

4931

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ ССРС ПО ГИДРОМЕТЕОРОЛОГИИ

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ОКЕАНОГРАФИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

ПОГАШЕНО
Для служебного пользования
Экз. № 000088

На правах рукописи

СЕЛИН ПЕТР КРЬЕВИЧ

УДК 551.464

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ГИПОКСИИ И ДИНАМИКА
СЕРОВОДОРОДНЫХ ЗОН НА СЕВЕРО-ЗАПАДНОМ ШЕЛЬФЕ
ЧЕРНОГО МОРЯ

(II.00.II - Охрана окружающей среды и рациональное
использование природных ресурсов)

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

диссертации на соискание ученой степени
кандидата географических наук

Москва - 1988

Работа выполнена в Государственном океанографическом институте.

Научный руководитель - доктор химических наук,
профессор С.Г.Орадовский

Научный консультант - научный сотрудник Т.А.Айзатулин

Официальные оппоненты - доктор географических наук
А.М.Бронфман

- кандидат географических наук
Н.А.Афанасьева

Ведущая организация - Институт океанологии им. П.П.Ширшова
АН СССР

Защита диссертации состоится " 28 " июня 1988 г. в
" 15 " час. 00 мин. на заседании специализированного совета
К 024.02.01 в Государственном океанографическом институте
(П9838, ГСП, Москва, Г-34, Кропоткинский пер., 6).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Государственного океанографического института.

Автореферат разослан " 27 " мая 1988 г.

Ученый секретарь специализированного
совета, кандидат географических наук *Григорьев* И.В.Прижалова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

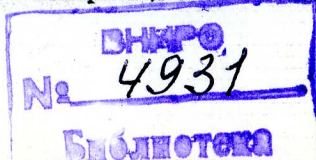
Актуальность проблемы. Состояние резкого экологического кризиса в водах северо-западного шельфа Черного моря, выразившееся в 70-80-х годах в деградации биоценозов, развитии широкомасштабной гипоксии и заморов, появлении сероводородных зон, привело к утрате бывшего рыбохозяйственного значения и снижению рекреационной ценности района /Зайцев, 1977; Сорокин, 1982; Нестерова, 1983; Фащук, 1982; Виноградов, 1987 и др. /.

Причины возникновения гипоксических и сероводородных зон до последнего времени не были установлены. Сформировавшиеся представления об антропогенном их происхождении /Зайцев, 1977; Сорокин, 1982; Фащук, 1982; и др. / в настоящее время потеряли свое значение, так как в последние три года при сохранении антропогенного пресса наблюдалось улучшение придонного кислородного режима и отсутствия гипоксично-аноксичных зон. Таким образом, указанными авторами в полной мере не были учтены природные факторы.

В последние 20 лет обнаруживались локальные подъемы границы сероводородной зоны в пелагиали моря до глубин 60-100 м /Александрова, 1978; Кравец, 1984; Богуславский, Жоров, 1985; Фащук, 1986 /, что вызвало тревогу о будущем Черного моря вообще.

В связи с этим возникло несколько весьма актуальных интерпретационных и прогностических задач по изучению динамики верхней границы сероводородных зон, их изменчивости и зависимости их существования от различных процессов и условий /Айзатулин, Скопинцев, 1974; Зеленев, 1981; Станев, 1986; Виноградов, Симонов, 1987 /. Если для пелагиали моря были получены оценки скоростей окисления сероводорода /Сорокин, 1970; Айзатулин и др., 1974, 1977; Фащук и др., 1987 / и созданы предварительные математические модели динамики H_2S -зон /Рябинин, Кравец, 1980; Станев, 1986, 1987; Беляев, 1987; Леонсов, Айзатулин, 1987, 1987/, то шельфовая сероводородная зона в этом отношении остается белым пятном в наших знаниях. Накопленная же фактическая и методическая информация по пелагиали моря не может быть перенесена на шельф из-за различия условий среды ($T^{\circ}C$, pH, $S^{\text{‰}}$).

Цель работы - изучение закономерностей формирования гипоксии в водах северо-западного шельфа под влиянием антропогенных



и природных условий и исследование химической динамики шельфовой сероводородной зоны. В соответствии с этим ставятся задачи:

- изучить межгодовую, сезонную, синоптическую и внутрисуточную изменчивость гидрохимического режима для характеристики природных и антропогенных процессов, обусловивших возникновение гипоксийно-аноксийных условий;

- разработать методологию анализа динамики H_2S -зоны, провести по этим данным полный расчет химической динамики границ сероводородной зоны, включая скорости окисления сероводорода, нитрификации, денитрификации, потребления кислорода, процессов массопереноса;

- исследовать влияние гидрометеорологических условий на динамику шельфовой сероводородной зоны;

- используя разработанную методологию и привлекая как собственные данные, так и всю имеющуюся первичную информацию о H_2S -зонах Мирового океана, выявить общие и специфические для условий северо-западного шельфа закономерности химической динамики анаэробной зоны.

Информационную основу работы составил региональный банк данных ВНИИГМИ-МД (12 тыс. станций), дополненный материалами, полученными автором в 1980-1986 гг. в сотрудничестве с Югреб-промразведкой, АзЧерНИРО, ИВП АН СССР, ОдО ГОИИ. Использовались также собственные и литературные сведения по сероводородным зонам пелагиали Черного моря /Фашук и др., 1987 /, впадин Кариано /Okuda, 1974 / и Готландской /Афанасьева, 1987 /, озера-фиорда Нитинат /Cline, Richards, 1969; Morse, Millero, 1987/, кроме того - данные Ежегодников качества морских вод и Обзоров загрязненности поверхностных вод (1960-1985 гг.).

Научная новизна данной работы заключается в следующем:

- получены количественные оценки межгодовой, сезонной и синоптической изменчивости гидрохимических условий и показана зависимость развития гипоксийных и анаэробных обстановок от природных и антропогенных условий;

- проведен полный расчет химической и биохимической динамики шельфовой сероводородной зоны и исследована ее зависимость от условий обмена и синоптических процессов;

- установлена общая закономерность химической динамики H_2S -зон в Мировом океане.

Практическая ценность. Материалы и результаты расчетов использовались при составлении Ежегодника качества морских вод по гидрохимическим показателям (1986 г.), при составлении докладов о динамике загрязненности вод Черного моря для Межведомственной комиссии при КОС Совета Министров СССР по охране вод Черного моря от загрязнений (1985, 1987 гг.).

Предложенные рабочие формулы расчета окислительных процессов (для широкого спектра условий сероводородных зон Мирового океана) могут быть применены в качестве основы простых инженерных расчетов химической динамики сероводородных зон, а полученная для шельфа ее зависимость от гидрометеорологических условий может быть использована для прогнозирования поведения анаэробной зоны. Выявленная общая закономерность химической динамики H_2S -зон дает возможность сравнительно просто оценивать тенденции эволюции анаэробных зон. В целом полученные сведения могут служить теоретической основой решения прогностических задач динамики H_2S -зон и представляют практический вклад в разработку этой проблемы.

Апробация. Основное содержание работы докладывалось на Международном совещании по эвтрофированию вод Черного моря (ИОАН, 1984), на 29-м Всесоюзном гидрохимическом совещании (Ростов-на-Дону, 1987), на заседании семинара Отдела гидрохимии и мониторинга морской среды ГОИИ (1987), на конференции молодых ученых ВНИРО (1988).

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, пяти глав и заключения, изложена на 169 страницах машинописного текста, содержит 41 рисунок, 7 таблиц и список литературы из 120 наименований отечественных и зарубежных источников.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы, сформулированы цели и задачи исследования, показана научная новизна и практическая значимость полученных результатов, выделены положения, выносимые на защиту.

В первой главе - Условия образования гипоксии и проблемы сероводородной зоны - дан критический обзор состояния вопроса

Химическое условие образования гипоксии и аноксии - превышение скорости потребления кислорода над скоростью его поступления /Хорн, 1972 /, в связи с повышенной реактивностью вод северо-западного шельфа /Блатов и др., 1984 /, чутко реагирует на воздействие внешних факторов. Под их влиянием в 70-х годах эти явления с традиционных приустьевых мест их образования /Симонов, 1969 / распространились на обширные районы шельфа. В соответствии с этим выделяется климатическое увеличение стока рек Дунай и Днепр в период 1950-1982 гг., значительно превышающее его антропогенное изъятие и перераспределение /Альтман, 1978, 1982, 1984; Ковальчук, 1985; Гертман, 1986 /, отразившегося на усилении распреснения поверхностного слоя вод района /Гертман, 1986; Симонов и др., 1986 / и их эвтрофировании (не в количественном выражении). Отмечается также увеличение повторяемости маловетренных погодных условий /Байдал, Ханжина, 1987 /.

Относительные оценки процесса эвтрофирования вод приустьевых районов основываются на эпизодических данных. Согласно им содержание биогенных веществ по сравнению с данными Алмазова / 1962 / возросло в 2-6 раз /Гаркавая и др., 1982; Зайцев и др., 1985 /, по другим источникам - на I-2 порядка /Сорокин, 1982 /.

Анализ литературных данных показывает, что в целом надежные количественные пространственно-временные характеристики изменчивости гидрохимических условий отсутствуют, а имеющиеся гидрофизические характеристики /Блатов и др., 1984 / устарели, так как они базируются на данных наблюдений, полученных в основном до 1974 г.

Гипотезы антропогенного образования придонной гипоксии - эвтрофирования /Зайцев, 1977; Нестерова, 1977 и др. / и изменения стока рек /Фашук, 1982; и др. / не учитывали, как уже отмечалось, природные факторы. Фашук / 1982 / предполагал прекращение гипоксии в ближайшие 5-7 лет в связи с ростом безвозвратного водопотребления. Произошло это через 2 года по причине уменьшения естественной водности рек /Симонов и др., 1986 /. Однако ценным для целей прогнозирования в работе Д.А.Фашука / 1982 / является найденное критическое условие образования гипоксии, связанное с отражающим структурой кося плотности и течений числом Ричардсона ($Ri > 10$).

Данная работа продолжает и развивает концепцию изменения

абиотического режима Черного моря, обусловленного природными факторами, а его северо-западной части - антропогенными и природными процессами /Симонов и др., 1986 /. Выявленная нами на основе эмпирического материала общая закономерность химической динамики сероводородных зон может рассматриваться как логическое завершение вывода о существенной зависимости ее от вертикального обмена, полученного путем математического моделирования глубоководной анаэробной зоны моря /Балаев, 1984, 1987; Станев, 1986, 1987; Леонов, Айзатулин, 1987 /.

Во второй главе исследуется разномаштабная изменчивость гидрохимического режима вод северо-западного шельфа. Применялся метод квантильного анализа (предложенный Тьюки / 1981 / для обработки временных рядов с переменной временной структурой) и пакет программ (*BDVERX*), разработанный в ЦОДе Н.Н.Михайловым. Межгодовая изменчивость исследовалась по данным наблюдений, сгруппированным по месяцам и полуградусным сферическим трапециям, более высокочастотная изменчивость - по сетке станций (~ 40 ст.).

Анализ межгодовой изменчивости солености показал, что под влиянием высокой водности рек в течение 1950-1982 гг. происходило медленное уменьшение ее значения в поверхностном и незначительное увеличение в придонном слоях. Максимальные значения коэффициентов линейной регрессии получены для периода 1978-1982 гг., когда суммарный сток рек оказался выше нормы на ~ 50 км³/год. Их величина была на порядок выше, чем за период 1950-1982 гг. и составляла на поверхности -0,1 + -0,3 %/год, в придонных слоях западной половины шельфа - +0,1 + +0,3 %/год. Коэффициенты корреляции (r) изменялись от 0,60 до 0,93: низкие их значения получены для поверхности взморьев Днепра и Дуная, где среднеквадратическое отклонение годовых аномалий S % было максимальным и равнялось 2,0 + 3,2 %.

В годы значительного распреснения поверхностных вод вертикальные контрасты солености увеличивались до 3 %, а в конце 50-х - начале 60-х годов они были на 2,0-2,5 % меньше средне-многолетнего значения.

Плотностное расслоение вод, определяющее скорость поступления O_2 в придонный слой, при максимальном распреснении усиливается за счет возрастания S % у дна. Это может быть реакцией вертикальной плотностной структуры вод района на усиление

распреснения /Гертман, 1986 /. Существует и другой механизм. По нашим данным, в фазы высокой водности усиливаются баротропно-бароклинные неоднородности в районе свала глубин, определяющие, по Блатову и др. / 1984 /, неустойчивость Основного черноморского течения. В соответствии с картами распределения $S\text{‰}$ и O_2 это сопровождается подтоком на шельф вод открытых районов моря.

Детальное рассмотрение межгодовой изменчивости $S\text{‰}$ и содержания O_2 показало, что периодам обострения стратификации вод отвечают как по времени, так и по пространству периоды образования придонных гипоксийных зон на шельфе.

В целом по району с 60-х годов содержание O_2 увеличивается в поверхностном и уменьшается в придонном слоях. Значения коэффициентов линейной регрессии составляют соответственно $+0,04 + +0,05$ мл/л/год ($Z = 0,72 + 0,93$) и $-0,1 + -0,4$ мл/л/год ($Z = 0,68 + 0,80$). В западной половине шельфа максимальные значения отрицательных трендов в придонном слое ($-0,6 + -0,8$ мл/л/год) получены за период 1978-1983 гг. в летний сезон.

Колебания положительных и отрицательных трендов величин pH хорошо согласуются с межгодовой изменчивостью содержания O_2 , причем они соответственно в 3-5 раз и на порядок меньше, чем для O_2 .

Анализ межгодовой изменчивости содержания биогенных веществ (БВ) проводился по данным, полученным после 1960 г. В содержании фосфатов наблюдаются положительные тренды. В приднепровской области в поверхностном слое ($+1,9$ мкг/л/год) они ниже, чем в придонном ($+2,8$ мкг/л/год), что является показателем зарегулированности стока. Подобное явление в открытых западных районах шельфа ($+0,2$ и $+0,8$ мкг/л/год) отражает важную роль в режиме БВ обмена в системе "вода-грунт" /Александрова, Бронфман, 1975/. В придунайской области и восточной половине шельфа указанная тенденция меняется и существенное значение в режиме имеет поступление $P-PO_4$ с речными и трансформированными водами.

За период 1960-1985 гг. содержание $P-PO_4$ возросло в поверхностном слое приднепровской области на 30 мкг/л, в придонном слое - на 40 мкг/л, а в целом в водах шельфа, как и $N-NO_2^-$, по сравнению с данными 40-60-х годов /Алмазов, 1962/ увеличилось в среднем в 2 раза.

Концентрации Si за тот же период, наоборот, снизились вдвое.

Возможно, это связано с доминированием диатомовых в составе фитопланктона /Зайцев и др., 1987 /.

В результате проведенных оценок выноса БВ речным стоком оказалось, что антропогенная составляющая поступления БВ в речном стоке /Смирнов, Тарасов, 1987 / сравнима с величиной, вызванной увеличением водности рек. В 70-е годы средние за год объемы выноса фосфор- и азотсодержащих соединений оцениваются нами в 200 тыс.т каждого, а нефтяных углеводородов - в 100 тыс.т. С 1983 года уменьшение водности рек и проведение водоохранных мероприятий /Ежегодник, 1986 / привели почти к половинному сокращению выноса P - и N -соединений и на 30 тыс.т нефтяных углеводородов.

В сезонной изменчивости содержания придонного кислорода выделяется область образования шельфовой гипоксии, распространяющаяся в августе на обширных площадях междуручья Дунай-Днестр и прилегающих центральных районах северо-западного шельфа. Кислородная депрессия, длящаяся с мая по октябрь, прерывается относительным увеличением содержания O_2 в июле-августе. Минимальные его концентрации (2,5-3,5 мл/л) наблюдаются в сентябре.

В восточной области северо-западного шельфа относительное повышение содержания O_2 у дна отмечается с июля по сентябрь, а минимум значений (3,0-4,4 мл/л) фиксируется в октябре.

В южной области шельфа с глубинами более 40 м по пониженным концентрациям O_2 с мая по ноябрь выделяется другая зона придонного дефицита O_2 . Возникновение ее обусловлено подтоком на шельф обедненных кислородом вод глубоководных районов моря. Это подтверждает распределение солености, а также результаты экспедиционных /Брянцев и др., 1986 / и теоретических /Горбунов, 1987 / исследований. Вероятно, в экстремальные периоды кислородная шельфовая депрессия смыкается с глубоководной.

Анализ сезонной изменчивости содержания фосфатов показал, что эвтрофная нагрузка вод в приднепровской области в 5 раз, а в придунайской - почти на порядок выше, чем в открытых районах шельфа. Это согласуется с количественными характеристиками фитопланктона /Нестерова, 1983; Зайцев и др., 1987 /. В распределении $P-PO_4$ и Si выделяются восточный и западный районы соответственно с низким (5-15 и 400-900 мкг/л) и высоким (20-54 и 1000-1800 мкг/л) их содержанием, разделяемые условно про-

веденной линией от 31° в.д. на юге до северной оконечности Тендровской косы.

При анализе синоптической изменчивости выяснилось, что в пределах стоковой фронтальной зоны /Большаков, 1970 / при характеристиках плотностной стратификации вод $> 1,5$ ед. у. ρ/m существует зависимость придонных концентраций O_2 , как и других гидрохимических характеристик, от условий обмена.

В третьей главе рассматривается гидролого-гидрохимический режим вод северо-западного шельфа Черного моря в 1984 г., который относится к периоду намечившегося улучшения придонного режима кислорода.

Показано, что эволюция шельфовой гипоксийно-анаэробной зоны определяющим образом зависит от гидролого-гидрохимических условий, процессов антропогенного воздействия и характера ветровой активности. Существование сероводородной зоны зависит главным образом от условий вертикального и горизонтального диффузионного обмена.

В четвертой главе излагается методология идентификации модели границы сероводородной зоны, эпизодически возникающей в водах северо-западного шельфа Черного моря, разработанная нами совместно с Айзатулиным /Айзатулин, Селин, 1987 /.

Идея /Айзатулин и др., 1979 / заключается в полной идентификации моделей трансформации веществ непосредственно по данным натурных наблюдений.

В диффузионной модели слоя совместного сосуществования кислорода и сероводорода (С-слой)

$$\partial c_i / \partial t = \lambda c_i + \gamma_i, \quad i = 1, 5 \quad (I)$$

где λ - оператор массопереноса; c_i - концентрации: $c_1 = S$ - сероводорода, $c_2 = O$ - кислорода, $c_3 = N_1$ - аммония-иона, $c_4 = N_2$ - нитрит и $c_5 = N_3$ - нитрат-иона; γ_i - соответствующие источники-стоки веществ, выявлена базисная реакция $HS^- + \alpha_{OS} O_2 \rightarrow$ и по данным многочисленных экспериментов /Скопинцев и др., 1959; Cline, Richards, 1969; Сорокин, 1970; Chen, Morris, 1971, 1972, 1972; Айзатулин и др., 1974, 1975, 1977, 1979, 1984 / идентифицирована ее кинетическая модель для широких диапазонов $T^\circ C$ (3-20 $^\circ C$), pH (7-8,0) и S ‰ (10-35 ‰)

$$\gamma_{SO} = \alpha_{OS}^{-1} \gamma_{OS} = -k_{SO} \cdot S \cdot O \quad (2)$$

$$\gamma_O = \gamma_{OS} + \gamma_{OH} \quad (2')$$

где индексы указывают на взаимодействующие вещества и названия реакций, $\alpha_{OS} = 4,3 \cdot \sqrt{O/S} / (1 + \sqrt{O/S})$ - стехиометрический коэффициент, полученный нами по эмпирическим данным /Скопинцев и др., 1959; Cline, Richards, 1969 /; γ_{OS} и γ_{OH} - скорости потребления O_2 на окисление HS^- и NH_4^+ соответственно; k_{SO} - псевдоконстанта скорости реакции II порядка, для расчета которой нами получена рабочая формула

$$k_{SO} = \frac{867 \cdot e^{-\frac{E}{RTa}}}{1 + \frac{[H^+]}{K_1}} \quad (3)$$

здесь $E = 8$ ккал/моль - энергия активации; R - газовая постоянная; Ta - абсолютная температура; K_1 - I-я кажущаяся константа диссоциации сероводорода $pK_1' = pK_1 - \alpha \sqrt{\mu}$, где $K_1 = (0,63 T^\circ C + 0,02) \cdot 10^{-7}$ - термодинамическая константа, $\mu = 0,02 \cdot S$ ‰ - ионная сила раствора.

При моделировании сероводородных зон /Станев, 1986, 1987; Леонов, Айзатулин, 1987; Беляев, 1987 / обычно принимается, что $\gamma_{OS} \gg \gamma_{OH}$ и γ_{OH} не учитывается в уравнениях (I).

Проведенные по литературным данным /Баршевская, 1968; Богуславский, Хлопушина, 1973; Джиганши и др., 1976; Розман, 1985; Гертман, 1986; Селин, Айзатулин, 1987 / оценки вертикального и горизонтального переноса H_2S и O_2 в С-слое показали его практически горизонтальную однородность, поэтому, аналогично /Станев, 1987 /, ограничиваемся одномерной моделью массопереноса:

$$\lambda = \frac{\partial}{\partial z} \left\{ K_z(z) \frac{\partial}{\partial z} \right\} - W_z \frac{\partial}{\partial z}, \quad (4)$$

где $K_z(z)$ - коэффициент вертикального обмена, W_z - вертикальная адвективная составляющая. Используя значения γ_{SO} и γ_{OS} , поля концентраций S и O путем решения обратной стационарной диффузионной задачи (I.4), удается рассчитать значения K_z и W_z

в С-слое. При решении обратной (некорректной) задачи используется дополнительная информация /Селин, Айзатулин, 1987 /. Достаточная точность расчета (ошибка оценки K_z составляет 30 % во внутренней области С-слоя и 40-200 % на его границах) достигается благодаря высоким относительным вертикальным *град Сс* в С-слое. Они превышают в 50-70 раз градиенты $T^{\circ}C$ и $S\%$ и более чем в 100 раз - $C_{орг}$ в БИК, использование которых вместе с отсутствием адекватных кинетических моделей приводило ранее в океанологической практике к неудачам в решении подобных задач /Коласников, 1963 /.

Перенос лабораторного моделирования кинетики биохимической трансформации веществ на природные условия неправомерен из-за несовместимости критериев подобия (Рейнольдса, Фруда, Дамкеллера). Поэтому решение обратных, классически некорректных задач по концентрационным полям веществ (при благоприятном сочетании факторов) является практически единственным корректным методом оценки скоростей биохимического превращения веществ в природных системах.

Пользуясь полученными значениями K_z и W_z , путем решения обратной диффузионной задачи (1), (4) оценены значения скоростей γ_{N_1} , γ_{N_2} , γ_{N_3} и идентифицируются модели денитрификации и нитрификации непосредственно по данным распределения соединений азота N_1 , N_2 , N_3 , то есть находится зависимость $Z_i = f(C_i)$.

В пятой главе дан анализ химической и биохимической динамики С-слоя сероводородных зон на северо-западном шельфе и пелагиали Черного моря, впадин Готландской, Кариак, озера-фиорда Нитинат.

Расчеты для северо-западного шельфа проводились по собственным наблюдениям на суточной станции (8-9.09.84). Использование уравнений кинетики (2, 3) позволило впервые получить распределение скоростей окисления HS^- (γ_{SO}) и соответственного потребления O_2 (γ_{O_2}) в его С-слое, по которым рассчитаны соответствующие интегральные скорости реакций $R_i = \int_{z_0}^h \gamma_i dz$, где z_0 - граница С-слоя, h - его толщина.

В шельфовом С-слое кривые вертикального распределения K_z (по 4) имеют минимальные значения (0,01-0,05 cm^2/c) в его сере-

дине, возрастающие (до 0,6 m^2/c) при кратковременном усилении ветра от 1 до 6 м/с.

Описанным в (4) главе путем, для условий С-слоя северо-западного шельфа (и Готландской впадины) идентифицированы кинетические модели нитрификации как реакции II порядка $\gamma_{NO} = -k_{NO} N_1 O$ и денитрификации как реакции первого порядка $\gamma_{Nd} = k_{Nd} N_2, 3$, где $k_{NO} = 0,7 \cdot 10^{-3} \text{ л} \cdot (\text{мг} \cdot \text{ат} \cdot \text{час})^{-1}$ и $k_{Nd} = 7,5 \text{ час}$ - соответствующие псевдоконстанты скоростей реакций.

При расчете K_z по (4) для С-слоя Готландской впадины выяснилось, что на величины C_i и Z_i в уравнении (4), мгновенно реагирующих на изменение условий, может оказывать влияние горизонтальный диффузионный обмен. Поэтому полученные значения K_z (в определенных условиях включающие в себя горизонтальный обмен в неявном виде, так как выражен он через вертикальные градиенты) представляют собой эффективные коэффициенты вертикального обмена (K_z'), а в статье /Станев, 1987 / они определены как обобщенные коэффициенты вертикального обмена. Значения K_z' по (4) отражает мезомасштабно-синоптическую изменчивость условий обмена и поэтому их величины в пелагиали С-слоя Черного моря в несколько раз превышают K_z , рассчитанные /Тертман, 1986 / по среднелетним данным.

Основные рассчитанные динамические характеристики С-слоя в разных сероводородсодержащих бассейнах приведены в таблице. Впервые выяснились следующие особенности и закономерности динамики С-слоя.

Обнаружено наличие промежуточного минимума K_z на глубине расположения С-слоя как на шельфе, так и в пелагиали Черного моря. Для Готландской впадины такой минимум не типичен.

Как видно из таблицы, скорости потребления кислорода при окислении сероводорода γ_{O_2} и нитрификации γ_{NO_1} соизмеримы, что пока не учитывается при моделировании и прогнозировании поведения границ сероводородных зон и может служить источником существенных ошибок.

В отличие от сложившихся представлений обнаружилась значительная изменчивость и высокая чувствительность к изменениям гидрометеорологических условий границ сероводородных зон, находящихся не только на шельфе, но и на глубинах 100-200 м. Напри-

Код-во- назвие зены	Условия среды	Константы скоростей реакции		Скорость окисления: потребление HS^-, NH_4^+		Оценки коэффициен- тов массопереноса
		k_{SO}	k_{H_2O}	R_{SO}	R_{NH_4}	
Стан- ции	$T^\circ C$: $S\%$: pH	h	l	$R_{SO, max}$	S_{O_2}	K_2' ($1,4$): K_2' (5)
	m	l (мг-ат-час) l^{-1}	l (мг-м ² -час) l^{-1}	г-мг/м ² -час		см ² /с
	Готландская впадина					
30	5.2 II.8 7.35 50	$2.4 \cdot 10^{-4}$	$1.1 \cdot 10^{-4}$	4.5 1.5 1.3 6.9 2.9 4.4 4.2	I-36	7.0
	Озеро-фьорд Нитинат					
I	9.8 30.3 7.65 15	$4.8 \cdot 10^{-4}$	-	$1.2 \cdot 10^3$	- 1.8 2.2 10^3	$5.3 \cdot 10^{-3}$
	Черное море-дельта					
126	10 21.0 7.85 60	$5.1 \cdot 10^{-4}$	-	3.7 - 10	2.2 8.1 - 4-60	17.7
	Черное море - с.-з. шельф					
14	14 17.6 8.07 3	$6.3 \cdot 10^{-4}$	$7.0 \cdot 10^{-4}$	7.5 0.45 0.2 7.3 2.4 1.1 0.5	0.05	0.15
	Впадине Кариако					
5	17 34.5 7.80 200	$7.5 \cdot 10^{-4}$	-	0.9 - - 2.0 1.8 -	0.5-45	18.8

мер, на шельфе Черного моря наблюдалось 20-кратное увеличение скорости окисления сероводорода, произошедшее в течение 4 часов при кратковременном усилении ветра от 1 до 6 м/с, и также быстрое восстановление скорости процесса (рис. 1). При гипотетическом сохранении ветровой активности 6 м/с время существования (τ_s) наблюдавшейся сероводородной зоны на площади 1,3 тыс. км² со средним содержанием сероводорода $m = 480$ мг-ат S/m^2 , оцененное как $\tau_s = m / (R_{SO, max} - R_{SO})$, составит около 70 часов.

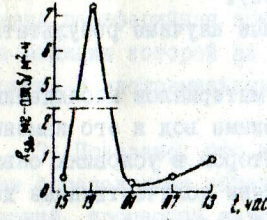


Рис. 1. Интегральная скорость окисления HS^- .

В Готландской впадине обнаружены колебания значений R_L с периодами 12, 18 и 66 часов и амплитудой, достигающей 80 % от их среднесуточных значений, обусловленные, по-видимому, внутренними сейшевыми колебаниями.

Учитывая это, а также разнообразие условий в различных сероводородсодержащих бассейнах ($T^\circ C = 3 + 21^\circ$, $pH = 7,0 + 8,1$, $S\% = II + 34,5\%$, $h = 2 + 200$ м, см. табл.), следовало ожидать соответствующего разнообразия скоростей окисления сероводорода. Однако в исследованных бассейнах средние значения R_{SO} лежат в пределах одного порядка $0,45 - 3,7$ мг-ат $S/(m^2 \cdot час)$. Исключение составляет озеро-фьорд Нитинат, где скорость окисления HS^- в 100 раз ниже.

Вполне определенная закономерность - повышение значений R_{SO} с увеличением K_2 в С-слое - обнаруживается в пределах каждого бассейна (рис. 2а). Отсюда следовало бы ожидать, учитывая также разницу в толщине С-слоя и температуре, что R_{SO} во впадине Кариако на порядок выше, чем в Готландской, однако, она, наоборот, ниже в 2,5 раза (см. табл.).

Общий для всех бассейнов закон выявляется (рис. 2б) при сопоставлении R_L и средних коэффициентов скорости диффузии (\bar{K}_2'/h):

— интегральные скорости окисления сероводорода и потребления кислорода в слое их совместного существования пропорциональны отношению среднего значения эффективного коэффициента вертикального обмена к толщине этого слоя, взятому в степени 1,2 ,

$$R_i = a_i \left(\frac{\bar{K}_z'}{h} \right)^{1.2} \quad (5)$$

где a_i — коэффициенты, причем $a_{SO} = 16$, $a_{O_2} = 60$ при выражении h в м, \bar{K}_z' в $\text{см}^2/\text{с}$, R_i в $\text{мг-ат}/(\text{м}^2 \cdot \text{час})$.

В заключении сформулированы основные научные результаты диссертационной работы.

1. Впервые на основе анализа всех материалов наблюдений дано представление с гидрохимическом режиме вод и его изменениях под воздействием антропогенных факторов в условиях северо-западного шельфа Черного моря. Получены количественные характеристики пространственной межгодовой, сезонной и синоптической изменчивости гидрохимических условий. Выделены основные их тенденции, асимметричная направленность которых в западной по сравнению с восточной половиной шельфа отразилась в резко выраженном ухудшении придонного режима кислорода с середины 60-х годов и в возникновении в придонных слоях сероводородных зон в 80-х годах.

Климатическое увеличение водности рек в период с 1950 по 1982 гг. усилило плотностную стратификацию вод района и антропо-

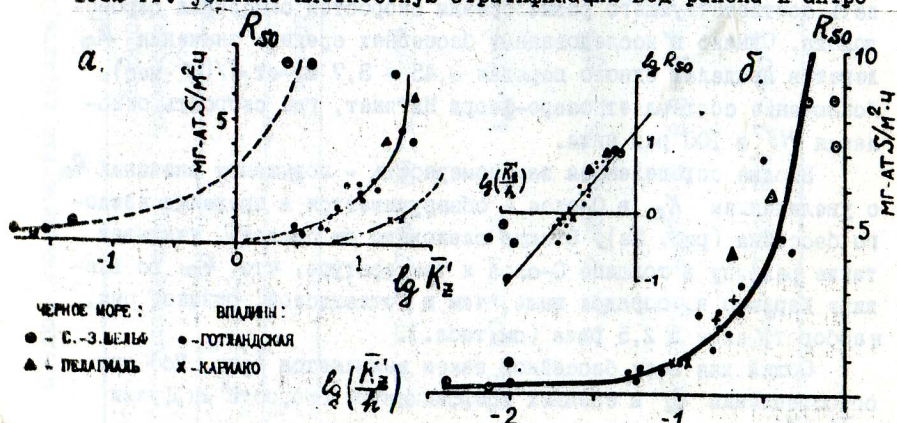


Рис. 2. Зависимость химической динамики С-слоя от условий обмена

генное влияние (посредством большего выноса ЗВ из бассейна) на экосистему шельфа. Оно отразилось на распределении поверхностных и осолонении придонных слоев вод.

По проведенным в работе оценкам антропогенная и природная составляющие в процессе эвтрофирования акватории шельфа соизмеримы.

2. В весенний, летний и осенний периоды в придонных слоях западных и центральных районов выделена шельфовая кислородная депрессия, происхождение которой определяется сочетанием природных и антропогенных факторов; в южных районах шельфа обнаружена периферийная зона глубоководной гипоксии, распространение влияния которой на эти районы определяется природными факторами. В экстремальных условиях эти области гипоксии смыкаются.

3. Показано, что эволюция шельфовой гипоксийно-анаэробной зоны определяющим образом зависит от гидролого-гидрохимических условий, процессов антропогенного воздействия и характера ветровой активности. Существование сероводородной зоны зависит главным образом от условий вертикального и горизонтального диффузионного обмена.

4. Показано, что для верхней границы шельфовой H_2S -зоны пространственное разделение окислительных и восстановительных процессов, чрезвычайно высокие вертикальные градиенты концентраций веществ, при обоснованном использовании одномерной диффузионной модели и знании кинетики трансформации сероводорода и кислорода, создали уникальную возможность полного расчета реагирующей морской системы непосредственно по данным натурных наблюдений путем комбинации численных решений прямых и обратных задач. Шельфовая сероводородная зона является природной моделью анаэробной глубоководной зоны Черного моря, экологическое подобие которых достигается естественным путем, в то время как в лабораторных условиях оно недостижимо из-за несовместимости экологических критериев подобия модели и оригинала.

4.1. Определена структура моделей окисления сероводорода и потребления кислорода с учетом эффектов катализа, ингибирования и перемешивания, определены значения параметров этих моделей.

4.2. Получены рабочие формулы для расчета окислительных

процессов для всех интервалов значений температуры, pH и солености, встречающихся на границах сероводородных зон Мирового океана.

4.3. Выявлены специфические черты химической динамики шельфовой сероводородной зоны:

- определены скорости окисления сероводорода в ее С-слое, оказавшиеся на порядок (или в несколько раз) выше, чем в пелагиали моря;

- оценены константы скорости нитрификации как реакции второго порядка и скорости денитрификации как реакции первого порядка;

- установлено, что определяющими в эволюции сероводородной зоны являются гидродинамические процессы, а химико-биохимические процессы носят подчиненный характер;

- выявлена исключительная изменчивость скорости окисления сероводорода и определяющая зависимость времени ее существования от гидрометеорологических условий.

4.4. Выявлены характерные особенности химической динамики некоторых анаэробных зон, спектр условий в которых охватывает все встречающиеся в Мировом океане, а именно:

- приближительное равенство скоростей окисления сероводорода и аммоний-ионов в С-слое;

- чрезвычайная чувствительность химической динамики сероводородных зон к изменению условий среды;

- общая зависимость окислительных процессов от условий обмена, заключающаяся в том, что интегральные скорости окисления сероводорода и потребления кислорода в С-слое пропорциональны отношению среднего значения эффективного коэффициента вертикального обмена к толщине этого слоя, взятому в степени 1,2.

Основные результаты диссертации опубликованы в следующих работах:

1. Селин П.Ю. Динамика в содержании кислорода в водах северо-западной части Черного моря. - Ежегодник качества морских вод по гидрохимическим показателям за 1985 г. Приложение. - Обнинск: ВНИИГМ-МЦД, 1986, с. 140-141. ДСП.

2. Селин П.Ю., Айзатулин Т.А. Идентификация формально-кинетической модели окисления сероводорода в морских водах и ее ис-

пользование для полного расчета химической и биохимической динамики верхней границы сероводородных зон. - М.: ГОИН, 1987. - 44 с. - Рук. деп. в ВНИИТИ 31.08.87 г., № 6377-В87.

3. Айзатулин Т.А., Селин П.Ю. Системная идентификация моделей качества воды экологически кризисных водоемов и расчет химической динамики анаэробных зон: Тез. докл. 29-го Всесоюз. гидрохим. совещания. - Ростов-на-Дону: ГХИ, 1987, т. 2, с. 61-62.

4. Селин П.Ю. Гидрохимические особенности гипоксично-аноксичных зон на северо-западном шельфе Черного моря. - М.: ГОИН, 1988. - 34 с. - Рук. деп. в ВНИИТИ 14.01.88 г., № 298-В88.

5. Селин П.Ю., Айзатулин Т.А., Леонов А.В., Фащук Д.Я. Химическая динамика сероводородной зоны на северо-западном шельфе Черного моря. - Водные ресурсы, 1988, № 4.

Селин

Подписано в печать 10.05.88 формат 60x84 1/16

Заказ 711

Объем 1,0 п.л.

Тираж 100

Ротапринт ВНИРО

107140, Москва, Верхняя Красносельская, 17