 4» в 2017–2022 гг. (Приложение 1, Рисунок 5.1).

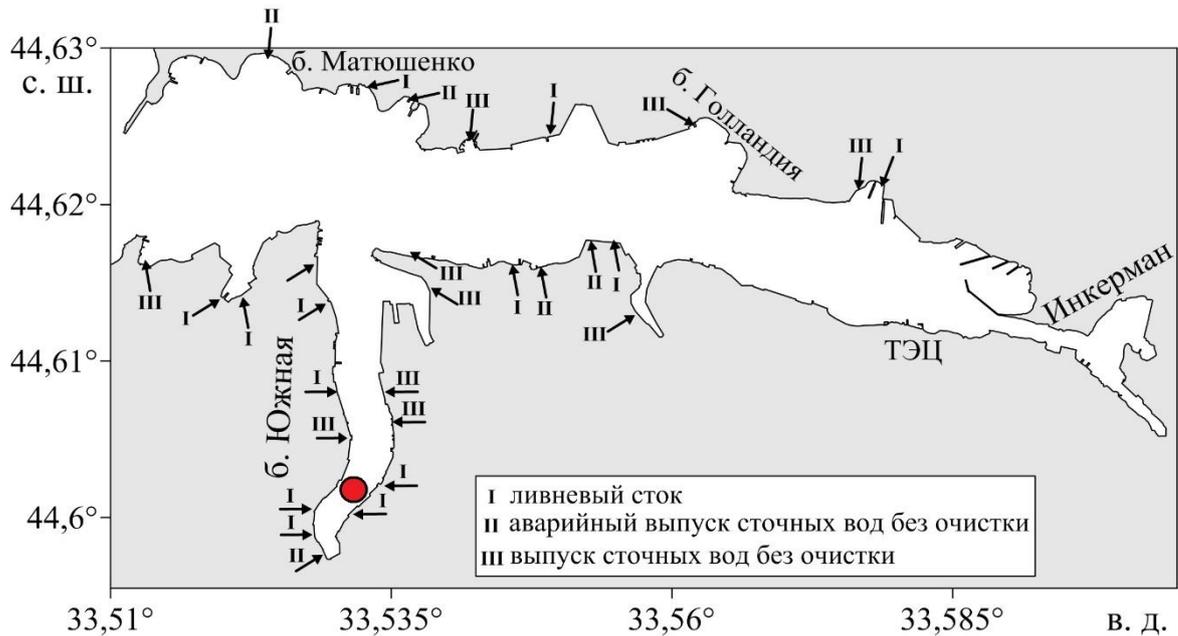


Рисунок 5.1 – Расположение станции отбора колонки донных отложений, а также ливневых и аварийных выпусков сточных вод [Орехова, Коновалов, 2009]

В качестве начальных условий задавалось вертикально однородное распределение биогеохимических параметров, после чего выполнялись расчеты в течение 50 лет с сезонно изменяемыми гидрофизическими условиями

(температура, соленость, перемешивание). На верхней границе были заданы сезонно изменяемые концентрации биогенных элементов, постоянные концентрации соединений металлов и газообмен для кислорода и углекислого газа при постоянной скорости ветра равной 5 м/с. Содержание остальных параметров модели было принято постоянным на верхней и на нижней границе модели. В конце 50-летнего периода было достигнуто квазистационарное состояние, разница между последующими годами отсутствовала. Результаты валидации представлены на Рисунках 5.2 и 5.3.

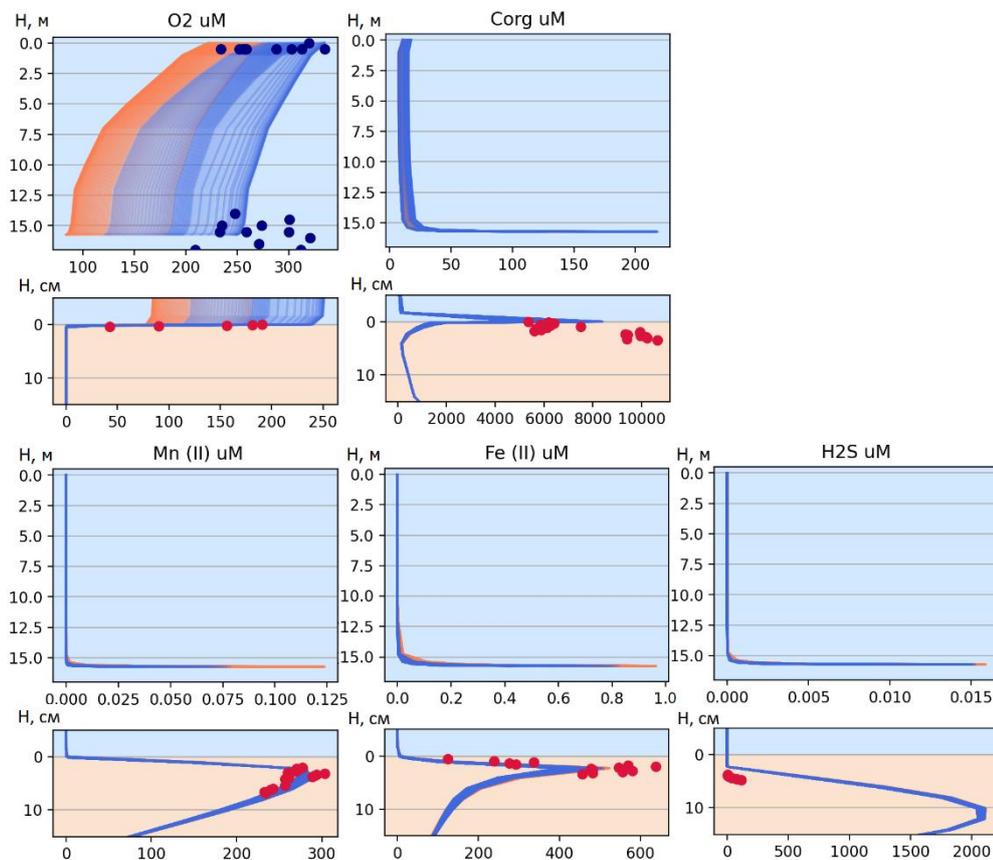


Рисунок 5.2 – Рассчитанные сезонные изменения вертикальных профилей концентрации растворенного кислорода (O_2), органического углерода (C_{org}), восстановленного марганца ($Mn(II)$), восстановленного железа ($Fe(II)$), сероводорода (H_2S) и данные натуральных наблюдений в водной толще (верхняя панель), придонном слое вод и донных отложениях (нижняя панель). Оранжевые и синие линии - смоделированные теплый и холодный сезон, красные и синие точки – натурные данные в теплый и холодный сезоны.

При моделировании были учтены биогеохимические процессы, протекающие при различных окислительно-восстановительных условиях, которые определяют механизмы минерализации ОВ (аэробное окисление, денитрификация, восстановление марганца и железа, а также сульфатредукция). Большинство модельных расчетов в целом соответствовали концентрациям измеренных параметров в водной толще, донных отложениях и поровых водах (Рисунок 5.2, точки).

В соответствии с гидролого-гидрохимическими показателями вод бухты и ее физико-географическими характеристиками, сезонное распределение кислорода определяется не только температурным режимом и гидродинамикой вод, но биологическим фактором, а именно цветением фитопланктона [Иванов и др., 2006]. Согласно литературным данным [Иванов и др., 2006], для кутовой части Южной бухты насыщение придонного слоя вод кислородом, как правило, не достигает 100% в течение года, что подтверждается результатами численных расчетов (Рисунок 5.3). В донных отложениях отмечается рост концентраций восстановленных форм марганца и железа (Рисунок 5.3). Сезонный цикл замыкается поздней осенью в период интенсивного конвекционного и ветрового перемешивания [Иванов и др., 2006].

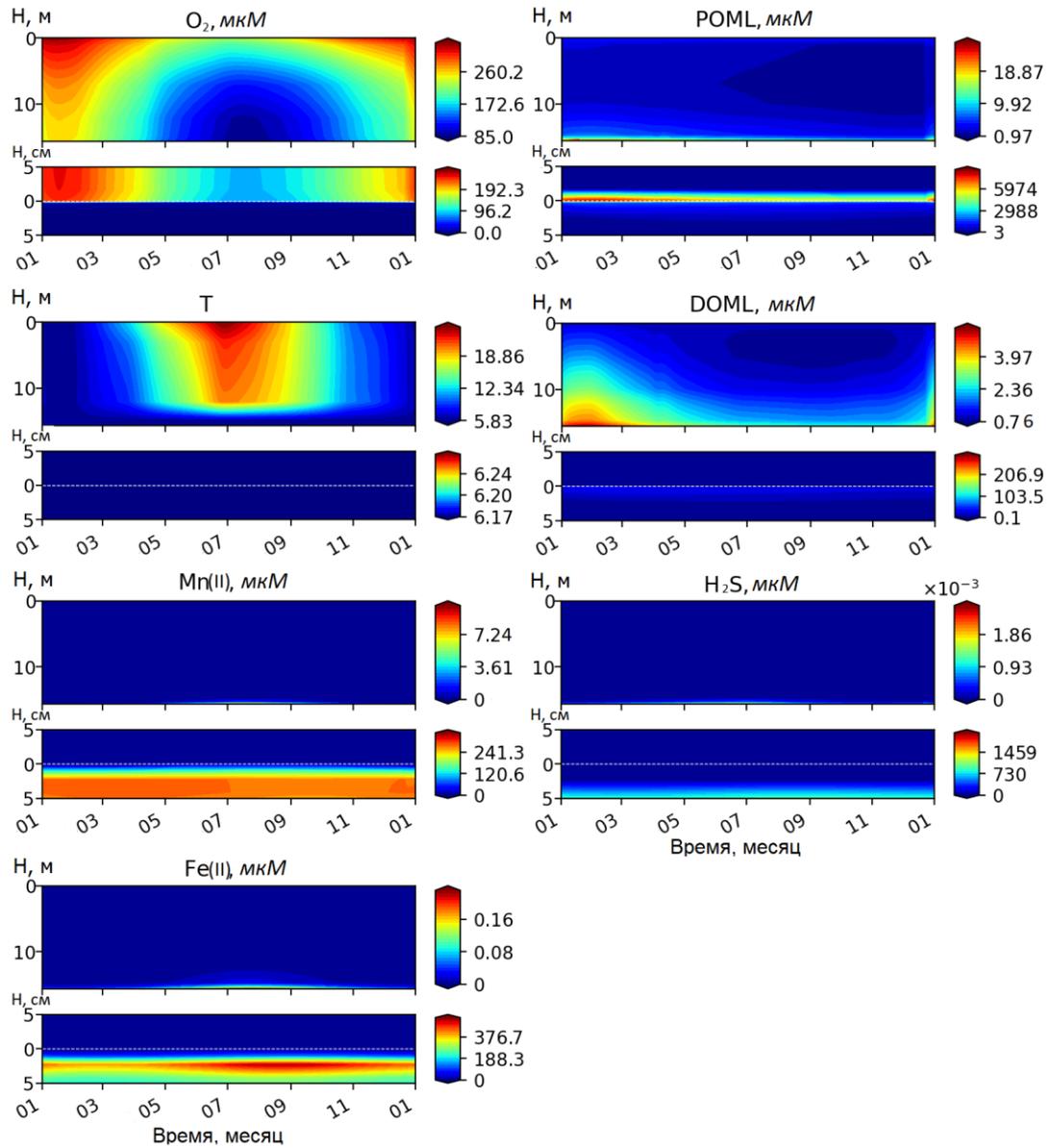


Рисунок 5.3 Результаты численных расчетов сезонной динамики переменных модели *BROM* (сверху вниз: кислород, температура, восстановленный марганец, восстановленное железо; взвешенное органическое вещество, растворенное ОВ, сероводород) в водной толще, на границе вода – донные отложения и в донных отложениях при адаптации модели к акватории Южной бухты.

5.2 Численное моделирование характеристик окислительно-восстановительных условий на границе вода – донные отложения в Севастопольской бухте

Использование результатов численных расчетов позволяет получить более широкомасштабное (в пространстве и времени) представление о возможных изменениях характеристик экосистемы при изменении влияющих факторов [Yakushev et al., 2007; Pakhomova et al., 2010].

Одним из характерных показателей уровня антропогенной нагрузки на экосистему является содержание и накопление органического вещества (ОВ), а в частности органического углерода ($C_{\text{орг}}$), как в водной толще, так и в донных отложениях. В Разделе 4 было установлено, что из всех исследуемых акваторий максимальное количество ОВ характерно для Южной бухты. За последние 20 лет возросло поступление биогенных элементов и органического вещества в Севастопольскую бухту, в результате, в акватории бухты было отмечено снижение концентрации кислорода, снижение рН и подкисление вод [Орехова и Вареник, 2018]. Результаты исследования [Орехова и др., 2019] показали, что окисление ОВ происходило преимущественно в анаэробных условиях.

Для Севастопольской бухты регулярно проводятся работы по моделированию как ее гидродинамического режима [Кубряков, 2004; Михайлова и Шапиро, 2005; Алексеев и др., 2012], так и распространения в ней загрязняющих примесей [Рябцев и Лемешко, 2014; Белокопытов и др., 2019]. Однако работ по оценке изменения окислительно-восстановительных условий в донных отложениях и придонном слое вод на пространственно-временном масштабе с использованием методов математического моделирования в исследуемом районе не проводилось [Гурова и др., 2023].

Для расчета окислительно-восстановительных условий и прогноза их возможного изменения в толще вод и поверхностном слое отложений Южной бухты была проведена серия модельных экспериментов, предполагающая изменение поступления количества ОВ в акваторию.

Первый эксперимент предполагал увеличение концентрации ОВ в два раза по сравнению с наблюдаемой в акватории бухты. Установлено, что сезонный ход биогеохимических процессов нарушается (Рисунок 5.4). Увеличение поступления ОВ может быть следствием увеличения вклада ливневых и аварийных выпусков сточных вод, поступающих в акваторию бухты (Рисунок 5.1).

Резкое возрастание количества ОВ активизирует процесс расходования кислорода на его окисление и нарушает сезонный ход кислорода. Если избыточное поступление ОВ происходит в феврале, то в июне в придонном слое вод формируются субкислородные условия (концентрация кислорода снижается до 12 мкМ) [Yakushev, 2012], а в августе субкислородные условия возникают и в водной толще. В сентябре в верхнем слое отложений появляется сероводород, в придонном слое вод условия изменяются на анаэробные. Возврат к первоначальным условиям экосистемы бухты происходит медленно и длится несколько месяцев [Гурова и др., 2023].

Для второго численного эксперимента концентрация ОВ уменьшали в два раза по сравнению с наблюдаемой концентрацией в бухте (Рисунок 5.5).

Установлено, что при снижении нагрузки на бухту, сохраняется сезонный ход биогеохимических параметров. При расходовании кислорода на окисление ОВ, субкислородные условия не возникают ни в придонном слое вод, ни в водной толще. Минимальная концентрация кислорода в придонном слое вод отмечается в июле и составляет 142 мкМ, что соответствует аэробным условиям. Однако в донных отложениях, несмотря на наличие кислорода в придонном слое вод, фиксируются субкислородные условия, на что указывает присутствие восстановленных форм железа и марганца в поровых водах [Гурова и др., 2023].

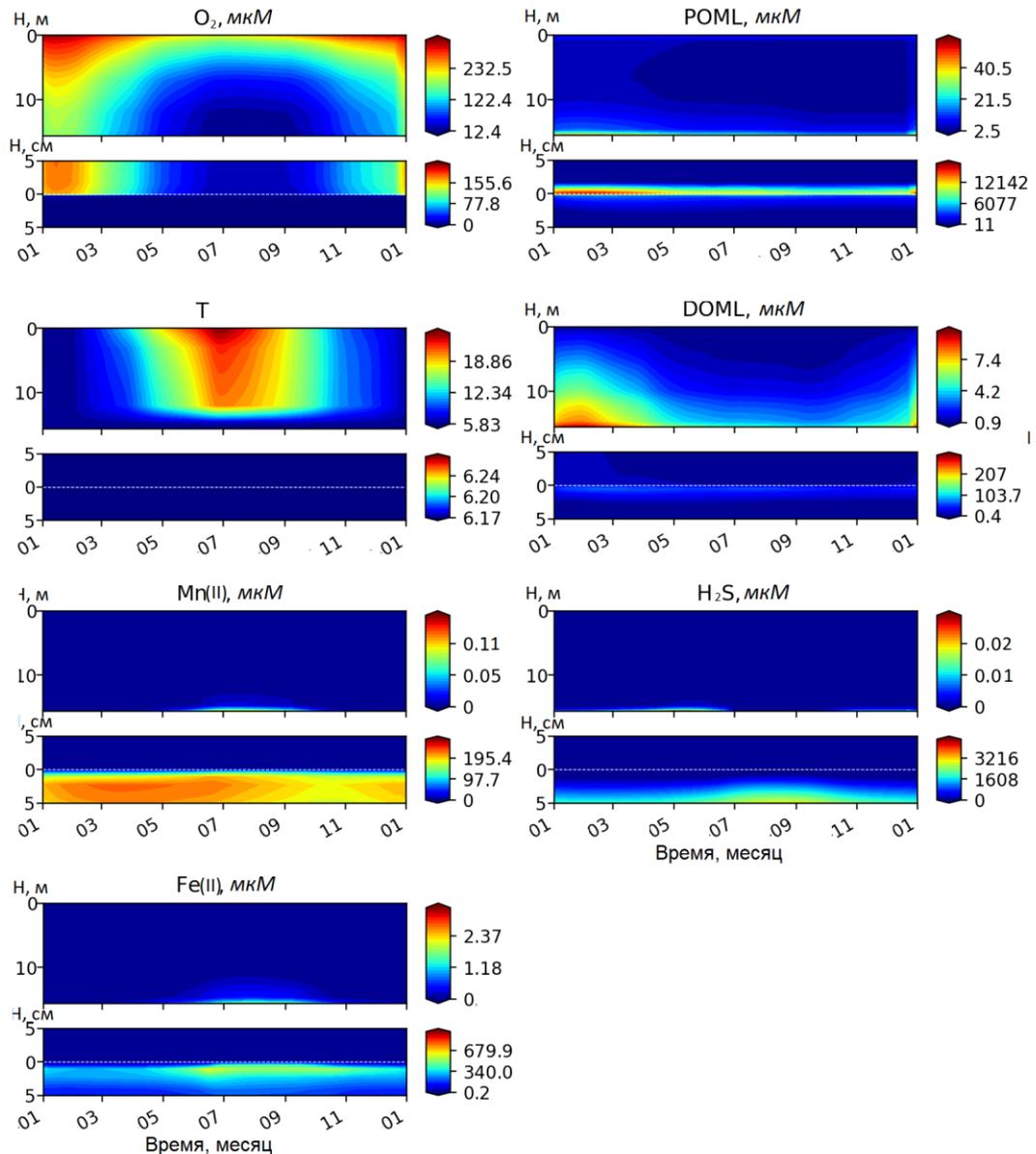


Рисунок 5.4 – Результаты численных расчетов сезонной динамики переменных модели *BRM* (сверху вниз: кислород, температура, восстановленный марганец, восстановленное железо; взвешенное органическое вещество, растворенное ОВ, сероводород) в водной толще, на границе вода – донные отложения и в донных отложениях при увеличении содержания органического вещества

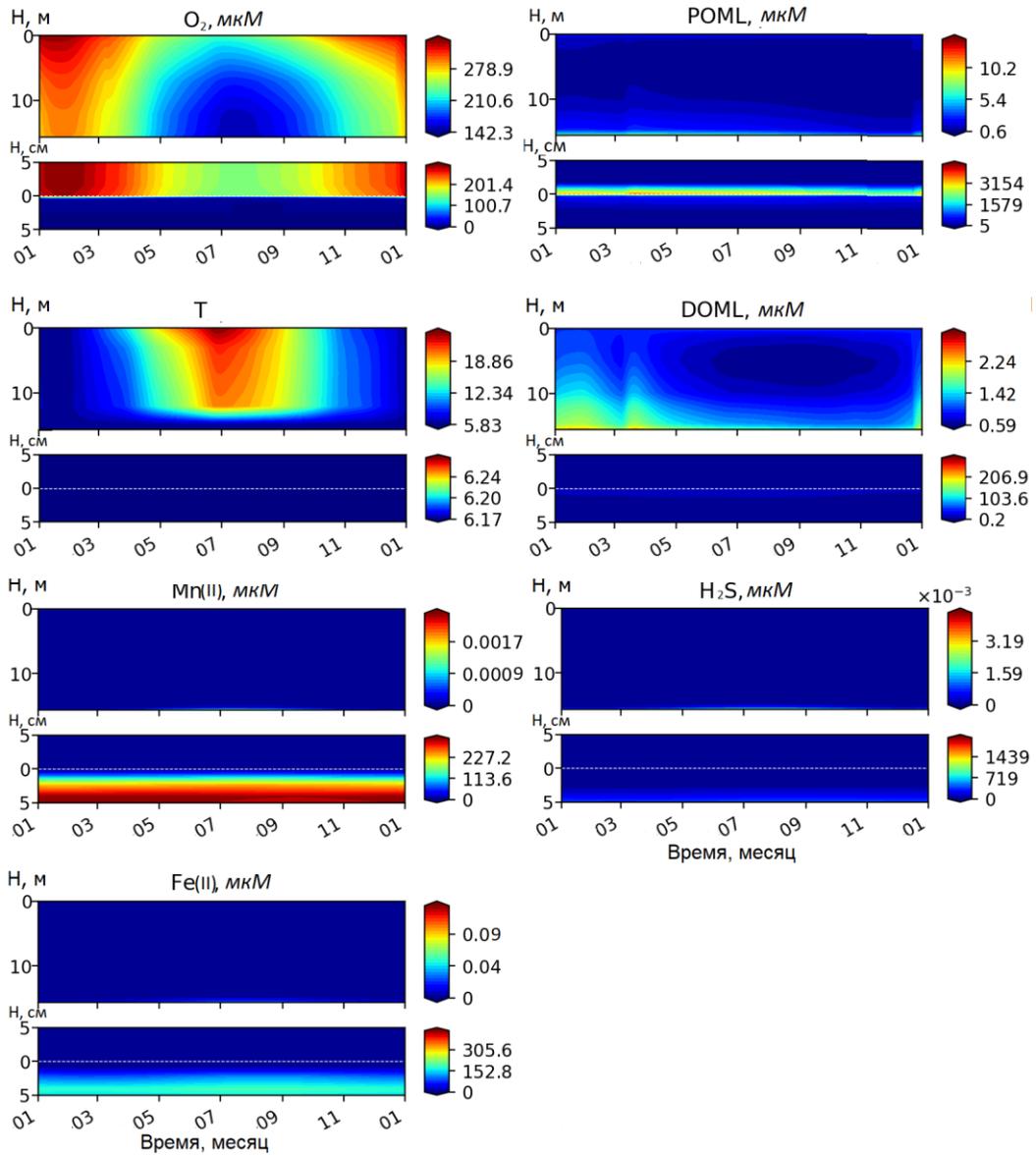


Рисунок 5.5 – Результаты численных расчетов сезонной динамики переменных модели *BROM* (сверху вниз: кислород, температура, восстановленный марганец, восстановленное железо; взвешенное органическое вещество, растворенное ОВ, сероводород) в водной толще, на границе «вода – донные отложения» и в донных отложениях при уменьшении содержания органического вещества

Выводы к разделу 5

На основании анализа результатов натуральных наблюдений и моделирования показано, что окислительно-восстановительные условия в донных отложениях в наибольшей степени зависят от сезонных изменений содержания кислорода в

придонном слое вод, гранулометрического состава отложений и поступления в них органического вещества. При этом донные отложения также могут определять гидрохимические характеристики и окислительно-восстановительные условия в придонном слое вод, будучи источником вторичного загрязнения вод.

Показано, что модель *BROM*, использованная в работе для оценки окислительно – восстановительных условий в донных отложениях и придонном слое вод Южной бухты, хорошо воспроизводит сезонный ход гидрохимических параметров. Смоделированное увеличение нагрузки (увеличение концентрации ОВ в два раза) на акваторию бухты приводит к накоплению ОВ и снижению концентрации кислорода (до 12 мкМ), а также к нарушению сезонного хода кислорода в придонном слое вод. Результаты численных экспериментов показали, что, если среднегодовая концентрация ОВ на поверхности увеличивалась с 107 мкМ до 195 мкМ в придонном слое вод развивались анаэробные условия.

Изменение нагрузки на акваторию бухты, заключающееся в уменьшении поступления ОВ в два раза, способствовало тому, что в течение всего года концентрация кислорода не опускается ниже 142 мкМ, в водной толще и придонном слое вод сохраняются аэробные условия. Однако для донных отложений подобного снижения нагрузки недостаточно. Учитывая уровень накопленных загрязнений, определяющийся высокими концентрациями органического углерода в поверхностном слое отложений (>4%), кислорода по-прежнему не хватает на окисление ОВ, в поровых водах всё еще образуются восстановленные формы железа и марганца, что указывает на развитие там субкислородных условий.

Согласно проведенным численным экспериментам можно сделать вывод, что для экосистемы Южной бухты, возможно возникновение зоны экологического риска.

Результаты исследований, представленные в пятом разделе работы, опубликованы в [Гурова и др., 2023].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Диссертационная работа посвящена комплексному исследованию влияния различных факторов на формирование окислительно-восстановительных условий на границе вода – донные отложения в прибрежных районах Азово-Черноморского бассейна и бухтах Севастопольского региона. По данным литературных источников выделены гидрологические и геохимические особенности исследуемых районов. Установлены основные факторы, определяющие характеристики окислительно-восстановительных условий на границе вода – донные отложения. С использованием данных натурных наблюдений проведена оценка влияния различных гидролого-гидрохимических и геохимических характеристик на формирование окислительно-восстановительных условий для исследуемых районов. Получены новейшие экспедиционные данные, с помощью адаптированной методики полярографического анализа исследованы особенности вертикального и пространственного распределения химического профиля поровых вод донных отложений прибрежных районов Азово-Черноморского бассейна, сформирована база данных о количественных характеристиках геохимического состава отложений.

Проведена валидация численных расчетов модели *Bottom RedOx Model (BROM)* по моделированию динамики окислительно – восстановительных условий на границе вода – донные отложения при использовании сформированных массивов данных натурных наблюдений. На примере Севастопольской бухты (Южной бухты), с использованием данных натурных наблюдений и результатов численного моделирования изучена изменчивость характеристик окислительно-восстановительных условий в водной толще и поверхностном слое отложений при меняющейся антропогенной нагрузке.

Основные результаты данного исследования состоят в следующем:

1. По данным экспедиционных исследований установлено, что в районах Южного берега Крыма, северо-восточном и Керченском предпроливье сформированы аэробные условия, основные процессы окисления органического

вещества контролируются, преимущественно, реакциями с участием кислорода. В северо-западном районе, Керченском проливе, Севастопольской и Балаклавской бухтах сформированы субкислородные условия, основными компонентами поровых вод, участвующими в окислительно-восстановительных процессах, являются окисленные и восстановленные формы железа. В Феодосийском и Таманском заливах, а также в Круглой, Камышовой и Казачьей бухтах сформированы анаэробные условия, основные процессы окисления органического вещества контролируются, преимущественно, реакциями с участием сероводорода.

2. Показано влияние изменения процентного соотношения илистого материала в донных отложениях исследуемых прибрежных районов Азово-Черноморского бассейна на содержание в них органического вещества. Так, в районе Керченского предпроливья со стороны Черного моря составила доля илистого материала составила 28%. В Таманском и Феодосийском заливах – выросла до 96%. В бухтах доля илистой фракции изменяется от 55% в Казачьей до 84% в Круглой. В прибрежных районах Азово-Черноморского бассейна среднее содержание $C_{орг}$ в верхнем слое донных отложений изменяется от 0,6% сух. масс. в районе Керченского предпроливья до 3,3% сух. масс. в северо-западном районе, а в бухтах Севастопольского региона – от 1,2% сух. масс. в Камышовой до 3,7% сух. масс. в Севастопольской.

3. На основе данных натуральных наблюдений установлена положительная линейная зависимость между величинами потока кислорода на границе вода – донные отложения и влажностью, пористостью, а также долей мелкозернистой фракции в отложениях. Показано, что содержание органического углерода в верхнем слое отложений и концентрация кислорода в придонном слое вод не являются факторами, определяющими величины его потока.

4. Установлено, что главными факторами, определяющими формирование анаэробных условий на границе вода – донные отложения, отмеченные для Каркинитского залива и Феодосийского залива, в первом случае определяются интенсивным накоплением $C_{орг}$ (>2% сух. масс.) при низкой

динамике вод, а во втором – преобладанием мелкозернистой фракции в отложениях (до 97 %). Для бухт Севастопольского региона наличие анаэробных условий обусловлено высокой долей илистой фракции и повышенным содержанием $C_{орг}$.

5. В акваториях с аэробными условиями (Южный берег Крыма, северо-восточный район) основным фактором, определяющим окислительно-восстановительные условия, является динамика вод, способствующая насыщению кислородом верхнего слоя отложений. Однако в случае изменения условий и ограничения водообмена в этих акваториях могут появиться зоны дефицита кислорода.

6. По результатам численного моделирования, увеличение концентрации органического вещества в акватории Южной бухты в два раза приводит к накоплению ОВ и снижению концентрации кислорода (до 12 мкМ), а также к нарушению сезонного хода кислорода в придонном слое вод. Результаты численных экспериментов показали, что, если среднегодовая концентрация ОВ в верхнем слое отложений увеличивается с 107 мкМ до 195 мкМ в придонном слое вод развиваются анаэробные условия.

7. По результатам численных расчетов, уменьшение поступления органического вещества в акваторию Южной бухты в два раза, способствует тому, что в водной толще и придонном слое вод сохраняются аэробные условия в течение всего года. Однако для донных отложений подобного снижения нагрузки недостаточно. Вследствие высоких концентраций $C_{орг}$ в верхнем слое отложений (>4% сух. масс.) кислорода не хватает на его окисление, в поровых водах всё еще образуются восстановленные формы железа и марганца, что указывает на развитие там субкислородных условий.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

ОВ	Органическое вещество
ДО	Донные отложения
C _{орг}	Органический углерод

Физико-географические наименования

СЗР	Северо-Западный район
ЮБК	Южный берег Крыма
СВР	Северо-восточный район

Численные модели и базы данных

BROM	Bottom RedOx Model
FABM	Framework for Aquatic Biogeochemical Modeling
POM	Princeton Ocean Model

Переменные модели BROM

POML	Взвешенное лабильное органическое вещество (particulate organic matter labile)
DOML	растворенное лабильное органическое вещество (dissolved organic matter labile)

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Алексеев, Д.В. Эрозия и седиментация донных осадков в Каркинитском заливе во время шторма 10 – 11 ноября 2007 г. / Д. В. Алексеев, В.А. Иванов, Е.В. Иванча, В.В. Фомин, Л.В. Черкесов // Экологическая безопасность прибрежной и шельфовой зон и комплексное использование ресурсов шельфа. – 2009. – № 19. – С. 93–105.
2. Алексеев, Д.В. Математическое моделирование ветрового волнения в Севастопольской бухте / Д.В. Алексеев, В.В. Фомин, Е.В. Иванча, Л.В. Харитоновна, Л.В. Черкесов // Морской гидрофизический журнал. – 2012. – № 1. – С. 75–84.
3. Алескерова, А.А. Распространение вод из Керченского пролива в Черное море / А.А. Алескерова, А.А. Кубряков, Ю.Н. Горячкин, С.В. Станичный // Морской гидрофизический журнал. – 2017. – № 6. – С. 53–64. doi: 10.22449/0233-7584-2017-6-53-64
4. Геология шельфа УССР. Керченский пролив. – Киев : Наукова думка, 1981. – 158 с.
5. Основы аналитической химии. В 2 т. Т. 2: учеб. для студ. учреждений О-753 высш. проф. образования / под. ред. Ю.А. Золотова. Москва : Издательский центр «Академия», 2012. – 416 с.
6. Артамонов, Ю.В. Динамика и структура вод северо-западной части Черного моря в сентябре 2013 г. / Ю.В. Артамонов, Д.В. Алексеев, С.А. Шутов, Д.В. Дерюшкин, В.Н. Лобачев, Е.А. Скрипалева, Р.О. Шаповалов, Ю.И. Шаповалов, А.В. Федирко // Экологическая безопасность прибрежной и шельфовой зон моря. – 2017. – № 1. – С. 4–14.
7. Артамонов, Ю.В. Циркуляция вод северной части Черного моря в летний сезон 2016 года (по материалам 87-го рейса НИС «Профессор Водяницкий») / Ю.В. Артамонов, Е.А. Скрипалева, А.В. Федирко, С.А. Шутов, Р.О. Шаповалов, С. В. Щербаченко // Морской гидрофизический журнал. – 2018. – Т. 34, № 1 (199). – С. 57–70.

8. Артамонов, Ю.В. Структура вод в зоне Основного Черноморского Течения весной и летом 2017 г. (94-й, 95-й рейсы НИС "Профессор Водяницкий") / Ю.В. Артамонов, А.В. Федирко, Е.А. Скрипалева, С.А. Шутов, Д.В. Дерюшкин, Р.В. Колмак, Д.Д. Завьялов, Р.О. Шаповалов, Ю.И. Шаповалов, С.В. Щербаченко // Экологическая безопасность прибрежной и шельфовой зон моря. – 2019. – № 1. – С. 16–28. doi: 10.22449/2413-5577-2019-1-16-28
9. Артамонов, Ю.В. Циркуляция вод в северной части черного моря летом – зимой 2018 года / Ю.В. Артамонов, Е.А. Скрипалева, А.В. Федирко, С.А. Шутов, Д.В. Дерюшкин, Р.О. Шаповалов, Ю.И. Шаповалов, С.В. Щербаченко // Экологическая безопасность прибрежной и шельфовой зон моря. – 2020. – № 1. – С. 69–90. doi: 10.22449/2413-5577-2020-1-69-90
10. Архангельский, А.Д. Геологическое строение и история развития Черного моря / А.Д. Архангельский, Н.М. Страхов. – М.: Л.: Изд-во АН СССР, 1938. – 226 с.
11. Базелян, В.Л. Общая характеристика влияния дампинга на гидробионты / В.Л. Базелян, Ю.И. Касилов, Г.Ю. Коломийченко // Екологічні проблеми Чорного моря. Одеса: ОЦНТЕІ, 2021. – С. 23–28.
12. Белокопытов, В.Н. Моделирование распространения загрязняющей примеси в Севастопольской бухте / В.Н. Белокопытов, А.И. Кубряков, С.Ф. Пряхина // Морской гидрофизический журнал. – 2019. – Т. 35, № 1. – С. 5–15. doi: 10.22449/0233-7584-2019-1-5-15
13. Беляев, В.И., Моделирование придонной гипоксии и возникновения сероводородных линз на северо-западном шельфе Черного моря / В. И. Беляев, Е. Е. Совга, С. П. Любарцева // Доклады НАН Украины. – 1997. – № 4. – С. 117–121.
14. Беляева, О.И. Физико-географическая характеристика бухты Казачьей и оценка экологического состояния (Чёрное море) / О.И. Беляева // Научные записки природного заповедника «Мыс Мартьян». – №. 9. – 2018. – С. 47–48.
15. Берлинский, Н.А. Проблемы антропогенного эвтрофирования и развития гипоксии в северо-западной части Черного моря / Н.А. Берлинский, Г.П. Гаркавая, Ю.И. Богатова. // Экология моря. – 2003. – Вып. 63. – С. 17–22.

16. Берсенева, Г.П. Изменчивость концентрации хлорофилла и феофитина в фитопланктоне Севастопольской бухты за период 2000 – 2001 гг / Г.П. Берсенева, Н.С. Геворгиз // Экологическая безопасность прибрежной и шельфовой зон и комплексное использование ресурсов шельфа. – 2003. – № 8. – С. 90–97.

17. Биккулов, А.З. Введение в промышленную экологию: Учебное пособие Часть 1. / А.З. Биккулов, – Уфа : Изд-во Уфимского государственного нефтяного технического университета, 2000. – 224 с.

18. Блатов, А.С. Гидрология и гидродинамика шельфовой зоны Черного моря. / А.С. Блатов, В.А. Иванов. – Киев: Наук. думка, 1992. – 244 с.

19. Боровская, Р.В. Выявление признаков придонной гипоксии в Азовском море и Керченском проливе на базе контактных и спутниковых данных / Р.В. Боровская, П.Д. Ломакин, Б.Н. Панов, Е. О. Спиридонова // Геология и полезные ископаемые Мирового океана. – 2009. – № 4 (18). – С. 71–78.

20. Брянцев, В.А. Особенности океанографического режима Черного моря в условиях хозяйственной деятельности / В.А. Брянцев, Б.Г. Троценко, Д.Я. Фашук // Антропогенные воздействия на прибрежно-морские экосистемы. Москва : Наука. –1986. – С. 34–42.

21. Бруевич, С.В. Вертикальное распределение солености и биогенных элементов в грунтовых растворах Северного Каспия / С.В. Бруевич, Е.Г. Виноградова // Доклады АН СССР. – 1940. – Т. 27, № 6. – С. 69–71.

22. Бруевич, С.В. Некоторые методы химического исследования грунтов и грунтовых растворов моря / С.В. Бруевич. – М. Свердловск: Гидрометеиздат, 1944. – 30 с.

23. Бруевич, С.В. Соленость грунтовых растворов Каспийского моря / С.В. Бруевич // Доклады АН СССР. – 1946. – Т. 54, № 3. – С. 239–242.

24. Бруевич, С.В. Химический состав грунтовых растворов Каспийского моря / С.В. Бруевич, Е.Г. Виноградова // Гидрохимические материалы. – 1947. – Т. 13. – С. 129–186.

25. Бруевич, С.В. К химии осадков Охотского моря / С.В. Бруевич // Труды института океанологии. – 1956. – Т. 17. – С. 41–132.
26. Бруевич, С.В. Биогенные элементы в грунтовых растворах Тихого океана / С.В. Бруевич, Е.Д. Зайцева // Тихий океан. Т. 3. Химия Тихого океана. Москва : Наука. – 1966. – С. 308–323.
27. Брянцев, В.А. Признаки трендовых изменений гидроструктуры Черного моря / В.А. Брянцев, Д.Я. Фащук, М.С. Финкельштейн // В кн.: Изменчивость экосистемы Черного моря (под ред. М.Е. Виноградова). – М.: Наука. – 1991. – С. 89–93.
28. Брянцев, В.А. Антропогенные воздействия на экосистему Черного моря / В.А. Брянцев, Н.М. Литвиненко, Л.К. Себах // Результаты природоохранных исследований ЮгНИРО в последнее десятилетие. – 1997. – Т. 43. – С. 16–27.
29. Брянцев, В.А. Возможные экологические последствия сооружения Тузлинской дамбы (Керченский пролив) / В.А. Брянцев // Морской экологический журнал. – 2005. – Т. 4, № 1. – С. 47–50.
30. Волощук, Е.В. Моделирование биогеохимических процессов в донных отложениях в восточной части Финского залива с использованием диагенетической модели / Е.В. Волощук., Т.Р. Еремина, В.А. Рябченко // Фундаментальная и прикладная гидрофизика. – 2015. – Т. 8, № 4. – С. 106–113.
31. Вассоевич, Н.Б. Справочник по литологии / Под ред. Н.Б. Вассоевича, В.Л. Либровича, Н.В. Логвиненко, В.И. Марченко. – М.: Недра, 1983. – 509 с.
32. Вериго, А.А. Исследование целебной грязи из мелководья Балаклавской бухты / А.А. Вериго // Отчеты о деятельности Одесского бальнеологического общества с 1883 по 1887 гг. Одесса. – 1888. – Вып. 3. – С. 22–26.
33. Вернадский, В.И. Избранные сочинения / В.И. Вернадский. – М.: изд-во АН СССР, 1960, Т. 4, Кн. 2. – 651 с.

34. Вершинин, А.В. Платиновый электрод как индикатор окислительно – восстановительных свойств морских осадков / А.В. Вершинин, А.Г. Розанов // Геохимия. – 1983. – № 10. – С. 1468–1476.
35. Вершинин, А.В. Химический анализ на границе вода-дно в океанах и морях / А.В. Вершинин, А.Г. Розанов. – М.: ГЕОС, 2002. – 164 с.
36. Вершинин, А.О. Сезонные изменения фитопланктона в районе мыса Большой Утриш Северо-Кавказского берега Черного моря / А.О. Вершинин, А.А. Моручков, И.Н. Суханова, А.Н. Камнев, С.Л. Паньков, С.Л. Мортон, Дж.С. Рамсделл // Океанология. – 2004. – Т. 44. – № 3. – С. 399–405.
37. Видничук, А.В. Изменение кислородного режима глубоководной части Черного моря за период 1980–2019 годы / А.В. Видничук, С.К. Коновалов // Морской гидрофизический журнал. – 2021. – Т. 37, № 2. – С. 195–206. doi:10.22449/0233-7584-2021-2-195-206
38. Волков, И.И. Химические элементы в толще глубоководных осадков Черного моря / И.И. Волков // Исследования по химии моря (отдельные оттиски). – 1973. – Т. 63. – С.148–171.
39. Волков, И.И. Химия океана. Т.2. Геохимия донных осадков/ Под ред. И.И. Волкова. – М.: Наука, 1979. – 536 с.
40. Вселенцы в биоразнообразии и продуктивности Азовского и Черного морей / под общей ред. Г.Г. Матишова, А.Р. Болтачева. Ростов-на-Дону: Изд-во ЮНЦ РАН, 2010. – 114 с.
41. Иванов, В.А. Гидролого-гидрохимический режим Севастопольской бухты и его изменения под воздействием климатических и антропогенных факторов / В.А. Иванов, Е.И. Овсяный, Л.Н. Репетин, А.С. Романов, О.Г. Игнатъева / МГИ НАН Украины. – Севастополь, 2006 – 90 с.
42. Гарькуша, Д.Н. Метан и сероводород в донных отложениях лиманов Азово-Черноморского бассейна / Д.Н. Гарькуша, Ю.А. Федоров, Р.Г. Трубняк, Н.В. Доценко // Антропогенная трансформация природной среды. – 2022. – Т. 8, № 1. – С. 6–20.
43. Геологический словарь. Том 1. Недр. Москва, 1978. – 486 с.

44. Глаголева, М.А. К геохимии осадков Черного моря. – В кн.: Современные осадки морей и океанов. М.: Изд-во АН СССР, 1961, С. 448–476.
45. Глумов, И.Ф. Техногенное загрязнение и процессы очищения Прикавказской зоны Черного моря / Под. гл. ред. И.Ф. Глумова, М.В. Кочеткова. – М.: Недра, 1996. – 502 с.
46. Горшкова, Т.И. Грунтовые растворы Балтийского моря и Рижского залива / Т.И. Горшкова // Химические ресурсы морей и океанов. М.: Наука, 1970. – С. 67–78.
47. Горячкин, Ю.Н. Гидролого-гидрохимические характеристики и динамика вод в Керченском проливе в марте 2004 г. / Ю.Н. Горячкин, С.И. Кондратьев, А.Д. Лисиченок // Экологическая безопасность прибрежной и шельфовой зон и комплексное использование ресурсов шельфа. 2005. – № 12. – С. 108–119.
48. Горячкин, Ю.Н. Придонные течения в Каламитском заливе / Ю.Н. Горячкин // Экологическая безопасность прибрежной и шельфовой зон и комплексное использование ресурсов шельфа. – 2008. – № 17. – С. 258–264.
49. Горячкин, Ю.Н. Морские берега Крыма. / Ю.Н. Горячкин, В.В. Долотов – Севастополь: ООО «КОЛОРИТ», 2019. – 256 с.
50. ГОСТ Р ИСО 11465-2011. Качество грунта. Определение массовой доли сухого вещества и массового отношения влаги гравиметрическим методом. – М. : Стандартиформ, 2012.
51. Гройсман, А.Ш. Растворимость кислорода в растворах электролитов / А.Ш. Гройсман, Н.Е. Хомутов // Успехи химии. – 1990. – Т. 59. – С. 1217–1250.
52. Губанов, В.И. Состояние загрязнения донных отложений Феодосийского залива нефтяными углеводородами и тяжелыми металлами / В.И. Губанов, А.Р. Болтачев, Ю.П. Копытов // Экология моря. – 2008. – Вып. 75. – С. 89–93.
53. Гуров, К.И. Геохимические характеристики донных отложений акватории Каламитского залива Черного моря / К.И. Гуров, Е.И. Овсяный,

Е.А. Котельянец, С.К. Коновалов // Морской гидрофизический журнал. – 2014. – № 5. – С. 69–80.

54. Гуров, К.И. Факторы формирования и отличительные особенности физико-химических характеристик донных отложений Балаклавской бухты (Черное море) / К.И. Гуров, Е.И. Овсяный, Е.А. Котельянец, С.К. Коновалов// Морской гидрофизический журнал. – 2015. – № 4. – С. 51–58.

55. Гуров, К.И. Распределение Cr, Cu, Ni, Pb, Zn, Sr, Ti, Mn, Fe в донных отложениях Севастопольской бухты (Черное море) / К.И. Гуров, Е.А. Котельянец // Морской гидрофизический журнал. – 2022. – Т. 38(5). – С. 512–529. doi: 10.22449/0233-7584-2022-5-512-5292

56. Гуров, К.И. Формирование зон экологического риска в прибрежных акваториях Керченского пролива / К.И. Гуров, Ю.С. Гурова, Н.А. Орехова, С.К. Коновалов // Морской гидрофизический журнал. – 2022а. – № 38(6). – С. 637–654.

57. Гуров, К.И. Физико-химические характеристики придонных, поровых вод и донных отложений шельфа северо-восточной части Черного моря / К.И. Гуров, Ю.С. Гурова, Н.А. Орехова // Морской гидрофизический журнал. – 2023. – № 4. – С. 497–511.

58. Гурова, Ю.С. Численное моделирование динамики окислительно-восстановительных условий на границе «вода – донные отложения» в Севастопольской бухте / Ю.С. Гурова, Е.В. Якушев, А.В. Березина, М.О. Новиков, К.И. Гуров, Н.А. Орехова // Экологическая безопасность прибрежной и шельфовой зон моря. – 2023. – № 2 – С. 71–90. doi:10.29039/2413-5577-2023-2-71-90

59. Гурский, Ю.Н. Химический состав иловых вод Каспийского моря / Ю.Н. Гурский // Влияние поровых вод на физико-механические свойства пород. Киев: Наукова думка. – 1974. – С. 53–61.

60. Гурский, Ю.Н. Иловые воды морей и океанов и процессы формирования их химического состава / Ю.Н. Гурский // Закономерности формирования химического состава природных вод. М.: изд-во Московского университета. – 1981. – С. 32–64.

61. Гурский, Ю.Н. Изучение взаимосвязи органических и минеральных компонентов иловой воды и осадков Черного моря методами многомерной статистики / Ю.Н. Гурский, И.И. Крупнов, Л.Д. Полякова // Исследования в области морской гидрогеохимии нефтегазоносных бассейнов. М.: Наука. – 1982. – С. 179–184.
62. Гурский, Ю.Н. От химии грунтовых растворов к познанию процессов в современной литогидросфере / Ю.Н. Гурский // Химия морей и океанов. М.: Наука. – 1995. – С. 349–363.
63. Гурский, Ю.Н. Геохимия литогидросферы внутренних морей. Том 1. Методы изучения и процессы формирования химического состава иловых вод в отложениях Черного, Азовского, Каспийского, Белого, Балтийского морей / Ю.Н. Гурский. – М.: ГЕОС, 2003. – 332 с.
64. Гурский, Ю.Н. Геохимические особенности процессов на нижнем этаже маргинального фильтра в системе река – море / Ю.Н. Гурский, А.П. Лисицын // Доклады Академии наук, издательство Наука (М.). –2011. – Т. 436, № 3. – С. 368–376.
65. Евсеева, А.И. Оценка загрязнения воды и донных отложений Кавказского района черного моря тяжелыми металлами и мышьяком в современный период / А.И. Евсеева, И.В. Кораблина, Ж.В. Геворкян, Н.И. Каталевский, Л.Г. Горгола / Водные биоресурсы и среда обитания. 2020, – Т. 3, № 3. – С. 7–16.
66. Егоров, В.Н. Радиологический отклик Черного моря на Чернобыльскую ядерную аварию в отношении долгоживущих радионуклидов ^{90}Sr и ^{137}Ce / В.Н. Егоров, Г.Г. Поликарпов, И. Освас, Н.А. Стокозов, С.Б. Гулин, Н.Ю. Мирзоева // Морской экологический журнал. – 2002. – Вып. 1. – С. 5–15.
67. Егоров, В.Н. Теория радиоизотопного и химического гомеостаза морских экосистем / В.Н. Егоров // ФИЦ «Ин-т биологии юж. морей им. А.О. Ковалевского РАН». – Севастополь : ФИЦ ИнБЮМ, 2019. – 356 с.
68. Еремеев, В.Н. Влияние антропогенных загрязнителей и путей их переноса на экологическую обстановку в северо-западном районе Черного моря /

В.Н. Еремеев, В.С. Латун, Е.Е. Совга // Морской гидрофизический журнал. – 2001. – № 5. – С. 41–54.

69. Еремеев, В.Н. Океанографические условия и экологические проблемы Керченского пролива / В.Н. Еремеев, В.А. Иванов, Ю.П. Ильин // Морской экологический журнал. – 2003. – Т. 2, № 3. – С. 27–40.

70. Жугайло, С.С. Динамика основных гидрохимических характеристик качества вод керченского пролива в современных условиях / С.С. Жугайло, Л.К. Себах, С.М. Шепелева, Н.А. Загайный, А.П. Иванюта // Труды ЮГНИРО. – 2011. – Т. 49. – С. 137–146.

71. Жугайло, С.С. Мониторинг качества вод Керченского пролива и предпроливной зоны Черного моря в современных условиях / С.С. Жугайло // Системы контроля окружающей среды. – 2015. – Вып. 1 (21). – С. 63–66.

72. Забегаев, И.А. Применение инструментальных методов анализа донных отложений для экологического мониторинга морских экосистем / И.А. Забегаев, В.Ф. Шульгин, Н.А. Орехова // Ученые записки Крымского федерального университета имени В. И. Вернадского Биология. Химия. – 2021. – Том 7 (73), № 4. – С. 242–254.

73. Заика, В.Е. Локальные и сезонные явления гипоксии на дне Севастопольских бухт и их влияние на макробентос / В.Е. Заика, С.К. Коновалов, Н.Г. Сергеева // Морской экологический журнал. – 2011. – Т. 10, № 3. – С. 15–25.

74. Зайцев, Ю.П. Влияние донного тралового промысла на экосистему черноморского шельфа / Ю.П. Зайцев, О.Е. Фесюнов, И.А. Синегуб // Доклады АН Украины. – 1992. – № 3. – С. 156–158.

75. Зайцев, Ю.П. Черное море: Состояние экосистемы и пути его улучшения / Учебно-методическое и научно-популярное издание. – Одесса: Молодёжный экологический центр им. В. И. Вернадского, 2000. – 25 с.

76. Зацепин, А.Г. Бассейновая циркуляция и мезомасштабная динамика Черного моря под ветровым воздействием / А.Г. Зацепин, В.В. Кременецкий, С.В. Станичный, В.М. Бурдюгов // Современные проблемы динамики океана и атмосферы. М.: Триада ЛТД. 2010. – С. 347–368.

77. Зенкович, В.П. Динамика и морфология морских берегов, Ч. 1 Волновые процессы / В.П. Зенкович. – М. – Л.: Морской транспорт, 1946. – 495 с.
78. Зенкович, В.П. Берега Черного и Азовского морей / В.П. Зенкович. – М.: Географгиз, 1958. – 371 с.
79. Зенкович, В.П. Основы изучения и развития морских берегов / В.П. Зенкович. – М.: Изд-во АН СССР, 1962. – 710 с.
80. Зернов, С.А. К вопросу об изучении жизни Чёрного моря / С.А. Зернов // Записки Императорской Академии наук по физико-математическому отделению. – 1913. – Т. 32, № 1. – 299 с.
81. Иванов, В.А. Моделирование течений в Керченском проливе / В.А. Иванов, Н.Б. Шапиро. // Экологическая безопасность прибрежной и шельфовой зон и комплексное исследование ресурсов шельфа. Севастополь: ЭКОСИ-Гидрофизика. – 2004. – Вып. 10. – С. 207–232.
82. Иванов, В.А. Гидролого-гидрохимический режим Севастопольской бухты и его изменения под воздействием климатических и антропогенных факторов / В.А. Иванов, Е.И. Овсяный, Л.Н. Репетин, А.С. Романов, О.Г. Игнатъева – Севастополь, 2006. – 90 с.
83. Иванов, В.А. Природопользование на Черноморском побережье Западного Крыма: современное состояние и перспективы развития / В.А. Иванов, В.П. Ястреб, Ю.Н. Горячкин, А.В. Прусов, В.В. Зима, В.В. Фомин. – Севастополь: ЭКОСИ-Гидрофизика, 2006а. – 321 с.
84. Иванов, В.А. Океанография Черного моря / В.А. Иванов, В.Н. Белокопытов. – НАН Украины, Морской гидрофизический институт. Севастополь, 2011. – 212 с.
85. Иванов, В.А. Термохалинный режим акватории Каркинитского залива и экологические последствия природопользования / В.А. Иванов, Е.Е. Совга, Т.В. Хмара, В.В. Зима // Экологическая безопасность прибрежной и шельфовой зон моря. – 2018. – №. 3. – С. 22–33. doi: 10.22449/2413-5577-2018-3-22–33
86. Игнатъева, О.Г. Оценка состояния карбонатной системы вод и изменения содержания органического углерода в донных осадках

Севастопольской бухты по данным наблюдений за 1998 – 2005 годы / О.Г. Игнатьева, Е.И. Овсяный, А.С. Романов, С.К. Коновалов, Н.А. Орехова // Морской гидрофизический журнал. – 2008. – № 2. – С. 57–66.

87. Исследование состояния экосистемы прибрежной части Черного моря в районе большого Сочи // Водное хозяйство России: проблемы, технологии, управление. – 2008. – № 5. – С. 6–25.

88. Качество морских вод по гидрохимическим показателям. Ежегодник 2020. / под ред. А.Н. Коршенко. Москва : Наука, 2020. – 281 с.

89. Кирюхина, Л.Н. Влияние биоценоза *Chamelea gallina* на состав органического вещества донного осадка / Л.Н. Кирюхина, Н.Ю. Миловидова // Экология моря. – 1989. – Вып. 32. – С. 41–44.

90. Колочкина, Г.А. Отчет о предварительных результатах экспедиции Института океанологии им. П.П. Ширшова РАН и Всемирного фонда дикой природы (WWF) в район Керченского пролива для изучения экологических последствий разлива мазута после аварии танкера “Волгонепфть'139” 11 ноября 2007 г. / под ред. В.А. Спиридонова. – Москва, 2008. – 67 с. (Электронный ресурс <http://www.ocean.ru>)

91. Корчагина, Ю.И. Методы исследования рассеянного органического вещества осадочных пород / Ю.И. Корчагина, О.П. Четверикова. – М. : Недра, 1976. – 228 с.

92. Кондратьев, С.И. Изменения в гидрохимическом составе вод Феодосийского залива в результате проникновения азовоморских вод зимой 2006 – 2007 гг / С.И. Кондратьев // Экологическая безопасность прибрежной и шельфовой зон и комплексное использование ресурсов шельфа. – 2009. – №18. – С. 30–37.

93. Кондратьев, С.И. Особенности распределения растворенного кислорода в водах Севастопольской бухты в 2006 – 2007 годах / С.И. Кондратьев // Морской гидрофизический журнал. – 2010. – № 2. – С. 63–76.

94. Кондратьев, С.И. Гидрохимия северо-западного шельфа Черного моря в современный период / С.И. Кондратьев // Система Черного моря / Отв. ред.

академик РАН А. П. Лисицын. Москва : Научный мир, 2018. С. 119–148. doi: 10.29006/978-5-91522-473-4.2018.119

95. Кондратьев, С.И. Особенности вертикального распределения кислорода и сероводорода в Черном море по экспедиционным данным Морского гидрофизического института в 1995–2015 годах / С.И. Кондратьев, А.В. Видничук // Морской гидрофизический журнал. 2018. – Т. 34, № 5. – С. 422–433. doi:10.22449/0233-7584-2018-5-422-433

96. Кондратьев, С.И. вертикальное распределение кислорода и сероводорода в Черном море в 2016 г / С.И. Кондратьев, А.В. Видничук // Вестник Московского университета. Серия 5: География. 2020. – № 3. – С. 91–99.

97. Кораблина, И.В. Тяжелые металлы в донных отложениях шельфа северо-восточной части Черного моря в современный период / И.В. Кораблина, Т.О. Барабашин, Н.И. Каталевский // Морской гидрофизический журнал. – 2021. – Т. 37, № 5. – С. 591–609. doi:10.22449/0233-7584-2021-5-591-609

98. Костылева, А.В. Распределение растворенного органического углерода в приустьевых районах Большого Сочи (северо-восточная часть Черного моря) / А.В. Костылева // Океанология. – 2015. – Т. 5, № 2. – С. 224–230.

99. Котельянец, Е.А. Распределение тяжелых металлов в донных отложениях Феодосийского залива / Е.А. Котельянец, С.К. Коновалов // Экологическая безопасность прибрежной и шельфовой зон и комплексное использование ресурсов шельфа. – 2008. – № 17. – С. 171–175.

100. Котельянец, Е.А. Тяжелые металлы в донных отложениях Керченского пролива / Е.А. Котельянец, С.К. Коновалов // Морской гидрофизический журнал. – 2012. – № 4. С. 50–60.

101. Котельянец, Е.А. Некоторые геохимические показатели донных отложений прибрежной акватории под влиянием антропогенного фактора (на примере бухты Казачья, г. Севастополь) / Е.А. Котельянец, К.И. Гуров, Е.А. Тихонова, О.В. Соловьёва // Вестник Удмуртского университета. Серия Биология. Науки о Земле. – 2017. – Т. 27, вып. 1. – С. 5–13.

102. Котельянец, Е.А. Загрязняющие вещества в донных отложениях Балаклавской бухты (Черное море) / Е.А. Котельянец, К.И. Гуров, Е.А. Тихонова, С.И. Кондратьев // Морской гидрофизический журнал. – 2019. – Т. 35, № 5. – С. 469–480. doi:10.22449/0233-7584-2019-5-469-480

103. Крюков, П.А. Методы выделения почвенных растворов / П.А. Крюков // Современные методы физико-химических исследования почв. Руководство для полевых и лабораторных исследований. М. – Л.: АН СССР. – 1947. – Т. 4, вып. 2. – С. 152–234.

104. Кубряков, А.И. Применение технологии вложенных сеток при создании системы мониторинга гидрофизических полей в прибрежных районах Черного моря / А.И. Кубряков // Экологическая безопасность прибрежной и шельфовой зон и комплексное использование ресурсов шельфа: Сборник научных трудов. – 2004. – Вып. 11. – С. 31–50.

105. Кукушкин, А.С. Изменчивость распределения прозрачности вод Каркинитского залива / А.С. Кукушкин // Морской гидрофизический журнал. – 2009. – № 2. – С. 67–79.

106. Куринная, Ю.С. Окислительно-восстановительные условия и характеристики донных отложений бухт Севастопольского региона / Ю.С. Куринная, К.И. Гуров, И.А. Забегаев, Н.А. Орехова // Экологическая безопасность прибрежной и шельфовой зон моря. – 2022. – № 1. – С. 42–54. doi:10.22449/2413-5577-2022-1-42-54

107. Куфтаркова, Е.А. Гидрохимический режим района, прилегающего к бухте Омега, и факторы, его формирующие / Е.А. Куфтаркова, Н.П. Ковригина, Н.Ю. Родионова // Экологическая безопасность прибрежной и шельфовой зон и комплексное использование ресурсов шельфа. Севастополь: ЭКОСИ-Гидрофизика, 1999. – С.175–189.

108. Куфтаркова, Е.А. Гидрохимическая характеристика вод Балаклавской бухты и прилегающей к ней прибрежной части Черного моря / Е.А. Куфтаркова, Н.П. Ковригина, Н.Ю. Родионова // Гидробиологический журнал. – 1999. – Т. 35, №3. – С. 88–99.

109. Куфтаркова, Е.А. Гидрохимическая характеристика отдельных бухт Севастопольского взморья / Е.А. Куфтаркова, Н.Ю. Родионова, В.И. Губанов, Н.И. Бобко // Труды ЮГНИРО. Керчь: ЮГНИРО. – 2008. – Т. 46. – С. 110–117.

110. Лаврова, О.Ю. Изучение гидродинамических процессов в шельфовой зоне на основе спутниковой информации и данных подспутниковых измерений / О.Ю. Лаврова, М.И. Митягина, К.Д. Сабинин, А.Н. Серебряный // Современные проблемы дистанционного зондирования Земли из космоса. – 2015. – Т. 12, № 5. – С. 98–129.

111. Латун, В.С. Структура течений вблизи южного берега Крыма / В.С. Латун // Экологическая безопасность прибрежной и шельфовой зон и комплексное использование ресурсов шельфа. – 2001. – № 3. – С. 53–56.

112. Лисицын, А.П. Осадкообразование в океанах / под ред.: Г.И. Носова. – М. «Наука», 1974. – 440 с.

113. Лисицын, А.П. Маргинальный фильтр океанов / А.П. Лисицын // Океанология. – 1994. – Т. 34, № 5. – С. 735–747.

114. Ломакин, П.Д. Гидрологические условия и характеристика загрязнения вод Керченского пролива в мае 2005 г. по данным контактных измерений и спутниковых наблюдений / П.Д. Ломакин, А.И. Чепыженко, Б.Н. Панов, Р.В. Боровская // Исследование Земли из космоса. – 2006. – № 4. – С. 27–34.

115. Ломакин, П.Д. Характеристика современного состояния системы течений в Керченском проливе на базе спутниковых и контактных наблюдений / П.Д. Ломакин, Р.В. Боровская // Исследование Земли из космоса. – 2006. – № 6. – С. 65–71

116. Ломакин, П.Д. Изменение важнейших составляющих экосистемы Керченского пролива после сооружения тузлинской дамбы / П.Д. Ломакин, Д.Б. Панов, Е.О. Спиридонова // Севастополь, 2008. 74 с. (Препринт / НАН Украины. МГИ).

117. Ломакин, П.Д. Система течений в бухте Круглой (Крым) на основе численного моделирования и данных наблюдений / П.Д. Ломакин, Ю.Н. Рябцев //

Экологическая безопасность прибрежной и шельфовой зон моря. – 2022. – № 4. – С. 79–89. doi:10.22449/2413-5577-2022-4-79-89

118. Лосовская, Г.В. Об индикаторных и толерантных видах полихет (на примере северо-западной части Черного моря) / Г.В. Лосовская // Экологическая безопасность прибрежной и шельфовой зон и комплексное использование ресурсов шельфа. – 2011. – Т. 1., вып. 25. – С. 327–334.

119. Люцарев, С.В. Определение органического углерода в морских донных отложениях методом сухого сжигания / С.В. Люцарев // Океанология. – 1986. – Т. 26, вып. 4. – С. 704–708.

120. Маккавеев, П.Н. Сток малых и средних рек российского побережья Черного моря и его влияние на характеристики вод // Система Черного моря / П.Н. Маккавеев, П.О. Завьялов; отв. ред. академик РАН А.П. Лисицын. – Москва : Научный мир. – 2018. – С. 287–322. doi:10.29006/978-5-91522-473-4.2018.605

121. Малахова, Л.В. Современный уровень загрязненности хлорорганическими соединениями донных отложений украинского шельфа Чёрного моря / Л.В. Малахова // Экологическая безопасность прибрежной и шельфовой зон и комплексное использование ресурсов шельфа. – 2012. – № 26 (1). – С. 64–73.

122. Малахова, Л.В. Содержание хлорорганических соединений в компонентах экосистемы реки Черной и оценка их выноса в Севастопольскую бухту в зимний сезон 2020 года / Л.В. Малахова, В.Н. Егоров, Т.В. Малахова, В.В. Лобко, А.И. Мурашова, Н.И. Бобко // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. – 2020. – № 5. – С. 7–14. doi: 10.17513/mjprfi.13061

123. Матишов, Г.Г. Современные данные по загрязнению Азовского и Чёрного морей углеводородами нефти / Г.Г. Матишов, О.В. Степаньян, В.М. Харьковский, В.Г. Соьер // Вестник Южного научного центра. – 2014. – Т. 10, №4. – С. 49–52.

124. Методы гидрохимических исследований океана: Руководство. // отв. ред.: В.Н. Иваненков, О.К. Бордовский. – М. : Наука, 1978. – 271 с.

125. Миловидова, Н.Ю. Черноморский макрозообентос в санитарно-биологическом аспекте: монография / Н.Ю. Миловидова, Л.Н. Кирюхина. – К. : Наук. думка, 1985. – 101 с.
126. Миронов, О.Г. Экологическая характеристика бухты Казачьей (Черное море) / О.Г. Миронов, Л.Н. Кирюхина, С.В. Алёмов // Экология моря. Сборник научных трудов ИнБЮМ НАНУ. – 2002. – Вып. 61. – С. 85–89.
127. Миронов, Н.В. Пространственное распределение запасов макрофитов в бухте Круглой (Черное море) / Н.В. Миронов, Т.В. Панкеева // Экосистемы. – 2019. – 19. – С. 16–26.
128. Митропольский, Ю.А. Геохимия Черного моря / Ю.А. Митропольский, А.А. Безбородов, Е.И. Овсяный. – К.: Наукова думка, 1982. – 144 с.
129. Митропольський, О.Ю. Комплексний геоекологічний моніторинг шельфу – необхідна умова достовірної оцінки сучасного стану морських екосистем / О.Ю. Митропольский, Є.І. Насєдкін, Ю.Д. Степаняк, О.С. Кузнєцов. // Экологическая безопасность прибрежной и шельфовой зон и комплексное использование ресурсов шельфа. Севастополь : ЭКОСИ-Гидрофизика. – 2005. – Вып. 13. – С. 111–116.
130. Михайлова, Э.Н. Моделирование циркуляции и пространственной структуры термохалинных полей в Севастопольской бухте с учетом реальных внешних данных / Э.Н. Михайлова, Н.Б. Шапиро // Морской гидрофизический журнал. – 2005. – № 2. – С. 60–76.
131. Мокеева, М.П. Влияние сбросов различных отходов в морскую среду на гидробионтов / М.П. Мокеева // Труды ГОИН. – 1983. – Вып. 167. – С. 23–33.
132. Мокиевская, В.В. Метод определения марганца в морской и иловой водах / В.В. Мокиевская // Труды института океанологии АН СССР. – 1965. – Т. 79. – С. 3–10.
133. Моря СССР. Гидрометеорология и гидрохимия морей СССР. Т.4. Черное море. Вып.1.– СПб: Гидрометеиздат, 1991. – 422 с

134. Невесский, Е.Н. Процессы осадкообразования в прибрежной зоне моря / Е.Н. Невесский. – М.: Наука, 1967. – 255 с.
135. Немировская, И.А. Углеводороды в водах и донных осадках прибрежных районов северо-восточной части Черного моря / И.А. Немировская, А.П. Лисицын // Доклады Академии наук. – 2015. – Т. 464, № 3. – С. 334–340.
136. Немировская, И.А. Что происходит в Керченском проливе / И.А. Немировская, П.О. Завьялов // Природа. – 2022. – № 2(1278). – С. 14–25. doi 10.7868/S0032874X22020028
137. Немченко, Е.И. Распределение элементов в вертикальном разрезе донных отложений Черного моря / Е.И. Немченко О.А. Липатникова, Л.Л. Демина, М.Д. Кравчишина, Т.Н. Лубкова // Вестник Московского Университета. Сер. 4. Геология. – 2020. – № 1. – С. 60–68.
138. Общая геология: учебник / под ред. Н. В. Короновского. – М. : КДУ, 2006. – 528 с.
139. Овсяный Е.И. Гидролого-гидрохимический режим Севастопольской бухты в условиях антропогенного воздействия (по наблюдениям 1998 – 1999 гг.) / Е.И. Овсяный, Р.Б. Кемп, Л.Н. Репетин, А.С. Романов // Экологическая безопасность прибрежной и шельфовой зон и комплексное использование ресурсов шельфа. – 2000. – № 1. – С. 79–103.
140. Овсяный, Е.И. Основные источники загрязнения морской среды Севастопольского региона / Е.И. Овсяный, А.С. Романов, Р.Я. Миньковская, И.И. Красновид, Б.А. Озюменко, И.М. Цымбал // Экологическая безопасность прибрежной и шельфовой зон и комплексное использование ресурсов шельфа. – 2001. – вып. 2. – С. 138–152.
141. Овсяный, Е.И. Распределение тяжелых металлов в поверхностном слое донных осадков Севастопольской бухты (Черное море) / Е.И. Овсяный, А.С. Романов, О.Г. Игнатьева // Морской экологический журнал. – 2003. – Т. II, № 2. – С. 85–93.
142. Овсяный, Е.И. Сток реки Черной, как фактор формирования водно-солевого режима и экологического состояния Севастопольской бухты /

Е.И. Овсяный, В.М. Артеменко, А.С. Романов, Н.А. Орехова // Экологическая безопасность прибрежной и шельфовой зон и комплексное использование ресурсов шельфа. – 2007. – № 15. – С. 57–65.

143. Овсяный, Е.И. Мышьяк и тяжелые металлы в донных отложениях Балаклавской бухты (Черное море) / Е.И. Овсяный, Е.А. Котельянец, Н.А. Орехова // Морской гидрофизический журнал. – 2009. – № 4. – С. 67–80.

144. Овсяный, Е.И. Органический углерод и карбонатность современных донных отложений Керченского пролива / Е.И. Овсяный, С.К. Коновалов, А.Ю. Митропольский, Е.А. Котельянец // Геохимия. – 2015. – № 12. – С. 1120–1131. doi: 10.7868/S0016752515120079

145. Овсяный, Е.И. Исследование органического углерода и карбонатности в донных осадках шельфа Южного берега Крыма / Е.И. Овсяный, К.И. Гуров // Морской гидрофизический журнал. – 2016. – №1. – С. 62–72.

146. Овсяный, Е.И. Накопление органического вещества в донных отложениях бухты Казачья (Чёрное море) как следствие антропогенной нагрузки / Е.И. Овсяный, Н.А. Орехова // Метеорология и гидрология. – 2019. – № 5. – С. 85–93.

147. Овчинников, И.М. Гидрологическая структура и динамика вод // Техногенное загрязнение и процессы естественного самоочищения прикавказской зоны Черного моря: сборник статей / И.М. Овчинников, В.Б. Титов, В.Г. Кривошея, О.И. Прокопов, А.И. Удодов, М.Т. Савин. Москва : Недра, 1996. С. 133–202.

148. Орехова, Н.А. Полярография донных осадков Севастопольской бухты / Н.А. Орехова, С.К. Коновалов // Морской гидрофизический журнал. – 2009. – №2. – С. 52–66.

149. Орехова, Н.А. Изменение геохимических характеристик в донных осадках Крымского побережья / Н.А. Орехова, С.К. Коновалов, Е.И. Овсяный // Экологическая безопасность прибрежной и шельфовой зон и комплексное использование ресурсов шельфа. – 2013. – № 27. – С. 284–288.

150. Орехова, Н.А. Характеристики карбонатной системы вод Севастопольской бухты в 2009 – 2015 гг. / Н.А. Орехова, Е.В. Медведев, С.К. Коновалов // Морской гидрофизический журнал. – 2016. – № 3. – С. 40–51.

151. Орехова, Н.А. Кислород и сульфиды в донных отложениях прибрежных районов Севастопольского региона Крыма / Н.А. Орехова, С.К. Коновалов // Океанология. – 2018. – Т. 58, № 5. – С. 739–750. doi: 10.1134/S0030157418050106

152. Орехова, Н.А., Коновалов, С.К. Кислород и сероводород в верхнем слое донных отложений Черного моря / Н.А. Орехова, С.К. Коновалов // Система Черного моря. отв. ред.: академик РАН А. П. Лисицын. Москва : Научный мир, 2018а. С. 542–559. doi: 10.29006/978-5-91522-473-4.2018.542

153. Орехова, Н.А. Органическое вещество и гранулометрический состав современных донных отложений Балаклавской бухты (Черное море) / Н.А. Орехова, Е.И. Овсяный, Е.А. Тихонова // Морской гидрофизический журнал. – 2018. – Т. 34, № 6. – С. 523–533. doi: 10.22449/0233-7584-2018-6-523-533

154. Орехова, Н.А. Современный гидрохимический режим Севастопольской бухты / Н.А. Орехова, А.В. Вареник // Морской гидрофизический журнал. 2018. Т. 34, № 2. С. 134–146. doi: 10.22449/0233-7584-2018-2-134-146

155. Орехова, Н.А. Органическое вещество и гранулометрический состав современных донных отложений Балаклавской бухты (Черное море) / Н.А. Орехова, Е.И. Овсяный, К.И. Гуров, М.А. Попов // Морской гидрофизический журнал. – 2018. – Т. 34, № 6. – С. 523–533.

156. Орехова, Н.А. Органическое вещество и окислительно-восстановительные условия в донных отложениях Балаклавской бухты / Н.А. Орехова, Е.И. Овсяный, Е.А. Тихонова // Ученые записки Крымского федерального университета имени В. И. Вернадского. Биология. Химия. – 2019. – Т. 5, № 3. – С. 49–64.

157. Орехова, Н.А. Особенности регионального баланса неорганического углерода морских экосистем в условиях антропогенной нагрузки / Н.А. Орехова,

Е.В. Медведев, С.К. Коновалов // Морской гидрофизический журнал. – 2019а. – Т. 35, № 3. – С. 248–260. doi: 10.22449/0233-7584-2019-3-248-260

158. Орехова, Н.А. Органический углерод и гранулометрический состав литоральных донных отложений бухты Ласпи (Черное море) / Н.А. Орехова, Е.И. Овсяный // Морской гидрофизический журнал. – 2020. – Т. 36, № 3. – С. 287–299. doi: 10.22449/0233-7584-2020-3-287-299

159. Орехова, Н.А. Окислительно-восстановительные условия донных отложений и характеристики макрозообентоса бухт Круглой и Казачьей (г. Севастополь) / Н.А. Орехова // Морской биологический журнал. – 2021. – Т. 6, № 4. – С. 68–86. doi: 10.21072/mbj.2021.06.4.06

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

161. Павлова, Е.В. Современное состояние и тенденции изменения экосистемы Севастопольской бухты / Е.В. Павлова, Е.И. Овсяный, А.Д. Гордина, А.С. Романов, Р.Б. Кемп // Акватория и берега Севастополя: экосистемные процессы и услуги обществу. Севастополь, Аквавита. – 1999. – С. 70–94.

162. Пасынков, А.А. К вопросу о литодинамических процессах в Керченском проливе и районе острова Коса Тузла / А.А. Пасынков // ГПИМО. – 2005. – №2. – С. 120–126.

163. Пахомова, С.В. исследование потоков растворенных форм железа и марганца через границу раздела вода-дно на северо-восточном шельфе Черного моря / С.В. Пахомова, М.Ю. Кононец, М.В. Юдин, А.Г. Розанов // Океанология. – 2003. – Т. 43, № 4. – С. 524–528.

164. Пенно, М.В. Современное состояние прибрежно-морского природопользования в районе Феодосийского залива / М.В. Пенно, А.А. Панченко // Экологическая безопасность прибрежной и шельфовой зон и комплексное использование ресурсов шельфа. – 2004. – № 29. – С. 80–85.

165. Петелин, В.П. Гранулометрический анализ морских донных осадков / В.П. Петелин. – М. : Наука, 1967. – 128 с.

166. Петренко, О.А. Результаты многолетних исследований уровня загрязнения морской среды Азово-Черноморского рыбохозяйственного бассейна / О.А. Петренко, С.С. Жугайло, Т.М. Авдеева // Труды ЮгНИРО. – 2015. – Т. 53. – С. 4–18.

167. Польшин, В.В. Распределение современных донных отложений в открытой части Азовского моря / В.В. Польшин // Экосистемные исследования Азовского, Черного и Каспийского морей. под ред.: Г. Г. Матишова. Апатиты : Изд. Кольского научного центра РАН. – 2006. – № 8. – С. 42–49.

168. Попов, М.А. Определение концентраций и пространственного распределения загрязняющих веществ в водах Балаклавской бухты гидрооптическими методами в осенний период / М.А. Попов, А.И. Чепыженко, И.Ю. Еремин // Экологическая безопасность прибрежной и шельфовой зон и комплексное использование ресурсов шельфа: Сб. научных трудов. – Севастополь : ЭКОСИ-Гидрофизика. – 2005. – Вып. 12. – С. 202–207.

169. Пухтяр, Л.Д. Исследование сезонной изменчивости термохалинной структуры вод восточной мелководной части Каркинитского залива / Л.Д. Пухтяр // Экологическая безопасность прибрежной и шельфовой зон и комплексное использование ресурсов шельфа. – 2005. – № 12. – С. 95–107.

170. Пухтяр Л.Д. Сезонные распределения и осолонения вод Каркинитского залива / Л.Д. Пухтяр // Морской гидрофизический журнал. – 2007. – №4. – С. 24–38.

171. Рекомендации по определению содержания органических веществ в грунтах и горных породах сухим сжиганием без предварительного удаления карбонатов. – М. : ПЭМ ВНИИНТПИ Госстроя СССР, 1990. – 33 с.

172. Решетняк, О.С. Донные отложения как источник вторичного загрязнения речных вод металлами / О.С. Решетняк, В.Е. Закруткин // Известия вузов. Северо-Кавказский регион. Естественные науки. – 2016. – № 4. – С. 102–109.

173. Розанов, А.Г. Иловые воды, диагенез осадков и обмен химическими компонентами на границе вода-дно / А.Г. Розанов // Химия морей и океанов. – М.: Наука, 1995. – С 307–328.
174. Розанов, А.Г. Донные осадки Кандалакшского залива Белого моря: марганцевый феномен / А.Г. Розанов, И.И. Волков // Геохимия. – 2009. – №10. – С. 1067–1085.
175. Розанов, А.Г. Исследование химического обмена на границе вода-дно в голубой бухте Черного моря / А.Г. Розанов, А.В. Вершинин, А.В. Егоров // Водные ресурсы. – 2010. – Т. 37. № 3. – С. 341–350.
176. Романкевич, Е.А. Геохимия органического вещества в океанах / Е.А. Романкевич. – М., Наука, 1977. – 256 с.
177. Романов, А.С. Влияние физико-химических характеристик донных осадков на распределение микроэлементов на примере бухт Севастополя (Чёрное море) / А.С. Романов, Н.А. Орехова, О.Г. Игнатьева, С.К. Коновалов, Е.И. Овсяный // Экология моря. – 2007. – Вып. 73. – С. 85–90.
178. Рухин, Л.Б. Основы литологии. / Л.Б. Рухин. – Изд. 3-е. Л. : «Недра», 1969. – 703 с.
179. Рябушко, В.И. Пространственное распределение мышьяка в побережье Крымского полуострова (Черное и Азовское моря) / В.И. Рябушко, А.Ф. Козинцев, А.М. Тоичкин // Вестник Московского Университета. Серия 5. География. – 2020. – № 4. – С. 14–20.
180. Рябцев, Ю.Н. Моделирование распространения загрязнений Севастопольской бухты для задач комплексного экологического мониторинга / Ю.Н. Рябцев., Е.М. Лемешко // Экологическая безопасность прибрежной и шельфовой зон и комплексное использование ресурсов шельфа. – 2014. – № 28. – С. 165–171.
181. Санитарно-биологические аспекты экологии Севастопольских бухт в XX веке. / О.Г. Миронов, Л.Н. Кирюхина, С.В. Алёмов. – Севастополь: ЭКОСИ-Гидрофизика. – 2003. – 185 с.

182. Санитарно-биологические исследования прибрежных акваторий юго-западного Крыма в начале XXI века / О.Г. Миронов, С.В. Алёмов, Т.Л. Щекатурина; под ред.: О.Г. Миронова, С.В. Алёмова // Институт морских биологических исследований имени А. О. Ковалевского РАН. – Симферополь : ИТ «АРИАЛ» – 2018. – 276 с. doi: 10.21072/ 978-5-907118-89-8

183. Сапожников, В.В. Комплексные исследования Керченского пролива / В.В. Сапожников, М.И. Куманцов, А.И. Агатова, Н.В. Аржанова, Н.М. Лапина, В.И. Рой, С.И. Столярский, Л.Г. Бондаренко, Б.Н. Панов, А.Н. Гришин, С.В. Жугайло // Океанология. – 2011. – 51 (5). – С. 951–953.

184. Сапожников, В.В. Комплексные экологические исследования Керченского пролива и Таманского залива после катастрофы танкера с мазутом (2007–2010 гг.) / В.В. Сапожников, Н.В. Аржанова, Н.М. Лапина, А.И. Агатова, Н.И. Торгунова, Н.М. Зозуля, Л.Г. Бондаренко, С.Л. Вишневский, С.В. Радченко, В.И. Рой, С.И. Столярский, В.Е. Полонский // Труды ВНИРО. – 2013. – Т. 150. – С. 65–77.

185. Свищев, С.В. Закономерности сезонных изменений содержания и распределения кислорода в водах Севастопольской бухты / С.В. Свищев, С.К. Коновалов, С.И. Кондратьев // Морской гидрофизический журнал. – 2011. – № 4. – С. 64–78.

186. Селифонова, Ж.П. Зообентос портовых акваторий северо-восточного шельфа Черного моря и его связь с загрязнением донных осадков / Ж.П. Селифонова, В.К. Часовников // Вода: химия и экология. – 2013. – № 1. – С. 79–86.

187. Система Черного моря. отв. ред.: Лисицын А.П. – Москва : Научный мир, 2018. – 808 с.

188. Слепчук, К.А. Моделирование годовой динамики фитопланктона, биогенных элементов и кислорода в акватории Севастопольской бухты / К.А. Слепчук, С.А. Майборода // Экологическая безопасность прибрежной и шельфовой зон и комплексное использование ресурсов шельфа. – 2012. – Т. 1, вып. 26. – С. 360–366.

189. Совга, Е.Е. Термохалинная и гидрохимическая структура вод акватории Каркинитского залива в современный период / Е.Е. Совга, Т.В. Хмара, Н.А. Орехова // Процессы в геосредах. – 2022. – № 2(32). – С. 1617–1624.

190. Современное состояние береговой зоны Крыма / под ред.: Ю.Н. Горячкина. Севастополь: ЭКОСИ-Гидрофизика, 2015. – 252 с.

191. Современное состояние биоразнообразия прибрежных вод Крыма (черноморский сектор) / под ред. В.Н. Еремеева, А.В. Гаевской. Севастополь: ЭКОСИ-Гидрофизика, 2003. – 511 с.

192. Соловьёва, О.В. Динамика содержания органического вещества в донных отложениях портовых акваторий Севастополя / О.В. Соловьёва, Е.А. Тихонова // Ученые записки Крымского федерального университета имени В. И. Вернадского. Биология. Химия. – 2018. – Т. 4 (70), № 4. – С. 196–206.

193. Соловьёва, О.В. Органические вещества донных отложений в условиях урбанизации побережья / О.В. Соловьёва, Е.А. Тихонова, Т.Л. Клименко, Г.В. Скрыпник, Т.В. Вотина // Океанология. – 2019. – Т. 59, № 2. – С. 234–242.

194. Сорокин, В.М. Состав и условия формирования поздне-четвертичных осадков западной части Черного моря / В.М. Сорокин, П.Н. Куприн, В.Л. Лукша, В.Г. Шлыков // Изучение геологической истории и процессов современного осадкообразования Черного и Балтийского морей. Тр. Международный симпозиум Ч. 1. – Киев : Наукова думка, 1984. – С. 89–95.

195. Спиридонов, В.А. Современное состояние макрозообентоса ультрамелководной зоны Таманского залива Азовского моря / В.А. Спиридонов, Г.А. Колючкина, Н.А. Беляев, А.Б. Басин, В.В. Козловский // Океанология. – 2016. – Т. 56, № 2. – С. 266–277.

196. Спиридонова, Е.О. Источники взвеси в воде и распределение донных осадков Керченского пролива / Е.О. Спиридонова // Система контроля окружающей среды. Севастополь: ЭКОСИ Гидрофизика. – 2008. – С. 287–291.

197. Старикова, Н.Д. Органическое вещество в жидкой фазе морских и океанских осадков / Н.Д. Старикова // Труды института океанологии АН СССР. – 1961. – Т. 50. – С. 130–169.
198. Страхов, Н.М. К вопросу о классификации осадков современных морей и озер малой минерализации / Н.М. Страхов // Изв. АН СССР, 1953. – №3. – С. 59–65.
199. Страхов, Н.М. Образование осадков в современных водоемах / Н.М. Страхов, Н.Г. Бродская, Л.М. Князева // М.: Изд-во АН СССР, 1954. – 792 с.
200. Страхов, Н.М. Основы теории литогенеза / Н.М. Страхов. – М.: Изд-во АН СССР, 1960. – Т. 1. – 212 с.
201. Страхов, Н.М. Геохимическая эволюция Черного моря в голоцене / Н.М. Страхов // Литология и полезные ископаемые. – 1971. – № 3. – С. 3–17.
202. Страхов, Н.М. Проблемы геохимии современного океанского литогенеза / Н.М. Страхов. – М. Наука, 1976. – 299 с.
203. Тихонова, Е.А. Характеристика донных осадков и макрозообентоса б. Казачья в первой декаде XXI века / Е.А. Тихонова, С.В. Алёмов // Экологическая безопасность прибрежной и шельфовой зон и комплексное использование ресурсов шельфа. – 2012. – Вып. 26(1). – С. 88–94.
204. Тихонова, Е.А. Оценка уровня загрязнения донных отложений крымского побережья Чёрного и Азовского морей / Е.А. Тихонова, О.В. Соловьёва, Е.А. Котельянец // Принципы экологии. – 2016. – № 5. – С. 56–70.
205. Тихонова, Е.А. Содержание органических веществ и тяжелых металлов в донных отложениях Балаклавской бухты (Чёрное море) / Е.А. Тихонова, Е.А. Котельянец, К.И. Гуров // Экологическая безопасность прибрежной и шельфовой зон моря. – 2019. – № 3. – С. 82-88. doi: 10.22449/2413-5577-2019-3-82-89
206. Тихонова, Е.А. Органическое вещество донных отложений крымского и кавказского побережий (Азовское и Черное моря) / Е.А. Тихонова // Экологическая безопасность прибрежной и шельфовой зон моря. – 2021. – № 3. – С. 52–67. doi: 10.22449/2413-5577-2021-3-52-67

207. Тищенко, П.Я. Оценка потоков биогенных веществ на границе раздела вода–дно в мелководных бассейнах залива Петра Великого (Японское море) / П.Я. Тищенко, Г.В. Борисенко, Ю.А. Барабанщикова, Г.Ю. Павлова, А.А. Рюмина, С.Г. Сагалаев, П.Ю. Семкин, П.П. Тищенко, О.А. Уланова, М.Г. Швецова, Е.М. Шкирникова // *Геохимия*. – 2022. – Т. 67, № 9. – С. 881–895.

208. Толмазин, Д.М. Проблемы динамики вод северо-западной части вод Черного моря / Д.М. Толмазин, В.А. Шнайрман, Ж.М. Ациховская. – К.: Наукова думка, 1969. – 130с.

209. Тримонис, Э.С. Минералогия крупноалевритовой фракции современных глубоководных осадков Черного моря / Э.С. Тримонис // *Материалы по минералогии, петрографии и геохимии осадочных пород и руд*. – Киев: Наук, думка. – 1976. – Вып. 4. – С. 37–49.

210. Украинский, В.В. Климатические и гидрофизические условия развития гипоксии на северо-западном шельфе Черного моря / В.В. Украинский, Ю.И. Попов // *Морской гидрофизический журнал*. – 2009. – № 3. – С. 19–29.

211. Фомин, В.В. Численное моделирование ветровых течений и распространение примеси в Балаклавской бухте / В.В. Фомин, Л.Н. Репетин // *Морской гидрофизический журнал*. – 2005. – №4. – С. 43–58.

212. Фомин, В.В. Совместное моделирование течений и ветрового волнения в Керченском проливе / В.В. Фомин, В.А. Иванов // *Морской гидрофизический журнал*. – 2007. – № 5. – С. 3–13.

213. Хрусталева, Ю.П. Некоторые особенности распределения и интенсивность осаждения взвешенного материала в Керченском предпроливье Черного моря / Ю.П. Хрусталева, В.И. Денисов // *Океанология*. – 2001. – 41(6). – С. 945–954.

214. Чаленко, Л.А. Литолого-минералогическая характеристика донных осадков Геленджикской бухты // *Геоэкологические исследования и охрана недр: сборник статей* / Л.А. Чаленко, Н.Т. Шевцова. – М. : ООО «Геоинформцентр», 2003. – Вып. 4. – С. 24–29.

215. Чекалов, В.П. Поглощение кислорода и деструкция органических веществ в донных отложениях побережья Крыма / В.П. Чекалов // Экосистемы. – 2019. – № 18 (48). – С. 142–149.
216. Шимкус, К.М. Новые данные о физико-химических свойствах донных осадков Черного моря / К.М. Шимкус, А.Ю. Митропольский // Геологический журнал. – 1979. – Т. 39, №2. – С. 71–80.
217. Шишкина, О.В. Методика получения иловых вод и исследования их солевого состава / О.В. Шишкина // Труды института океанологии АН СССР. – 1956. – Т. 17. – С. 148–175.
218. Шишкина, О.В. Метаморфизации химического состава иловых вод Черного моря / О.В. Шишкина // К познанию диагенеза осадков. М.: АН СССР. – 1959. – С. 29–50.
219. Шишкина, О.В. Некоторые результаты исследования иловых вод Черного моря. Сообщ. 2 / О.В. Шишкина // Труды института океанологии АН СССР. – 1962. – Т. 54. – С. 47–57.
220. Шишкина, О.В. Геохимия морских и океанических иловых вод / О.В. Шишкина. – М.: Наука, 1972. – 228 с.
221. Шнюков, Е.Ф. Геологическое значение некоторых геохимических исследований современных донных отложений Керченского пролива / Е.Ф. Шнюков, М.Г. Паланский // Литолого-геохимические условия формирования донных отложений. К. : Наукова думка. – 1979. – С. 3–17.
222. Шнюков, Е.Ф. Современные осадки и скорости осадконакопления в голоцене на черноморском шельфе УССР / Е.Ф. Шнюков, В.И. Огородников, Н.Н. Ковалюх, Н.А. Маслаков // Изучение геологической истории и процессов современного осадкообразования Черного и Балтийского морей. – Тр. Международный симпозиум Ч. 1. – Киев: Наукова думка. – 1984. – С. 122–130.
223. Шнюков, Е.Ф. Литолого-стратиграфическая характеристика донных отложений крымского шельфа и глубоководной части Черного моря / Е.Ф. Шнюков, А.В. Иванников., Ю.И. Иноземцев, Г.Н. Орловский, Н.А. Маслаков,

Е.Н. Рыбак, Я.К. Луцив, А.А. Парышев // Геологический журнал. – 2003. – № 1. – С. 9–23.

224. Шуйский, Ю.Д. Механический состав пляжевых наносов на западных берегах Крымского п-ова / Ю.Д. Шуйский // Экологическая безопасность прибрежной и шельфовой зон и комплексное использование ресурсов шельфа. – Севастополь: ЭКОСИ-Гидрофизика, 2007. – № 15 (15). – С. 370–385.

225. Ясакова, О.Н. Новые виды в составе фитопланктона северо-восточной части Черного моря / О.Н. Ясакова // Российский журнал биологических инвазий. – 2010. – № 4. – С. 90–97.

226. Ясакова, О.Н. Влияние гидрохимического режима на развитие фитопланктона в Новороссийском порту / О.Н. Ясакова, В.К. Часовников // Морской экологический журнал, Севастополь. – 2014. Т. 13, № 2. – С. 90–101.

227. Avnimelech, Y. Water content, organic carbon and dry bulk density in flooded sediments / Y. Avnimelech, G. Ritvo, L. Meijer, M. Kochba // Aquacultural Engineering. – 2001. – Vol. 25, iss. 1. – P. 25–33.

228. Blake, G.R. Bulk density / G.R. Blake, K.H. Hartge // Methods of Soil Analysis. Agronomy. – 1986. – № 9, Part 1. – P. 363–375.

229. Boyd, C.E. Bottom Soils, Sediment, and Pond Aquaculture / C.E. Boyd // Chapman & Hall, New York, 1995. – 348 p.

230. Brendel, P.J. Development of a Gold Amalgam voltammetric microelectrode for determination of dissolved Fe, Mn, O₂, and S (-II) in porewaters of marine and freshwaters sediments / P.J. Brendel, G.W. Luther, III // Envir. Sci. Technol. – 1995. – № 29. – P. 751–761.

231. Boudreau, B.P. A method-of-lines code for carbon and nutrient diagenesis in aquatic sediments / B.P. Boudreau // Computers & Geosciences. – 1996. – 22. – P. 479–496. doi: 10.1016/0098-3004(95)00115-8

232. Boudreau, B.P. Diagenetic models and their implementation: Modelling transport and reactions in aquatic sediments / B.P. Boudreau // Springer, 1997. – 414 p. doi: 10.1007/978-3-642-60421-8

233. Diaz, R.J. Overview of Hypoxia around the World / R.J. Diaz // *Journal of Environmental Quality*. – 2001. – Vol. 30, № 2. – P. 275–281.
234. Emery, K.O. Early diagenesis of California basin sediments in relation to origin of oil / K.O. Emery, S. Rittenberg // *Bull. Amer. Assoc. Petrol.* – 1952. – Vol. 36. – P. 735–806.
235. Eremeev, V.N. The distribution of oxygen and hydrogen sulfide in Black Sea waters during winter-spring period / V.N. Eremeev, S.K. Konovalov, A.S. Romanov // *Physical Oceanography*. – 1998. – Vol. 9, iss. 4. – P. 259–272. doi: 10.1007/BF02522712
236. He, Y. Black Sea biogeochemistry: Response to decadal atmospheric variability during 1960–2000 inferred from numerical modeling / Y.He, E. Stanev, E. Yakushev, J.Staneva // *Marine Environmental Research*. – 2012. – № 77. – P. 90–102. doi: 10.1016/j.marenvres.2012.02.007
237. Hyacinthe, C. Early diagenetic processes in the middle sediments of the Bay of Biscay / C. Hyacinthe, P. Anschutz, P. Carbonel, J.-M. Jouanneau, F.J. Jorissen // *Marine Geology*. – 2001. – №177. – P. 111–128
238. Gurov, K.I. Features of accumulation and spatial distribution of microelements in bottom sediments of the Crimea coastal regions / K.I. Gurov, Yu.S. Kurinnaya, E.A. Kotelyanets // In: *Chaplina, T. (eds) Processes in GeoMedia—Volume III. Springer Geology. Springer. Cham.* – 2021. – P. 119–130. doi: 10.1007/978-3-030-69040-3_12
239. Gurova, Y.S. Characteristics of Bottom Sediments in the Coastal Areas of the Crimean Peninsula / Y.S. Gurova, K.I. Gurov, N.A. Orekhova // *Land*. – 2022. – 11. – P. 1884.
240. Jourabchi, P. Quantitative interpretation of pH distributions in aquatic sediments: A reaction-transport modeling approach / P. Jourabchi, P. Van Cappellen, P. Regnier // *American Journal of Science*. – 2005. – 305. – P. 919–956. doi: 10.2475/ajs.305.9.919

241. Kaplan, I.R. The distribution and isotopic abundance of sulfur in recent sediments off southern California / I.R. Kaplan, K.O. Emery, S.C. Rittenberg // *Geochim. Et. Cosmochim. Acta.* – 1963. – Vol. 27. – P. 297–332.
242. Konovalov, S.K. Processes controlling the redox budget for oxic/anoxic water column of the Black Sea / S.K. Konovalov, J.W. Murray, G.W. Luther, B.M. Tebo // *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography.* 2006. – Vol. 53, Iss. 17–19. – P. 1817–1841.
243. Konovalov, S.K. Porewater redox species and processes in the Black Sea sediments/ S.K. Konovalov, G.W. Luther, III, M. Yucel // *Chemical Geology.* – 2007. – № 245. – P. 254–274.
244. Kostka, J.E. Partitioning and speciation of solid phase iron in saltmarsh sediments / J.E. Kostka, G.W. Luther, III // *Geochimica et Cosmochimica Acta.* – 1994. – Vol. 58, №7. – P. 1701–1710.
245. Kremp, C. The oxygen dynamics during Baltic inflow events in 2001 to 2003 and the effect of different meteorological forcing – A model study / C. Kremp, T. Seifert, V. Mohrholz, W. Fennel // *Journal of Marine Systems.* – 2007. – Vol. 67, Iss. 1–2. – P. 13–30.
246. Kullenberg, B. On the salinity of the water contained in marine sediments / B. Kullenberg. – Goteborg, 1952. – 38 p.
247. Luff, R. Robust and fast FORTRAN and MATLAB libraries to calculate pH distributions in marine systems / R. Luff, M. Haeckel, K. Wallmann // *Computers & Geosciences.* – 2001. – 27. – P. 157–169. doi: 10.1016/S0098-3004(00)00097-2
248. Luther, III G.W. Simultaneous measurement of O₂, Mn, Fe, I-, and S (-II) in marine pore waters with a Solid-State voltammetric microelectrode / G.W. Luther, III, P.J. Brendel, B.L. Lewis // *Limnol. Oceanogr.* – 1998. – 43(2). – P. 325–333.
249. Luther, III G.W. Use of voltammetric solid-state (micro)electrodes for studying biogeochemical processes: Laboratory measurements to real time measurements with an in situ electrochemical analyzer (ISEA) / G.W. Luther, III // *Marine Chemistry.* – 2008. – 108 (3-4). – P. 221–235.

250. Meysman, F.J.R. Reactive transport in surface sediments. I. Model complexity and software quality / F.J.R. Meysman, J.J. Middelburg, P.M.J. Herman, C.H.R. Heip // *Computers & Geosciences*. – 2003. – Vol. 29, iss. 3. – P. 291–300. doi: 10.1016/S0098-3004(03)00006-2

251. Meysman, F.J.R. Reactive transport in surface sediments. II. Media: An object-oriented problem-solving environment for early diagenesis / F.J.R. Meysman, J.J. Middelburg, P.M.J. Herman, C.H.R. Heip // *Computers & Geosciences*. – 2003a. – Vol. 29, iss. 3. – P. 301–318. doi: 10.1016/S0098-3004(03)00007-4

252. Millero, F.J. Thermodynamics of the carbon dioxide system in the oceans / F.J. Millero // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 1995. – 59. – P. 661–677. doi: 10.1016/0016-7037(94)00354-O

253. Murray, J.W. Oxic, Suboxic and Anoxic Conditions in the Black Sea / J.W. Murray, K. Stewart, S. Kassakian, M. Krynytzky, D. DiJulio // In: A. Gilbert, V. Yanko-Hombach and N. Panin (eds.) *Climate change and coastline migration as factors in human adaptation to circum-pontic region: from past to forecast*. Kluwer Pub., 2005. – 26 p.

254. Oakley, B.B. Analysis of nitrite reductase (nirK and nirS) genes and cultivation reveal depauperate community of denitrifying bacteria in the Black Sea suboxic zone / B.B. Oakley, C.A. Francis, K.J. Roberts, C.A. Fuchsman, S. Srinivasan, J.T. Staley // *Environmental Microbiology*. – 2007– Vol. 9, iss. 1. – P. 118–130. doi: 10.1111/j.1462-2920.2006.01121.x

255. Orekhova, N.A. Biogeochemistry of oxygen deficiency in near-shore Black Sea regions of Crimea / N.A. Orekhova, S.K. Konovalov // *Proceedings of the Fourteenth International MEDCOAST Congress on Coastal and Marine Sciences, Engineering, Management and Conservation, MEDCOAST 2019, 22–26 October 2019, Marmaris, Turkey*. Mugla, Turkey: MEDCOAST Foundation. – 2019. – Vol. 1. – P. 297–306.

256. Osadchaya, T.S. Organic carbon and oil hydrocarbons in bottom sediments of Sevastopol bay (the Black Sea) / T.S. Osadchaya, E.I. Ovsyaniy, A.S. Romanov, O.G. Ignatieva // *Mar. ecol. J.* – 2003. – V. II, № 2. – P. 94 – 101.

257. Pakhomova, S.V. Fluxes of iron and manganese across the sediment-water interface under various redox conditions / S.V. Pakhomova, A.G. Rozanov, A.V. Vershinin, P.O.J. Hall, A. Tengberg, M.Yu. Kononets // *Marine Chemistry*. – 2007. – T. 107, № 3. – С. 319–331.
258. Pakhomova, S. Interannual variability of the Black Sea Proper oxygen and nutrients regime: The role of climatic and anthropogenic forcing / S. Pakhomova, E. Vinogradova, E. Yakushev, A. Zatsepin, G. Shtereva, V. Chasovnikov, O. Podymov // *Estuarine, Coastal and Shelf Science*. – 2010. – № 140. – P. 134–145.
259. Pakhomova, S. Interannual variability of the Black Sea Proper oxygen and nutrients regime: The role of climatic and anthropogenic forcing / S. Pakhomova, E. Vinogradova, E. Yakushev, A. Zatsepin, G. Shtereva, V. Chasovnikov, O. Podymov // *Estuarine, Coastal and Shelf Science*. – 2014. – № 140. – P. 134–145.
260. Pakhomova, S.Y. Modeling the Influence of Eutrophication and Redox Conditions on Mercury Cycling at the Sediment-Water Interface in the Berre Lagoon / S. Pakhomova, E. Yakushev, E. Protsenko, S. Rigaud, D. Cossa, J. Knoery, R-M. Couture, O. Radakovitch, S. Yakubov, D. Krzeminska, A. Newton // *Frontiers in Marine Science*. – 2018. – Vol. 5:291. doi: 10.3389/fmars.2018.00291
261. Pierotti, R.A.A. Scaled Particle Theory of Aqueous and Nonaqueous Solutions / R. A. A. Pierotti // *Chemical Reviews*. – 1976. – Vol. 76, № 6. – P. 717–726.
262. Presley, B.J. Changes in dissolved sulfate, calcium and carbonate from interstitial water of nearshore sediments / B.J. Presley, I.R. Kaplan // *Geochim. Cosmochim. Acta*. – 1968. – Vol. 32. – P. 1037–1048.
263. Ramsing, N. 2014 Seawater and Gases / N. Ramsing, J. Gundersen // *Tabulated physical parameters of interest to people working with microsensors in marine systems*. Unisense. 2014.
264. Rickard, D.W. Chemistry of Iron Sulfides / D.W. Rickard, G.W. Luther, III // *Chemical Reviews*. – 2007. – 107, №. 2. – P. 514–562.
265. Sarmiento, J.L. Ocean Biogeochemical dynamics / J.L. Sarmiento, N. Gruber // Sarmiento, Princeton University Press, 2006. – 503 p.

266. Soetaert, K. A model of early diagenetic processes from the shelf to abyssal depths / K. Soetaert, P.M.J. Herman, J.J. Middelburg // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 1996. – 60. – P. 1019–1040. doi: 10.1016/0016-7037(96)00013-0
267. Soetaert, K. On the coupling of benthic and pelagic biogeochemical models / K. Soetaert, J.J. Middelburg, P.M.J. Herman., K. Buis // *Earth-Science*. – 2000. – Vol. 51, iss. 1–4. – P. 173–201. doi: 10.1016/S0012-8252(00)00004-0
268. Stanev, E. V. Mixing in the Black Sea detected from the temporal and spatial variability of oxygen and sulfide – Argo float observations and numerical modelling / E.V. Stanev, Y.He. J. Staneva, E. Yakushev // *Biogeosciences*. – 2014. – № 11. – P. 5707–5732. doi: 10.5194/bg-11-5707-2014
269. Taillefert, M. Reactivity of freshly formed Fe (III) in synthetic solutions and (pore)waters: voltammetric evidence of an aging process / M. Taillefert, S. Neuhuber, G. Bristow // *Envir. Sci. Technol.* – 2000. – №34. – P. 2169–2177.
270. Taillefert, M. The effect of tidal forcing on biogeochemical processes in intertidal salt marsh sediments / M. Taillefert, A.B. Bono, G.W. Luther, III. // *Geochemical Transactions*. – 2007. – P. 1–15. doi: 10.1186/1467-4866-8-6
271. Tolmazin, D. Changing coastal oceanography of the Black Sea, I. Northwestern shelf / D. Tolmazin // *Prog. Oceanogr.* – 1985. – Vol. 15. – P. 217–276.
272. Tostevin, R. Suboxic Sediments / R. Tostevin, S.W. Poulton // *Encyclopedia of Astrobiology*. Springer, Berlin, Heidelberg, 2009. doi: 10.1007/978-3-642-27833-4_5419-1
273. Ullman, W.J. Diffusion coefficients in nearshore marine sediments / W.J. Ullman, R.C. Aller // *Limnol. Ocenogr.* – 1982. – 27 (3). – P. 552–556.
274. Weiss, R.F. The solubility of nitrogen, oxygen and argon in water and seawater / R.F. Weiss // *Deep Sea Research and Oceanographic Abstracts*. – 1970. – Vol. 17, iss. 4. – P. 721–735. doi: 10.1016/0011-7471(70)90037-9
275. Yakushev, E.V. Redox Layer Model (ROLM): A Tool for Analysis of the Water Column Oxidic/anoxic Interface Processes / E.V. Yakushev, F. Pollehne, G. Jost, I. Kuznetsov, B. Schneider, L. Umlauf // *Warnemunde*, 2006.

276. Yakushev, E.V. Analysis of the water column oxic/anoxic interface in the Black and Baltic seas with a numerical model / E.V. Yakushev, F. Pollehne, G. Jost, I. Kuznetsov, B. Schneider, L. Umlauf // *Marine Chemistry*. – 2007. – 107. – P. 388–410.

277. Yakushev, E. Importance of the different manganese species in the formation of water column redox zones: Observations and modeling / E. Yakushev, S. Pakhomova, K. Sørensen, J. Skei // *Marine Chemistry*. – 2009. – 117. – P. 59–70. doi: 10.1016/j.marchem.2009.09.007

278. Yakushev, E.V. Modeling the influence of oxygenated inflows on the biogeochemical structure of the Gotland Sea, central Baltic Sea: Changes in the distribution of manganese / E.V. Yakushev, I.S. Kuznetsov, O.I. Podymov, H. Burchard, T. Neumann, F. Pollehne // *Computers & Geosciences*. – 2011. – № 37. – P. 398–409. doi: 10.1016/j.cageo.2011.01.001

279. Yakushev, E.V. RedOx Layer Model: A Tool for Analysis of the Water Column Oxic/Anoxic Interface Processes, In: Yakushev, E. (eds) *Chemical Structure of Pelagic Redox Interfaces. The Handbook of Environmental Chemistry*, Springer, Berlin, Heidelberg, –2012. – P. 203–234.

280. Yakushev, E.V. Conclusions. In: Yakushev, E. (eds) *Chemical Structure of Pelagic Redox Interfaces. The Handbook of Environmental Chemistry*, Springer, Berlin, Heidelberg. – 2012a – P. 273–283. doi: 10.1007/698_2012_181

281. Yakushev, E.V. Bottom RedOx Model (BROM v.1.1): a coupled benthic–pelagic model for simulation of water and sediment biogeochemistry / E.V. Yakushev, E.A. Protsenko, J. Bruggeman, P. Wallhead, S. V. Pakhomova, S.Kh. Yakubov, R.G.J. Bellerby, R.M. Couture // *Geoscientific Model Development* – 2017. – № 10. – P. 453–482. doi: 10.5194/gmd-10-453-2017.

282. Yakushev, E.V. Understanding the Biogeochemical Impacts of Fish Farms Using a Benthic-Pelagic Model / E.V. Yakushev, P. Wallhead, P.E. Renaud, A. Ilinskaya, E. Protsenko, S. Yakubov, S. Pakhomova, A.K. Sweetman, K. Dunlop, A. Berezina, G.J.R. Bellerby, T. Dale // *Water*. – 2020. – № 12. – 2384. doi: 10.3390/w12092384

283. Zhang, J. Natural and human-induced hypoxia and consequences for coastal areas: synthesis and future development / J. Zhang, D. Gilbert, A.J. Gooday, L. Levin, S.W.A. Naqvi, J.J. Middelburg, M. Scranton, W. Ekau, A. Peña, B. Dewitte, T. Oguz, P.M.S. Monteiro, E. Urban, N.N. Rabalais, V. Ittekkot, W.M. Kemp, O. Ulloa, R. Elmgren, E. Escobar-Briones, A.K. Van der Plas // *Biogeosciences*. – 2010. – № 7. – P. 1443–1467.

**ПРИЛОЖЕНИЕ А. Натурные данные, использованные при валидации
результатов численных экспериментов**

Таблица А.1 – Данные о вертикальном распределении кислорода (O_2), щелочности (Alk), pH, кремнекислоты (SiO_3), суммы нитратов и нитритов (NO_2+NO_3), ионов аммония (NH_4), фосфатов (PO_4) в поверхностном и придонном слоях вод Южной бухты

Глубина, м	O_2 , мкМ	Alk, ммоль/л	pH, in situ	SiO_3 , мкМ	NO_2+NO_3 , мкМ	NH_4 , мкМ	PO_4 , мкМ
0,5	288	3,35	8,257	1,5	11,25	0,47	0,08
16,5	271	3,35	8,261	3,9	3,13	1,39	0,13
0,5	258	3,37	8,281	7,2	10,31	1,47	0,30
15,5	259	3,38	8,247	7,9	3,04	0,59	0,31
0,5	234	3,41	8,195	5,4	7,37	0,58	0,63
17,0	209	3,40	8,195	4,2	1,42	2,76	0,54
0,0	320	3,34	8,350	0,8	9,71	0,32	0,03
17	312	3,32	8,360	0,9	1,16	1,73	0,6
0,5	256	3,37	-	3,2	6,99	0,41	0,05
15,0	235	3,35	-	2,3	1,26	0,74	0,01
0,5	303	3,33	8,349	2,9	6,19	1,17	0,02
16,0	321	3,33	8,350	2,7	5,38	0,79	0,04
0,5	258	3,37	8,285	7,0	20,21	1,04	0,06
15,0	274	3,34	8,298	5,2	7,06	0,69	0,07
0,5	259	3,38	8,3	-	16,39	1,07	0,11
14,0	248	3,36	8,32	-	2,96	1,26	0,10
0,5	335	3,45	8,257	-	17,25	1,47	0,12
15,5	300	3,40	8,261	-	4,21	0,70	0,07
0,5	313	3,40	8,334	-	14,12	0,26	0,0
14,5	301	3,37	8,358	-	0,49	0,27	0,03
0,5	252	3,39	8,426	-	13,96	2,02	-
15,5	233	3,39	8,416	-	5,32	2,70	-

Таблица А.2 – Данные о вертикальном распределении щелочности (Alk), pH, органического углерода ($C_{орг}$), суммы нитратов и нитритов (NO_2+NO_3) в донных отложениях Южной бухты

Глубина, мм	Alk, ммоль/л	pH, in situ	$C_{орг}$ %	NO_2+NO_3 , мкМ
0,5	-	7,94	4,82	-
1	-	7,97	5,57	-
2	-	7,93		-
3	-	7,74	5,77	-

Продолжение Таблицы А.2

Глубина, мм	Alk, ммоль/л	pH, in situ	C _{орг} %	NO ₂ +NO ₃ , мкМ
4	-	7,69	-	-
5	4,067712406	7,65	5,27	0,44
7	-	-	5,63	-
9	-	-	6,75	-
11	-	7,65	5,51	-
13	-	7,72	5,11	-
15	4,194333803	7,62	5,29	-
17	-	7,65	5,05	-
19	-	7,77	8,94	-
21	-	7,56	8,95	-
23	-	7,48	8,4	-
25	-	7,62	8,49	-
27	-	7,55	8,97	-
29	-	7,57	9,17	-
31	-	7,38	9,2	-
33	-	7,48	8,46	-
35	-	7,55	9,58	-
50	4,091453918	7,54	-	-
70	-	7,66	-	-
90	4,605853346	7,61	-	-

Таблица А.3 – Данные о вертикальном распределении кислорода (O₂), восстановленного марганца (Mn(II)), восстановленного железа (Fe(II)), сероводорода (H₂S) в поровых водах Южной бухты

Глубина, мм	O ₂ , мкМ	Mn(II), мкМ	Fe(II), мкМ	H ₂ S, мкМ
0	191	-	-	-
1	181	-	-	-
2	156	-	-	-
3	90	-	-	-
4	42	-	-	-
6	-	508	124	-
7	-	466	-	-
10	-	-	238	-
12	-	-	337	-
14	-	-	277	-
16	-	-	293	-
18	-	-	569	-
20	-	277	638	-
22	-	270	547	-

Продолжение Таблицы А.3

Глубина, мм	O ₂ , мкМ	Mn(II), мкМ	Fe(II), мкМ	H ₂ S, мкМ
24	-	273	478	-
26	-	-	482	-
28	-	269	579	-
30	-	260	556	-
32	-	303	482	-
34	-	294	456	-
36	-	291	-	-
38	-	289	-	4,1
40	-	261	-	6,8
42	-	257	-	16,0
44	-	-	-	35,7
46	-	-	-	78,0
48	-	-	-	117,8
54	-	257	-	-
60	-	243	-	-
62	-	239	-	-
66	-	232	-	-
68	-	234	-	-