

УДК 551.465

ПРОСТРАНСТВЕННО-ВРЕМЕННАЯ ИЗМЕНЧИВОСТЬ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА В ВОДАХ КАСПИЙСКОГО МОРЯ

© 2019 г. А. И. Агатова¹, Н. И. Торгунова¹, Е. А. Серебренникова¹, Л. К. Духова^{1,*}

¹Всероссийский научно-исследовательский институт рыбного хозяйства и океанографии
Москва 107140 Россия, ул. Верхняя Красносельская, 17

*E-mail: biochem@vniro.ru

Поступила в редакцию 21.06.2016 г.

После доработки 17.11.2016 г.

Принята к опубликованию 29.12.2016 г.

Анализ данных по пространственно-временной изменчивости концентраций и элементного состава растворенного органического вещества в водах Каспийского моря за период 2010–2015 гг. показал, что за последние 5 лет опускания уровня моря средние концентрации $C_{\text{орг}}$ и $N_{\text{орг}}$ практически не изменились по сравнению с периодом поднятия уровня, тогда как концентрации $P_{\text{орг}}$ уменьшились более чем в 3 раза, т.е. произошло качественное изменение органического вещества. По усредненным данным, за исследуемый период концентрации $C_{\text{орг}}$, $N_{\text{орг}}$ и $P_{\text{орг}}$ в южных водах немного выше, чем в северо- и среднекаспийских водах. В глубоководных районах на границе области появления сероводорода происходит увеличение концентраций $C_{\text{орг}}$, $N_{\text{орг}}$ и $P_{\text{орг}}$. Наличие сероводорода в глубинных водах Дербентской и Южно-Каспийской впадин и соответствующее увеличение органического вещества здесь указывает на то, что за восьмилетнюю регрессию не произошло кардинального улучшения вертикального перемешивания моря в этих районах. По распределению углеводов прослеживается большой вклад органических веществ нефтяных углеводородов в общий пул.

Ключевые слова: растворенное органическое вещество, органический углерод, азот и фосфор.

DOI: 10.31857/S0321-059646170-81

Каспийское море по географическому положению и по причине изолированности от Мирового океана – глубоководное море-озеро с обширной шельфовой зоной.

Главная характерная особенность рельефа его дна – мелководье на севере и глубокие разделенные подводным порогом впадины в центре и на юге. Это определяет разнообразие гидролого-гидрохимической структуры вод, их продуктивность, а также изменчивость этих показателей.

Особое отличие Каспийского моря – значительное многолетнее колебание уровня моря, положение которого за 180-летний период изменялось от –24.0 до –30.0 м. Это оказывает большое влияние как на абиотические показатели экосистем Северного, Среднего и Южного Каспия, так и на их биоту [8].

После резкого подъема уровня к 1995 г. до отметки –26.49 м началось постепенное падение уровня с промежуточным подъемом в 2006 г. до –27.07 м. По данным Гидрометцентра, в 2015 г. положение уровня понизилось до –28.00 м.

Поднятие уровня моря из-за ослабленного вертикального перемешивания вод приводит к развитию гипоксии, в первую очередь в глубоководных районах, и к появлению сероводорода в придонном слое, т.е. к изменению гидрохимического режима бассейна [20, 21].

Это не могло не отразиться на количестве и качестве такого интегрального показателя, как растворенное органическое вещество (РОВ). Первые работы, в которых даны количественные оценки содержания органического вещества (ОВ) в водах различных районов Каспийского моря, относятся к середине 1930-х гг. [7]. Спустя 30 лет было исследовано горизонтальное и вертикальное распределение РОВ в водах Среднего и Южного Каспия [17]. Согласно данным [17], концентрации РОВ в этих водах за 30 лет увеличились более чем на 330 мкМ. Однако повышенные значения могли быть результатом использования более совершенной методики при определении ОВ. В этих работах даны количественные оценки распределения только органического углерода ($C_{\text{орг}}$) и нет данных по концентрациям не менее важ-

ных составляющих ОВ – азоту ($N_{орг}$) и фосфору ($P_{орг}$). Результаты этих исследований РОВ получены в период максимального снижения уровня моря и в начальный период его подъема (конец 1970-х – начало 1980-х гг.). В 2005 г. опубликована работа [3], в которой проанализированы данные по пространственно-временной изменчивости количества и качества ОВ в водах Каспийского моря за 1995–2004 гг. – период относительной стабильности после завершения 20-летнего подъема уровня в конце 1990-х гг. Дана характеристика основных процессов формирования и трансформации ОВ в водах Северного, Среднего и Южного Каспия. Определен элементный состав ОВ по основным биогенным элементам (С, N, P). Для экосистемы Каспийского моря характерны высокие концентрации ОВ, пределы изменения которых значительны. Концентрации $C_{орг}$ меняются от 420 до 1270, $N_{орг}$ – от 12 до 80, $P_{орг}$ – от 0.3 до 4.5 мкМ. Показано, что ОВ Среднего и Южного Каспия в значительной степени обеднено фосфором, недостаток которого восполняется интенсивным рециклингом в метаболизме соответствующих экосистем. На содержание и пространственно-временную изменчивость ОВ Северного Каспия определяющее влияние оказывает сток р. Волги, а Среднего и Южного Каспия – интенсивность биологических процессов как автотрофных, так и гетеротрофных. Особо подчеркивается, что практически за 40 лет (с 1966 по 2004 г.) средние концентрации растворенного $C_{орг}$ как в Среднем, так и в Южном Каспии почти не изменились и их значения колеблются в пределах 580–890 мкМ $C_{орг}$.

Характерная особенность ОВ Каспийского моря – значительный вклад в его общий пул нефтепродуктов, добыча которых была начата еще в 1820 г. Эти продукты активно усваиваются разнообразной микрофлорой моря, не последнюю роль в составе которой играют грибы [15].

Настоящая статья посвящена анализу данных по пространственно-временной изменчивости ОВ в водах Каспийского моря за 2010–2015 гг., т.е. за последний период уменьшения его уровня и активизации процессов нефтедобычи.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Основу работы составляют материалы, полученные в комплексных экологических экспедициях совместно с Институтом океанологии РАН и КаспНИРХ в июне 2010 г., октябре 2012 г., ав-

густе–сентябре 2013 г., а также в июне и октябре 2015 г. (рис. 1).

Пробы воды отбирали пластиковыми батометрами, опускаемыми на тросе либо непосредственно с лебедки, либо с помощью зондирующего комплекса фирмы “SeaBird”. Методы отбора проб и определения $C_{орг}$, $N_{орг}$ и $P_{орг}$ подробно описаны в соответствующих методических руководствах [18, 19]. Все измерения неорганических форм азота и фосфора делали непосредственно на борту судна сразу после отбора проб. Анализы на $C_{орг}$, $N_{орг}$ и $P_{орг}$ проводили в лаборатории гидрохимии ВНИРО.

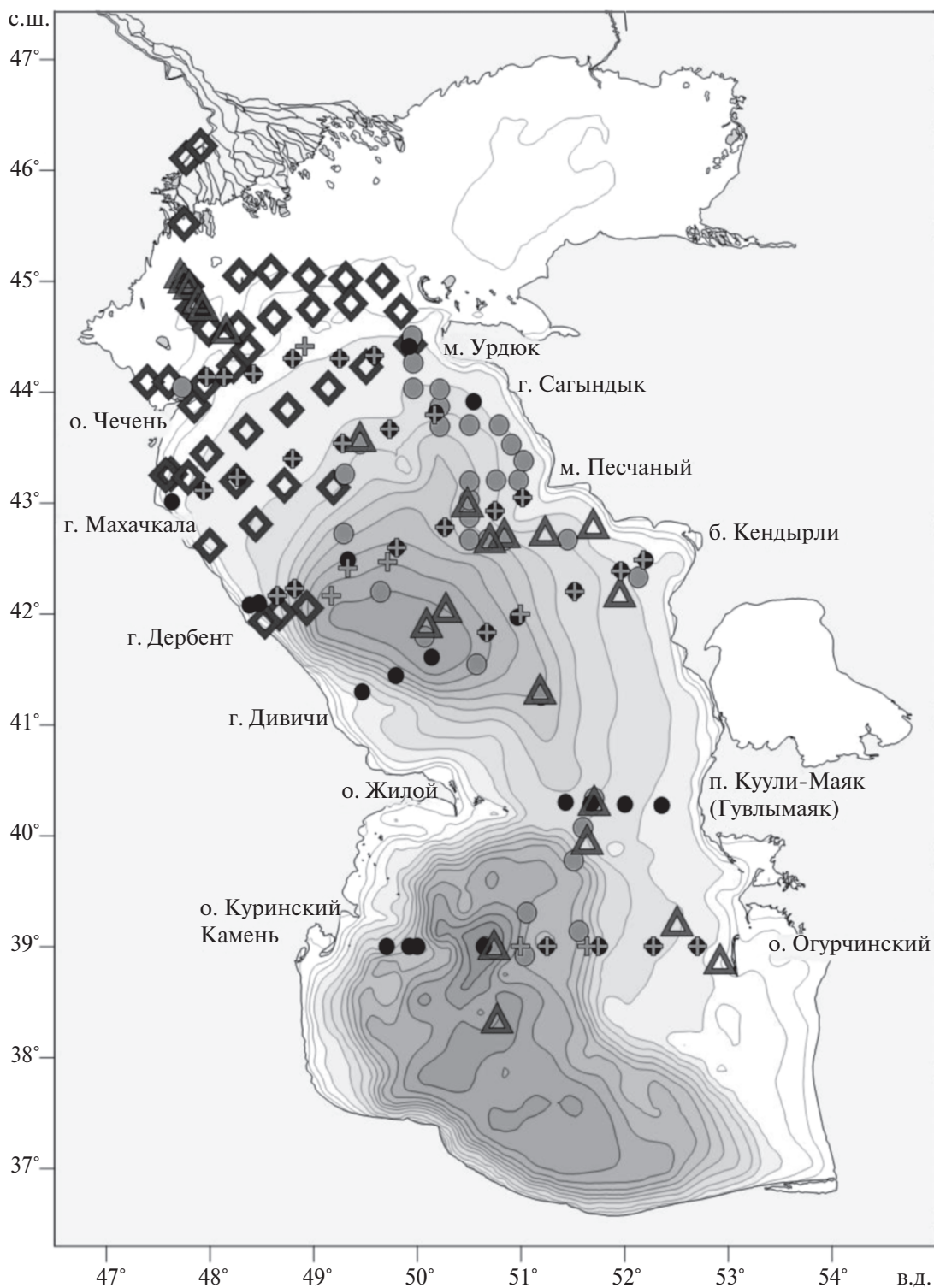
Растворенный $C_{орг}$ и валовый азот определяли методом высокотемпературного каталитического сжигания на приборе “ТОС-Vсph” фирмы “Shimadzu”.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Разное географическое положение трех основных частей Каспийского моря определяет неоднородность гидрологических и гидрохимических условий, характерных для экосистем Северного, Среднего и Южного Каспия [8, 12, 13]. Поэтому удобнее рассматривать изменчивость концентраций и элементного состава ОВ отдельно для каждой из этих частей.

Северный Каспий находится под определяющим влиянием стока р. Волги. Поступление в море загрязняющих веществ с речным стоком на 90% сосредоточено здесь. Исследования ВНИРО, проведенные в период последнего максимального поднятия уровня моря и его относительной стабилизации в 1996–2004 гг. [8], показали, что трансформированные волжские воды из авандельты приходят в Северный Каспий с концентрациями растворенного $C_{орг}$ и $N_{орг}$ в 1.5–2.0 раза меньшими, чем в дельте (500–667 и 15–26 мкМ соответственно), тогда как концентрации $P_{орг}$ в них остаются практически неизменными (0.7–1.0 мкМ).

Помимо волжских вод, на содержание и распределение ОВ, а также на его элементный состав в водах собственно Северного Каспия большое влияние оказывают сток р. Урал, интенсивность обмена вода–дно и интенсивность продукционно-деструкционных процессов. Поэтому концентрации $C_{орг}$, $N_{орг}$ и $P_{орг}$ по всей акватории изменялись в довольно широких пределах: соответственно от 417 до 1058, от 12 до 79 и от 0.3 до 4.5 мкМ в зависимости от сезона и района работ [3].



НИС "Исследователь Каспия", 31.05.2010–21.06.2010
 НИС "Рифт", 26.10.2012–31.10.2012
 НИС "Никифор Шуреков", 22.08.2013–10.09.2013
 НИС "Исследователь Каспия", 2.06.2015–5.07.2015
 НИС "Никифор Шуреков", 28.09.2015–15.10.2015

Рис. 1. Картограмма станций отбора проб.

Исследования, проведенные авторами статьи за последние 5 лет, когда уровень моря начал постепенно понижаться, также показали значительные изменения этих концентраций по всей исследованной акватории Северного Каспия (таблица). Как и в период до понижения уровня, самые высокие величины зафиксированы вдоль западного берега в районе наибольшего стока р. Волги, а также на границе Северного и Среднего Каспия. Минимальные значения характерны для центральной части бассейна. К сожалению, в этот период такие исследования в восточном районе Северного Каспия не проводились.

Таким образом, самый мощный сток волжских вод в западную часть этой акватории обуславливает здесь повышенное содержание $C_{орг}$, $N_{орг}$ и $P_{орг}$ не только за счет поступления их с этими водами, но и, вероятно, за счет актив-

зации продукционных процессов, которая часто наблюдается у фито-и бактериопланктона при смешении пресных и морских вод [24].

Интересно, что за последние 5 лет средние концентрации РОВ в водах Северного Каспия практически не изменились по сравнению с периодом поднятия уровня моря, тогда как средние концентрации $N_{орг}$ и $P_{орг}$ изменились заметно. Содержание $N_{орг}$ увеличилось в 1.5 раза, а $P_{орг}$ уменьшилось в 3 раза, т.е. произошло качественное изменение ОВ. Вероятно, в основном это связано с качественным изменением РОВ, приносимым волжскими водами. Ранее было показано [11], что из-за спада производства значительно сократилось количество загрязняющих веществ, выносимых р. Волгой.

Следует отметить, что в водах Северного Каспия от лета к осени происходит увеличение кон-

Таблица. Концентрации основных элементов РОВ и их соотношения в водах Каспийского моря в разные сезоны за последний период его регрессии (числитель – средние значения, знаменатель – пределы изменения величин)

Регион	Дата	$C_{орг}$	$N_{орг}$	$P_{орг}$	C/N	C/P	O_2 фотический слой, %
		мкМ	мкМ	мкМ			
Северный Каспий	Июнь 2010 г.	656	35.3	0.50	19	1037	87
		631–730	29.4–43.8	0.27–1.14	15–25	643–2453	44–107
	Октябрь 2012 г.	811	83.3	0.70	9.8	1177	
		706–1602	77.8–88.8	0.61–0.83	8.2–18	862–2356	
	Июнь 2015 г.	645	35.5		18		103
		605–695	28.1–41.9		16–22		49–117
	Октябрь 2015 г.	694	36		19		97
		628–818	29.3–44.8		15–25		85–105
Средний Каспий	Июнь 2010 г.	643	26.3	0.44	24	1466	84
		528–720	3.1–52.1	0.16–0.74	14–198	749–3059	59–122
	Октябрь 2012 г.	846	73.0	0.39	12	2193	91
		651–1130	38.7–100	0.25–1.52	8.0–25	697–3566	74–96
	Август 2013 г.	714	12.5		57		93
		671–758	7.5–16.4		45–101		78–103
	Июнь 2015 г.	636	35.2		18		109
		515–785	24.2–66.2		10–24		95–165
	Октябрь 2015 г.	656	31.0		22		106
		596–896	23.9–47.9		16–25		71–143
Южный Каспий	Июнь 2010 г.	643	36.7	0.51	17	1250	96
		513–902	20.9–69.8	0.14–0.82	9.0–38	808–4248	56–130
	Октябрь 2012 г.	827	89.5	0.44	9	1901	90
		678–1063	27.3–148	0.25–1.80	5.0–15	1305–2866	82–93
	Август 2013 г.	737	11.4		78		97
		604–902	4.5–16.5		42–145		92–107
	Июнь 2015 г.	737	38.9		18		101
		586–1320	31.0–74.4		14–22		96–121

центраций всех определяемых элементов РОВ. Однако, по имеющимся данным трудно понять, насколько эти увеличения связаны с сезонной, а насколько — с межгодовой изменчивостью (таблица). Скорее всего, основная причина — межгодовая изменчивость, так как, согласно [8], последнее понижение уровня моря сопровождалось увеличением первичного продуцирования ОВ в водах Северного Каспия (по данным до 2011 г.).

С увеличением глубины на границе со Средним Каспием вертикальное распределение растворенного $C_{\text{орг}}$ очень неоднородно. Так, на западном шельфе, где прослеживается наибольшее влияние трансформированных волжских вод, происходит уменьшение его концентраций от поверхности ко дну, тогда как в центральной части эти концентрации увеличиваются ко дну (рис. 2, Чечень—Урдюк). Увеличение ОВ в придонном слое, вероятно, связано с интенсивным обменом вода—дно, а также зависит от интенсивности водообмена между Северным и Средним Каспием на Мангышлакском пороге.

Средний Каспий можно условно разделить на 4 основные области, различающиеся по процессам, формирующим ОВ: мелководные — северная часть, западный и восточный шельфы, а глубоководная — Дербентская котловина.

В северной части на распределение ОВ большое влияние оказывают трансформированные волжские и северокаспийские воды. Здесь концентрации растворенного $C_{\text{орг}}$ могут меняться практически в два раза (578–1130 мкМ), а концентрации $N_{\text{орг}}$ и $P_{\text{орг}}$ меняются более чем в 6 раз — от 16.2 до 100 и от 0.25 до 1.53 мкМ соответственно. Такие большие диапазоны изменений концентраций основных элементов ОВ в этой области отмечались и в период подъема каспийских вод [3]. Западная часть Мангышлакского порога подвержена интенсивному влиянию трансформированных волжских вод, несущих в высоких концентрациях $C_{\text{орг}}$, $N_{\text{орг}}$ и $P_{\text{орг}}$. На принадлежность этих вод к трансформированному волжскому стоку указывает пониженная их соленость (<12.5‰). В восточной части Мангышлакского порога происходит, видимо, проникновение собственно северокаспийских вод с минимальными для всей северной области концентрациями $C_{\text{орг}}$, $N_{\text{орг}}$ и $P_{\text{орг}}$ (рис. 2, разрез Махачкала—Сагындык). Их распространение прослеживается в виде градиентной зоны вдоль восточного побережья вплоть до 43.25° с.ш.

В западной и восточной областях Среднего Каспия, как и в период подъема его уровня, на распределение РОВ, особенно в фотическом

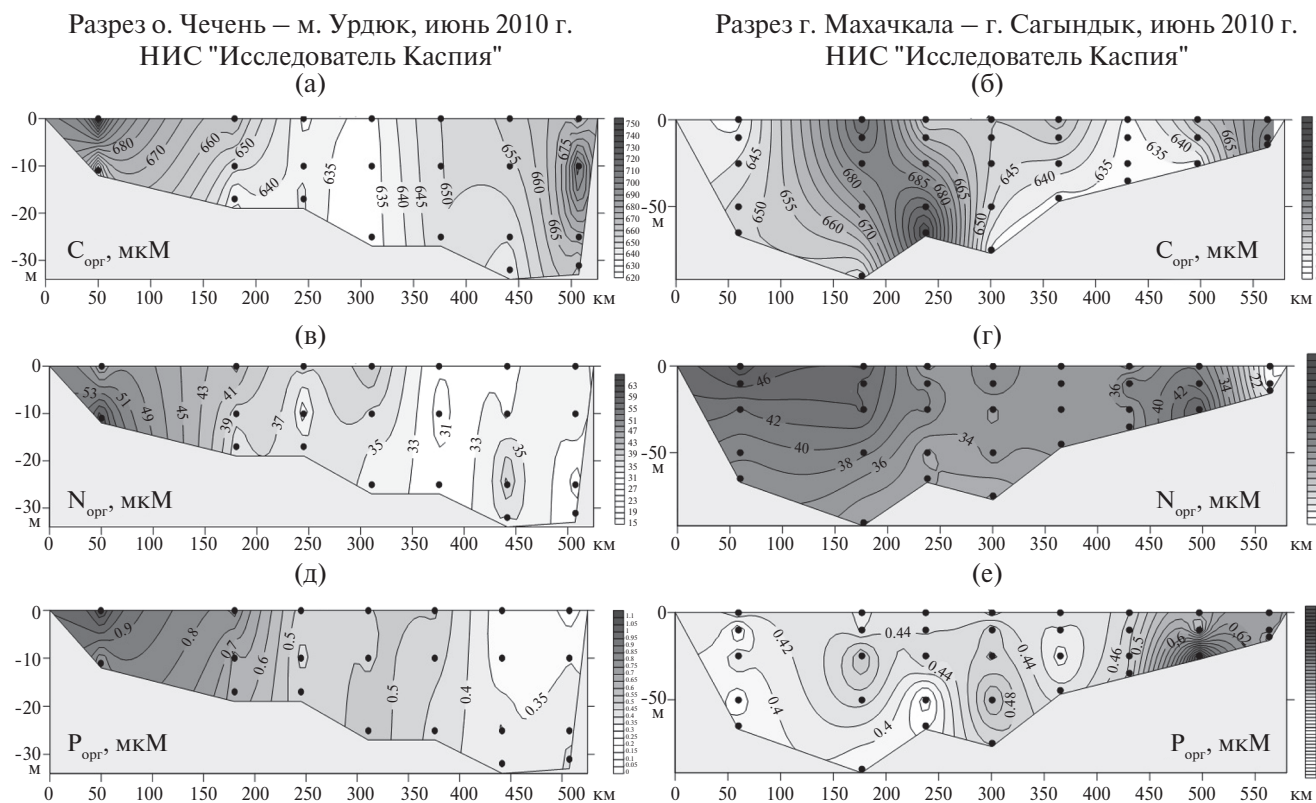


Рис. 2. Концентрации и распределение основных элементов ОВ в мелководной области Среднего Каспия.

слое, большое влияние оказывают биотические факторы. Летом и осенью высокие концентрации $C_{орг}$, $N_{орг}$ и $P_{орг}$ здесь определяются интенсивным первичным продуцированием (ПП), показатель которого — значительное перенасыщение толщи вод до термоклина кислородом (105–165%). Как правило, по вертикали наибольшие концентрации $C_{орг}$, $N_{орг}$ и $P_{орг}$ приурочены к слою максимального перенасыщения вод кислородом. Здесь же был обнаружен подповерхностный максимум хлорофилла a на глубинах от ~20 до 40–60 м. Концентрация пигмента в этих слоях была в 2–3 раза выше, чем в верхнем перемешанном слое (>0.6 мг/м³). Положение слоя, обогащенного хлорофиллом a , приурочено к глубине расположения сезонного термоклина и обусловлено интенсивным развитием холодноводного (теневого) фитопланктона [10].

Максимальные концентрации ОВ характерны для зоны апвеллинга в восточной области. Этот апвеллинг на траверзе м. Песчаный формируется под влиянием двух противотоков — потока трансформированных волжских вод, проникающих с севера, и потока южнокаспийских вод. Вообще, в прибрежных районах наиболее динамичной восточной области можно наблюдать как равномерное распределение $C_{орг}$ от поверхности до дна, так и небольшое уменьшение его концентраций с глубиной. Аналогичным образом здесь меняются концентрации $N_{орг}$ и $P_{орг}$. На мелководье же западной области вертикальное распределение этих компонентов более неоднородно: концентрации могут практически не меняться от поверхности до дна, могут уменьшаться либо увеличиваться ко дну (рис. 3). Вероятно, это связано с большой изменчивостью

Разрез г. Дивичи — б. Кендырли, июнь 2010 г.
НИС "Исследователь Каспия"

Разрез г. Дербент — м. Песчаный, июнь 2010 г.
НИС "Исследователь Каспия"

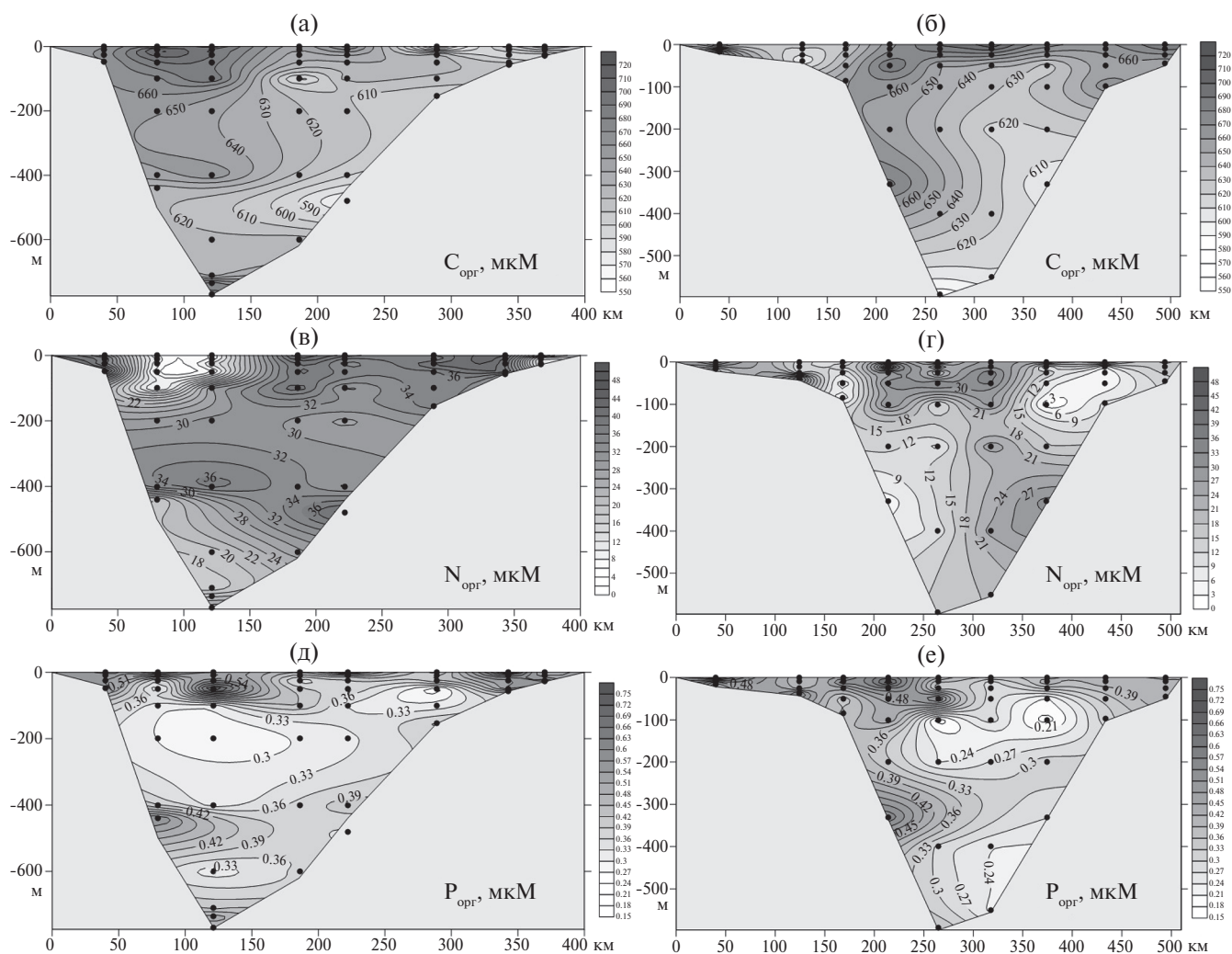


Рис. 3. Концентрации и распределение основных элементов ОВ в Дербентской впадине и на прилегающем шельфе.

гидрологического режима в этой акватории и в основном с интенсивностью поступления сюда трансформированных волжских вод.

В глубоководном районе Среднего Каспия концентрации $C_{\text{орг}}$, как правило, уменьшаются с глубиной, но иногда в придонном слое они увеличиваются на 50–100 мкМ по сравнению с концентрациями в вышележащем слое. Концентрации $N_{\text{орг}}$ здесь незначительно увеличиваются с глубиной или остаются неизменными как летом, так и осенью. Аналогичная картина характерна для вертикального распределения концентраций $P_{\text{орг}}$ (рис. 3).

Следует отметить, что появление сероводорода в глубинных водах Дербентской впадины (500–770 м) сопровождается увеличением концентраций $C_{\text{орг}}$, $N_{\text{орг}}$ и $P_{\text{орг}}$ на этих горизонтах по сравнению с вышележащим слоем (рис. 4). Можно предположить, что здесь наряду с аэробной активно начинает развиваться анаэробная микрофлора, что приводит к увеличению этих показателей [25, 27].

В последний период подъема уровня моря в летние месяцы продуктивность фитопланктона была выше, чем в осенние, что и определяло более высокие концентрации РОВ летом, чем осенью [3]. В настоящий период опускания уровня моря концентрации РОВ ниже летом, чем осенью, по всей исследованной акватории Среднего Каспия (таблица). Однако данные о перенасыщении вод фотического слоя кислородом указывают на то, что интенсивность ПП в эти сезоны была, пожалуй, одинаковой. Скорее всего, осеннее увеличение концентраций растворенного $C_{\text{орг}}$ происходит за счет активного гидролиза взвешенного ОВ. Более сильное вертикальное перемешивание в период понижения уровня моря может способствовать и вовлечению в этот процесс ОВ осадков.

В зависимости от интенсивности ПП меняются и молярные соотношения С/Р и С/Н в РОВ. Так, в период интенсивного фотосинтеза ОВ обогащается азотом, и фосфором, и эти молярные соотношения, как правило, для РОВ фотического слоя меньше, чем для глубинных слоев.

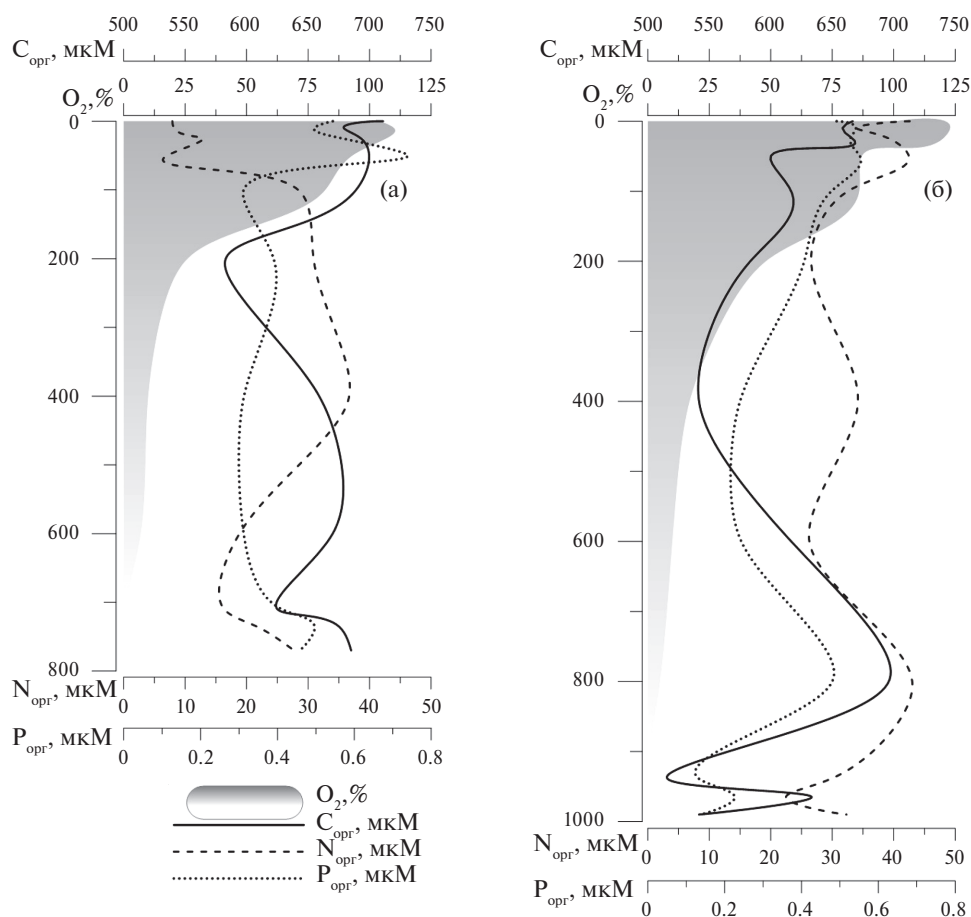


Рис. 4. Вертикальное распределение кислорода и основных элементов ОВ в глубоководных впадинах Каспийского моря: а – Дербентская впадина; б – Южно-Каспийская впадина.

Однако в некоторых районах Среднего Каспия (западный шельф и Дербентская впадина) часто для поверхностных вод характерны очень высокие значения C/N — 43–90, которые увеличиваются с глубиной до 100–198. Эти величины намного превосходят отношения Редфильда для ОВ в море [26] и могут быть связаны с загрязнением в этих местах РОВ нефтяными углеводородами (НУ). Поэтому в районах интенсивной добычи НУ величины молярных отношений C/N в РОВ могут служить дополнительным показателем уровня загрязнения акватории нефтепродуктами. Следует отметить, что по всему Среднему Каспию во все сезоны величины C/N , близкие к классическим (8–10), очень редки. В основном они колеблются в пределах 15–25, как и в РОВ Северного Каспия.

Аналогично периоду поднятия уровня моря в этот период опускания уровня РОВ существенно обеднено фосфатами, особенно осенью, что проявляется в увеличении средних значений C/P от 1466 летом до 2193 осенью. Интересно, что в период поднятия уровня моря летом эти показатели изменялись в пределах 300–800, т.е. были гораздо ближе к классическим значениям Редфильда.

Маркерами распределения НУ могут служить и углеводородные соединения, которые образуются в результате полимеризации углеводородов метанового ряда [1]. Действительно, практически по всей исследованной акватории Среднего Каспия можно было наблюдать увеличение концентраций углеводов после скачка плотности ко дну. Особенно значительны эти увеличения были в центральной части Дербентской впадины и на западном шельфе. К сожалению, по современному периоду опускания уровня такими данными авторы располагают только для лета 2010 г. Следует отметить, что летом 1995 г., в период интенсивного подъема уровня моря, средние концентрации растворенных углеводов в фотическом слое этой акватории были более чем в 3 раза выше летних концентраций 2010 г., т.е. ПП в период подъема здесь была выше, чем в период опускания уровня моря [3]. Ранее в работе [11] в результате анализа многолетних (1933–2004 гг.) данных по состоянию экосистемы Северного Каспия было показано, что в период снижения уровня моря происходит уменьшение биомассы фитопланктона и увеличение биомассы зоопланктона и бентоса. Вероятно, такая закономерность распространяется и на экосистему Среднего Каспия. Однако, как уже упоминалось выше, согласно [8], последнее

понижение уровня моря сопровождалось увеличением ПП в водах Северного Каспия.

Южный Каспий — самая глубоководная часть Каспийского моря (рис. 1). Он довольно интенсивно обменивается водами со Средним Каспием. Сюда из Среднего Каспия через Апшеронский порог преимущественно поступают глубинные воды, которые содержат ОВ в меньших концентрациях, чем поверхностные воды, тогда как из Южного Каспия в Средний поступают поверхностные воды [9]. Однако, по средним данным за исследуемый период, концентрации $C_{орг}$, $N_{орг}$ и $P_{орг}$ в южных водах немного выше, чем в северо- и среднекаспийских водах (рис. 5; таблица). Интересно, что до проникновения гребневика *Mnemiopsis leidyi* в каспийские воды (конец 1980-х гг.) средние многолетние концентрации $N_{орг}$ были в Южном Каспии также выше, а после его вселения и вплоть до 2008 г. стали ниже, чем в Среднем Каспии. Средние же многолетние концентрации $P_{орг}$ были всегда выше в южных водах [8]. Возможно, это связано с выбросами фосфора во время извержения грязевых вулканов, число которых здесь превышает 150 [4, 22].

Концентрации $C_{орг}$ в этих водах меняются в пределах 513–1063, $N_{орг}$ — от 5 до 148 и $P_{орг}$ — от 0.14 до 1.80 мкМ. Области максимальных концентраций характерны для фотического слоя и районов интенсивной добычи нефти как летом, так и осенью (рис. 5).

В настоящий период опускания уровня моря для Южного Каспия, как и для Среднего, характерны более низкие концентрации РОВ летом, чем осенью (таблица). Однако данные по насыщению вод фотического слоя кислородом указывают на то, что интенсивность ПП в летний сезон была выше (содержание O_2 — до 130%), чем осенью (средняя величина насыщения — 90% O_2). Скорее всего, осеннее увеличение концентраций растворенного $C_{орг}$ может быть связано с интенсификацией добычи нефти и с вулканической деятельностью в южных водах.

Как и в Среднем Каспии, характер вертикального распределения $C_{орг}$ здесь меняется в зависимости от интенсивности биологических процессов (как автотрофных, так и гетеротрофных). Летом, когда активны процессы образования ОВ, максимальные концентрации $C_{орг}$ характерны для слоя 10–60 м, уменьшаются с глубиной (рис. 5). Аналогично по вертикали в это время меняются концентрации $N_{орг}$ и $P_{орг}$. Осенью, когда интенсивность ПП затухает, на характер

Разрез о. Куринский Камень — о. Огурчинский, июнь 2010 г.
НИС "Исследователь Каспия"

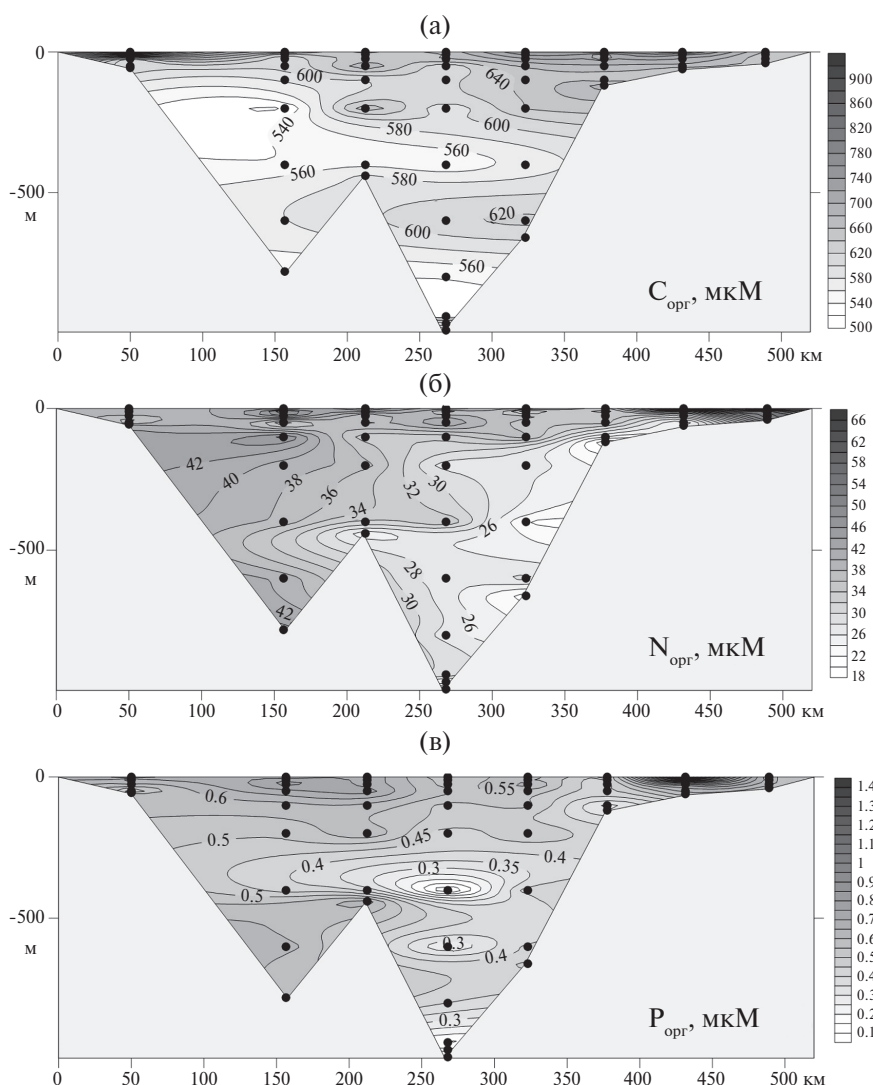


Рис. 5. Концентрации и распределение основных элементов ОВ в Южном Каспии.

вертикального распределения этих элементов в большей степени влияют гидрологические процессы и интенсивность деструкционных процессов. Поэтому картина вертикального распределения $C_{орг}$, $P_{орг}$ и $N_{орг}$ довольно разнообразна. В западных и восточных прибрежных районах можно наблюдать как равномерное распределение $C_{орг}$ от поверхности до дна, так и уменьшение его концентраций с глубиной. В глубоководных районах концентрации уменьшаются с глубиной, однако в слое появления сероводорода увеличиваются концентрации всех трех элементов по сравнению с их концентрациями в вышележащем слое. Однако иногда в придонном слое можно наблюдать и увеличение концентраций $C_{орг}$ (рис. 4), т.е. в этих местах

происходит интенсивный обмен вода—дно, приводящий к высачиванию НУ [14].

Следует упомянуть еще одну особенность вертикального распределения $C_{орг}$, которая уже отмечалась ранее для периода поднятия уровня моря [3], — как правило, увеличение концентрации в слое 50–200 м. Особенно ярко это проявляется на западе в районе 50° в.д. и, вероятно, связано с проникновением сюда среднекаспийских или даже трансформированных северокаспийских вод [12, 13], показателем которых служит более низкая (на 0.10–0.25‰) соленость в данном слое. С одной стороны, эти воды могут изначально содержать более высокие концентрации ОВ, с другой — в области смешения вод разного генезиса значительно увеличивается биомасса

микро- и пикопланктона, что приводит также к увеличению концентраций РОВ. Например, увеличение концентраций растворенного и взвешенного $C_{\text{орг}}$ зафиксировано при смешении вод разного генезиса в арктических морях [2].

Вертикальное распределение концентраций $N_{\text{орг}}$ во всех районах Южного Каспия почти аналогично распределению $C_{\text{орг}}$. В глубоководных районах, как и в Дербентской впадине, на границе появления сероводорода происходит увеличение концентраций $C_{\text{орг}}$, $N_{\text{орг}}$ и $P_{\text{орг}}$ (рис. 4б).

Значения молярных отношений C/N в Южном Каспии за период последних исследований колебались в очень широком диапазоне (5–145), и он гораздо больше, чем в период трансгрессии моря (14–46). Минимальные значения и летом, и осенью характерны для фотического слоя, а высокие — для придонного. Иногда в придонном слое величины этого отношения практически равны классическим значениям Редфильда, особенно на шельфе, где активны процессы обмена вода–дно. Высокие значения C/N (42–145) были получены в августе 2013 г. для района с координатами 38.98° с.ш., 50.74° в.д. Максимальные величины (136–145) зарегистрированы на глубинах 350–500 м при общей глубине 1000 м. Вероятно, произошло большое поступление НУ в эту область за счет либо извержения подводных вулканов, либо приноса их сюда глубинными течениями из мест активных нефтяных разработок на шельфе.

В Южном Каспии РОВ, как и по всему морю, очень обеднено фосфатами. Молярные отношения C/P могут в десятки раз превышать классические значения Редфильда. Как правило, осенью эти значения выше, чем летом (таблица). Трудно выделить какие-либо закономерности в изменении этих величин по вертикали. Однако можно отметить, что максимальные значения характерны для придонных слоев.

Большой вклад в общий пул ОБ нефтепродуктов можно проследить по распределению углеводов. Здесь, как и в Среднем Каспии, максимальные их концентрации характерны не только для фотического слоя, но и для глубинных слоев. Причем в глубоководном районе, как правило, самые большие концентрации углеводов зафиксированы не в придонном слое, а в слое 300–800 м. Это еще раз подтверждает предположение о поступлении НУ из шельфовой зоны в глубоководную в результате склонового каскадинга.

Повышенное нефтяное загрязнение Южного Каспия связано с нефтедобычей и разве-

дочным бурением на нефть, а также с вулканической активностью в зоне нефтегазоносных структур.

Нефть на шельфе Каспийского моря добывается почти 200 лет — с тех пор, как на Апшеронском шельфе близ Баку была пробурена первая нефтяная скважина. В настоящее время нефтедобычей и разведывательными работами охвачены акватории и Северного, и Среднего Каспия [23].

Интересно, что во все сезоны для районов интенсивной добычи нефти характерны большие скопления бактериопланктона и грибов, которые способны интенсивно усваивать нефтяные углеводороды [15, 16]. К настоящему времени в водах Каспийского моря обнаружено свыше 100 видов бактерий, 30 видов грибов и 12 видов дрожжей, окисляющих НУ [5]. Таким образом, за двухвековую историю добычи нефти экосистема моря создала мощную микробиологическую сеть, способную перерабатывать нефтепродукты и на их основе создавать новое ОБ, которое может использоваться в ее основной трофической цепи, например, как это показано для Баренцева моря [28].

Полученные большие концентрации растворенных и взвешенных ОБ в исследуемых районах моря и высокие скорости деструкции ОБ гетеротрофным микропланктоном свидетельствуют в конечном итоге о большом вкладе аллохтонного ОБ в обеспечение высокой рыбопродуктивности моря [3]. Косвенным доказательством этого положения может служить также выделение Д.Н. Катуниным областей воздействия грязевых подводных вулканов Южного Каспия на мезомасштабные продуктивные зоны, где постоянно обитают многочисленные популяции осетровых рыб [6, 8].

ВЫВОДЫ

За последние 5 лет опускания уровня моря средние концентрации РОВ в водах Северного Каспия практически не изменились по сравнению с периодом поднятия уровня, тогда как средние концентрации $N_{\text{орг}}$ увеличились в 1.5 раза, а $P_{\text{орг}}$ — уменьшились в 3 раза, т.е. произошло качественное изменение ОБ. Здесь от лета к осени происходит увеличение концентраций всех определяемых элементов РОВ. Неоднородность вертикального распределения $C_{\text{орг}}$, $N_{\text{орг}}$ и $P_{\text{орг}}$ в этих водах зависит от интенсивности водообмена между Северным и Средним Каспием на Мангышлакском пороге, а увеличение ОБ

в придонном слое — от интенсивности обмена вода—дно.

В западной и восточной областях Среднего Каспия на распределение РОВ, особенно в фотическом слое, большое влияние оказывают биотические факторы. Летом и осенью большие концентрации $C_{орг}$, $N_{орг}$ и $P_{орг}$ здесь определяются интенсивным ПП. Как правило, по вертикали наибольшие концентрации $C_{орг}$, $N_{орг}$ и $P_{орг}$ приурочены к слою перенасыщения вод кислородом. Максимальные концентрации ОВ характерны для зоны апвеллинга в восточной области.

В глубоководном районе Среднего Каспия концентрации РОВ уменьшаются с глубиной, но иногда в придонном слое они увеличиваются на 50–100 мкМС_{орг} по сравнению с концентрациями в вышележащем слое. Появление сероводорода в глубинных водах Дербентской впадины сопровождается увеличением концентраций $C_{орг}$, $N_{орг}$ и $P_{орг}$ на этих горизонтах по сравнению с вышележащим слоем, так как здесь наряду с аэробной активно начинает развиваться анаэробная микрофлора.

В настоящий период опускания уровня моря для Южного Каспия тоже характерны более низкие концентрации РОВ летом, чем осенью. По усредненным данным за исследуемый период, концентрации $C_{орг}$, $N_{орг}$ и $P_{орг}$ в южных водах немного выше, чем в северо- и среднекаспийских водах. В глубоководных районах также на границе появления сероводорода происходит увеличение концентраций $C_{орг}$, $N_{орг}$ и $P_{орг}$.

Наличие сероводорода в глубинных водах Дербентской и Южно-Каспийской впадин и соответствующее увеличение ОВ здесь указывает на то, что за восьмилетний период регрессии не произошло кардинального улучшения вертикального перемешивания моря в этих районах.

РОВ по всему морю очень обеднено фосфатами. Величины молярных отношений C/P могут в десятки раз превышать классические значения Редфильда. Максимальные величины характерны для придонных слоев.

Молярные отношения C/N также могут в несколько раз превышать значения Редфильда, что в основном определяется вкладом НУ в РОВ. Большой вклад нефтепродуктов в общий пул ОВ прослеживается по распределению углеводов. Максимальные значения их концентраций характерны не только для фотического слоя, но и для глубинных слоев.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Агатова А.И., Лапина Н.М., Пронн Л.Н., Торгунова Н.И. Распределение основных биохимических компонентов органического вещества в Прикурильских водах // Биология моря. 2000. Т. 26. С. 106–115.
2. Агатова А.И., Лапина Н.М., Торгунова Н.И. Органическое вещество в водах арктических морей // Арктика и Антарктика. 2002. Вып. 1(35). С. 172–192.
3. Агатова А.И., Кирпичев К.Б., Лапина Н.М., Лукьянова О.Н., Сапожников В.В., Торгунова Н.И. Органическое вещество Каспийского моря // Океанология. 2005. Т. 45. № 6. С. 1–11.
4. Алиев А.А. Грязевые вулканы Каспийского моря // Геология и полезные ископаемые мирового океана. 2014. Вып. № 1 (35). С. 33–44.
5. Бутаев А.М., Кабыш Н.Ф. О роли углеводородокисляющих микроорганизмов в процессах самоочищения прибрежных вод Дагестанского побережья Каспийского моря от нефтяного загрязнения // Вестн. ДНЦ РАН. 2002. № 11. С. 1–9.
6. Государственный доклад о состоянии и об охране окружающей среды РФ в 2015 г. Раздел “Морские биоресурсы”.
7. Дацко В.Г. Органическое вещество в водах южных морей СССР. М.: АН СССР, 1959. 271 с.
8. Катунин Д.Н. Гидроэкологические основы формирования экосистемных процессов в Каспийском море и дельте реки Волги. Астрахань: КаспНИРХ, 2014. 478 с.
9. Косарев А.Н. Каспийское море. Структура и динамика вод. М.: Наука, 1990. 164 с.
10. Кравчишина М.Д., Леин А.Ю., Паутова Л.А., Ключевиткин А.А., Политова Н.В., Новигатский А.Н. Вертикальное распределение взвешенных веществ в Каспийском море в начале лета // Океанология. 2016. Т. 56. С. 901–918.
11. Митина Н.Н., Малащенко Б.М. Влияние изменений уровня Каспийского моря на устойчивость ряда элементов экосистемы его северного региона // Вода: химия и экология. 2013. № 6. С. 10–15.
12. Монографический справочник. Проект Моря. Гидрометеорология и гидрохимия морей. Каспийское море. СПб.: Гидрометеиздат, 1992. Т. 6. Вып. 1. 360 с.
13. Монографический справочник. Проект Моря. Гидрометеорология и гидрохимия морей. Каспийское море. СПб.: Гидрометеиздат, 1996. Т. 6. Вып. 2. 322 с.
14. Немировская И.А. Углеводы в современных осадках Каспийского моря // Вод. ресурсы. 2016. № 1. С. 60–69.
15. Новожилова М.И., Попова Л.Е. Грибы-сапрофиты Каспийского моря // Гидробиол. журн. 1980. Т. 16. № 1. С. 37–44.

16. Новожилова М.И., Попова Л.Е. Бактериопланктон Среднего и Южного Каспия // Экологические аспекты водной микробиологии. Новосибирск: Наука, 1984. С. 27–34.
17. Пахомова А.С., Затучная Б.М. Гидрохимия Каспийского моря. Л.: Гидрометеиздат, 1966. 343 с.
18. Руководство по современным биохимическим методам исследования водных экосистем, перспективных для промысла и марикультуры / Под ред. Агатовой А.И. М.: ВНИРО, 2004. 123 с.
19. Руководство по химическому анализу морских и пресных вод при экологическом мониторинге рыбохозяйственных водоемов и перспективных для промысла районов Мирового океана / Под ред. Сапожникова В.В. М.: ВНИРО, 2003. 202 с.
20. Сапожников В.В., Белов А.А. Условия появления сероводорода в глубоководных котловинах Среднего и Южного Каспия // Океанология. 2003. Т. 43. № 3. С. 368–370.
21. Серебренникова Е.А., Сапожников В.В., Духова Л.А. Особенности изменчивости гидрохимических условий в глубоководных котловинах Каспийского моря // Океанология. 2015. Т. 55. № 2. С. 1–7.
22. Хаустов В.В. О глубинных водах Южно-Каспийской впадины // Учен. зап. КГУ. 2011. № 2 (18).
23. Шабоянц Н.Г., Шипулин С.В. Формирование биопродуктивности Северного Каспия // Юг России: экология, развитие. 2011. С. 10–15.
24. Cauwet C. DOM in the coastal zone // Biogeochemistry of marine dissolved organic matter / Eds Hansell D.A., Carlson C.A. Amsterdam; London; N.Y.: Acad. Press, 2002. P. 579–609.
25. Lein A.Yu., Savvichev A.S., Kravchishina M.D. et al. Microbiological and biogeochemical properties of the Caspian Sea sediments and water column // Microbiol. 2014. V. 83. № 5. P. 648–660.
26. Redfield A.C., Ketchum B.H., Richards F.A. The influence of organisms on the composition of sea water // The sea / Ed. M.H. Hill. N.Y.: Intersci., 1963. P. 26–77.
27. Ulloa O., Canfield D.B., DeLong E.F., Letelier R.M., Stewart F.J. Microbial oceanography of anoxic oxygen minimum zones // PNAS. 2012. V. 109. P. 15996–16003.
28. Wassmann P., Reigstad M., Haug T. et al. Food webs and carbon flux in the Barents Sea // Progress in Oceanography 2006. V. 71. P. 232–287.

SPATIO-TEMPORAL VARIABILITY OF ORGANIC MATTER CONTENTS IN THE WATERS OF THE CASPIAN SEA

A. I. Agatova¹, N. I. Torgunova¹, E. A. Serebryanikova¹, L. K. Dukhova^{1,*}

¹ Russian Research Institute of Fisheries and Oceanography,
Moscow, 107140 Russia
*E-mail: biochem@vniro.ru

Received: 21.06.2016

Received version received: 17.11.2016

Accepted: 29.12.2016

We analyzed spatio-temporal changes in concentrations and elemental compositions of dissolved organic matter in the waters of the Caspian Sea over the period 2010–2015. These studies showed that over the past 5 years of lowering of sea levels, mean concentrations of Corg and Norg remained virtually unchanged, whereas concentrations of Porg decreased more than three-fold, suggesting a qualitative change in organic matter. Based on data averages, concentrations of Corg, Norg, and Porg in Southern waters were slightly higher than in the North and Middle-Caspian waters during the monitoring period. In deep areas at the border region of hydrogen sulfide occurrence, concentrations of Corg, Norg, and Porg increase. Hence, the presence of hydrogen sulfide in the deep waters of the Derbent and South Caspian basins, and the corresponding increase in organic matter contents, indicates no radical improvement of vertical mixing of the sea in these areas during the eight years of our regression model. Moreover, according to the carbohydrate distribution, organic substances of petroleum hydrocarbons contribute considerably to a common pool.

Key words: dissolved organic matter, organic carbon, nitrogen, phosphorus.

DOI: 10.31857/S0321-059646170-81