

УДК 551.464 (262.8)

МНОГОЛЕТНЯЯ ДИНАМИКА И СООТНОШЕНИЕ АЗОТА
И ФОСФОРА В ВОДАХ СЕВЕРНОГО КАСПИЯ

Д.Н.Катунин, Т.С.Насонова,
Л.Н.Урманова
(КаспНИРХ)

Данная работа выполнена по материалам многолетних исследований, проводимых лабораторией гидрологии и гидрохимии КаспНИРХ. При этом материалы по биогенному стоку Волги до 1970 г. заимствованы из работы Л.А.Барсуковой (1971), по биогенным веществам Северного Каспия — из работы Н.И.Винецкой (1968).

Определение фосфатного фосфора проводилось по Дениже-Аткинсу, общего фосфора — окислением с серной кислотой, общего азота — методом Кьельдаля, аммонийного азота — с реактивом Несслера, нитритного азота — методом Грисса, нитратного азота — сульфифеноловым методом.

Биогенные вещества, особенно минеральные соединения, являются основой питания фитопланктона. Значимость органических соединений азота и фосфора очевидна, хотя, по современным представлениям они утилизируются фитопланктоном избирательно и в меньшей степени (Кабанова, 1958; Provasoli, McLangheim, 1963; Kuentzler, Ketchum, 1962; Хайлов, 1971). Поэтому представляет большой практический и научный интерес определение запасов биогенных веществ в водоеме. Для Северного Каспия такие исследования имеют особое значение в связи с коренными изменениями гидрологического и гидрохимического режима, обусловленными регулированием речного стока и изменчивостью природных факторов, а также уменьшением первичной продукции органического вещества на 40-60%. Подобное исследование для Северного Каспия проводится впервые. Приходная часть баланса био-

генных веществ Северного Каспия во многом определяется волжским стоком (Федосов, Барсукова, 1959). Вследствие этого рассмотрим некоторые особенности многолетних изменений волжского биогенного стока, а затем изменение запасов и соотношения азота и фосфора в водах Северного Каспия.

Зарегулирование волжского стока привело к сокращению поступления в море минеральных растворенных биогенных веществ и обогащению морских вод органическими (главным образом растворенными) веществами (Барсукова, 1962). При этом в период половодья (апрель-июнь) существенное увеличение растворенных органических соединений азота и фосфора произошло только в последние годы (1971-1976): годовое поступление валового фосфора и азота по сравнению с 1949-1955 гг. составило соответственно 185 и 205% (табл. I). В результате внутрigoдовой деформации жидкого стока и общего уменьшения водности половодий изменилось соотношение поступления в море с волжским стоком азота и фосфора минеральных и органических соединений. Для периода половодья соотношение $N_{\text{мин}} : N_{\text{орг}}$ и $P_{\text{мин}} : P_{\text{орг}}$ уменьшилось почти в полтора раза вследствие увеличения концентраций органических форм азота и фосфора (см. табл. I). Известно, что молярное соотношение P:N в морской воде обычно составляет 1:15 и примерно отражает стехиометрический состав фитопланктона (Соопер, 1938, Виноградов, 1967; Максимова, 1974). Диспропорция "нормального" соотношения может вызывать ухудшение развития фитопланктона и, в конечном итоге, формирование продуцентов следующих порядков.

До зарегулирования волжского стока соотношение между содержанием общего фосфора и азота составляло 1:21 - 1:24 (см. табл. I). В современных условиях произошло нарушение азотно-фосфорного баланса в пользу азотсодержащих соединений. Особенно резко изменилось соотношение минеральных растворенных форм фосфора и азота. Так, если в сороковых-пятидесятых годах в период половодья оно составляло 1:43; 1:48, то в последние два десятилетия оно возросло до 1:82; 1:69; среднегодовое соотношение $P_{\text{мин}} : N_{\text{мин}}$ мало изменилось (см. табл. I).

Таким образом, наряду с уменьшением поступления в море в весенне-летний период минеральных форм фосфора и азота нарушилось их соотношение; одновременно за счет увеличения органических растворенных форм возрос сток общего органического азота с волжскими водами в Северный Каспий. В последние годы (1970-1976) возрос вынос общего азота и несколько уменьшилось поступление фосфора в море (см. табл. I).

Т а б л и ц а 1

Многолетние изменения выноса минеральных и органических форм азота и фосфора (в тыс.т) и их соотношение в волжской воде у Астрахани

Показатели	Г о д ы			
	1949-1955	1956-1959	1960-1969х)	1970-1976
Азот				
минеральный растворенный	$\frac{90,0}{59,3}$	$\frac{116,3}{67,5}$	$\frac{79,3}{47,1}$	$\frac{94,9}{47,4}$
органический общий	$\frac{231,6}{124,1}$	$\frac{227,3}{118,8}$	$\frac{235,9}{109,7}$	$\frac{304,6}{132,5}$
органический растворенный	$\frac{114,6}{55,2}$	$\frac{131,7}{64,4}$	$\frac{144,8}{62,7}$	$\frac{211,5}{90,0}$
Фосфор				
минеральный растворенный	$\frac{2,9}{1,7}$	$\frac{2,8}{1,5}$	$\frac{2,4}{0,84}$	$\frac{2,6}{0,86}$
органический общий	$\frac{24,9}{16,6}$	$\frac{28,4}{16,3}$	$\frac{26,6}{12,1}$	$\frac{23,2}{10,7}$
органический растворенный	$\frac{11,3}{7,6}$	$\frac{16,1}{8,1}$	$\frac{17,0}{7,7}$	$\frac{16,6}{7,3}$
$P_{\text{мин}} : P_{\text{орг}}$	$\frac{1:8,6}{1:9,8}$	$\frac{1:10,1}{1:10,9}$	$\frac{1:11,1}{1:14,4}$	$\frac{1:8,9}{1:12,4}$
$N_{\text{мин}} : N_{\text{орг}}$	$\frac{1:2,6}{1:2,1}$	$\frac{1:2,0}{1:1,8}$	$\frac{1:3,0}{1:2,3}$	$\frac{1:3,2}{1:2,8}$
$P_{\text{общ}} : N_{\text{общ}}$	$\frac{1:24}{1:21}$	$\frac{1:23}{1:21}$	$\frac{1:23}{1:25}$	$\frac{1:32}{1:32}$
$P_{\text{мин}} : N_{\text{мин}}$	$\frac{1:43}{1:48}$	$\frac{1:61}{1:64}$	$\frac{1:46}{1:82}$	$\frac{1:42}{1:62}$

х) Без 1966 г.

Примечание. В дробях: числитель - в год, знаменатель - в половодье.

Известно, что объем водной массы Северного Каспия сравнительно невелик, при этом волжский сток составляет около 0,5-0,7 объема моря. По материалам Н.И.Винецкой (1968) и данным последних лет, публикуемым впервые, нами подсчитаны запасы азота и фосфора в Северном Каспии.

Содержание минеральных форм азота и фосфора, начиная с периода регулирования волжского стока у Волгограда, как в мелководной (до 3-4 м), так и в приглубой (более 3-4 м) зонах моря неуклонно снижается (табл.2). При этом в большей степени запасы азота и фосфора снизились в мелководной зоне, находящейся под непосредственным влиянием речного стока, вследствие уменьшения поступления биогенных веществ в вершину дельты и повышения степени их потребления и аккумуляции в култушной зоне дельты и в авандельте Волги.

Т а б л и ц а 2
Содержание минеральных форм азота и фосфора
в Северном Каспии

Годы	Мелководная зона			Приглубая зона			Весь Северный Каспий	Отношение Волги к Северному Каспию
	запад	восток	всего	запад	восток	всего		
А з о т								
1956-1959	<u>2,866</u> 100	<u>7,218</u> 100	<u>10,084</u> 100	<u>16,234</u> 100	<u>4,696</u> 100	<u>20,930</u> 100	<u>31,014</u> 100	1:0,27
1961-1969	<u>1,429</u> 50	<u>3,377</u> 47	<u>4,806</u> 47	<u>15,232</u> 93	<u>4,870</u> 103	<u>20,102</u> 96	<u>24,908</u> 80	1:0,31
1970-1976	<u>1,429</u> 50	<u>4,514</u> 62	<u>5,943</u> 58	<u>13,300</u> 81	<u>4,368</u> 93	<u>17,668</u> 84	<u>23,611</u> 76	1:0,25
Ф о с ф о р								
1954-1959	<u>0,134</u> 100	<u>0,380</u> 100	<u>0,514</u> 100	<u>1,490</u> 100	<u>0,411</u> 100	<u>1,901</u> 100	<u>2,415</u> 100	1:0,86
1961-1969	<u>0,120</u> 89	<u>0,422</u> 111	<u>0,542</u> 105	<u>1,332</u> 88	<u>0,485</u> 118	<u>1,817</u> 95	<u>2,359</u> 97	1:0,98
1970-1976	<u>0,078</u> 58	<u>0,258</u> 67	<u>0,336</u> 65	<u>1,244</u> 83	<u>0,348</u> 84	<u>1,592</u> 83	<u>1,928</u> 79	1:0,74

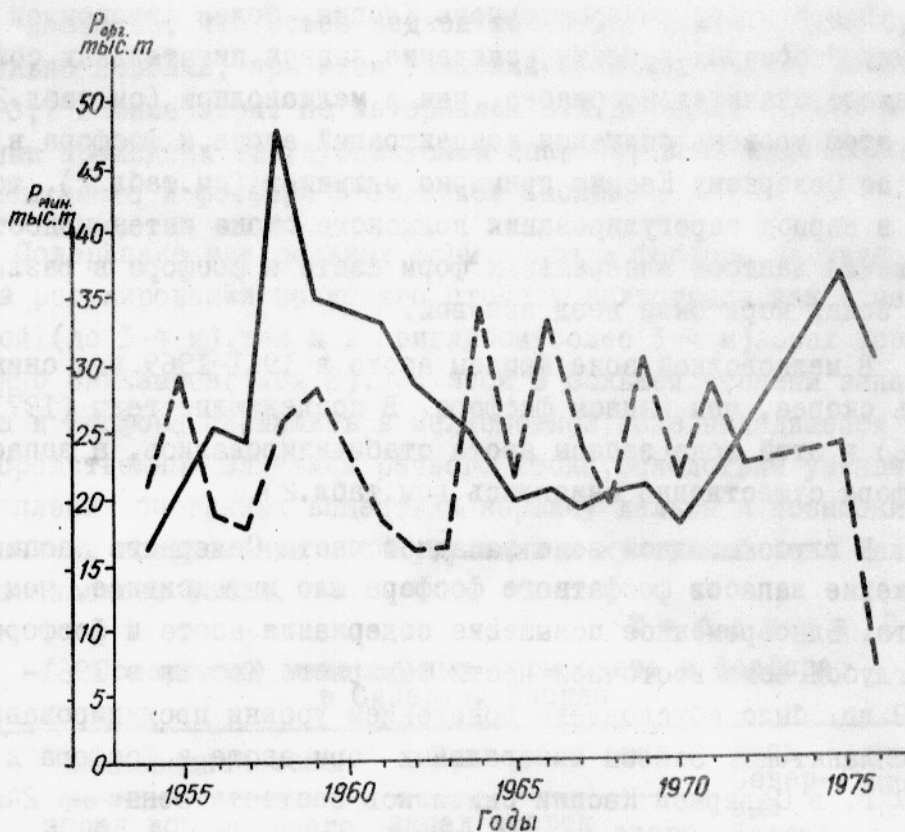
Примечание. Здесь и в табл.3 в дробях: числитель - тыс.т, знаменатель - %.

В приглубой зоне Северного Каспия, более автономной по режиму биогенных веществ, снижение запаса питательных солей выражено значительно слабее, чем в мелководной (см.табл.2). При этом уровень снижения концентраций азота и фосфора в целом по Северному Каспию примерно одинаков (см.табл.2), тогда как в период зарегулирования волжского стока интенсивность снижения запасов минеральных форм азота и фосфора в различных зонах моря была неодинаковой.

В мелководной зоне запасы азота в 1961-1969 гг. снижались скорее, чем запасы фосфора. В последующие годы (1971-1976) в этой зоне запасы азота стабилизировались, а запасы фосфора существенно снизились (см.табл.2).

В глубоководной зоне западной части Северного Каспия снижение запасов фосфатного фосфора шло интенсивнее, чем азота. Одновременное повышение содержания азота и фосфора в приглубой зоне восточной части Северного Каспия в 1961-1969 гг. было обусловлено понижением уровня продуцирования фитопланктона. Запасы минеральных форм азота и фосфора к 1977 г. в Северном Каспии снизились соответственно на 24 и 21% по сравнению с периодом до зарегулирования волжского стока у Волгограда, т.е. значительно меньше, чем поступление их со стоком Волги в половодье (см.табл.2). Ход многолетних изменений $P_{\text{мин}}$ и $P_{\text{орг}}$ находится в одной фазе, однако амплитуда колебаний у органического фосфора значительно больше, чем у минерального (рисунок). В начальный период формирования Куйбышевского водохранилища в Северном Каспии резко (с максимумом в 1958 г.) возросло содержание $P_{\text{орг}}$ (Винецкая, 1968). В последующие годы уровень его запасов столь же резко снизился, а в период 1965-1971 гг. стабилизировался. В 1975-1976 гг., в условиях резкого снижения уровня моря, запасы $P_{\text{орг}}$ в Северном Каспии снова существенно возросли за счет усилившегося поступления из авандельты и дельты Волги.

Современный уровень содержания $P_{\text{орг}}$ в Северном Каспии мало отличается от уровня его содержания в 1954-1959 гг. Вместе с тем содержание $P_{\text{мин}}$ неуклонно снижается. Следовательно, минерализация органических форм фосфора в современных условиях происходит замедленно, что может быть объяснено только тем, что $P_{\text{орг}}$ в Северном Каспии находится в составе трудноминерализуемых соединений.



Многолетние изменения запасов органического (—) и минерального (---) фосфора в Северном Каспии

вследствие этого соотношение $P_{\text{мин}} : P_{\text{орг}}$ в водах Северного Каспия в период зарегулирования волжского стока возросло (табл.3).

о содержании органического азота в Северном Каспии данных недостаточно. Из табл.3 видно, что наиболее значительно оно уменьшилось в первые годы регулирования волжского стока в мелководной зоне западной части Северного Каспия, но в целом изменилось мало. К сожалению, мы не располагаем более поздними материалами по органическому азоту. Содержание минеральных форм азота, как и фосфора, сократилось, вследствие чего доля минеральных форм азота в его валовой величине, в прошлом составлявшая около 8%, теперь составляет около 6%.

Т а б л и ц а 3

Содержание органических форм азота и фосфора в Северном Каспии, тыс.т

Годы	Мелководная зона			Приглубая зона			Весь Северный Каспий	Отношение минеральных форм к органическим	
	запад	восток	всего	запад	восток	всего			
	А з о т								
1954-1959	<u>30,684</u> 100	<u>70,201</u> 100	<u>100,885</u> 100	<u>209,186</u> 100	<u>89,050</u> 100	<u>298,236</u> 100	<u>399,121</u> 100	1:12,8	
1961-1962	<u>17,706</u> 55	<u>71,552</u> 101	<u>88,628</u> 87	<u>217,491</u> 103	<u>82,246</u> 92	<u>299,737</u> 101	<u>388,365</u> 97	1:15,6	
	Ф о с ф о р								
1954-1959	<u>1,790</u> 100	<u>5,094</u> 100	<u>6,884</u> 100	<u>16,188</u> 100	<u>5,092</u> 100	<u>21,280</u> 100	<u>28,164</u> 100	1:12,2	
1961-1969	<u>1,321</u> 74	<u>4,260</u> 84	<u>5,581</u> 81	<u>10,933</u> 67	<u>4,754</u> 93	<u>15,687</u> 73	<u>21,268</u> 75	1:15,4	
1970-1976	<u>1,378</u> 77	<u>4,089</u> 80	<u>5,467</u> 79	<u>15,107</u> 93	<u>5,668</u> 111	<u>20,775</u> 97	<u>26,242</u> 93	1:18,3	

Соотношение фосфора и азота в условиях, когда волжский сток не был зарегулирован, составляло 1:30 по минеральным формам и 1:33 по валовой величине. В современных условиях это соотношение стало составлять 1:25 - 1:29,5 по минеральным формам и 1:41 по валовой величине, т.е. по валовой величине запасы азота по отношению к фосфору увеличились, а по минеральным формам уменьшились. Так, для мелководной зоны на западе соотношение фосфора и азота до зарегулирования волжского стока составляло 1:47, а теперь составляет 1:28, что, по нашему мнению, может лимитировать продуцирование фитопланктоном органического вещества.

З а к л ю ч е н и е

После зарегулирования волжского стока в Северном Каспии произошло нарушение азотнофосфорного баланса в пользу азотсодержащих соединений и снизилось содержание минеральных форм азота и фосфора, что привело к уменьшению первичной продукции органического вещества в среднем на 50%.

В семидесятые годы стабилизировался на низком уровне вынос минеральных форм биогенных веществ с волжским стоком в Каспийское море и возросло поступление в море растворенного органического вещества.

Увеличение доли органических форм азота и фосфора при одновременном уменьшении минеральных свидетельствует о том, что органические формы трудноминерализуемы и должны обогащать донные отложения.

По-видимому, в современных условиях в Северном Каспии относительно большее значение, чем это было до зарегулирования волжского стока, имеют органические формы биогенных веществ. Вследствие этого в водоеме возросло относительное значение процессов трансформации аллохтонного органического вещества по сравнению с образованием его в процессе фотосинтеза.

Л и т е р а т у р а

- Б а р с у к о в а Л.А. Многолетний биогенный сток Волги у Астрахани. - Труды КаспНИРХ, 1962, т.26, с.42-53.
- В и н е ц к а я Н.И. Гидрохимический режим Северного Каспия после зарегулирования стока Волги. - Труды КаспНИРХ, 1968, т.24, с.78-99.

- Виноградов А.П. Введение в геохимию океана. М., "Наука", 1967, 215 с.
- Кабанова Ю.Г. Органический фосфор как источник питания фитопланктона. - Труды ИОАН, 1958, вып. I, с.80-86.
- Максимова М.П. Величины отношения N/P и Si/P в водах Индийского океана. - Океанология, 1974, т. I4, вып. 5, с.830-839.
- Федосов М.Ф., Барсукова Л.А. Формирование режима биогенных элементов в Северном Каспии и интенсивность образования органического вещества фитопланктона. - Труды ВНИРО, 1959, т.38, с.134-141.
- Хайлов К.М. Экологический метаболизм в море. Киев, "Наукова думка", 1971, 252 с.
- Соорер, L.H.N. - Redefinition of the anomaly of the nitrate-phosphate ratio. J.Mar.Biol.Ass.U.K., 1938, 23, p.13.
- Кuentzler, E.J. Кетчум, В.Н. - Rate of phosphorus uptake by *Phaeodactylum tricornutum*. Biol.Bull. 1962, 123, N 1, p.134-145.
- Провасоли, L., McLanhein, J.J. - Limited heterotrophy of some photosynthetic dinoflagellates. - In Symposium on Marine Microbiology Springfield, Illinois. USA. 1963, p.105-109.

5020

The long-term dynamics and ratio of nitrogen and phosphorus in the North Caspian Sea

Katunin D.N., Nasonova T.S.,
Urmanova L.N.

S u m m a r y

In the 1970's the discharge of mineral forms of biogenic elements from the Volga River to the Caspian Sea has been stabilised at a low level. The amount of dissolved organic nitrogen entering the sea has increased. Before the regulation of the Volga River the ratio between nitrogen and phosphorus ranged from 1:21 - 1:24. At present the balance has been broken in favour of nitrogen compounds, particularly of mineral dissolved forms. The content of mineral forms of nitrogen and phosphorus in the North Caspian Sea has been reduced by 24 and 21% respectively, which has resulted in the reduction of primary production of organic matter by 50%, on the average. Before the regulation the ratio of nitrogen and phosphorus (30 : 1) in the North Caspian Sea differed from the conventional ratio in the World Ocean (15:1); Nowadays the ratios of mineral forms and ultimate nitrogen and phosphorus are 25:1 and 41:1 respectively. The increase in the portion of organic forms of nitrogen and phosphorus and decrease in the portion of mineral forms support the evidence that organic forms are difficultly mineralized and can enrich bottom sediments. It is very likely that organic forms of biogenic elements are more important in the North Caspian Sea now than they were before the river regulation. So the role of transformation processes of allochthonous organic matter has increased as compared to that of the photosynthetic process.