

УДК 543.38+551.464.3 (262.5)

**ОРГАНИЧЕСКОЕ ВЕЩЕСТВО И ОКИСЛИТЕЛЬНО-
ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ УСЛОВИЯ В ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ
БАЛАКЛАВСКОЙ БУХТЫ**

Орехова Н. А.¹, Овсяный Е. И.¹, Тихонова Е. А.²

*¹ФГБУН ФИЦ «Морской гидрофизический институт РАН», Севастополь,
Республика Крым, Россия*

*²ФГБУН ФИЦ «Институт биологии южных морей имени А. О. Ковалевского РАН»,
Республика Крым, Севастополь, Россия
E-mail: tihonoval@mail.ru*

На основе данных, полученных в сентябре 2018 г. в Балаклавской бухте, выполнен комплексный анализ биологического разнообразия и геохимических характеристик донных отложений. Установлено, что в поровых водах преобладающими являются растворенные формы железа, содержание Fe (II) сопоставимо с его концентрацией в наиболее антропогенно нагруженной акватории Севастопольской бухты. При этом отмечено значительно меньшее содержание органического вещества (до 2,5 % сух. масс.) в донных отложениях и преобладание процесса накопления карбонатов над органической составляющей в верхнем слое отложений. Макрозообентос представлен видами, устойчивыми как к загрязнению, так и к дефициту кислорода. Индексы Шеннона по численности и биоразнообразию низкие.

Ключевые слова: донные отложения, геохимические характеристики, макрозообентос, Балаклавская бухта, Чёрное море.

ВВЕДЕНИЕ

Вследствие активной урбанизации прибрежных зон возрос уровень антропогенной нагрузки на их морские экосистемы. В первую очередь это относится к акваториям Крымского побережья, которые в условиях бессистемного подхода к их эксплуатации в течение нескольких десятилетий претерпевают негативные изменения [1, 2], в том числе теряя свою привлекательность в качестве рекреационных и культурных объектов.

Балаклавская бухта является примером такой экосистемы: она подвергалась длительной техногенной нагрузке [2]. В настоящее время экосистема бухты эксплуатируется как объект рекреации, а также является зоной активного хозяйственного использования. Балаклавская бухта относится к полужамкнутой акватории с затрудненным водообменом [3]. Основными источниками загрязняющих веществ, органического углерода и биогенных элементов являются промышленно-бытовые сточные воды и речной сток [4]. Кроме того, бухта используется как яхтенная марина, что не может не отражаться на ее состоянии.

Целью данной работы было комплексное исследование экосистемы Балаклавской бухты, включающее оценку биологического разнообразия бентосного сообщества и геохимических характеристик поровых вод и донных отложений.

Верхний слой донных отложений является зоной активных биогеохимических процессов, значительных вертикальных градиентов и потоков вещества и энергии между отложениями и придонным слоем вод. Наиболее важным компонентом, определяющим условия существования бентосных сообществ, а также процессы окисления органического вещества и окислительно-восстановительные условия среды на поверхности донных отложений и в их толще, является кислород. Существенное снижение содержания кислорода (гипоксия) и особенно появление сероводорода (аноксия) ведут к разрушению экосистем, возникновению источников вторичного загрязнения и эвтрофирования вод, катастрофическому снижению биопродукционного потенциала акватории, рекреационной привлекательности и ухудшению социально-экономических характеристик региона.

В первую очередь кислород расходуется на дыхание биологических сообществ и окисление органического вещества (табл. 1). По мере расходования кислорода преобладающими процессами окисления органического вещества становятся процессы с участием нитратов/нитритов, оксида марганца, оксида железа, сульфатов (табл. 1).

Таблица 1
Реакции окисления органического вещества в донных отложениях

Название процесса	Схема реакции
Аэробное окисление	$C_{106}H_{175}O_{42}N_{16}P + 150 O_2 \rightarrow 106 CO_2 + 16 HNO_3 + H_3PO_4 + 78 H_2O$
Денитрофикация	$C_{106}H_{175}O_{42}N_{16}P + 104 HNO_3 \rightarrow 106 CO_2 + 60 N_2 + H_3PO_4 + 138 H_2O$
Восстановление марганца	$C_{106}H_{175}O_{42}N_{16}P + 260 MnO_2 + 174 H_2O \rightarrow 106 CO_2 + 8 N_2 + H_3PO_4 + 260 Mn(OH)_2$
Восстановление железа	$C_{106}H_{175}O_{42}N_{16}P + 236 Fe_2O_3 + 410 H_2O \rightarrow 106 CO_2 + 16 NH_3 + H_3PO_4 + 472 Fe(OH)_2$
Сульфатредукция	$C_{106}H_{175}O_{42}N_{16}P + 59 H_2SO_4 \rightarrow 106 CO_2 + 16 NH_3 + H_3PO_4 + 59 H_2S + 62 H_2O$

Отсюда следует, что исчерпание кислорода на окисление органического вещества и других восстановленных соединений приводит к смещению процессов, протекающих за счет анаэробного окисления органического вещества ближе к поверхности отложений. Таким образом, в верхнем слое отложений преобладающими становятся восстановленные формы азота, металлов и серы (табл. 1), формируются бескислородные зоны с восстановленными условиями, появляются сульфиды. Увеличение содержания восстановленных соединений, в частности концентрации сульфидов, в поверхностном слое отложений приводит к

увеличению их потока в придонный слой воды. В этом случае анаэробные условия формируются не только в донных отложениях, но и в водной толще [1].

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Работа основана на данных, полученных в ходе отбора колонок донных отложений в сентябре 2018 г. в Балаклавской бухте (рис. 1). Колонки донных отложений отбирались трубками из оргстекла, герметично закрываемыми сверху и снизу. Перемещение колонок выполняли в строго вертикальном положении, что позволило сохранить тонкую структуру донных отложений и придонного слоя (т.е. условия, максимально приближенные к естественным).

Районы отбора проб включали центральную часть (узость) бухты (ст. I, рис. 1), в которой антропогенное гидродинамическое влияние (вследствие интенсивного трафика маломерных судов) превалирует над естественными гидродинамическими процессами, кроме того, в этом районе находятся городской пляж и лодочные стоянки, а так же сказывается влияние сбросов ливневого стока. Второй исследуемый район (ст. II) находится в южной мористой части (рис. 2), вследствие чего подвержен гидродинамическому воздействию, как открытой части моря, так и в результате интенсивного судоходства; источником биогенных элементов и легкоокисляемого органического вещества являются расположенный здесь городской пляж и неочищенные коммунальные стоки. На формирование экологического состояния бухты также, в значительной степени, оказывают влияние морфометрия дна, сгонно-нагонные ситуации и ветровой режим [3, 5]. Например, при северном ветре между центральной частью бухты и узостью происходит опускание струи в нижние слои и вынос вещества в южную часть бухты, а также подъем части примеси в поверхностные слои с последующим перемещением вдоль восточного берега в противоположном направлении, что ускоряет загрязнение северной оконечности бухты. Кроме того, на границе между северной и центральной частями бухты возникает локальная область максимумов концентрации, обусловленная наличием здесь циклонического вихря [3]. При ветре южных румбов формируются западные вдольбереговые течения, нагонные ситуации и компенсационные гравитационные течения после сгонных ситуаций, что приводит к образованию шлейфа трансформированных сточных вод от главного канализационного коллектора, направленного в бухту [6]. С учетом того, что в экосистеме бухты превалируют ветры южного, северного и северо-восточных направлений [3], в районах исследования можно ожидать области повышенного загрязнения, что отражается на структуре донных отложений и видовом разнообразии.

Данные геохимического анализа: гранулометрический состав, содержание органического и неорганического углерода дают основу для понимания протекающих биогеохимических процессов. Неотъемлемой частью донных отложений являются поровые воды [7]. Изучение их характеристик позволяет оценить окислительно-восстановительные и кислотно-основные свойства донных отложений, содержание подвижных форм металлов, возможность их связывания и перехода в твердую форму отложений, либо в водную толщу [7].

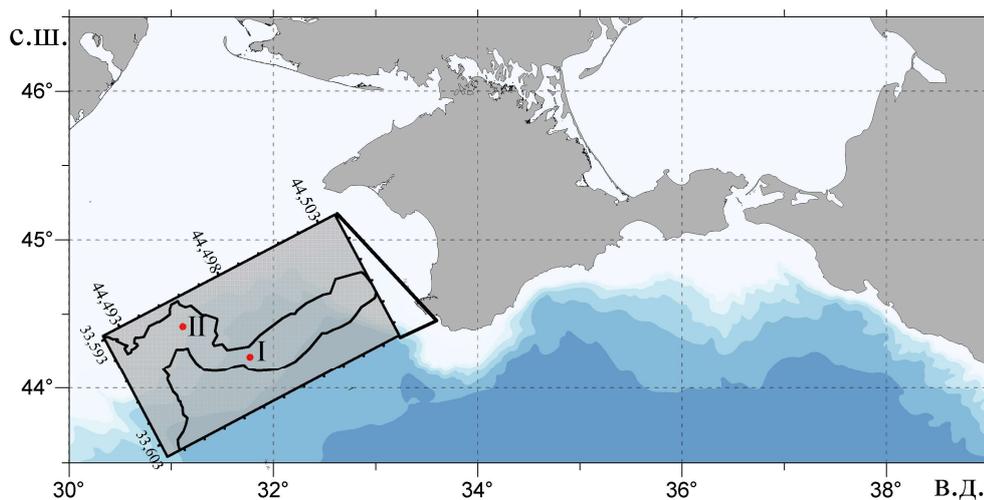


Рис. 1. Схема станций отбора проб

При определении геохимических характеристик использовались стандартные подходы. Анализ гранулометрического состава выполнялся стандартным методом (ГОСТ 12536-2014; введен с 01.07.2015 г.) с учетом рекомендаций работы Петелина для морских донных отложений. [8]. Отделение алеврито-пелитовой фракции ($\leq 0,05-0,001$ мм) выполнялось методом мокрого просеивания. Крупнозернистые фракции – гравийная ($>10-1$ мм), песчаная ($\leq 1-0,1$ мм), крупноалевритовая ($\leq 0,1-0,05$ мм) – разделялись ситовым методом после высушивания. Естественную влажность определяли весовым методом по стандартной методике (ГОСТ Р ИСО 11465-2011; введен с 01.01.2013 г.). Содержание карбонатов (CaCO_3) в пробе находили весообъемным методом после разложения карбонатов соляной кислотой с учетом методических рекомендаций руководства UNEP [9]. Содержание органического углерода ($\text{C}_{\text{орг}}$, % сух. масс.) в донных отложениях определялось кулонометрически на экспресс-анализаторе – АН 7529 по методике, адаптированной для морских донных отложений [10].

Для получения химического профиля поровых вод с высоким вертикальным разрешением использовался полярографический метод анализа со стеклянным Au-Hg микроэлектродом [11, 12].

Отбор бентосных проб осуществлялся дночерпателем с площадью захвата $0,025 \text{ м}^2$ в трех повторностях. Для анализа проб бентосного материала использовалась промывка образцов донных отложений через сито с диаметром ячеек 1 мм с последующей фиксацией этиловым спиртом. Обработка фиксированного материала проводилась в лабораторных условиях. Видовой состав определялся по [13–15], изучены численность и сырой вес организмов макрозообентоса (фиксированные). Организмы макрофауны определялись на уровне видов. Взвешивание двустворчатых моллюсков выполнено после их вскрытия и удаления фиксирующего раствора из мантийной полости. Расчет значений индекса

разнообразия Шеннона (H') (при расчете использовался логарифм по основанию 2) произведен в приложении Diverse пакета PRIMER-5.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Литоральные донные отложения на ст. I и II (слой 0–5 см) представлены преимущественно темно-серыми илами алеврито-пелитовой размерности с незначительными долями тонкозернистого детритного песка (3–5 %), а на ст. II и гравием (каменным и ракушечным – 1–2 %). Как обычно для отложений Балаклавской бухты отмечено присутствие техногенных примесей – частиц угля на ст. II, и нефтепродуктов на ст. I. На расположенной в северном бассейне ст. I в условиях более спокойного гидродинамического режима долевое содержание алеврито-пелитовой фракции (>97 %) превышает значения на ст. II. Исходя из концентрационного свойства мелкодисперсных фракций к углероду, здесь следовало ожидать более высокого содержания органического углерода. Однако в донных отложениях на ст. II содержание как органического, так и неорганического (карбонатность) углерода выше (на 20–30 %), чем на ст. I.

По результатам проведенных исследований установлено, что, несмотря на различие гранулометрического и вещественного (химического и минералогического) состава донных отложений на ст. I и II, в придонном (надосадочном, 10–15 см) слое вод наблюдаются аэробные условия, а концентрация кислорода достигала 206 мкМ и 220 мкМ соответственно. Химия поровых вод была схожей в верхнем слое донных отложений обоих районов (рис. 2) и определялась процессами с участием растворенных форм железа (табл. 1): в поровых водах преобладающими были растворенные формы железа (Fe (II, III)). Однако с глубиной характеристики поровых вод различались (рис. 2).

Как было выше показано, в устье бухты на выходе из северного бассейна (ст. I, рис. 1) донные отложения преимущественно алеврито-пелитовой размерности. Подобный фракционный состав ограничивает поток кислорода из водной толщи, что сопровождается накоплением органического вещества. Содержание органического углерода в донных отложениях было практически равномерным по всей глубине исследуемого осадка (0–15 см), его средняя величина составила ~ 2,5 %. Однако поровые воды отличались высоким содержанием Fe (II), концентрация которого увеличивалась с глубиной (рис. 2, а), содержание Fe (II) было сопоставимо с его концентрацией в наиболее антропогенно нагруженной акватории Севастопольской бухты и достигало 2 мМ. По соотношению неорганической (среднее содержание карбонатов составляет ~ 38 %) и органической форм углерода [16] установлено преобладание процесса накопления карбонатов над органической составляющей ($\gamma = 0,65$, т.е. наблюдается образование карбонатов) во всей толще отложений, что, вероятно, обусловлено производственной деятельностью Балаклавского рудоуправления [2].

Таким образом в верхнем слое донных отложений зафиксированы субкислородные условия. В более нижних слоях (ниже 90 мм) химия поровых вод ст. I определялась по-прежнему процессами преимущественно с участием железа (рис. 2, а). Однако с 30 мм было отмечено появление сероводорода в поровых водах,

который является продуктом процесса сульфатредукции (табл. 1). Концентрация сероводорода изменялась в пределах 13–73 мкМ (рис. 2, а).

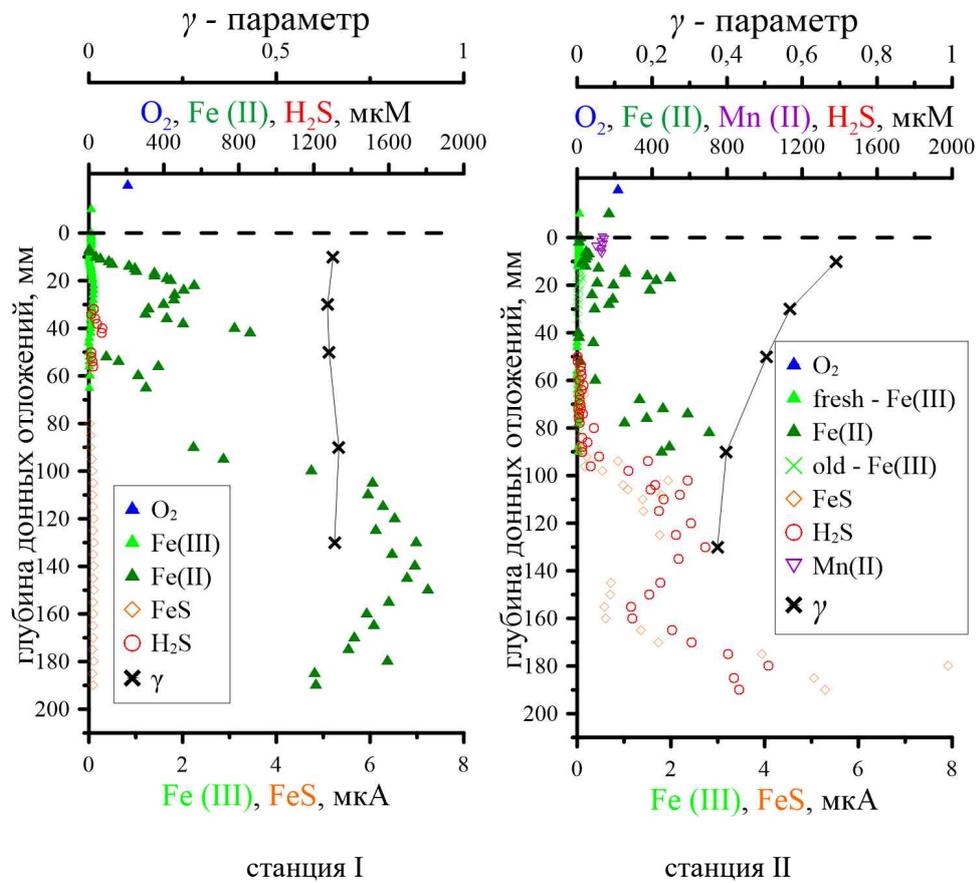


Рис. 2. Вертикальный профиль поровых вод и донных отложений Балаклавской бухты, 26 сентября 2018 г.

Его концентрация снижается с глубиной, достигая минимальных значений на 50 мм. Это, вероятно, является результатом связывания сульфидов восстановленными формами железа с образованием моносulfида железа FeS (уравнение 1), сигнал которого появляется после исчезновения сероводорода (рис. 2, а):



В дальнейшем аморфный моносulfид железа может переходить в пирит в соответствии с уравнением 2, о чем будет свидетельствовать снижение его концентрации в поровых водах.



Мелкодисперсный характер осадков способствовал накоплению органического углерода и снижению потока кислорода, расходуемого на окисление органического вещества. Однако концентрация органического углерода была значительно меньше его концентрации в донных отложениях Севастопольской бухты, что обусловлено, прежде всего, характером и источниками поступления органического вещества, а также особенностями гидродинамики вод в Балаклавской бухте [1–3].

Таким образом, в настоящее время в центральной части бухты отмечены субкислородные условия в донных отложениях, а высокое содержание реакционноспособного железа способствует связыванию сероводорода с дальнейшим его осаждением в донных отложениях в виде пирита и препятствует развитию анаэробных условий в верхнем слое донных отложений и придонном слое вод.

В южном бассейне донный осадок на ст. II представлен мелкодисперсным илом с детритным песком и гравием. Начиная с глубин 90 мм преобладающими становятся процессы сульфатредукции, сопровождающиеся образованием восстановленных форм серы (таблица 1), что видно на полученном профиле (рис. 2, б). Его концентрация достигает 800 мкМ в наиболее глубоких слоях (190 мм), а появление сигнала моносульфида железа свидетельствует о связывании восстановленных форм железа, средняя концентрация которого составляет 200 мкМ, сероводородом в соответствии с уравнением 1.

Мелкодисперсный характер осадков также ограничивал поток кислорода в толщу осадков, который, с другой стороны, расходовался на окисление органического вещества. Содержание органического углерода в верхнем слое отложений (0–10 мм) составило 2,51 % сух. масс., однако с глубиной донных отложений его содержание увеличивалось до 4,21 % сух. масс. (на 130 мм, рис. 2, б), преобладающей в цикле углерода становится органическая составляющая ($\gamma=0,37$). С учетом скорости осадконакопления (5,3 мм/год [17]) установлено, что максимальная нагрузка на воды бухты приходилась на 90-гг. прошлого столетия. Подобное распределение также подтверждается нашими предыдущими исследованиями [2].

Из результатов наблюдений видно, что донные отложения ст. I и II отличаются по гранулометрическому и химическому составу. При этом содержание органического углерода в донных отложениях ст. I более низкое, несмотря на мелкодисперсный (глинистый) характер осадка. Наиболее вероятной причиной дополнительного обогащения донных отложений ст. II органическим веществом является длительное воздействием сброса в устьевую зону бухты неочищенных коммунальных стоков г. Балаклава при отсутствии очистных канализационных сооружений – обогащенные лабильным органическим веществом сточные воды при определенных гидрометеорологических условиях переносятся в южный бассейн [6]. По нашей оценке ежегодно в прибрежную зону этого района с коммунальными стоками поступает более 300 тонн органического вещества. Обогащению донных

отложений органическим веществом в бухте также способствуют высокие скорости осадконакопления и значительная первичная продуктивность.

Макрозообентос является наиболее информативным и надежным биоиндикатором состояния водной среды и ее антропогенных изменений. Состояние донных осадков как среды обитания бентоса определяют характеристики зообентосных сообществ. Органический материал в отложениях – важный источник пищи для многих видов бентосных организмов. Однако его избыток может вызвать сокращение в видовом богатстве, численности и биомассе из-за истощения кислорода на окисление органического вещества, а также увеличением концентраций токсичных побочных продуктов (аммиак и сероводород), связанных с деструкцией этих материалов, и изменением окислительно-восстановительных условий [18]. По шкале органического обогащения донных отложений Балаклавская бухта имеет высокий уровень эвтрофикации – IV. Как ранее было установлено, при превышении порогового уровня обогащения $25\text{--}30 \text{ мг}\cdot\text{г}^{-1} C_{\text{орг}}$ (2,5–3,0 % масс.) отмечается резкое снижение количественных показателей бентосного сообщества в целом и перестройка его видовой структуры [19]. Кроме того, акватории с высоким содержанием органического вещества в донных отложениях в наибольшей степени способны аккумулировать загрязняющие вещества и влиять на процессы вторичного загрязнения. Видовое разнообразие биоты в исследуемых районах не отличалось насыщенностью. Все это указывает на принадлежность данного района к зонам повышенного экологического риска.

По полученным нами данным в верхнем слое донных отложений зафиксированы субкислородные условия в центральной части Балаклавской бухты (ст. I). Данные условия оказывают влияние на распределение и развитие бентосных сообществ. Также, исследованные участки бухты (рис. 1), как указывалось выше, характеризовались идентичными показателями содержания органического углерода в верхнем их слое, химия поровых вод на обеих станциях определялась реакциями с участием реакционноспособных форм железа. Отличие данных полигонов заключалось в различном гранулометрическом составе донных отложений, гидродинамическом воздействии, глубине. Более мелкодисперсные морские грунты отмечены на ст. I, а с примесью ракушечника на ст. II. Мелкодисперсный характер осадков, который, с одной стороны, ограничивал поток кислорода в толщу осадков, с другой, расходовался на окисление органического вещества. Тип донных отложений считается одним из главных абиотических факторов, влияющих на структуру макрозообентосных сообществ. Представители инфавны часто точно реагируют на размер частиц, или «текстуру» грунта. Определив соотношение песок-ил-глина можно предсказать ожидаемые здесь формы животных. На границе песка и ила наблюдаются интересные изменения способа добывания пищи бентосными организмами, в песке и на его поверхности преобладают фильтраторы, тогда как на илистых грунтах наиболее обычны формы, питающиеся осадками.

По данным [20], при равных условиях дефицита кислорода на обеих станциях одним из оказывающих на бентосное сообщество факторов может являться фактор загрязнения. Так, наиболее загрязнена мелководная часть Балаклавской бухты (в наших исследованиях ст. I с глубиной 15 м), принимающая сточные и ливневые

воды. Интенсивная антропогенная нагрузка и ограниченный водообмен способствуют аккумуляции загрязняющих веществ на этом участке. Здесь обнаружено заметное превышение ПДК отдельных гидрохимических показателей. От мелководной части к взморью (ст. II) концентрация биогенных веществ и БПК₅ падает, тогда как содержание растворенного кислорода и pH растет. И, действительно, на ст. I бентосное сообщество бедно и представлено тремя видами полихет (табл. 2). Усугубляет состояние экосистемы в акватории ст. I наличие выхода сточных хозяйственно-бытовых вод у канализационного коллектора г. Балаклавы. Соответственно, при значительных уровнях загрязнения донных отложений отмечается снижение видового состава гидробионтов, его бедность и низкие показатели биомассы и численности.

Одной из отличительной особенности исследуемых участков является глубина пробоотбора (ст. I – 15 м, ст. II – 26 м). На более глубоководной станции биоразнообразие бентосного сообщества гораздо выше, чем на мелководной. Подобное явление отмечалось и ранее [21] когда, в данной акватории количество видов зообентоса рыхлых грунтов росло с глубиной.

В Балаклавской бухте многими исследователями [22–24] отмечается сильная пятнистость в распределении бентосного сообщества, которая, в первую очередь связана с гидродинамическим режимом и особенностями акватории. Но, в целом [22] отмечается, что в последние годы в акватории бухты улучшилось состояние донных сообществ, выраженное в существенном увеличении биомассы, численности и видового разнообразия бентосных организмов. Вместе с тем большинство наиболее массовых видов бентосных организмов относятся к устойчивым к загрязнению видам, что свидетельствует о значительном загрязнении бухты. Анализ [25] характера кривой доминирования-разнообразия макрозообентоса Балаклавской бухты показал, что в её центральной части условия для развития макрозообентоса хуже, чем на других участках. Аналогичные показатели получены и в нашем исследовании. На ст. I преобладали с одинаковыми показателями по численности два вида полихет *Capitella capitata* (Fabricius, 1780) и *Notomastus profundus* (Eisig, 1887) с численностью 26 экз./м², биомасса составляла 0,003 и 0,001 г/м² соответственно. У третьего обнаруженного вида *Heteromastus filiformis* (Claparède, 1864) – 0,005 г/м² (табл. 2). Тогда как ее численность составила 13 экз.·м⁻².

Все обнаруженные виды полихет являются устойчивыми и могут использоваться в роли видов-индикаторов загрязнения акватории. Так, по мнению многих авторов [26, 27], *Capitella capitata* считается признанным позитивным индикатором органического загрязнения, устойчивым к дефициту кислорода и достигающим максимального обилия при сильном загрязнении среды, а *Heteromastus filiformis* является индикатором эвтрофных вод.

Таблица 2

**Количественные характеристики макрозообентоса исследуемых участков
б. Балаклавская в 2018 г.**

Виды	Станция I		Станция II	
	Численность экз. · м ⁻²	Биомасса г · м ⁻²	Численность экз. · м ⁻²	Биомасса г · м ⁻²
<i>Anadara inaequalvis</i> (Bruguière, 1789)	0	0	53	0,113
<i>Mytilaster lineatus</i> (Gmelin, 1791)	0	0	493	0,316
<i>Parvicardium exiguum</i> (Gmelin, 1791)	0	0	53	0,135
<i>Pitar mediterraneus</i> (Aradas & Benoit, 1872)	0	0	13	1,080
<i>Pitar rudis</i> (Poli, 1795)	0	0	306	0,991
<i>Bittium reticulatum</i> (da Costa, 1778)	0	0	5586	83,501
<i>Mangelia costata</i> (Pennant, 1777)	0	0	13	0,032
<i>Rissoa membranacea</i> (J. Adams, 1800)	0	0	26	0,096
<i>Rissoa splendida</i> Eichwald, 1830	0	0	13	0,032
<i>Tricolia pullus</i> (Linnaeus, 1758)	0	0	186	3,629
<i>Tritia neritea</i> (Linnaeus, 1758)	0	0	66	7,599
<i>Tritia pellucida</i> (Risso, 1826)	0	0	26	2,268
<i>Turbonilla acuta</i> (Donovan, 1804)	0	0	106	0,143
<i>Cradosrupocellaria bertholletii</i> (Audouin, 1826)	0	0	13	0,909
<i>Crangon crangon</i> (Linnaeus, 1758)	0	0	13	0,067
<i>Actinia equina</i> (Linnaeus, 1758)	0	0	80	0,027
Oligochaeta	0	0	26	0,001
<i>Capitella capitata</i> (Fabricius, 1780)	26	0,003	26	0,012
<i>Heteromastus filiformis</i> (Claparède, 1864)	13	0,005	0	0
<i>Notomastus profundus</i> (Eisig, 1887)	26	0,001	0	0
<i>Polydora cornuta</i> Bosc, 1802	0	0	13	0,001
<i>Spirorbis sp.</i> Daudin, 1800	0	0	1093	0,088

Примечание: индексы Шеннона составили: на ст. I (3 вида): по численности – 1,52, по биомассе – 1,35. Ст. II (20 видов): по численности – 1,80, по биомассе – 1,10.

Рассчитанные индексы Шеннона (примечание табл. 2) были довольно низкими. В первой пробе низкое видовое богатство, а во второй – значительное доминирование моллюска *Bittium reticulatum* (da Costa, 1778) по численности (68,1 %) и биомассе (82,4 %). Ранее также данный вид отмечен как наиболее распространенный (встречаемость 50 %) [22]. При этом для всех обнаруженных видов отмечены довольно низкие значения биомассы. Для большинства видов они не превышали 1–2 г·м⁻². Такие показатели характерны для наиболее загрязненных севастопольских бухт [28].

При анализе изменений основных биотических переменных по градиенту органического обогащения донных отложений по данным [29] при полученных нами концентраций $C_{орг}$ (в верхнем слое (0–5 см) на ст. I и II значения составляли 2,52 и 2,79, в слое 0–14 см – 2,43 и 3,21 % соответственно) отмечается второй минимум численности и биомассы бентоса. При данных показателях [29] могут происходить заметные перестройки в структуре сообществ, когда постепенно исчезают те индикаторные формы (креветки и равноногие ракообразные, многие моллюски-фильтраторы), для которых эдафические условия и кислородный режим в биотопе при усилении эвтрафирования становятся неприемлемыми. В процессе такой сукцессии сообществ преимущество в развитии получают виды, в том числе доминирующий на ст. II моллюск *Bittium reticulatum*, для которых ограничение условий обитания по кислородному режиму и пространству (светлый окисленный слой грунта без признаков сульфат-редукции уменьшается до 1–3 см) не носят выраженного лимитирующего характера.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В период максимальной антропогенной нагрузки поступление органического вещества в придонный слой вод и донные отложения приводит к активному расходованию кислорода на процессы его окисления, однако, в настоящее время определяющим фактором окислительно-восстановительных условий в донных отложениях бухты, являются реакционноспособные формы железа. Так, в центральной ее части содержание растворенных форм железа достигает 2 мМ и это способствует связыванию всего свободного сероводорода и развитию субкислородных условий. В районе мористой ст. II в верхнем слое донных отложений также отмечено развитие субкислородных условий и преобладание процессов с участием растворенных форм железа, однако, начиная с глубины 90 мм реакционноспособных форм железа не достаточно для связывания образующегося в результате сульфатредукции сероводорода, что указывает на развитие анаэробных условий в нижних слоях отложений. Этому также способствуют повышенные концентрации органического углерода (более 4 % сух. масс.).

Отмеченные в настоящее время субкислородные условия в верхнем слое отложений указывают на дефицит кислорода в верхнем слое отложений и формирование зон экологического риска экосистемы Балаклавской бухты. При отсутствии должного внимания и рационального подхода к эксплуатации ее экосистемы субкислородные условия могут сменятся анаэробными, что, непременно, будет способствовать и появлению безжизненных участков акватории

бухт, где невозможно функционирование бентосных сообществ либо будет наблюдаться снижение его биоразнообразия и численности. Уже отмечено, что представленные виды и их характеристики (биомасса и т.д.) характерны для загрязнённых участков севавтопольского побережья. Наблюдаемое содержание органического вещества в донных отложениях привело к тому, что кислород не является основным его окислителем.

Работа выполнена в рамках государственного задания ФИЦ ИнБЮМ по теме государственного задания «Молисмологические и биогеохимические основы гомеостаза морских экосистем» (№ гос. регистрации АААА-А18-118020890090-2), а также в рамках государственного задания ФГБУН МГИ 0827-2018-0004 выполнен химический анализ донных отложений, проекта РФФИ 18-45-920008 выполнены отбор проб и анализ данных.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность м.н.с. отдела морской санитарной гидробиологии ФИЦ ИнБЮМ Витер Т. В. за помощь в определении видового состава бентосных моллюсков в Балаклавской бухте и расчёте основных индексов.

Список литературы

1. Орехова Н. А. Кислород и сульфиды в донных отложениях прибрежных районов Севастопольского региона Крыма / Н. А. Орехова, С. К. Коновалов // Океанология. – 2018. – 58, №5. – С. 739–750.
2. Орехова Н. А. Органическое вещество и гранулометрический состав современных донных отложений Балаклавской бухты (Черное море) / Н. А. Орехова [и др.] // Морской гидрофизический журнал. – 2018. – 34, № 6. – С. 523–533.
3. 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.
4. Ломакин П. Д. Океанологическая характеристика и оценка загрязнения вод Балаклавской бухты / П. Д. Ломакин, М. А. Попов. – Севастополь: ЭКОСИ-Гидрофизика, 2011. – 184 с.
5. Гуров К. И. Факторы формирования и отличительные особенности физико-химических характеристик донных отложений Балаклавской бухты (Черное море) / Гуров К. И., Овсяный Е. И., Котельянец Е. А., Коновалов С. К. // Морской гидрофизический журнал. – 2015. – №4. – С. 51–58.
6. 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.
7. Розанов А. Г. Донные осадки Кандалакшского залива Белого моря: марганцевый феномен / А. Г. Розанов, И. И. Волков // Геохимия. – 2009. – №10. – С. 1067–1085.
8. Петелин В. П. Гранулометрический анализ морских донных осадков / В. П. Петелин. – М.: Наука, 1967. – 128 с.
9. UNEP/IOC/IAEA. Manual for the geochemical analyses of marine sediments and suspended particulate matter // UNEP. – 1995. – № 63. – 74 p.
10. Люцарев С. В. Определение органического углерода в морских донных отложениях методом сухого сжигания / С. В. Люцарев // Океанология. – 1986. – 26, 4. – С. 704–708.

11. Орехова Н. А. Полярография донных осадков Севастопольской бухты / Н. А. Орехова, С. К. Коновалов // Морской гидрофизический журнал. – 2009. – №2. – С. 52–66.
12. 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.
13. Определитель фауны Чёрного и Азовского морей. Свободноживущие беспозвоночные. Киев: Наукова думка, 1968. – Т. 1. – 437 с.
14. Определитель фауны Чёрного и Азовского морей. Свободноживущие беспозвоночные. Киев: Наукова думка, 1969. – Т. 2. – 536 с.
15. Определитель фауны Чёрного и Азовского морей. Свободноживущие беспозвоночные. Киев: Наукова думка, 1972. – Т. 3. – 340 с.
16. Орехова Н. А. Компоненты цикла углерода экосистемы Севастопольской бухты (Черное море) по данным 2017 г. / Н. А. Орехова // Экологическая безопасность прибрежной и шельфовой зон и комплексное использование ресурсов шельфа: Сб. научных трудов. – Севастополь: ЭКОСИ-Гидрофизика, 2017. – Вып. 4. – С. 39–46.
17. Мирзоева Н. Ю. Потоки миграции и депонирования послеаварийных радионуклидов ⁹⁰Sr и ¹³⁷Cs в различных районах Черного моря (элементы биогеохимических циклов) / Н. Ю. Мирзоева [и др.] // Наукові праці. Техногенна безпека. Миколаїв: Вид-во ЧДУ ім. Петра Могили, 2013. – Т. 210, вип. 198. – С. 45–51.
18. Nyland J. Organic carbon content of sediments as an indicator of stress in the marine benthos / Nyland J., Balthis L., Karakassis I., Magni P., Petrov A., Shine J., Vestergaard O., Warwick R. // *Mar Ecol Prog Ser.* – 2005. – Vol. 295. – P. 91–103.
19. Петров А. Н. Реакция прибрежных макробентосных сообществ Чёрного моря на органическое обогащение донных отложений / А. Н. Петров // Экология моря. – 2000. – Вып. 51. – С. 45–51.
20. Ломакин П. Д. Оценка степени загрязнения и перспектива экологических исследований вод Балаклавской бухты / П. Д. Ломакин, М. А. Попов // Экологическая безопасность прибрежной и шельфовой зон моря. – 2014. – № 28. – С. 195–214.
21. Ревков Н. К. Бентос прибрежной зоны Южного берега Крыма (Балаклава – м. Айя): состав и состояние / Н. К. Ревков и др. // Гидробиологический журнал. – 2000. – Т. 36, № 4. – С. 3–10.
22. Алёмов С. В. Многолетние изменения макрозообентоса Балаклавской бухты / С. В. Алёмов // Наук. зап. Терноп. нац. пед. ун-ту. – 2010. – № 3 (44). – С. 6–9.
23. Ревков Н. К. Таксоцены моллюсков биотопа рыхлых грунтов Балаклавской бухты (Крым, Чёрное море) / Н. К. Ревков // Экология моря. – 2006. – Вып. 72. – С. 38–46.
24. Миронов О. Г. Комплексные экологические исследования Балаклавской бухты / О. Г. Миронов, Л. Н. Кирюхина, С. В. Алёмов // Экология моря. – 1999. – Вып. 49. – С. 16–21.
25. Алёмов С. В. Макрозообентос прибрежных наносов как показатель экологического состояния акватории / С. В. Алёмов, В. А. Лей // Збірник наукових праць СНУАЕтаП. – 2010. – С. 65–71.
26. Belan T. A. Pollution indicator species in the communities of soft bottom macrozoobenthos in Amursky Bay (Peter the Great Bay, Sea of Japan). Volume 2. / Belan T. A., Moshchenko A. V. – Vladivostok: Dalnauka, 2009. – P. 147–172.
27. 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. – Вып. 25, Т. 1. – С. 327–334.
28. Миронов О. Г. Санитарно-биологические аспекты экологии севастопольских бухт в XX веке / О. Г. Миронов, Л. Н. Кирюхина, С. В. Алёмов. – Севастополь, 2003. – 185 с.
29. Петров А. Н. Реакция прибрежных макробентосных сообществ Черного моря на органическое обогащение донных отложений / А. Н. Петров // Экология моря. – 2000. – Вып. 51. – С. 45–51.

ORGANIC CARBON AND REDOX CONDITIONS IN BOTTOM SEDIMENTS OF THE BALAKLAVA BAY

Orekhova N. A., Ovsyany E. I., Tikhonova E. A.

Marine Hydrophysical Institute of RAS, Sevastopol, Russia

A. O. Kovalevsky Institute of Biology of the Southern Seas of RAS, Sevastopol, Russia

E-mail: tihonova@mail.ru

Marine coastal systems are stressed from anthropogenic pressure due to human activity and the level of pressure permanently increases. One of such ecosystem is Balaklava Bay (the Black Sea). It has been established that in the period of maximum anthropogenic influence, organic matter intake down bottom waters and sediments of the bay leads to active oxygen consumption for its oxidation and reactivity iron determines redox conditions in the bottom sediments. In the central part of the bay, concentration of dissolved iron reaches 2 mM and this concentration promotes binding of all free sulfides and appearance of suboxic conditions. In the area of the seaward station II, suboxic conditions and the predominance of processes with dissolved iron are noted in the upper layer of the bottom sediments, however, starting from 90-mm depth, reactive forms of iron are not sufficient to bind all sulfides, resulting from sulfatereduction. This fact reveals anaerobic conditions in the lower layers of sediments. High organic carbon concentrations (more than 4 % dry wt.) promote anaerobic conditions as well.

Analysis of changes in the main biotic variables according to gradient of organic carbon abundance in the bottom sediments, using data of organic carbon concentrations (in the upper 0–5 cm layer at stations I and II, the values were 2.52 and 2.79 % dry wt., and in the 0–14 cm layer they were 2.43 and 3.21 % dry wt. respectively), reveal a second minimum of benthos abundance and biomass. According with these characteristics, noticeable rearrangements can occur in the structure of communities. It manifests in indicator forms, such as shrimps and isopod crustaceans, the most of mollusk filters etc., for which oxygen regime in the biotope become unacceptable when eutrophication is become severe, gradually disappear. During such succession of communities, the main species became types, including the predominant at station II mollusk *Bittium reticulatum*, for which the restriction of oxygen regime and space are not pronounced limited factors.

The current suboxic conditions in the upper sediments layer point out to the oxygen deficiency here and the appearance zones of ecological risk in the ecosystem of Balaklava Bay. In the absence of proper attention and a rational approach to the exploitation of its ecosystem, suboxic conditions can be replaced by anaerobic ones, which will certainly contribute to the appearance of lifeless sections of the bays, where the functioning of benthic communities is impossible or a decrease in its biodiversity and number is observed. It has already been noted that the presented species and their characteristics (biomass, etc.) are characteristic of contaminated sites on the Sevastopol coast. The observed concentration of organic matter in the bottom sediments has led to the fact that oxygen is not its main oxidizing agent.

Keywords: bottom sediments, geochemical characteristics, macrozoobenthos, Balaklava bay, Black Sea.

References

1. Orekhova N.A., Konovalov S.K., Oxygen and sulfides in bottom sediments of the coastal Sevastopol region of Crimea, *Journal Oceanology*, **58**(5), 679 (2018).
2. Orekhova N.A., Ovsyany E.I., Gurov K.I., Popov M.A., Organic matter and grain-size distribution of the modern bottom sediments in the Balaklava Bay (the Black Sea), *Physical Oceanography*, **25**(6), 479 (2018).
3. Fomin V.V., Repetin L.N., Numerical simulation of wind currents and propagation of impurities in the Balaklava Bay, *Physical Oceanography*, **15**(4), 232 (2005).
4. Lomakin P.D., Popov M.A. Oceanological characteristic and pollution estimation of waters of the Balaklava Bay, (Sevastopol, ECOSI-Hydrophysica, 2011), p. 184.
5. Gurov K.I., Ovsyany E.I., Kotelyanets E.A., Konovalov S.K., Factors of formation and features of physical and chemical characteristics of the bottom sediments in the Balaklava Bay (the Black Sea), *Physical Oceanography*, **4**, 46 (2015).
6. Popov M.A., Chepuzhenko A.I., Eremin I.U. Determination of concentration and spatial distribution of pollution in the Balaklava Bay's waters, *Ecological safety of coastal and shelf zones and complex using of shelf resources: Digest of Scientific Works*, **12**, 202 (2005).
7. Rozanov A.G., Volkov I.I., Bottom sediments of Kandalaksha Bay in the White Sea: the phenomenon of Mn, *Geochem. Int.* **43** (10), 1004 (2009).
8. Petelin V.P. Grain-size analysis of bottom sediments (M.: The Scientific World, 1967).
9. UNEP/IOC/IAEA. Manual for the geochemical analyses of marine sediments and suspended particulate matter // UNEP. – 1995. – № 63. – 74 p.
10. Lutzarev S.V., Organic carbon determination in marine bottom sediments by dry burning method, *Journal of Oceanology*, **26**(4), 704 (1986).
11. Orekhova N.A., Konovalov S.K., Polarography of the bottom sediments in the Sevastopol Bay, *Physical Oceanography*, **19**(2), 111 (2009).
12. Brendel P. J., Luther III, G.W., Development of a Gold Amalgam voltammetric microelectrode for determination of dissolved Fe, Mn, O₂, and S (-II) in porewaters of marine and freshwaters sediments, *Envir. Sci. Technol.*, **29**, 751 (1995).
13. The determinant of the fauna of the Black and Azov seas. Free-living invertebrates (Kiev, 1968).
14. The determinant of the fauna of the Black and Azov seas. Free-living invertebrates (Kiev, 1969).
15. The determinant of the fauna of the Black and Azov seas. Free-living invertebrates (Kiev, 1972).
16. Orekhova N.A. Carbonate system components of Sevastopol Bay's ecosystem (the Black Sea) using data of 2017, *Ecological safety of coastal and shelf zones and complex using of shelf resources: Digest of Scientific Works*, **4**, 39 (2017).
17. Mirzoeva N. U., Gulin S. B., Arkhipova C. I., Korkishko N. F., Migal L. V., Moseychenko I. N., Sidorov I. G. Migration fluxes and deposition of post-accident radionuclides of ⁹⁰Sr and ¹³⁷Cs in the different parts of the Black Sea (the elements of biogeochemical cycles), *The Scientific works. Man-made safety. Mikolaev: Iss. Of CDU of Petra Mogilu*, **210**(198), 45 (2013).
18. Hyland J., Balthis L., Karakassis I., Magni P., Petrov A., Shine J., Vestergaard O., Warwick R. Organic carbon content of sediments as an indicator of stress in the marine benthos, *Mar Ecol Prog Ser.*, **295**, 91 (2005).
19. Petrov A. N. The Black Sea coastal macrobenthos community reaction on the organic carbon enrichment in bottom sediments, *Marine ecology*, **51**, 45 (2000).
20. Lomakin P. D., Popov M. A. Estimation of pollution load and perspective of ecological studies of the Balaklava Bay waters, *Ecological safety of coastal and shelf zones and complex using of shelf resources: Digest of Scientific Works*, **28**, 195 (2014).
21. Revkov N. K., Kolesnikova E. A., Valovaya N. A., Mikhaylova T. V., Mazlumyan S. A., Shalyapin V. K. Benthos of the coastal zone of the southern shore of the Crimea (Balaklava – Cape Aya): its composition and state, *Hydrobiological Journal*, **37**(5), 10 (2001)
22. Alyemov S. V. Long-term macrozoobenthos changes in Balaklava Bay, *The scientific notes of Ternopol National Pedagogical University*, **3**(44), 6 (2010).
23. Revkov N. K. Mollusks taxocene of the soft-bottom biotope in Balaklava bay (Crimea, the Black Sea), *Marine ecology*, **72**, 38 (2006).

24. Mironov O. G., Kiryukhina L. N., Alyemov S. V., Complex ecological investigations of Balaklava Bay, *Marine ecology*, **49**, 16 (1999).
25. Alyemov S. V., Ley V. A., Macrozoobenthos of coastal sediments as an indicator of ecosystem's ecological state, *Digest of scientific works SNUNEI*, 65 (2010).
26. Belan T. A., Moshchenko A. V., Pollution indicator species in the communities of soft bottom macrozoobenthos in Amursky Bay (Peter the Great Bay, Sea of Japan). Volume 2, (Vladivostok: Dalnauka, 2009), 147.
27. Losovskaya G. V. About indicator and tolerant species of polychaete (on the example of the North-Western part of the Black Sea), *Ecological safety of coastal and shelf zones and complex using of shelf resources*, **25**(1), 327 (2011).
28. Mironov O. G., Kiryukhina L. N., Alyemov S. V., Sanitary and biological aspects of the ecology of the bays of Sevastopol in the XX century (Sevastopol, 2003)
29. Petrov A. N., The reaction of the coastal macrobenthic communities of the Black Sea to the organic enrichment of sediments, *Marine ecology*, **51**, 45 (2000).