

МОРСЬКИЙ ЕКОЛОГІЧНИЙ ЖУРНАЛ

УДК: 550.47:628.19(262.5) В. Н. Егоров, акад. НАНУ, г. н. с., С. Б. Гулин, д. б. н., зав. отд., В. Н. Поповичев, н. с., Н. Ю. Мирзоева, к.б.н., зав. лаб., Н. Н. Терещенко, к.б.н, в.н.с., Г. Е. Лазоренко, д.б.н., в.н.с., Л. В. Малахова, к.б.н., с.н.с., О. В. Плотицына, вед. инж., Т. В. Малахова, м.н.с., В. Ю. Проскурнин, м.н.с., И. Г. Сидоров, м.н.с., Л. В. Гулина, м.н.с., А. П. Стецюк, аспирант, Ю. Г. Марченко, вед. инж.

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

БИОГЕОХИМИЧЕСКИЕ МЕХАНИЗМЫ ФОРМИРОВАНИЯ КРИТИЧЕСКИХ ЗОН В ЧЁРНОМ МОРЕ В ОТНОШЕНИИ ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ

Критические зоны по ⁹⁰Sr, ¹³⁷Cs, ^{239,240}Pu, ²¹⁰Po, Hg и хлорорганическим загрязнителям в Чёрном море локализованы в акваториях, примыкающих к территориям с развитой техногенной деятельностью, и в местах интенсивного использования природных ресурсов. Потоки депонирования загрязняющих веществ в геологические депо в критических зонах значительно выше, чем в условно чистых районах. Это обусловлено реализуемым в соответствии с принципом Ле-Шателье – Брауна воздействием биогеохимических механизмов взаимодействия живого и косного вещества с радиоактивными и химическими загрязнителями среды, а также факторами формирования седиментационных процессов в результате биологической продуктивности вод и темпов воспроизводства аллохтонных и автохтонных минеральных и органических взвесей. Максимальная интенсивность биогеохимических процессов кондиционирования эквивалентна её экологической ёмкости при достижении пределов сорбционного и метаболического насыщения загрязнителями живого и косного вещества морской среды.

Ключевые слова: Чёрное море, радиоактивное и химическое загрязнение, биогеохимические закономерности кондиционирования морской среды, критические зоны, радиоизотопный и минеральный обмен живого и косного вещества, седиментационные процессы самоочищения вод

После 1970-х гг. Чёрное море подверглось значительному антропогенному воздействию, климатическим изменениям и вселению агрессивных видов гидробионтов [2, 4, 5, 7, 22, 23, 50, 52, 56]. У его побережий и в шельфовой зоне возникли так называемые критические зоны [21, 24], в пределах которых концентрации загрязняющих веществ в компонентах экосистем превысили уровни, наблюдаемые в условно чистых районах. Приуроченность критических зон к акваториям, испытывающим существенный негативный пресс, свидетельствовала, что в этих районах соотношение между потоками поступления и элиминации загрязняющих веществ определило более высокий стационарный уровень их содержания в морской среде. Задача оптимального использования рекреационных и промысловых ресурсов показала необходимость изучения биогеохимических механизмов формирования критических зон Чёрного моря.

Материал и методы. В качестве основной информационной базы использованы результаты исследований Отдела радиационной и химической биологии ИнБЮМ НАНУ по темам: «Изучение биогеохимических закономерностей формирования потоков радиоактивных, минеральных, органических веществ природного и техногенного происхождения и обусловленного ими экологического риска» (2003-2007 гг.) и «Изучение биогеохимических механизмов формирования критических зон в Чёрном море» (2008-2012 гг.). Исследования проведены в морской акватории Севастополя, на шельфе, в глубоководной части моря и в районах струйных метановых газовыделений. Для определения ⁹⁰Sr, ¹³⁷Cs, ^{239,240}Pu, ²¹⁰Po, Нg и хлорорганических соединений (XOC) использовали общепринятые методики

© В. Н. Егоров, С. Б. Гулин, В. Н. Поповичев, Н. Ю. Мирзоева, Н. Н. Терещенко, Г. Е. Лазоренко, Л. В. Малахова,

О. В. Плотицына, Т. В. Малахова, В. Ю. Проскурнин, И. Г. Сидоров, Л. В. Гулина, А. П. Стецюк, Ю. Г. Марченко, 2013 5

[46]. Первичную продукцию оценивали с помощью радиоуглеродного метода, интенсивность седиментации – на основе радиотрассерных технологий [8–11, 29, 30]. Критические зоны идентифицировали сравнением радиоактивного и химического загрязнения воды, гидробионтов, донных отложений, и степени трофности морской среды в изучаемых районах с условно чистыми районами, которые, как правило, располагались в открытой части Чёрного моря.

Результаты и обсуждение. Перечень обнаруженных в Чёрном море критических зон представлен в табл. 1, их локализация – на рис. 1.

Табл. 1 Потенциально критические зоны в Чёрном море по факторам загрязнения и антропогенному воздействию

Акватория	Фактор					
Днепровско-Бугский лиман	⁹⁰ Sr, ¹³⁷ Cs, ^{239,240} Pu, ²¹⁰ Po, Hg, Aroclor 1254, ΣПХБ ₇ [*] , ΣДДТ**					
Взморье Дуная	¹³⁷ Cs, ⁹⁰ Sr, ^{239,240} Pu, ²¹⁰ Po, Hg, ΣПХБ ₇ , ΣДДТ					
Каркинитский залив	Hg, ^{239,240} Pu, ²¹⁰ Po, ΣДДТ					
Акватория мыса Тарханкут	⁹⁰ Sr					
Прикерченский район	¹³⁷ Cs, ⁹⁰ Sr, ²¹⁰ Po, ΣДДТ					
Акватория Феодосийского	Нд, ΣПХБ7, ΣДДТ					
порта Акратория Каранага	210 D O					
Балаклавская бухта	^{239,240} Ри. ΣΠΧБ ₇ . ΣΠЛТ. гиперэвтрофикация – по оценкам первичной про-					
Durandiabenari Oyrita	дукции в весенне-летний период					
Акватории Севастопольской						
бухты:	230.240-					
Инкерман	^{233,240} Pu, гиперэвтрофикация – по оценкам первичной продукции в летний					
Warman	период 2239,240 ри ¹⁰ ро ХПУЕ ХИЛТ					
Сарания	FU, FU, $2\Pi\Lambda D_7, 2\mu\mu$ Ha SHVE SHIT superproduction to evolve the supervised the structure					
Северная	пд, 211 х б7, 24241, 1 и перэв грофикация – по оценкам первичной продукции					
Голландия	^{239,240} Pu, Hg, ΣΠΧБ ₇ , ΣДДТ					
Константиновская	^{239,240} Pu, Hg					
Стрелецкая	^{239,240} Pu, Hg, ΣПХБ ₇ , ΣДДТ					
Круглая	Гиперэвтрофикация – по оценкам первичной продукции в летне-осенний					
	период					
Ялта (глубоководный сброс)	Hg, ²¹⁰ Po					
Районы локализации метано-	⁹⁰ Sr, Hg, буровые растворы, залповые выбросы и возгорание факелов газа					
вых сипов, углеводородных						
залежей и газовых гидратов						
* – сумма семи конгенеров полихлорбифенилов (ПХБ): 28, 52, 101, 138, 153, 180, 209; ** – сумма п.п' – ДДТ						

Table 1 Potentially critical zones in the Black Sea regarding the pollution and anthropogenic impacts

* – сумма семи конгенеров полихлорбифенилов (ПХБ): 28, 52, 101, 138, 153, 180, 209; ** – сумма п,п' – ДДТ и его метаболитов п,п'–ДДЭ и п,п'–ДДД

* – sum of 7 congeners of polychlorinated biphenyls (PCBs): 28, 52, 101, 138, 153, 180, 209; ** – sum of p,p '-DDT and its metabolites p,p'-DDE and p,p'-DDD

Сравнение представленных на рис. 1а результатов собственных исследования с опубликованными данными (рис. 16) показало, что критические зоны приурочены в основном к местам развитой техногенной деятельности на побережье и шельфе, а также к акваториям с интенсивным судоходством и рекреационным использованием природных ресурсов. Как известно, загрязняющие и эвтрофирующие веще-6 ства поступают на шельф с водосборного бассейна, из подстилающих глубинных слоев, а также атмосферы. Продуцируемое в пределах фотического слоя живое вещество, наряду с аллохтонными взвесями, поглощает загрязнения из водной среды. Оно испытывает негативное воздействие токсикантов и в итоге депонирует их в толще донных отложений в ходе седиментационных процессов.



На определённых масштабах времени донные отложения для экосистемы кислородного слоя являются геологическим депо, а глубинные воды – водным. Представленное на рис. 1а распределение критических зон показало, что основное современное антропогенное загрязнение в Чёрном море воспринимают прибрежные экосистемы кислородной зоны.

Рис. 1 Критические зоны в Чёрном море по радиоактивным и химическим загрязнениям (а) и основные пути поступления загрязняющих веществ (б) с речными водами (1), канализацией (2), через черноморские проливы из смежных морей (3), дампингом (4)

Fig. 1 Critical areas in the Black Sea regarding the radioactive and chemical pollution (a) and main pathways [21] of the contaminant inputs (b) with river waters (1), municipal discharges (2), via straits and from the adjacent seas (3) from dumping (4)

В то же время, по нашему мнению, необходимо учитывать также экологическую опасность антропогенного воздействия на восстановительную зону моря в связи с высокими темпами освоения глубоководных минеральных и углеводородных ресурсов [34, 53, 54].

Приуроченность критических зон непосредственно к источникам загрязнений (рис. 1) свидетельствовала, что интенсивность гидрологических процессов не обеспечивала выравнивания градиентов в полях распределения радиоактивных и химических загрязнений по всей акватории моря. Поэтому к главному фактору формирования критических зон, очевидно, следует отнести соотношение между потоками поступления в них загрязняющих веществ и элиминации в геологические депо. Отсюда следует, что определение биогеохимических механизмов формирования критических зон связано, прежде всего, с оценкой концентрирующей и седиментационной функций живого и косного вещества в морской среде.

Использование данных по скорости осадконакопления и концентрированию загрязняющих веществ донными отложениями позволило нам оценить потоки седиментационного самоочищения вод в критических зонах и условно чистых районах (табл. 2).

Район исследования	Координаты		Глу- бина,	Седимен- тация, мм год ⁻¹ /	Потоки радионуклидов, Бк м ⁻² год ⁻¹			Потоки химических загрязнителей, мкг м ⁻² год ⁻¹				
	северной широты	восточной долготы	м	г м ⁻² год ⁻¹	⁹⁰ Sr	¹³⁷ Cs	^{239,240} Pu	²¹⁰ Po	Hg	ΣПХБ Ароклор 1254	ΣΠΧБ7	ΣДДТ
Западная халиста- тическая зона	43° 25.0′ 43° 22.5′	32° 08.0′ 32° 11.5′	1983 2041	0.4/70	0.02	3.9-8.4	0.018	6.2	1.2 3.6	0.6	_**	-
Континентальный склон	44° 39.4′	31° 46.2′	607	2.2/138	8.1	2.8– 11.0	0.050	18.4	-	12.0	-	-
Взморье Дуная	45° 12.4' 45° 12.4' 45° 04.0'	29° 51.0′ 29° 46.0′ 29° 46.0′	23 15 21	11.5/3994 11.5/3994	47.5	800– 1000*	0.811*	480.0 *	511.0* 1310.0* 2184.0*	-	195.0 *	94.0*
Днепро-Бугский лиман	46° 33.0′	31° 25.0′	13	9.2/3670	297.6*	370– 550*	4.107*	220.0 *	-	126.0*	-	-
Устье р. Чорох	41° 39.7′	41° 33.2′	70	5.3/3071	1.54	90–150		146.3 *	-	-	-	-
Карадаг	44° 54.7′ 44° 41.6′	35° 24.7′ 35° 33.1′	45 545	5.5/2245 4.1/1133	4.3 6.6	-	-	86.9*	-	-	2.4	1.7
Мыс Херсонес	44° 25.2′ 44° 30.1′	33° 06.2′ 33° 35.8′	725 7.7	5.6/2512 5.2/2219	4.8 6.3	-	0.482	53.5 59.2	- 610*	-	- 169.0	- 158.0
Балаклавская бух- та	44° 29.9′ 44° 29.7′	33° 36.0′ 33° 35.7′	12 27	5.5/3519 5.3/2131	6.7 4.3	-	1.211* 0.718*	99.6* 68.2	6774* 1342*	-	* - -	* - -
Казачья бухта.	44° 35.1'	33° 24.5′	16	-	1.2	-	-	84.4	-	-	-	-
Стрелецкая бухта	44° 36.5′	33° 28.1′	4	3.5/888	8.7	57.7	0.910*	64,4	610.0*		108.0 *	45.0*
Внешний рейд Константиновский равелин	44° 36.1′ 44° 37.5′	33° 28.6′ 33° 31.3′	25 13	2.3/664 4.6/3253	0.4 6.0	43 292	- 1.496*	14.4 38.1	-	-	<u>-</u> 94*	32*

Табл. 2 Потоки седиментаци	юнноі	го самоочищения во	д Чёрного м	моря от радиоакт	гивных и х	имических	загрязнителей
Table 2 Fluxes of sedimentary	/ self-p	ourification of the Bla	ick Sea agair	nst radioactive and	d chemical	pollutants	

ω

Построенные по данным профили ЭТИМ изменения скорости седиментации в зависимости от глубины моря (рис. 2) показывают, что в различных районах Чёрного моря наблюдалась значивариабельность тельная седиментационных процессов, на фоне которой проявлялась общая тенденция снижения их интенсивности по мере увеличения глубины.



accumulation (a) and sedimentation (b) at different depths of the Black Sea

Данные по депонированию загрязняющих веществ в донных отложениях (рис. 3) свидетельствуют, что потоки депонирования как радиоактивных, так и химических веществ в донные отложения в критических зонах во всех случаях выше, чем в условно чистых районах.

Объяснение этого феномена требует рассмотрения общих закономерностей концентрирования загрязняющих веществ живым и косным веществом, а также изучения механизмов формирования седиментационных потоков биогеохимического самоочищения морской среды.

По современным представлениям [14, 38], поток седиментационного самоочищения морской среды (V_{sed}) от рассматриваемого радионуклида или химического вещества может быть определён из соотношения:

$$V_{sed} = C_w \sum_i d_{sedi} (P_i / M_i) K_{Hi}, (1)$$

١

где: С_w - концентрация рассматриваемого химического вещества или его радионуклида в Морський екологічний журнал, № 4, Т. XII. 2013



воде (мкг м⁻³ или Бк м⁻³); М_i и Р_i – удельные масса (г м-3) и производство (г м-3 сут-1) і-го вещественного компонента экосистемы; d_{sedi} – часть от удельного производства компонента экосистемы P_{vdi} = P_i/M_i, элиминируемая седиментационно в водное или геологическое депо; К_{ні} – коэффициент накопления радионуклида или химического вещества і-м компонентом живого или косного вещества экосистемы.

В соотношении (1) параметр К_{ні} характеризует способность вещественных компонентов экосистемы накапливать химические (в том числе токсические), а также радиоактивные элементы из водной среды в результате сорбционных, метаболических и трофодинамических процессов. В общем виде в стационарном состоянии экосистемы коэффициент накопления (K_{Hi}) численно равен $K_{Hi} = C_{ri}/C_w$ [36], где: С_{гі} – концентрация рассматриваемого химического вещества или радионуклида в і-м гидробионте или косном вещественном компоненте экосистемы.

Рис. 3 Интенсивность депонирования загрязняющих веществ в толще донных отложений в условно чистых (о) и критических (•) зонах Чёрного моря

Fig. 3 The intensity of the deposition of contaminants in the thickness of the bottom sediments in the apparently clean (\circ) and the critical (\bullet) zones of the Black Sea

Параметр М_і в (1) отражает спектр изменения масс вещественных компонентов экосистемы, а P_i соответствует их воспроизводству В пределах анализируемой акватории. Соотношение P_i/M_i может характеризовать биологическую продуктивность вод, интенсивность природных процессов воспроизводства автохтонных и аллохтонных взвесей, а также удельную интенсивность поступления антропогенной органики в акватории. Величина d_{sedi} в соотношении (1) отражает вклады отдельных вещественных компонентов в седиментационный процесс. Обычно наибольшие значения d_{sedi} относятся к аллохтонным минеральным взвесям, а наименьшие – к биогенным компонентам экосистем [18, 38]. Входящие в соотношение (1) па-

раметры М_і и К_{ні} характеризуют влияние вещественных компонентов экосистемы на формирование потоков химических, в том числе загрязняющих, веществ на седиментационное самоочищение вод. Они определяют пулы (П) загрязняющих веществ в водной среде, которые в общем виде рассчитываются по формуле [36]:

Σ

$$\Pi = \frac{1}{1 + 1/(m_{y_{\pi}} K_{H})} 100(\%), \qquad (2)$$

где: т_{уд} – удельная масса компонента экосистемы в воде; К_н – осреднённое значение коэф-10



фициента накопления рассматриваемого загрязняющего вещества всеми вещественными компонентами экосистемы.

Исследования [36] динамической радиохемоэкологии [38] и нормирования потоков антропогенного загрязнения акваторий [14] показали, что концентрирование радиоактивных и химических элементов живым и косным веществом зависит от содержания радионуклидов, изотопных и неизотопных но сителей в воде, степени консервативности их физико-химических форм, концентрации хи-

мических субстратов различной биологической значимости в среде, от поверхностно-массовых и трофодинамических характеристик гидробионтов, а также от химического состава автохтонных и аллохтонных организмов и частиц. Поэтому особенности формирования потоков седиментациооного самоочищения водной среды определяются одновременным воздействием этих факторов.

Радиоактивные загрязнители. При содержании изотопного носителя в воде в пределах $10^{-6} - 10^{-3}$ моль π^{-1} коэффициенты накопления радионуклидов не зависят от концентрации радиоизотопов, выраженной в единицах радиоактивности [61, 62]. При парентеральном поступлении радиоизотопный и сорбционный обмен живого и косного вещества идёт в соответствии с метаболическими реакциями первого порядка [38]

$$\frac{dC_{r}}{dt} = C_{w} \sum_{i=1}^{2} B_{i}p_{i} - \sum_{i=1}^{2} C_{i}p_{i} \qquad (3)$$

где: С_w, С_г и С_i – концентрация радионуклида соответственно в воде, компоненте экосистемы и его i-м обменном фонде в момент времени t;



Морський екологічний журнал, № 4, Т. XII. 2013

B_i – относительные объёмы обменных фондов в гидробионте, суммарно численно равные коэффициенту накопления (К_н) загрязнителя рассматриваемым компонентом экосистемы $(\sum B_i = K_{\rm H}); p_i$ – показатели скорости обмена фондов (сут⁻¹). Наблюдения показали, что после аварии на ЧАЭС коэффициенты накопления гидробионтами (К_н) не зависели от концентрации долгоживущих осколочных радионуклидов в воде (рис. 4). Имеются сведения, что концентрирование гидробионтами ряда радиоизотопов - из осколочных радионуклидов к ним относятся 90 Sr и 137 Cs – зависит от концентрации в водной среде их неизотопных носителей – кальция и калия соответственно [16]. Очевидно, что в природных условиях отмеченные эффекты могут наблюдаться только в акваториях с большими градиентами изменения солёности и химического состава вод.

Показано [39], что концентрирование ¹³⁷Cs грунтами определялось суммой вкладов процессов физической и химической сорбции, а степень химического связывания радиоцезия возрастала с увеличением дисперсности грунтов и с повышением относительного содержа-

> ния в них ила. Величина коэффициентов накопления ²³⁹⁺²⁴⁰Pu существенно влияет на долю плутония, аккумулируемого донными осадками из водной толщи [49], и для песчаных донных отложений она ниже (n·10⁴), чем для илов (n·10⁵) [48].

Рис. 4 Коэффициенты накопления ($K_{\rm H}$) ⁹⁰Sr (a, b) и ¹³⁷Cs (c, d) водорослью *Cystoseira cri-nita* (a, c) и мидией *Mytilus galloprovincialis* (b, d) в Севастопольской бухте после аварии на ЧАЭС

Fig. 4 Concentration factors (CF) of ⁹⁰Sr (a, b) and ¹³⁷Cs (c, d) for alga *Cystoseira crinita* (a, c) and mussel *Mytilus galloprovincialis* (b, d) in Sevastopol Bay after the Chernobyl NPP accident

С возрастанием глубины доля плутония, депонируемого из водной толщи в донные отложения, уменьшается как для песчаных, так и для иловых осадков (рис. 5).



Рис. 5 Изменение с глубиной доли плутония, аккумулированного черноморскими донными отложениями из водной толщи

Fig. 5 Change in percentage of plutonium accumulated by the Black Sea bottom sediments from the water column, with increasing of depth

Анализ данных рис. 5 показывает, что основная доля загрязнителя депонируется в мелководных районах и на глубинах до 100 м для илов составляет 98 – 99 % от его содержания в воде, для песков – 83 – 91 %, на глубинах свыше 1500 м для илов – менее 40 %, песков – менее 6 %.

Таким образом, в мелководных районах шельфа иловые отложения способны аккумулировать практически весь пул трансурановых элементов из водной толщи. Именно на эти районы, при прочих равных условиях, приходится основная радиохемоэкологическая нагрузка и в них формируются критические зоны.

<u>Химические загрязнители.</u> С позиций устойчивости физико-химических форм и токсичности химические загрязнители относятся к консервативным и неконсервативным.

Консервативные соединения при участии в биогеохимических циклах, как правило, не изменяют химических свойств и токсичности, а неконсервативные могут быть подвержены изменению их физико-химических форм и разложению. В отличие от радионуклидов, находящихся в морской среде практически в невесомых количествах, концентрирование химических загрязнителей живым, биокосным и косным веществом зависит от их концентрации в воде (рис. 6).

Рис. 6 Зависимость изменения концентрации Нд в



донных отложениях (C_{sed}) от концентрации ртути в воде (C_w) Севастопольской бухты

Fig. 6 Relationship between Hg concentration in the bottom sediments (C_{sed}) and water (C_{w}) in Sevastopol Bay

Зависимость изменения концентрации загрязнителя в компоненте экосистемы (C_r) от его содержания в воде (C_w) имеет область сорбционного насыщения и описывается уравнением Ленгмюра [31]:

$$C_{\Gamma} = \frac{C_{w} C_{max}}{C_{w+1}/k}$$
(4)

где: C_{max} – концентрация насыщения элемента в компоненте экосистемы; к – константа уравнения Ленгмюра.

При изучении критических зон в Чёрном море показано, что с увеличением удельного содержания хлорированных углеводородов в воде коэффициенты их накопления донными отложениями снижались (рис. 7а), а концентрация в грунтах достигала предела сорбционного насыщения (рис. 76).

Достаточная степень линейности этих зависимостей (рис. 7в) в координатах модифицированного уравнения Лайнуивера-Бэрка [33] свидетельствовала об адекватности описания систем «хлорированные углеводороды в воде – донные отложения» уравнением Ленгмюра.



Рис. 7 Динамические характеристики концентрирования Ароклора 1254 и Σ ДДТ в донных отложениях Чёрного моря: а – изменение коэффициентов накопления ($K_{\rm H}$), б – концентрации Ароклора 1254 и Σ ДДТ в поверхностном слое донных отложений и зависимость изменения величины ($1/K_{\rm H}$) в координатах модифицированного уравнения Лайнуивера-Бэрка (в) от концентрации ($C_{\rm дотл}$) Ароклора 1254 и Σ ДДТ в воде ($C_{\rm B}$) Fig. 7 Dynamic characteristics of Aroclor 1254 and Σ DDT concentration process in the Black Sea sediments: a – change in accumulation factors (Kn) and 6 – the concentration of Aroclor 1254 and Σ DDT in surface sediments and в – relationship between the concentration Aroclor 1254 and Σ DDT in water ($C_{\rm w}$) and the quantity (1/Kn) in the coordinates of the modified equation of Lineweaver-Burke

Исследования с радиоактивной меткой показали [17], что кинетика минерального и радиоизотопного обмена биотических компонентов экосистем в условиях изменения концентрации химических веществ в морской среде в дифференциальной форме с достаточной степенью адекватности описывалась соотношением:

$$\frac{dC_{F}}{dt} = \frac{V_{max} C_{w}}{K_{m} + C_{w} + a C_{an}} - \sum_{i=1}^{2} C_{i}(p_{i} + P_{yd})$$
(5)

где: K_m – константа Михаэлиса-Ментен; V_{max} – максимальная скорость поглощения элемента гидробионтом; C_{an} – концентрация элемента – химического аналога в воде; а – степень подобия химических свойств элемента и аналога; P_{yd} – удельная продукция компонента экосистемы.

При пищевом пути минерального питания кинетика изменения концентрации химических веществ в консументах описывалась уравнением (6) [38], совместимым с параметрической базой современных теорий [20] описания вещественного и энергетического баланса в морских экосистемах:

$$\frac{dC_{\Gamma}}{dt} = R(C_{\Pi}q - C_{\Gamma}q_{\Pi}) - C_{\Gamma}r$$
(6)

где: С_г и С_п – соответственно концентрация химического вещества в рассматриваемом и предыдущем трофических звеньях (мкг г⁻¹); R – удельный рацион (сут⁻¹) и г – метаболическая константа обмена химического вещества консументом (сут⁻¹); q_п и q – соответственно коэффициент усвоения пищи на рост, аналогичный энергетическому коэффициенту K₂ [20], и степень усвоения элемента из пищи.

Повышение степени накопления загрязняющих веществ по трофическим цепям может наблюдаться в отношении полихлорбифенилов [60] и ртути [58, 61]. Для многих других веществ различной биологической значимости повышения их концентрации по трофическим цепям не обнаружено. В загрязнённых районах, где обитают мидии *Mytilus* galloprovincialis, отмечено значительное выведение ХОС из водной среды за счёт увеличения депонирования ХОС в донные осадки с потоком биоотложений [26].

Из представленных материалов следует, что при снижении уровней пищевого концентрирования загрязнителей консументами по трофическим цепям более высокую значимость приобретает фекальный поток элиминации загрязняющих веществ в геологические депо [59].

С увеличением трофности вод интенсивность энергетического питания консументов, как правило, превышает траты на их основной обмен, что приводит к увеличению фекального потока с неусвоенной пищей. Таким образом, при пищевом пути поглощения загрязняющих веществ консументами относительная интенсивность их вовлечения в биогеохимические циклы увеличивается с увеличением рационов гидробионтов.

Радиохемоэкологический мониторинг морской среды показал, что параметры уравнений (1 – 6) в разной степени зависят от поверхностно-массовых отношений, размерных, трофодинамических характеристик и химического состава компонентов черноморских экосистем. Установлено, что коэффициенты накопления ²¹⁰Ро мидиями инвариантны от массы их особей (рис. 8).



Рис. 8 Зависимость Кн²¹⁰Ро черноморскими мидиями от сырой массы мягких тканей особи Fig. 8 Dependence of ²¹⁰Ро CF by the Black Sea mussels on their individual soft tissues wet weight

В то же время коэффициенты накопления и показатели скорости поглощения ³²Р цистозирой определялись поверхностномассовыми отношениями их талломов (рис. 9).



Рис. 9 Зависимость Кн³²Р (а) и показателя скорости (V_н, ч⁻¹) поглощения минерального фосфора (б) черноморской бурой водорослью *Cystoseira barbata* от поверхностно-массового отношения (S/W, мм²·мг⁻¹) при экспозиции 5 сут (а) и 1 ч (б)

Fig. 9 Dependency CF of ${}^{32}P(a)$ and the velocity index (V_n, h^{-1}) of mineral phosphorus uptake (b) by the Black Sea alga *Cystoseira barbata* on a surface-mass ratio (S/W, mm²·mg⁻¹) at 5 d (a) and 1 h (b) exposure

На примере большой группы морских ракообразных (рис. 10) установлено, что значения коэффициента накопления и показателя скорости обмена ⁶⁵Zn с уменьшением размерных групп особей возрастали по степенным зависимостям [38].

Рис. 10 Зависимость Кн 65 Zn (а) и показателя скорости (Vотн) его обмена (б) морскими ракообразными от массы их особей Fig. 10 Dependency of CF of 65 Zn (a) and a veloci-

ty index of its exchange (b) by marine crustaceans on their individual mass

Относительное поглощение ⁶⁵Zn черноморскими *Idotea baltica* было выше у меньших размерных групп (рис. 11), что определялось их более высокими суточными рационами, а кинетические характеристики выведения ими радиоцинка не отличались.

В опытах с ³²Р получено, что изменение коэффициента накопления минерального фосфора от массы особей идотей (W, мг) описывалась соотношением $K_{\rm H} = 0.07 \ {\rm W}^{-3.21}$, а закономерность изменения их суточного рациона – выражением R = 0.053 W^{-0.352} [40, 41]. Изучение механизмов формирования критических зон показало, что концентрирующая функция компонентов экосистем также за-Морський екологічний журнал, № 4, Т. XII. 2013



висит от химического состава живого и косного вещества. Было установлено, что концентрирование ПХБ в донных осадках Чёрного моря пропорционально содержанию в них органического углерода (рис. 12). В черноморской камбале калкане *Psetta (Scophthalmus) maxima maeotica* XOC концентрировались в органах с наибольшей жирностью (рис. 13).



Рис. 11 Кинетика пищевого накопления (а) и выведения (б) 65 Zn разными группами *Idotea baltica* (мг): 13-20 (•); 90-99 (+) и 120-145 (Δ). С/С_г – активность животных после их пересадки в чистую воду Fig. 11 The kinetics of accumulation from food (a) and the removal (b) of 65 Zn by different mass groups of *Idotea baltica* (mg): 13-20 (•); 90-99 (+) и 120-145 (Δ). С/С_г – activity of the animals after their transportation into a pure water



Рис. 12 Соотношение между концентрацией органического вещества C_{opr} (%) и концентрацией $\Sigma\Pi X E_7$ (нг · г⁻¹ сухой массы) в поверхностном слое донных отложений Чёрного моря

Fig. 12 Correlation between C_{org} concentration (%) and ΣPCB_7 (ng g⁻¹ dry weight) in Black Sea surface sediments

Рис. 13 Соотношение между $\Sigma\Pi X B_7(\circ)$, Σ ДДТ (•) и показателем жирности (%) в органах черноморской камбалы-калкан *Psetta (Scophthalmus) maxima maeotica* в 2008 – 2009 гг.

Fig. 13 Correlation between ΣPCB_7 (\circ), ΣDDT (\bullet) and hexane extractable lipids in the tissue of Black sea turbot *Psetta (Scophthalmus) maxima maeotica* in 2008-2009

Из соотношения (1) следует, что одним из параметров, от которого зависит поток седимен-тационного самоочищения вод, является показатель концентрирующей способности загрязнителей компонентами экосистемы (К_н). Пределы варьирования коэффициентов накопления загрязняющих веществ основными компонентами экосистем Чёрного моря определены по результатам радиохемоэкологических исследований в условиях варьирования его биогеохимических характеристик (табл. 3). Табл. 3 Пределы варьирования коэффициентов накопления загрязняющих веществ основными компонентами черноморских экосистем

Table 3 Limits of change of concentration factors of the pollutants by the main components of the Black Sea ecosystems

	Коэффициенты накопления (К _н)							
Загрязнитель	Донные отложения**	Водоросли*	Моллюски*	Рыбы*				
⁹⁰ Sr	$1.1 \cdot 10^1 - 1.7 \cdot 10^3$	$1.1 \cdot 10^{1} - 1.3 \cdot 10^{2}$	$2.3 \cdot 10^1 - 4.9 \cdot 10^2$	$0.6 \cdot 10^0 - 1.1 \cdot 10^2$				
¹³⁷ Cs	$1.0 \cdot 10^3 - 1.3 \cdot 10^4$	$1.9 \cdot 10^1 - 2.3 \cdot 10^2$	$1.1 \cdot 10^1 - 2.4 \cdot 10^2$	$7.0 \cdot 10^0 - 1.9 \cdot 10^2$				
^{239,240} Pu	$n \cdot 10^4 - n \cdot 10^5$	$3.0 \cdot 10^2 - 3.0 \cdot 10^4$	$3.0 \cdot 10^2 - 9.0 \cdot 10^2$	$3.0 \cdot 10^1 - 2.0 \cdot 10^2$				
²¹⁰ Po	$1.2 \cdot 10^4 - 5.0 \cdot 10^5$	$1.5 \cdot 10^3 - 2.5 \cdot 10^4$	$1.4 \cdot 10^4 - 6.0 \cdot 10^4$	$2.2 \cdot 10^3 - 5.3 \cdot 10^4$				
Hg	$5.0 \cdot 10^1 - 3.4 \cdot 10^5$	$3.0 \cdot 10^2 - 1.2 \cdot 10^4$	$1.3 \cdot 10^3 - 1.0 \cdot 10^4$	$8.0 \cdot 10^2 - 7.1 \cdot 10^4$				
XOC	$n \cdot 10^2 - n \cdot 10^5$	$5.0 \cdot 10^2 - 1.1 \cdot 10^3$	$2.9 - 7.8 \cdot 10^3$	$7.0 \cdot 10^2 - 1.6 \cdot 10^4$				

Примечание: коэффициенты накопления рассчитаны на сырую (*) и сухую (**) массу Note: Concentration factor are calculated on the wet (*) and dry (**) weight

Эти данные показывают, что уровни накопления загрязняющих веществ живым и косным веществом в разы и до 4 – 5 порядков величин выше, чем концентрация загрязнителей в воде. Поэтому в соответствии с уравнением (1) при изменении С_w в таком же соотношении будет изменяться и поток седиментационной очистки вод V_{sed}. При снижении концентрации загрязнителя в воде (С_w) величина V_{sed} при прочих равных условиях будет снижаться в кратное значению коэффициента накопления число раз, а при увеличении C_w в соответствующей пропорции V_{sed} будет возрастать. Отсюда следует, что влияние концентрирующей функции живого и косного вещества всегда направлено на биогеохимическое кондиционирование морской среды согласно принципу Ле-Шателье – Брауна [32]. Отметим, что в соответствии с соотношениями (4) и (5) с ростом С_w сорбирующая и концентрирующая способность живого и косного вещества может достигать уровней насыщения. При этом коэффициенты накопления будут снижаться, и седиментационное самоочищение среды достигнет предела ассимиляционной или экологической ёмкости [14, 15, 37].

В соотношение (1) входят параметры d_{sedi} и (P_i/M_i), характеризующие вещественную составляющую седиментационных потоков. О высокой значимости седиментационных процессов свидетельствовал тот факт, что в кри-

Морський екологічний журнал, № 4, Т. XII. 2013

тических зонах Чёрного моря потоки депонирования ²¹⁰Ро в донные отложения при равных уровнях концентрирования этого природного радионуклида биотическими и абиотическими компонентами экосистем в значительной степени зависели от скорости осадконакопления (рис. 14).



Рис. 14 Зависимость потока 210 Ро в толщу донных отложений от скорости осадконакопления Fig. 14 Dependence of the 210 Ро flow to bottom sediments on the mass accumulation rate

Как уже отмечалось, основными источниками седиментов являются минеральные и органические вещества, а также первичные продуценты морской среды.

<u>Минеральные</u> взвеси. Содержание взвешенного вещества в водах Чёрного моря находится в диапазоне от 0.02 в его пелагиали и до 893.2 мг л⁻¹ сухой массы в приустьевых зонах черноморских рек [6]. Основными источниками взвесей являются речной сток, абразия берегов, продукционно-деструкционные процессы, взмучивание донных осадков, аэрозоли и трансформация вещества на физикохимических барьерах моря. Минеральные взвеси в критические зоны поступают в значительной степени с речными и береговыми наносами, которые в северо-западную часть моря составляют соответственно 1.66 и 1.50 млн. м³ год⁻¹, а на крымский шельф 0.075 и 0.050 млн. м³ год⁻¹ [13]. По данным наблюдений с использованием седиментационных ловушек [12], на глубинах от 10.4 до 33.5 м поток взвесей в мелководные акватории может составлять минимально 3.9, а максимально в северо-западной части Чёрного моря - 386.9 г $M^{-2} CYT^{-1}$.

В связи с большой удельной поверхностью минеральные взвеси концентрируют радиоактивные и химические вещества, а также РОВ в десятки и сотни тысяч раз [35]. Их вклад в приустьевых районах рек может превышать интенсивность биотического поглоще-



ния биогенных элементов (рис. 15).

Поэтому в акваториях критических зон минеральные взвеси могут быть одним из ведущих факторов химического и радиоактивного кондиционирования среды. Как известно 18 [35], сорбционная способность минеральных взвесей описываются уравнением Ленгмюра. Отсюда следует, что вклад взвесей в кондиционирование химического и радиоактивного состава морской среды при снижении содержания загрязнителя в воде будет уменьшаться, а при повышении - возрастать. То есть, взаимодействие между минеральными взвесями и загрязнителями морской среды реализуется в соответствии с принципом Ле-Шателье - Брауна. Из соотношений (1-2) и (4) видно, что при относительно низких уровнях содержания загрязняющих веществ в воде, при C_w << 1/k, вклад минеральных взвесей в химический и радиационный гомеостаз черноморских экосистем пропорционален их концентрирующей в отношении загрязнений способности (К), удельной массе (тила) и воспроизводству взвесей в морской среде в результате геохимических процессов. С возрастанием загрязнения вод, при C_w >> 1/k, концентрация загрязнителя в минеральных взвесях возрастает до предела насыщения C_{max} и их кондиционирующая способность достигает ассимиляционного предела, который не зависит от C_w.

Рис. 15 Соотношение между солёностью вод и относительным вкладом (%) сорбционных (V_c) и суммарно сорбционных и биотических (V_{c+b}) процессов поглощения минерального фосфора взвешенным веществом в приустьевой зоне реки Дунай в Чёрном море

Fig. 15 Ratio between salinity of waters, relative contribution (%) of a sorption (V_c) and summarized sorption and biotic ($V_{c + b}$) processes of mineral phosphorus uptake by suspended matter in the Danube River delta

Аллохтонное органическое вещество. Как известно, органическое вещество аллохтонного происхождения поступает в моря и океаны с речным и подземным стоком, эоловым материалом, с абразией, космогенным материалом и антропогенными загрязнениями в виде растворённого органического вещества (POB), коллоидов и взвесей, которые, в свою очередь, включают живую и неживую компоненты. Аллохтонные источники составляют 2.5

– 5.0 % от производимого в океане органического углерода [1]. Ежегодное поступление органических веществ в северо-западную часть Чёрного моря с 1950-х по 1980-е гг. возросло с 2350 до 10488 т [7], а к 1997 г. превысило 1 млн. т [56]. Вследствие этого за 50 – 60 лет удельное аллохтонное поступление органических веществ в Чёрное море достигло 40 г м⁻² год⁻¹, а их концентрация в воде увеличилось в 2 - 3 раза, – до 8 - 12 мг л⁻¹ [5].

По современным представлениям [5], на аллохтонном органическом веществе развиваются бактериальная микрофлора, грибы и простейшие, что, в свою очередь, резко ускоряет рециклинг биогенных элементов и увеличивает первичную продукцию, но не «урожай» органического вещества. Е. Ф. Шульгиной с сотр. [55] на большом материале экспериментальных и природных наблюдений показано, что легкоокисляющиеся органические соединения, являясь неконсервативными загрязнителями, на первой фазе трансформации в отсутствии дефицита кислорода могут минерализоваться до CO₂ и H₂O. Затем идёт вторая фаза окисления до нитратов и нитритов. Биохимическое окисление обеспечивается бактериями, что позволило рассматривать величину БПК5 как показатель уровня загрязнённости, так как количество гетеротрофных бактерий было пропорционально степени загрязнения воды. При нормоксии в воде константа скорости изменения БПК₅ лежит в интервале величин 0.10-0.12 (сут⁻¹) и не зависит от исходного содержания аллохтонной органики, а определяется только температурой. Это свидетельствует, что процесс биохимического окисления органических веществ в Чёрном море идёт на масштабе 8 -10 сут. в соответствии с законом мономолекулярных реакций или первым порядком метаболических реакций. Аналогичному порядку реакций соответствует и регенерация минерального фосфора и аммиака [55]. По существующим оценкам роль биолого-химических процессов достигает 70 % от суммарного изменения гидрохимических показателей. Вследствие этих процессов распад нестойкого органического вещества, утилизация продуктов распада и химические превращения ведут в известной мере к восстановлению естественных характеристик морских вод, т.е. к самоочищению. Отсюда следует, что при снижении содержания органики в воде скорость её биохимического окисления будет уменьшаться, а при повышении – возрастать. Иными словами, механизм природного процесса биогеохимического окисления органических веществ является фактором кондиционирования морской среды в соответствии с принципом Ле-Шателье – Брауна.

<u>Биогенные элементы.</u> Из теории минерального обмена [17] следует, что кинетика обмена химических элементов различной биологической значимости одноклеточными водорослями (первичными продуцентами) в дифференциальной форме описывается уравнением:

$$\frac{dC_{\rm F}}{dt} = \frac{V_{\rm max} C_{\rm w}}{K_{\rm m} + C_{\rm w}} - [r + \mu_{\rm max}(1 - \frac{q_{\rm min}}{C_{\rm lim}})]C_{\rm F}$$
(7)

где: μ_{max} – показатель скорости максимального клеточного деления (сут⁻¹); q_{min}/C_{lim} – отношение минимальной внутриклеточной концентрации лимитирующего субстрата к его концентрации в продуценте в наблюдаемый момент времени.

Исследования с использованием радиоуглеродной метки (¹⁴C) показали, что в критических зонах часто наблюдается повышенная по первичной продукции трофность вод (рис. 16). Природные и экспериментальные наблюдения [42, 45] свидетельствовали, что в северозападной части Чёрного моря в районах локализации критических зон поглощение минерального фосфора взвесями в зависимости от изменения его концентрации в воде описывалось степенной функцией (рис. 17а). Динамика этого процесса, нормированная по отношению к хлорофиллу «а», имела предел насыщения (рис. 176), и для разных размерных фракций взвесей (рис. 17в) описывалась уравнением Михаэлиса – Ментен.



Рис. 16 Среднегодовые и сезонные оценки первичной продукции (ПП, мгС м⁻³ сут⁻¹) в слое фотосинтеза Чёрного моря: 1 - среднее по Чёрному морю [51]; 2 – шельф Крыма и Кавказа [51]; 3 – северо-западная часть моря (лето) [51]; 4 – прибрежье у восточного входного мыса Карантинной бухты (среднегодовая оценка): 44° 36.944′ N, 33° 30.183′ E; 5 бухта Круглая (среднегодовая оценка); 6 – бухта Круглая (среднегодовая оценка в кутовой части); 7 – бухта Балаклавская (среднегодовая оценка в кутовой части); 8 – бухта Северная (весна-лето); 9 - бухта Инкерман (весна – лето); 10 – бухта Ласпи (осень): 44°25.138' N, 33°41.730' Е

Fig. 16 Average annual and seasonal estimates of primary production (PP, mgC m⁻³ d⁻¹) in the 30-m layer of the Black Sea photosynthesis: 1 - average data for the entire Black Sea [51]; 2 – the shelf near Crimea-Caucasus [51]; 3 – the northwestern part of the Black Sea (summer) [51]; 4 – the coastal zone at the eastern entrance of the Karantinnaya Bay (average annual data): 44° 36.944' N, 33° 30.183' E; 5 – the Round Bay (average data); 6 – the Round Bay (annual average data for the inner part); 7 – the Balaklava Bay (average data for the inner part); 8 – the North Bay (spring-summer); 9 – the Inkerman Bay (spring-summer); 10 – the Laspi Bay (autumn): 44° 25.138' N, 33° 41.730' E



Рис. 17 Зависимости от концентрации фосфатов (C_B , мкгР π^{-1}): скорости (**a**) и удельной скорости (**б**) (на 1 мг Хл-а) биотического поглощения минерального фосфора взвесями в летний (•) и весенний (+) сезоны года; (**b**) – скорости поглощения минерального фосфора (V_n , мкгР π^{-1} ч⁻¹) в летний период разными фракциями взвеси (• > 8 мкм) и (+ > 0.2 мкм), представленной в координатах модифицированного уравнения Лайнуивера– Бэрка, как линеаризованной формы уравнения Михаэлиса–Ментен

Fig. 17 Dependencies on the concentration of phosphates (C_B , $\mu gP l^{-1}$) of: the velocity (**a**) and (**b**) - the specific rate (per 1 mg Chl-a) of biotic uptake of mineral phosphorus by suspended matter in summer (•) and spring (+) seasons; (**c**) - the rate of mineral phosphorus uptake (Vp, $\mu gP l^{-1} h^{-1}$) in summer by different factions of the suspended materials (•> 8 μm , + > 0.2 μm) given in the coordinates of the modified equation of the Lineweaver–Burk as the linearized form of the Michaelis–Menten equation

Исследования показали, что метаболическая активность микробиоты в отношении фосфорного обмена распространялась до 15

миль (рис. 18) в зоне смешения речных и морских вод в интервале солёности от 8 до 14 ‰ [43, 44].



В уравнении (7) второй член правой части соответствует скорости поглощения субстрата, идущего на продуцирование органического вещества:

 $V_{\text{prod}} = \mu_{\text{max}} (1 - q_{\text{min}} / C_{\text{lim}}) C_{\text{r}}$ (8)

Анализ формулы (8) показал, что для условий химического лимитирования роста биогенным субстратом скорость продуцирования органического вещества зависит от соотношения q_{min}/C_{lim}. При C_r=C_{lim}>>q_{min} химическое лимитирование отсутствует, и относительная продуктивность стремится к максимальной μ_{max} , а при $C_r \approx q_{min}$ продуктивность стремится к нулю. Поэтому на единицу массы новой продукции всегда затрачивается больше нелимитирующих её субстратов, чем лимитирующих. В процессе клеточного деления и роста удельное содержание лимитирующего субстрата у продуцентов будет всегда близким к q_{min}, а максимальные внутриклеточные концентрации химических веществ различной биологической значимости будут ограничены только их метаболической активностью (V_{max}) или максимальной сорбционной ёмкостью внешних покровов клеток. По нашему мнению, именно этим обстоятельством можно объяснить отмеченное в литературе [5] относительное снижение концентрации кремния и фосфора в Чёрном море в слое 0 – 50 м. Поэтому роль первичной продуктивности вод определяется как производством вещественных компонентов



Рис. 18 Зависимость концентраций (мкг л⁻¹) фосфатов (PO₄) (1), хлорофилла-"а" (Chl-a) (2), феофитина-"а" (Phaeo-a) (3) и показателя скорости ($V_{\text{биот}}$, % ч⁻¹) поглощения минерального фосфора биотическим компонентом взвеси (4) от солёности (S, ‰) поверхностной воды в придунайском районе

Fig. 18 Dependency of the concentrations (μ g Γ^1) of phosphates (PO₄) (1), chlorophyll-"a" (Chl–a) (2), phaeophytin-"a" (Phaeo–a) (3) and the velocity indicator (V_{biot} , % h^{-1}) of the mineral phosphorus uptake by biotic component of suspended matter (4) on salinity (S, ‰) of surface water in the Danube region

экосистем, являющихся источниками биоседиментов, так и непосредственным участием в кондиционировании среды за счёт извлечения из водной среды химических элементов различной биологической значимости.

Следует отметить, что установлены также механизмы метаболической адаптации макрофитов к фосфатной гиперэвтрофикации вод. При изменении концентрации минерального фосфора в воде в диапазоне величин 10 – 30 мкгР·л⁻¹ скорость его поглощения цистозирой описывается уравнением Михаэлиса-Ментен с константой $K_m = 9 \text{ мкгP·л}^{-1}$, а в диапазоне концентраций 200 – 1000 мкгР·л⁻¹ – с константой $K_m = 580 \text{ мкгP·л}^{-1}$ [45], что свидетельствует о наличии у водорослей механизма регулирования фосфорного обмена в соответствии с принципом Ле-Шателье – Брауна.

Рассмотрение теоретических зависимостей (1–8) и иллюстрируемой на рис. 4–18 их параметрической базы в целом показало, что взаимодействие живого и косного вещества с радиоактивными и химическими загрязнителями морской среды осуществляется в соответствии с принципом Ле-Шателье – Брауна. Именно этим обстоятельством объясняется зарегистрированный нами факт (рис. 3) увеличения потоков самоочищения акваторий критических зон по сравнению с условно чистыми регионами. Откуда следует, что биогеохимические процессы являются главным механизмом гомеостаза критических зон Чёрного моря в отношении радиоактивных и химических загрязнителей.

Исследования последних десятилетий показали, что в результате антропогенного воздействия, климатических изменений и вселения агрессивных видов гидробионтов в Чёрном море произошло снижение его биоразнообразия, которое негативно отразилось на всех трофических уровнях. Резко упала численность крупных аборигенных видов зоопланктона, в планктонном сообществе стали доминировать более мелкие виды [19]. К 1992 г. биомасса многих видов и групп мезозоопланктона снизилась в 3-5 раз [5]. Сократились скаловые поселения мидий [47]. Уменьшились общие запасы цистозиры, филлофоры и зостеры [27]. В условиях антропогенного воздействия перестройка структуры черноморских фитоценозов была направлена на увеличение количества видов макрофитов, морфологические характеристики которых имеют более высокую удельную поверхность [28]. Уменьшилось количество видов организмов, занимающих верхние уровни трофических цепей, а именно промысловых рыб. Если в 1960-е годы было 12 видов основных промысловых рыб, то к 2008-2009 гг. нерестовая значимость акватории Чёрного моря значительно снизилась и к настоящему времени основу промысла составили два мелких короткоцикловых вида - шпрот и хамса. Основными факторами, оказавшими решающее влияние на деформацию запасов и структуры промысловых ресурсов региона, явилось хроническое загрязнение, перелов, физическое уничтожение биотопов, вселение агрессивных аллохтонных гидробионтов и уменьшение естественного водного баланса водоёмов в результате зарегулирования стока рек [2].

Таким образом, комплексная реакция Чёрного моря на антропогенное воздействие, особенно его критических зон, свелась к перестройкам структуры и функции экосистем, направленным на повышение первичной продуктивности вод, сопровождающейся уменьшением клеток фитопланктона [57], на сниже-22 ние вклада макрофитов в биопродуктивность, на увеличение значимости бактериального гетеротрофного звена в минерализации органического вещества, а также на уменьшение количества и размерных характеристик консументных звеньев, в первую очередь, зоопланктона и рыб. Было показано, что гомеостаз черноморских биогеоценозов в ряде случаев изменился с резистентного режима на компенсационный [15]. Оценка влияния отмеченных тенденций изменения структуры и функции черноморских экосистем на интенсивность взаимодействия живого и косного вещества с радиоактивными и химическими загрязнителями вод, а также с биогенными эвтрофирующими элементами на масштабе изменения экспериментально изученных параметров (рис. 4-18), показала, что в условиях компенсационного гомеостаза кондиционирующая роль биогеохимических процессов повышается по сравнению с резистентным гомеостазом.

Выводы: 1. Критические зоны в Чёрном море, в которых концентрации 90 Sr, 137 Cs, ^{239,240}Pu, ²¹⁰Po, Hg, Aroclor 1254, ΣПХБ₇, ΣДДТ превышают уровни, наблюдаемые в условно чистых районах, локализованы в акваториях, примыкающих к регионам с развитой техногенной деятельностью на побережье и с интенсивным использованием природных рекреационных, биологических и минеральных ресурсов на шельфе. 2. Пространственно-временные масштабы протекания гидрологических процессов недостаточны для обнуления градиентов распространения загрязняющих веществ из критических зон по всей акватории моря. 3. Потоки депонирования загрязняющих веществ в геологические депо в донных отложениях в критических зонах значительно выше, чем в условно чистых районах. 4. Увеличение потоков самоочищения критических зон от загрязнений обусловлено воздействием биогеохимических механизмов взаимодействия живого и косного вещества с радиоактивными и химическими загрязнителями морской среды, а также факторами формирования седиментационных

процессов в результате биологической продуктивности вод и темпов воспроизводства автохтонных и аллохтонных минеральных и органических взвесей. **5.** Основные биогеохимические механизмы регулирования химического и радиоизотопного гомеостаза экосистем в критических зонах связаны с физическим, химическим, сорбционным, метаболическим и трофодинамическим концентрированием загрязняющих веществ живым и косным веществом с коэффициентами накопления до 10⁵ в соответствии с уравнениями Ленгмюра и Михаэлиса – Ментен и их десорбцией или выведением с метаболическими реакциями первого или нулевого порядков. Биогеохимическое кондициониро-

- 1. Алёкин О. А., Ляхин Ю. И. Химия океана. Л.: Гидрометеоиздат, 1984. – 343 с.
- Болтачёв А. Р., Еремеев В. Н. Рыбный промысел в азово-черноморском бассейне: прошлое, настоящее, будущее / Промысловые биоресурсы Чёрного и Азовского морей / Ред. В. Н. Еремеев, А. В. Гаевская, Г. Е. Шульман, Ю. А. Загородняя. – Севастополь: ЭКОСИ-Гидрофизика, 2011. – С. 7 – 26.
- Вернадский В. И. О концентрации радия живыми организмами // ДАН СССР. Сер. А. – 1929. – 2. – С. 33 – 34.
- Виноградов М. Е., Симонов А. И. Изменения экосистемы Чёрного моря // Ш съезд сов. океанологов. – Л.: Гидрометиздат, 1989. – С. 61 – 75.
- Виноградов М. Е., Сапожников В. В., Сушкина Э. А. Экосистема Чёрного моря. – М.: Наука, 1992. – 110 с.
- 6. Витюк Д. М. Взвешенное вещество и его биогенные компоненты. – К.: Наук. думка, 1983. – 212 с.
- Гаркавая Г. П., Богатова Ю. И., Буланая З. Т. Многолетняя динамика биогенных веществ Килийского гирла дельты Дуная // Мат. 2–го съезда гидроэкол. общ-ва Украины. – К.: Наук. думка, 1997. – 1.– С. 23–24.
- Гулин С. Б., Егоров В. Н., Стокозов Н. А., Мирзоева Н. Ю. Определение возраста донных отложений и оценка скорости осадконакопления в прибрежных и глубоководных акваториях Чёрного моря с использованием природных и антропогенных трассеров // Радиоэкологический отклик Чёрного моря на чернобыльскую аварию / Под ред. Г. Г. Поликарпова и В. Н. Егорова. Севастополь: ЭКОСИ-Гидрофизика, 2008. С. 499 502.

Морський екологічний журнал, № 4, Т. XII. 2013

вание черноморских экосистем осуществляется в соответствии с принципом отрицательной обратной связи Ле-Шателье – Брауна. **6.** В условиях компенсационного гомеостаза антропогенные перестройки в пределах критических зон приводят к такому изменению биогеохимических характеристик экосистем, которые обусловливают повышение потоков самоочищения морской среды по сравнению с резистентным гомеостазом. **7.** Максимальная интенсивность биогеохимических процессов кондиционирования морской среды эквивалентна её экологической ёмкости при достижении пределов сорбционного и метаболического насыщения загрязнителями живого и косного вещества.

- Гулин С. Б., Поликарпов Г. Г., Егоров В. Н., Коротков А. А. Геохронологическая оценка радиоактивного загрязнения Чёрного моря // Чтения памяти Н. В. Тимофеева-Ресовского: К 100-летию со дня рождения Н. В. Тимофеева-Ресовского. – Севастополь: ЭКОСИ-Гидрофизика, 2000. – С. 88 – 99.
 Гулин С. Б., Поликарпов Г. Г., Егоров В. Н.,
- Гулин С. Б., Поликарпов Г. Г., Егоров В. Н., Жерко Н. В., Стокозов Н. А. Реконструкция хронологии поступления ¹³⁷Cs и хлорорганических загрязнений в глубоководные донные отложения западной части Чёрного моря (1940– 1990 гг.) // Доп. НАНУ.–1995. –№ 1. – С. 93 – 96.
- Гулин С. Б., Поликарпов Г. Г., Егоров В. Н., Кривенко О. В., Стокозов Н. А., Жерко Н. В. Изучение сезонной динамики седиментациионного выноса взвешенного вещества, биогенных элементов и загрязняющих веществ из поверхностного слоя воды Чёрного моря в период с 1992 по 1994 гг. // Геохимия. – 1995. – 4. № 6. – С. 863 – 873.
- Денисов В. И., Черноусов С. Я. Потоки взвешенного вещества в области шельфа Чёрного моря (итоги 20-летних исследований) / Геология морей и океанов: Мат. XVII Междунар. научн. конф. по морской геологии. – М., 2007. – 3. – С. 23 – 25.
- 13. Джаошвили Ш. В. Реки Чёрного моря / Технический отчёт №71. – Европейское агентство по охране окружающей среды, 2002. – 58 с.
- Егоров В. Н. Нормирование потоков антропогенного загрязнения черноморских регионов по биогеохимическим критериям // Экология моря. – 2001. – Вып. 57. – С. 75 – 84.
- 15. *Егоров В. Н.* Биогеохимические механизмы реализации компенсационного гомеостаза в черно морских экосистемах // Мор. экол. журн. -

- 2012. - **11**, 4. - C. 4 - 17.

- 16. Егоров В. Н., Демина Н. В., Кулебакина Л. Г. Математическое описание кинетики обмена элементов – химических аналогов морскими макрофитами // Изв. АН СССР. Сер. Биол. – 1989. – № 1. – С.79 – 87.
- Егоров В. Н., Зесенко А. Я., Пархоменко А. В., Финенко З. З. Математическое описание кинетики обмена минерального фосфора одноклеточными водорослями // Гидробиол. журн. – 1982. – 18, 4. – С. 45 – 50.
- Егоров В. Н., Поповичев В. Н., Бурлакова З. П., Крупаткина Д. К., Коваленко Т. П., Александров Б. Г. Математическая модель биоседиментационной функции экосистемы фотического слоя запвдной халистатики Чёрного моря // Молисмология Чёрного моря / под ред. Г. Г. Поликарпова. – К.: Наук. думка, 1992. – С. 38 – 50.
- Загородняя Ю. А., Морякова В. К. Зоопланктон как кормовая база промысловых пелагических рыб / Промысловые биоресурсы Чёрного и Азовского морей / Ред. В. Н. Еремеев, А. В. Гаевская, Г. Е. Шульман, Ю. А. Загородняя. – Севастополь: ЭКОСИ-Гидрофизика, 2011. – С. 237 – 248.
- Заика В. Е. Удельная продукция беспозвоночных. – Киев: Наук. думка, 1972. – 145 с.
- Зайцев Ю. П. Экологическое состояние шельфовой зоны Чёрного моря у побережья Украины (обзор) // Гидробиол. журн. 1992. 28, № 4. С. 3 18.
- Зайцев Ю. П. Самое синее в мире. Черноморская экологическая серия, том 6. - Нью-Йорк, Изд-во ООН, 1998. – 142 с.
- Зайцев Ю. П. Введение в экологию Чёрного моря. – Одесса: «Эван», 2006. – 224 с.
- 24. Зайцев Ю. П., Поликарпов Г. Г. Экологические процессы в критических зонах Чёрного моря (синтез результатов двух направлений исследований с середины XX до начала XXI веков) // Морск. экол. журн. – 2002. – 1, 1. – С. 35 – 55.
- 25. Иванов В. Н., Егоров В. Н., Поповичев В. Н., Шевченко М. М. Математическое моделирование кинетики обмена микроэлементов у морских ракообразных при пищевом и парентеральном путях их поступления // Экология моря. – 1986. – Вып. 23. – С. 68 – 77.
- 26. Малахова Л. В. Содержание и распределение хлорорганических ксенобиотиков в компонентах экосистем Чёрного моря: Автореф. дисс... канд. биол. наук. – Севастополь, 2006. – 24 с.
- 27. Мильчакова Н. А., Миронова Н. В., Рябогина В. Г. Морские растительные ресурсы / Промысловые биоресурсы Чёрного и Азовского морей / Ред. В. Н. Еремеев, А. В. Гаевская, Г. Е. Шульман, Ю. А. Загородняя. – Севастополь: ЭКОСИ-Гидрофизика, 2011. – С. 237 – 248.

- Миничева Г. Г. Реакция многоклеточных водорослей на эвтрофирование экосистем // Альгология. – 1996. – 6, № 3. – С. 250 – 257.
- 29. Мирзоева Н. Ю. Динамика содержания и перераспределения ⁹⁰Sr в донных отложениях водоёмов Украины после аварии на ЧАЭС // Системы контроля окружающей среды: сб. науч. тр. Севастополь, 2010. С. 359 361.
- 30. Мирзоева Н. Ю., Гулин С. Б., Архипова С. И., Коркишко Н. Ф., Мигаль Л. В., Мосейченко И. Н., Сидоров И. Г. Потоки миграции и депонирования послеаварийных радионуклидов ⁹⁰Sr и ¹³⁷Cs в различных районах Чёрного моря (элементы биогеохимических циклов) // Наук. праці: Наук.метод. журн. Сер. Техногенна безпека. – Миколаїв, 2013. – **210,** вип. 198. – С. 45 – 51.
- 31. *Несмеянов А. Н.* Радиохимия. М.: Химия, 1978. 560 с.
- 32. *Одум Ю*. Экология. М.: Мир, 1986. **1**. 328 с. **2**. 326 с.
- Паттон А. Энергетика и кинетика биохимических процессов. – М.: Мир, 1968. – 159 с.
- 34. Перерва В. М., Лялько В. И., Шпак В. Ф. Флюїдопровідні структури й нафтогазоносність Азово-Чорноморського регіону // Доп. НАН України. – 1997. – № 4. – С. 136 – 139.
- 35. Пожиленкова П. В., Апонасенко А. Д., Филимонов В. С. Адсорбция растворённого органического вещества на минеральной взвеси в водоёмах разного типа // Электр. журн. «Исследовано в России», 2002. – С. 1568 – 1576. (http://zhurnal. ape.relarn.ru/articles/2002/139.pdf).
- 36. Поликарнов Г. Г. Радиоэкология морских организмов / Под ред. В.П. Шведова. – М.: Атомиздат, 1964. – 295 с.
- 37. Полікарпов Г. Г. Єгоров В. Н. Здатність морських екосистем до відалення радіоактивних і хімічних забруднень з фотичного шару // Вісн. АН УРСР. 1981. № 2. С.73 81.
- Поликарнов Г. Г., Егоров В. Н. Морская динамическая радиохемоэкология. – М.: Энергоатомиздат, 1986. – 176 с.
- 39. Поликарпов Г. Г., Лазоренко Г. Е, Егоров В. Н., Кулев Ю. Д. Математическое описание кинетики взаимодействия поверхностного слоя донных отложений с радионуклидами в водной среде // Докл. НАН Украины, Сер. Б. – 1995. – № 5. – С. 148–152.
- Поповичев В. Н. Кинетические характеристики обмена фосфора-32 черноморскими идотеями при накоплении его непосредственно из воды // Экология моря. – 1991. – Вып. 37. – С. 80 – 88.
- Поповичев В. Н. Исследование кинетики обмена фосфора-32 черноморскими идотеями при пищевом пути его поступления // Экология моря. – 1992. – Вып. 42. – С. 55 – 61.

- Поповичев В. Н., Егоров В. Н. Биотический обмен минерального фосфора в эвфотической зоне западной части Чёрного моря // Чтения памяти Н. В. Тимофеева-Ресовского: 100-лет. со дня рождения Н. В. Тимофеева-Ресовского. – Севастополь: ЭКОСИ-Гидрофизика, 2000. – С. 140 – 158.
- 43. Поповичев В. Н., Егоров В.Н. Фосфорный обмен природной взвеси в зоне смешения Дунай – Чёрное море // Экологическая безопасность прибрежной и шельфовой зон и комплексное использование ресурсов шельфа. – Севастополь: ЭКОСИ-Гидрофизика, 2003. – 8. – С. 98 – 104.
- 44. Поповичев В. Н., Егоров В. Н. Обмен минерального фосфора взвешенным веществом в фотической зоне Чёрного моря // Радиоэкологический отклик Чёрного моря на Чернобыльскую аварию. Под ред. Г. Г. Поликарпова и В. Н. Егорова. Севастополь: ЭКОСИ-Гидрофизика, 2008. Гл. 6. С. 548 574.
- Поповичев В. Н., Егоров В. Н. Кинетические закономерности фосфорного обмена черноморской бурой водоросли *Cystoseira barbata* // Морск. экол. журн. – 2009. – 8, 1. – С.55 – 66.
- 46. Радиоэкологический отклик Чёрного моря на чернобыльскую аварию / Поликарпов Г. Г., Егоров В. Н., Гулин С. Б. и др. – Под. ред. Г. Г. Поликарпова и В. Н. Егорова. – Севастополь: ЭКОСИ-Гидрофизика, 2008. – 667 с.
- Ревков Н. К. Макробентос украинского шельфа Чёрного моря / Промысловые биоресурсы Чёрного и Азовского морей / Ред. В. Н. Еремеев, А. В. Гаевская, Г. Е. Шульман, Ю. А. Загородняя. – Севастополь: ЭКОСИ-Гидрофизика, 2011. – С. 237 – 248.
- 48. Терещенко Н. Н., Поликарпов Г. Г. Миграция и распределение ^{238,239,240}Ри в экосистеме Чёрного моря (в сопоставлении с таковыми в экосистемах других морей и океанов) // Проблемы радиоэкологии и пограничных дисциплин. – Екатеринбург, 2007. – Вып. 11. – С. 40 – 67.
- 49. Терещенко Н. Н., Поликарпов Г. Г., Крылова Т. А. Барьерная роль Чёрного моря в отношении ²³⁹, ²⁴⁰Pu, ¹³⁷ Cs, ⁹⁰Sr – основных техногенных дозообразующих радионуклидов в постчернобыльский период // Экосистемы, их оптимизация и охрана. – 2012. – Вып. 7. – С. 243 – 250.
- 50. Финенко Г. А., Аболмасова Г. И., Романова З. А., Дацык Н. А., Аннинский Б. Е. Современное состояние популяции гребневиков Mnemiopsis leidyi как пищевых конкурентов промысловых рыб в прибрежных районах крымского побережья Чёрного моря / Промысловые биоресурсы Чёрного и Азовского морей / Ред. В. Н. Еремеев, А. В. Гаевская, Г. Е. Шульман, Ю. А. Загородняя. – Севастополь: ЭКОСИ-Гидрофизика, 2011. – С. 271 – 275.

51. Финенко З. З., Суслин В. В., Чурилова Т. Я. Региональная модель для расчёта первичной продукции Чёрного моря с использованием данных спутникового сканера цвета SeaWiFS // Морск. экол. журн. – 2009. – **2**, 8. – С. 81 – 106.

- 52. Финенко З. З., Чурилова Т. Я., Суслин В. В. Оценка биомассы фитопланктона и первичной продукции в Чёрном море по спутниковым данным / Промысловые биоресурсы Чёрного и Азовского морей / Ред. В. Н. Еремеев, А. В. Гаевская, Г. Е. Шульман, Ю. А. Загородняя. – Севастополь: ЭКОСИ-Гидрофизика, 2011. – С. 237 – 248.
- 53. Шнюков Е. Ф., Зиборов А. П. Минеральные богатства Чёрного моря // Отделение морской геологии и осадочного рудообразования НАНУ. – К.: «Карбон ЛТД», 2004. – С. 277.
- 54. Шнюков Е. Ф., Старостенко В. И., Гожик П. Ф., Клещенко С. А и др. О газоотдаче дна Чёрного моря // Геологич. журн. – 2001. – С. 7 – 14.
- 55. Шульгина Е. Ф., Куракова Л. В., Куфтаркова Е. А. Химизм вод шельфовой зоны Чёрного моря при антропогенном воздействии. – Киев: Наук. думка, 1978. – 124 с.
- Black Sea Transboundary Diagnostic Analysis (Ed. L.D. Mee). – UN Publ., New York, 1997. – 142 pp.
- 57. Bodeanu N. Algal blooms and development of the main phytoplanktonic species at the Romanian Black Sea littoral in conditions of intensification of the eutrophication process / Science of the Total Environment. – Suppl. 1992. – Amsterdam: Elsevier Sci. Publ. B.V., 1992. – P. 31 – 50.
- Evans D. W., Kathman R. D., Walker W. W. Trophic accumulation and depuration of mercury by blue crabs (*Callinectes sapidus*) and pink shrimp (*Penaeus duorarum*) // Mar. Environ. Res. 2000. 49, 5 P. 419 434.
- Fowler S. W., Small L. F. Sinking rates of euphausiid fecal pellets // Int. J. Oceanol. Limnol. – 1972. – 7, № 1. – P. 293 – 296.
- Nifon E., Coussins I. Modelling PCB bioaccumulation in a Baltic food web // Environ. Pollution. – 2007. – № 148. – p. 73 – 82.
- Phillips G. R., Lenhart T. E., Gregory R. W. Relation between trophic position and mercury accumulation among fishes from the Tongue River Reservoir, Montana // Environ. Res. 1980 22, 1. P. 73 80.
- Polikarpov G. G. Radioecology of aquatic organisms The accumulation and biological effects of radioactive substances / Transl. from Rus. / Eds. V. Schultz, A.W. Klement, Jr. – Amsterdam: North-Holland Publ. Co.; N.Y.: Reinhold Book Div., 1966. – 314 p.
- *Zaitsev Yu., Mamaev V.* Marine Biological Diversity in the Black Sea. A study of Change and Decline. – New York: UN Publ., 1997. – 206 p.

Біогеохімічні механізми формування критичних зон у Чорному морі у відношенні забруднюючих речовин. В. М. Єгоров, С. Б. Гулін, В. М. Поповічев, Н. Ю. Мірзоєва, Н. М. Терещенко, Г. Є. Лазоренко, Л. В. Малахова, О. В. Плотіцина, Т. В. Малахова, В. Ю. Проскурнін, І. Г. Сідоров, Л. В. Гуліна, О. П. Стецюк, Ю. Г. Марченко. Визначено, що критичні зони за ⁹⁰Sr, ¹³⁷Cs, ^{239,240}Pu, ²¹⁰Po, Hg, і хлорорганічним забрудненням у Чорному морі локалізовані в акваторіях, що прилягають до територій з розвиненою техногенною діяльністю та в місцях інтенсивного використання природних ресурсів. Потоки депонування забруднюючих речовин в геологічні депо в критичних зонах значно вищі, ніж в умовно чистих районах. Це обумовлено здійснюваним у відповідності з принципом Ле-Шательє - Брауна впливом біогеохімічних механізмів взаємодії живої і косної речовини з радіоактивними і хімічними забруднювачами морського середовища, а також чинниками формування седиментаційних процесів в результаті біологічної продуктивності вод і темпів відтворення автохтонної та алохтонної мінеральної та органічної завислої речовини. Максимальна інтенсивність біогеохімічних процесів кондиціонування дорівнює її екологічній ємності при досягненні міжсорбційного та метаболічного насичення забруднювачами живої та косної речовини морського середовища.

Ключові слова: Чорне море, радіоактивне та хімічне забруднення, біогеохімічні закономірності кондиціонування морського середовища, критичні зони, радіоізотопний і мінеральний обмін живої і неживої речовини, седиментаційні процеси самоочищення вод від забруднень.

Biogeochemical mechanisms of formation of critical zones concerning to pollutants in the Black Sea. V. N. Egorov, S. B. Gulin, V. N. Popovichev, N. Yu. Mirzoyeva, N. N. Tereshenko, G. E. Lazorenko, L. V. Malakhova, O. V. Plotitsina, T. V. Malakhova, V. Yu. Proskurnin, I. G. Sidorov, L. V. Gulina, A. P. Stetsyuk, Yu. G. Marchenko. It is determined, that the critical zones on ⁹⁰Sr, ¹³⁷Cs, ^{239,240}Pu, ²¹⁰Po, Hg, and chlororganic pollutions in the Black Sea are situated in water areas, adjacent to the territories with developed technogenic activities and in the regions of intensive use of natural resources. Flows of the pollutants deposition into geological depot in critical areas is much higher than in the conditionally clean areas. It is caused to the influence, which is implemented in accordance with the principle of Le Chatelier-Braun, of biogeochemical mechanisms of interactions of living and abiotic substances with the radioactive and chemical pollutants in the marine environment, as well as by the factors of formation of the sedimentation processes as a result of the biological productivity waters and the rates of the reproduction of allochthonous and autochtonous mineral and organic suspensions. Maximum intensity of biogeochemical processes of conditioning is equal its ecological capacity at achievement of the the limits of sorption and metabolic saturation by pollutants of the living and abiotic substances of the marine environment.

Keywords: Black Sea, radioactive and chemical pollution, biogeochemical regularity of the marine environment conditioning, critical zones, radioisotope and mineral exchange of living and abiotic substances, sedimentary processes of waters autopurification from pollutants.