

## **ХИМИЯ НА МОРЕТО**

### **ГЕОХИМИЯ И ГИДРОХИМИЯ ДУНАЙСКОГО СТОКА И АТМОСФЕРНЫХ ОСАДКОВ В СВЯЗИ С СОВРЕМЕННЫМИ СЕДИМЕНТАМИ ЧЕРНОГО МОРЯ**

**Александр В. Рождественский**

*Институт океанологии, БАН (Варна)*

Речной сток и атмосферные осадки дают основное аллохтонное вещество морских седиментов, а также имеют значение для формирования некоторых автотонных образований. Состав и количество поступающих твердых и растворенных компонентов имеют изменения, которые отражаются на водных отложениях моря.

В течение ряда лет мы проводили исследования, используя гидрохимические, геохимические и гранулометрические методы (средние данные в Табл. 1 и 2). Результаты периодически публиковались (Рождественский, 1958, 1962, 1964, 1967 и др.). Из рек, впадающих в Черное море, Дунай дает около 70% стока. Вода поступает непосредственно в море, тогда как ряд других крупных рек (Днепр, Южный Буг, Днестр) имеют лиманы, в которых в значительной степени задерживаются донные наносы и отчасти взвешенные частицы, а также не отсутствуют процессы перехода известной части некоторых растворенных компонентов в взвешенную форму.

Дунайские донные наносы обуславливают в основном рост дельты. Дунайский песок является главным ком-

понентом морских пляжей северно от Констанцы (Мамая), а также в районе Жсбрианской бухты. Разносясь течениями, при значительном волнении, он продвигается отчасти в восточном и северном направлении, но главным в южном, на известном расстоянии от берега (Рождественский, 1967)

Основные размеры частиц дунайских наносов между 0.5 и 0.1 mm. Доминирующий компонент состава кварцевый песок (около 90%), с главными примесями  $\text{CaCO}_3$ , средние около 6% и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , около 2% (Рождественский, 1968). Количественные оценки донных наносов Дуная у отдельных авторов имеют большие различия, но доминируют стоимости около 1-2% по сравнению с взвешенными наносами (Михайлов, Дьякону, 1963). Средний годовой сток взвешенных дунайских наносов оценивается этими авторами в 67.5 млн.t. Это отвечает ориентировочному годовому стоку донных наносов категории около 1 млн.t. Наши исследования за период 1954-1961 г. дают средний годовой неорганический взвешенный сток Дуная 50.7 млн.t и сток органической мути 5.4 млн.t (Рождественский, 1962).

Средние стоимости за период 1962-1965 г. - 43.4 млн.т неорганической взвеси и 5.5 млн.т органической. Последние годы отмечается сильное уменьшение содержания взвешенных веществ в дунайской воде под влиянием естественных и антропогенных факторов (Рождественский, 1980), оформляющееся за период 1976-1980 г. средний годовой сток взвешенных наносов в Черное море категории 20 млн.т. При указанном среднем наиболее вероятным соотношением между взвешенным и донным стоком, количество последнего должно уменьшится до категории 300 тыс.т в год. Взвешенный и донный сток всех черноморских рек, если учесть антропогенные изменения в Днестре, Днестре и др., очевидно движется теперь около 30-35 млн.т в год.

Основные размеры частиц взвешенного дунайского стока распределяются в интервале 0.1-0.01 мм (средне 50.6%) и менее 0.01 мм (37.4%). Главный компонент - алюминиевые силикаты (глины) и очень мелкие частицы кварца, среднее содержание карбоната кальция - около 19%; содержание  $Fe_2O_3$  обычно несколько превышает 8%, а органического вещества 7% (Табл. 1).

Таблица 1. Процентное содержание главных компонентов взвеси Дунайского стока пылевых осадков в районе болгарского черноморского побережья сухого вещества сероводородного ила с глубины 200 м. у границы болгарского черноморского шельфа

Компонент	Дунайская взвесь	Атмосферная пыль	Сероводор. ил
$SiO_2$	37.47	44.14	29.91
$Al_2O_3$	25.33	18.77	16.31
$Fe_2O_3$	8.65	8.18	14.25
FeS	---	---	2.18
CaO	10.78	9.0	13.73
MgO	1.38	2.62	2.31
$CO_2$	8.48	6.74	12.35
$P_2O_5$	0.25	0.08	0.39
Орг. вещество	7.20	1.10	2.67

Довольно значительно содержание взвешенного марганца (0.30%  $Mn_2O_3$ ) и суммарного - органического и неорганического, взвешенного фосфора (0.25%  $P_2O_5$ ).

Пылевые осадки на поверхность моря в непосредственной близости от берега довольно велики. В районе Варненского залива за год выпадает в среднем 91  $g/m^2$ . Из них 36 г органических частиц (растительные остатки, семена, мелкие насекомые и др.), 22 г сравнительно крупных песчинок и 33 г действительно пылевых частиц с основным размером 0.03 мм и менее. Такие пылевые частицы переносятся нередко через все море, поступая со стороны приазовских и прикаспийских районов, главным в марте и апреле, а иногда поступают даже со стороны Африки, переносясь через Средиземное море (Рождественский, 1964). В зависимости от происхождения пылевых осадков замечаются чувствительные колебания состава. Содержание органических веществ значительно меньше, чем в крупных прибрежных осадках. Доминируют алюминиевые силикаты. Содержание мелкого кварца несколько больше, чем в дунайской взвеси; несколько повышено содержание магния.

В общих чертах различия состава дунайской взвеси и атмосферной пыли не очень велики (Табл. 1). В количественном отношении, учитывая известное уменьшение выпадения пыли к центральному частям моря, приближительная оценка для всего Черного моря около 10 млн.т в год. К этому нужно прибавить около 1 млн.т крупных орга-

нических и неорганических частиц, поступающих в прибрежный шельф.

Тенденция выпадения пылевых осадков, по наблюдениям в Варненском заливе, небольшое увеличение в последние годы ( $96 \text{ g/m}^2$  за год).

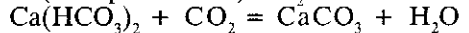
Особое место в составе пыли занимает содержание сульфатов труднорастворимых и растворимых. Среднее содержание  $\text{SO}_3$  - около 2%, но иногда наступает сульфатизация пылевых осадков в районах крупных промышленных центров и населенных пунктов, особенно в влажную погоду. Так, в апреле 1973 г. при обильном выпадении пыли в районе Варненского залива за 4 дня (после туманов и слабых дождей) в пробе, оставленной на открытом воздухе, содержание  $\text{SO}_3$  от первоначального количества 0.37% увеличилось до 15.42%, а содержание  $\text{CO}_2$  карбонатов уменьшилось от 17.50 до 0.32% (Рождественский, 1973).

Сравнение состава речной взвеси и атмосферной пыли с главными компонентами сероводородного ила у границы черноморского шельфа перед болгарским берегом (глубина 200 м) показывает уменьшение процента окисей кремния и алюминия и значительное увеличение содержания железа (кроме окисного появляется и сульфидное) и карбоната кальция (Табл. 1). Накопление этих компонентов в илу является результатом не только известной селекции состава с удалением от берега, но и осаждения некоторых автохтонных взвесей.

В этих процессах осадкообразования участвуют и растворенные компоненты, поступающих в море вод.

Главнейшим растворенным компонентом речных и атмосферных вод являются бикарбонаты (Табл. 2). Вместе с щелочноземельными и некоторыми другими катионами бикарбонатный анион и находящийся с ним в равновесии карбонатный анион чувствительно уча-

ствуют в образовании карбонатных осадков моря - органогенных и неорганического происхождения. Кроме створок и скелетов некоторых гидробионтов образуется взвесь  $\text{CaCO}_3$  при увеличении pH воды от уменьшения содержания свободной  $\text{CO}_2$  при фотосинтезе и при повышении температуры. В прибрежных частях Черного моря, при сильных локальных „цветениях“ воды, после истощения свободной  $\text{CO}_2$ , наступает потребление фитопланктоном полусвязанной (бикарбонатной)  $\text{CO}_2$ .



При этом выпадение карбонатного осадка замечается не только по белесому цвету воды, примешивающемуся к основной окраске от соответственного массово развившегося планктонного организма, но и по уменьшению щелочности воды. Экстремум был отмечен в июне 1979 г. в районе Варненского залива -  $1.50 \text{ mg equiv./l}$ , при норме  $3.34 \text{ mg equiv./l}$  (Рождественский, 1981).

В глубинных водах Черного моря, содержащих кроме  $\text{H}_2\text{S}$  значительное количество свободной  $\text{CO}_2$ , наступает растворение известного количества карбонатной взвеси и увеличение щелочности. Вертикальный водообмен между сероводородным и кислородным слоями, при неполной обратимости процессов, вместе с испарениями отражается на поверхностных водах Черного моря в виде некоторой „сверхщелочности“.

Годовое поступление бикарбонатного аниона Дуная (вместе с карбонатным) - около 56 млн.t, а с атмосферными осадками поступают около 3 млн.t. Общая приходная часть баланса  $\text{HCO}_3^-$ , включая остальные реки, нижнебосфорское течение и керченское течение, около 100 млн.t. Приблизительно столько же и расходная часть (главно сток с верхнебосфорским течением). Очевидно, что известное автохтонное осаждение в районе мелководного шельфа уравновешивает

Таблица 2. Главные компоненты, растворенные в дунайской воде нижнего течения и атмосферных водах в районе Черного моря

Компонент	Дунай		Атмосферные воды	
	mg/l	%	mg/l	%
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	188.60	53.27	12.12	30.84
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	1.16	0.33	---	---
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	38.47	10.87	7.97	20.28
Cl <sup>-</sup>	19.25	5.44	4.36	11.09
Ca <sup>2+</sup>	56.23	15.88	2.41	6.13
Mg <sup>2+</sup>	13.94	3.94	1.51	3.84
Na <sup>+</sup>	9.88	2.79	5.52	14.05
K <sup>+</sup>	3.85	1.09	0.26	0.66
Org. в-во	8.14	2.30	2.98	7.58
SiO <sub>2</sub>	7.09	2.0	0.48	1.22
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	6.50	1.84	0.93	2.37
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0.18	0.05	0.47	1.20
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	0.17	0.05	0.22	0.56
Fe <sup>3+</sup>	0.08	0.02	0.05	0.13

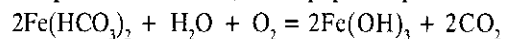
вается растворением в глубинных водах, а основная масса осаждающихся карбонатов соответствует в количественном отношении карбонатной взвеси рек и атмосферных пылевых осадков. Суммарное годовое поступление карбонатной взвеси ранее было категории 14 млн.t. Имея ввиду уменьшение в последние годы дунайского взвешенного и донного стока и небольшое увеличение пылевых осадков, можно ожидать уменьшение осаждающегося в море карбоната кальция того происхождения до около 9 млн.t.

Эта величина может несколько увеличиться за счет абразии и биогенных процессов. Следует однако отметить растущее укрепление берегов и известное уменьшение стока других сравнительно значительных черноморских рек.

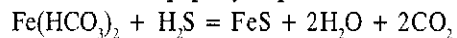
Другой важный компонент донных илов железо поступает в море преимущественно во взвешенном состоянии. Средний годовой дунайский сток в море,

по многолетним данным, составляет 2.8 млн.t взвешенного и 20 тыс.t растворенного железа. Суммарное поступление всех черноморских рек около 3.5 млн.t. Пылевые осадки и дожди на поверхность моря дают за год около 600 тыс.t. Поступление от других источников невелико. Среднее общее поступление за год около 4+4.5 млн.t. В связи с уменьшением стока за период 1976-1980 гг. среднее поступление 2.4 млн.t. Через Босфор в среднем за год выносится около 133 тыс.t взвешенного и 4 тыс.t растворенно-

го железа, а остальное оседает в Черном море-в основном в составе глинистой мути перед дельтой Дуная, в лиманах и предустьевых пространствах других рек в районе шельфа. В отдаленных от берега глубоководных районах осаждаются более тонкие взвеси. В богатых кислородом верхних слоях моря (главно на мелководье) частично осаждается и растворенное железо, как ферригидрат:



В глубоководной сероводородной зоне осаждается феросульфид:



Накопление марганца в илах Черного моря благоприятствуется фактом, что в верхних слоях моря, богатых кислородом, наступает значительный переход растворенной формы этого элемента в взвешенную; осаждение происходит главно в илах шельфа. При опускании в глубинные сероводородные воды богатые CO<sub>2</sub>, отмечаются условия благоприят-

являющиеся переходу в растворенную форму (Скопинцев, 1975), но не отсутствуют и процессы известного осаждения в илы. Приблизительный сток Дуная - ежегодно около 64 тыс.т марганца, включительно 14 тыс.т растворенного. Поступление от всех рек, пылевых осадков и других источников дает за год около 96 тыс.т. Годовой сток марганца через Босфор около 10 тыс.т, т.е. в Черном море ежегодно остается около 85 тыс.т марганца.

Осаждение фосфора в донные илы в количественном отношении зависит также главным образом от речного стока. Дунай вносит за год около 49 тыс.т взвешенного (неорганического и органического) фосфора и 11 тыс.т растворенного фосфатного фосфора. Последние годы отмечается уменьшение количества взвешенного и увеличение растворенного фосфора в дунайском стоке, но среднее суммарное количество почти не изменяется. При условии близкого к дунайскому содержания фосфора в других реках общий речной сток в море этого элемента - около 87 тыс.т, а поступление с пылевыми и водными осадками на поверхность моря - около 22 тыс.т в год. Расход через Босфор, при среднем содержании фосфора в верхнем 50-метровом слое черноморской воды перед Босфором  $10 \text{ mg/m}^3$  (Рождественский, 1979), движется около 7 тыс.т. Таким образом, при сохранении баланса фосфора в черноморской воде, ежегодно в илы должно поступать свыше 100 тыс.т. неорганического и органического фосфора. Часть его (главно в районе мелководья), при зимних процессах размешивания водных масс, возвращается в воду. Антропогенное поступление фосфора с береговых источников непосредственно в море на настоящем этапе увеличено.

Органическое вещество моря, поступающее в донные илы, имеет в значительной степени автохтонное происхождение. Аллохтонная органика, в послед-

ние годы, движется около 2-3 млн.т. (ранее дунайский взвешенный сток выносил в море около 5 млн.т. органических частиц); вместе с другими реками и течениями в проливах годовое поступление органической взвеси в Черное море в настоящее время около 4-5 млн.т. С другой стороны, в результате урбанизации, массового развития курортов, роста промышленности, укрупнения и химизации сельского хозяйства увеличилось непосредственное поступление в море не только биогенных элементов и растворенной органики, но и взвешенных и крупных органических частиц, часто неспецифичных для экологии мелководья и содержащих особых сапробионтов. Вместо полей орошения и других средств очистки часто применяется т.н. „глубоководный“ неочищенный сброс загрязненных вод. Особенно он опасен для северозападной мелководной части Черного моря и других прибрежных районов, где локально в летние месяцы, при тихой погоде, отмечается иногда у дна сильный дефицит кислорода, на базе гниения органических веществ, замор донных организмов и даже появление сероводорода в донных илах сравнительно недалеко от берега.

Большое значение для этого имеет и чувствительное увеличение поступления в илы отмирающей автохтонной органики, вследствие эвтрофизации черноморских вод (главно в районе мелководного шельфа).

Кроме „цветений“ фитопланктона отмечается известное увеличение развития некоторых макрофитов и накопление у дна и по побережью их гниющей массы. Для некоторых видов однако условия мелководья очевидно становятся неблагоприятными, ввиду увеличения аллохтонной антропогенной органики и некоторых других неспецифических компонентов. Связь с глубинным черноморским сероводородом не существует. Благоприятным условием для развития би-

оты (эвтрофикации) является продолжительная тенденция уменьшения солёности поверхностных вод и известное увеличение температуры, однако после этого наступают периоды известного увеличения солёности и понижения температуры. Несмотря на это процесс эвтрофикации и накопления у дна шельфа разлагающейся органики про-

должается.

Общий вывод-тенденция последние годы уменьшения поступления в море аллохтонных неорганических осадков. Пылевые осадки, имеют второстепенное значение по сравнению с твердым стоком рск. По отношению органического вещества отмечается тенденция известного увеличения.

## ЛИТЕРАТУРА

Михайлов, В.Н., К. Дьякону. 1963. Сток наносов. В: Гидрология устьевой области дуная. М., Гидрометеиздат. 177-191.

Рожественски, А.В. 1958 Състав на главните хидрометеори в района на Черноморското крайбрежие и значението му за химичната динамика на морските води. Изв. Хим. инст., VI, 131-148.

Рожественски, А.В. 1962. Химизъм на дунавските води и влиянието му върху водите на Черно море. Изв. Инст. рибовъд. и риболов - Варна, III, 199-243.

Рожественски, А.В. 1964. Прашните валежи по черноморското крайбрежие в района на Варна през март-април 1960 г. Изв. Инст. по рибовъд. и риболов Варна IV, 99-108.

Рожественски, А.В. 1967. Грануметрическите и химическите исследования прибрежных песков и донных отложений в районе болгарского черноморского побережья. Океанология М. VII, вып. 6, 1020-1024.

Рожественски, А.В. 1973. Наблюдения над прашните валежи и техният състав в района на черноморския и средиземноморския басейн. Рибно стопанство, XX, N 6, 27-28.

Рожественски, А.В. 1979. Химическите основи продуктивности. В: Основи биологическата продуктивность Черного моря. Киев, Наукова думка, 34-62.

Рожественски, А.В. 1980. Особенности на химизма на дунавските води през периода 1976-1980 г. и отражението му върху черноморските води. В: Отчет по темата "Влияние на естествени и антропогенни фактори върху динамиката на химическия състав на водите в западната част на Черно море с оглед на органичните и неорганичните ресурси". БАН, ИО-Варна.

Рожественски, А.В. 1981. Причини и хидрохимичен ефект на „цъфтежите“ на морската вода по българското крайбрежие през 1979 г. Океанология С.; 8, 29-39.

Скопичев, Б.А. 1975. Формирование современного химического состава вод Черного моря. М., Гидрометеиздат. 336 с.

Рожественски, А.В. 1968. Chemischer und Schwebstoffabfluss der Donau im Schwarzen Meer. In: Limnologische Berichte der X Jubiläumstagung Donauforschung, BAW SIL, Sofia, 95-102.

# GEOCHEMISTRY AND HYDROCHEMISTRY OF DANUBE INFLOW AND ATMOSPHERIC PRECIPITATION WITH CON- NECTION OF BLACK SEA CONTEMPORARY SEDIMENTS

*Alexander V. Rozhdestvenskiy*

## **(Summary)**

The paper presents an examination of principal Black Sea bottom silts components input with the river inflow, dust and rains. Quantitative data are deduced. The

conclusion, that the principal inorganic components input last years decreases and organic sediments increase.

*Постъпила на 05.09.88 г.*