

УДК 551.465.3

НАТУРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ НЕРАВНОВЕСНЫХ ПРОЦЕССОВ НА ГРАНИЦЕ МОРЕ–АТМОСФЕРА, СВЯЗАННЫХ С ЭКОЛОГИЧЕСКИМИ ПРОБЛЕМАМИ

Е. В. Караваева, Ю. Ю. Ушакова, В. А. Твердислов, Г. Г. Хунджуа

В ряде морских экспедиций исследованы зависимости коэффициентов фракционирования макрокомпонентов морской воды в поверхностном микрослое от градиентов температуры в холодной пленке моря и определены суточные изменения рН в поверхностном микрослое моря и подповерхностной воде.

В 1959 г. на съезде океанологов известный шведский ученый П. Веландер заявил: «Практически все физические, химические и биологические процессы, протекающие в море, объясняются главным образом тем фактором, что море обладает свободной поверхностью, находящейся во взаимодействии с атмосферой».

За 40 лет, прошедшие с момента этого заявления, физики установили существование так называемой холодной пленки океана (поверхностного слоя воды толщиной в несколько миллиметров, в котором градиенты температуры достигают значений 0,5–1,5 град/мм), определили потоки энергии и вещества, протекающие через границу раздела океан–атмосфера [1].

Гидробиологи обнаружили существенное концентрирование разнообразных форм жизни в пятисантиметровом верхнем слое морской воды, который еще 30 лет назад считался совершенно безжизненным вследствие его специфических свойств: активного поглощения УФ-радиации Солнца, температурных градиентов, подверженности волнению и т. д. Оказалось, что численность простейших животных, одноклеточных водорослей, икринок и мальков многих видов рыб в этом слое во много раз больше, чем в нижележащих слоях воды. Концентрация же сапрофитных бактерий в поверхностном слое (особенно в пене) оказалась в несколько тысяч раз выше, чем в толще моря. Все разнообразные организмы, приспособившиеся к особым условиям жизни в поверхностной пленке моря, были выделены гидробиологами в особую экосистему, получившую название нейстон.

В то же время гидрохимии установили исключительную способность поверхностного микрослоя (ПМС) толщиной 100–300 мкм концентрировать в себе органические вещества, биогенные элементы, тяжелые металлы, а также пестициды и хлорорганические ядохимикаты, попадающие в океан со стоками рек. Обнаружено явление перераспределения неорганических ионов морской воды в ПМС моря.

Исследования морского аэрозоля, образующегося при схлопывании воздушных пузырьков на поверх-

ности моря, показали, что он обогащен теми же элементами и веществами, что и ПМС моря. Твердо установлен факт попадания патогенных бактерий из загрязненного моря в атмосферу посредством капельного уноса. В связи с этим остро встала проблема возможного влияния изменения физико-химического состояния ПМС моря на ухудшение химико-экологической обстановки прибрежных зон.

Возможность антропогенного воздействия на тонкий поверхностный слой моря как среду обитания нейстонных организмов, являющихся, по мнению гидробиологов, важнейшим звеном водных экосистем, также вызывает все большее внимание исследователей.

Таким образом, граница раздела океан–атмосфера обладает рядом специфических физических, химических и биологических свойств. Однако до сих пор практически не исследована их взаимосвязь. Например, градиент температуры в холодной пленке и связанные с ним возникающие в поверхностном слое устойчивые диссипативные структуры (конвективные ячейки Рэлея и Марангони) должны приводить к перераспределению компонентов в морской воде, влиять на скорость процессов газообмена (O_2 и CO_2) между водой и воздухом, а значит, и на величину рН в ПМС морской воды. В свою очередь к изменению рН среды и к количеству растворенного в воде кислорода чрезвычайно чувствительны простейшие живые организмы, населяющие тонкий поверхностный слой и являющиеся первым звеном трофических цепей морских экосистем, а также важнейшими естественными «переработчиками» поверхностных загрязнений океана. С другой стороны, наличие на поверхности моря органических пленок антропогенного происхождения или продуктов жизнедеятельности морских организмов оказывает сильное влияние на процессы тепломассообмена, изменяя градиент температуры в холодной пленке.

Актуальной экологической проблемой поверхности океана и прибрежных зон стало систематическое исследование взаимного влияния физических и фи-

зико-химических процессов в тонком поверхностном слое моря и связанных с ними биологических особенностей нейстали.

На кафедрах физики атмосферы и биофизики МГУ в течение последних лет выполнен цикл работ с целью выявить закономерности перераспределения макрокомпонентов морской воды в ПМС и в морском аэрозоле по сравнению с толщей воды в зависимости от интенсивности испарения воды с поверхности моря [2] и скорости ветра [3].

Во время экспедиций на Черном море (август 1995 г., сентябрь 1996 г.) в различных участках моря была впервые проведена серия одновременных измерений градиентов температуры в холодной пленке моря и коэффициентов фракционирования макрокомпонентов морской воды в ПМС толщиной 300 мкм. Были также определены суточные циклы рН морской воды в ПМС и в подповерхностном слое. Наблюдения велись в течение нескольких суток через каждые 1–2 часа.

Для натуральных исследований были выбраны компоненты основного солевого состава морской воды: ионы Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , SO_4^{2-} , Cl^- . Степень перераспределения ионов в поверхностном микрослое по сравнению с объемной водой характеризуют коэффициентами фракционирования, которые принято определять по отношению к наиболее консервативным ионам Na^+ или Cl^- , например:

$$F(\text{K}/\text{Na}) = \frac{[\text{K}/\text{Na}]_{\text{surf}}}{[\text{K}/\text{Na}]_{\text{vol}}},$$

где $[\text{K}/\text{Na}]$ — отношение концентраций ионов калия и натрия.

Регистрация градиентов температуры проводилась с помощью измерительной системы, разработанной на кафедре физики атмосферы МГУ [1]. Система состояла из подвижного термозонда (диаметр рабочего спая медь-константановой термопары около 30 мкм, точность измерения температуры $0,05^\circ$) с протяжным устройством и измерительного усилителя, размещенных на трехпоплавковом буйе, а также регистратора с пультом управления и блока запуска, размещенных в бортовой лаборатории. Трехпоплавковый буй, хорошо отслеживающий волнение, при работе находился на расстоянии 70–80 м от дрейфующего судна, связь с ним осуществлялась морским многожильным кабелем.

Для определения коэффициентов фракционирования макрокомпонентов морской воды в ПМС со шлюпки отбирались пробы воды из ПМС (толщиной около 300 мкм) и с глубины 0,5 м. Для отбора проб из ПМС использовался сеточный пробоотборник Гаррита, представляющий собой капроновое сито, натянутое на химически инертную рамку.

Анализ химического состава проб воды проводился на борту судна непосредственно после их отбора. Для определения рН в пробах использовались прямые измерения с помощью комбинированного электрода, состоящего из стеклянного (водородного) и

хлорсеребряного (сравнительного) электродов. Метод позволял определить рН с точностью 0,02 при доверительной вероятности $P = 0,95$. Концентрации ионов Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Cl^- определялись потенциометрическим методом с помощью соответствующих ионселективных электродов (во всех проведенных измерениях относительная ошибка не превышала 4% при $P = 0,95$).

Для определения концентрации сульфат-иона (SO_4^{2-}) был использован метод титрования с помощью раствора BaCl_2 . Относительная ошибка измерений 5% (при $P = 0,95$).

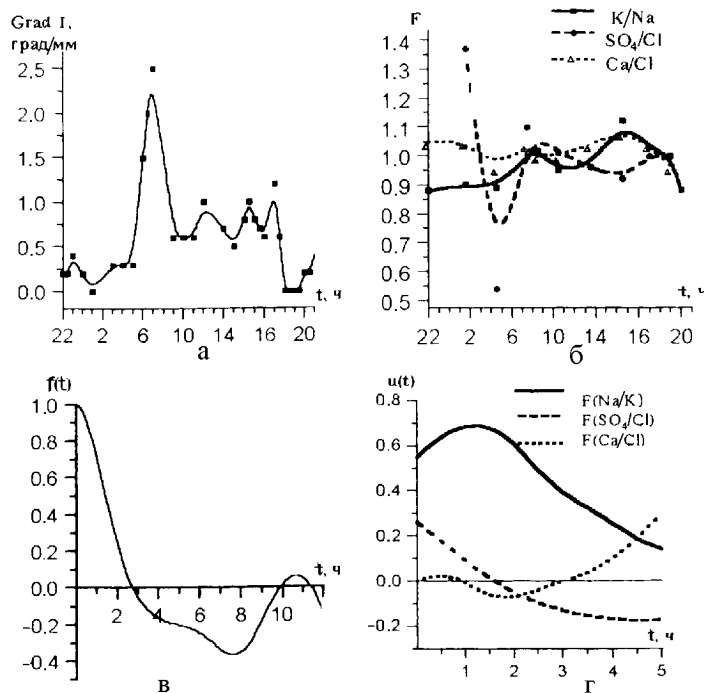


Рис. 1. Суточные: ход градиента температуры в поверхностном слое (а) и изменения коэффициентов фракционирования ионов (б). Автокорреляционная функция $f(t)$ для градиента температуры в тонком поверхностном слое моря (в) и кросс-корреляционная функция $u(t)$ для коэффициентов фракционирования ионов и градиента температуры (г). Данные 1995 г.

На рис. 1 представлены типичные результаты суточных наблюдений, проведенных в августе 1995 г. в открытом море. На рис. 1,а показан суточный ход градиента температуры в холодной пленке моря, на рис. 1,б — суточные кривые коэффициентов фракционирования $F(\text{K}/\text{Na})$, $F(\text{SO}_4/\text{Cl})$ и $F(\text{Ca}/\text{Cl})$. Автокорреляционные функции для градиентов температуры и функции взаимных корреляций между градиентом температуры в холодной пленке и коэффициентами фракционирования макрокомпонентов морской воды в ПМС приведены на рис. 1,в и г (графики приведены для времени сдвига до 4–5 ч, так как расчет кросс-корреляционных функций для больших времен запаздывания в нашем случае статистически не оправдан).

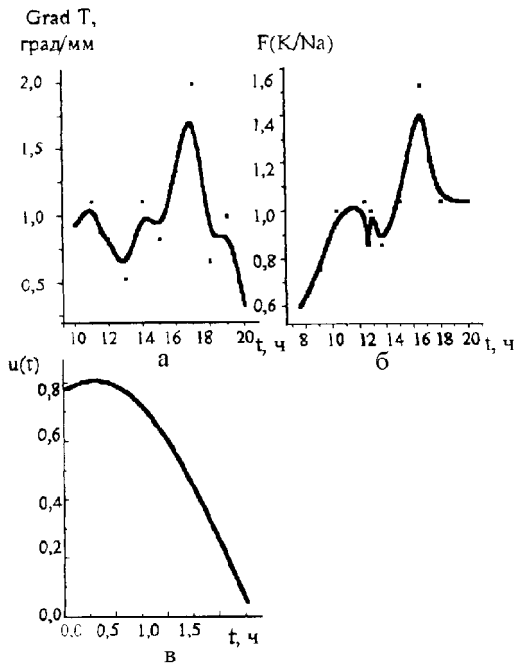


Рис. 2. Суточные: ход градиента температуры в поверхностном слое (а) и изменения коэффициентов фракционирования ионов калия относительно натрия (б). Кросс-корреляционная функция $u(t)$ для коэффициента фракционирования ионов и градиента температуры (в). Данные 1996 г.

В сентябре 1996 г. суточные наблюдения были выполнены в береговой зоне Южного берега Крыма (Кацивели) с научной платформы, удаленной от берега на ~ 800 м. Характерные результаты приведены на рис. 2.

Из анализа приведенных данных можно сделать вывод, что только коэффициент фракционирования ионов К и Na в поверхностном микрослое моря имеет выраженную линейную корреляцию с величиной градиента температуры в холодной пленке (значения коэффициентов корреляции при небольших временах запаздывания составляют 0,6–0,8 при доверительной вероятности 0,9). То есть разделение ионов Na^+ и K^+ в ПМС по сравнению с объемной морской водой носит неравновесный характер и зависит главным образом от потоков тепла и вещества, протекающих через холодную пленку. Заметим, что соли катионов Na^+ и K^+ являются сильными электролитами и в водных растворах полностью диссоциируют на ионы. С другой стороны, окислительно-восстановительные потенциалы этих элементов настолько велики, что они не вступают в реакции окисления–восстановления в природных условиях. Таким образом, на концентрации ионов Na^+ и K^+ в морской воде практически не влияют ни химические превращения, ни жизнедеятельность живых организмов. Расчеты коэффициента фракционирования, характеризующего перераспределение ионов вследствие термодиффузии, при имеющемся градиенте температуры в линейном приближении дают существенно заниженные

значения по сравнению с наблюдаемыми. По-видимому, в расчетах необходимо учитывать нелинейные эффекты, связанные с конвекцией Рэлея (термогравитационной) и Марангони (термокапиллярной).

Для концентраций ионов Ca^{2+} и SO_4^{2-} по отношению к Cl^- наблюдается заметное перераспределение в ПМС по сравнению с подповерхностной морской водой, причем соответствующие коэффициенты фракционирования претерпевают значительные колебания в течение суток и не обнаруживают корреляции с градиентом температуры в холодной пленке моря. По всей видимости, концентрация этих ионов в поверхностном слое в сильной степени определяется их активным участием в биохимических процессах.

Кислотно-щелочной баланс морской воды определяется в основном углекисло-карбонатной системой, главным компонентом которой является углекислый газ. При его растворении в воде образуется угольная кислота, которая диссоциирует на протоны, карбонат и бикарбонат. Поэтому концентрация ионов водорода (рН) в море в сильной степени зависит от содержания в воде растворенного CO_2 , которое в свою очередь зависит от интенсивности процесса фотосинтеза и, следовательно, от интенсивности солнечной радиации, т. е. изменение рН в поверхностном слое воды должно иметь суточный цикл.

Как видно из приведенных данных (рис. 3, а, б и 4, а, б), изменение рН в ПМС и на глубине 0,5 м имеет четко выраженный суточный ход с максимумом в дневные часы, связанным, по-видимому, с максимальной интенсивностью в это время процесса фотосинтеза фитопланктона и, как следствие, обеднением воды растворенным CO_2 . Важно отметить, что подобие суточных кривых рН в ПМС и подповерхностной воде указывает на единую природу изменений рН в этих слоях. О том же свидетельствует ход функции взаимной корреляции между величинами рН в ПМС и подповерхностной воде (рис. 3, в). По-видимому, такой вид суточных кривых рН есть результат сложного взаимодействия процессов поглощения–выделения CO_2 живыми организмами (фотосинтез–дыхание) и обмена CO_2 через границу океан–атмосфера, определяемого физическими параметрами обеих сред.

По всей видимости, наблюдаемое в поверхностном микрослое некоторое закисление по сравнению с нижележащими слоями в основном обусловлено большей концентрацией углекислого газа вблизи границы раздела океан–атмосфера, где он находится в равновесии с атмосферным CO_2 . Обращает на себя внимание небольшое защелачивание ПМС относительно подповерхностной воды (рис. 3, б и 4, б) в дневные часы. Это может быть результатом как угнетения фотосинтеза из-за слишком высокой освещенности и связанного с этим уменьшения рН подповерхностной воды, так и уменьшения растворимости углекислого газа из-за повышения средней температуры в поверхностных слоях моря и выходом его в атмосферу через ПМС.

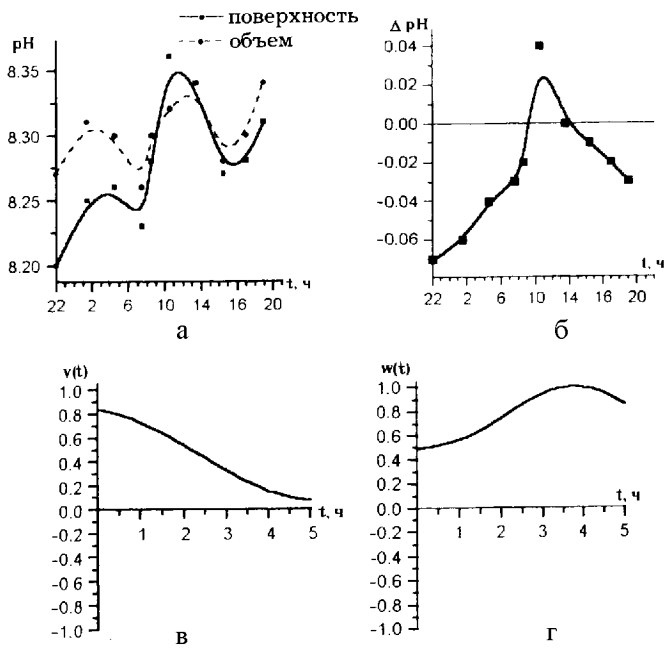


Рис. 3. Суточные: изменения рН в объемной и поверхностной воде (а) и ход разности рН между поверхностным слоем и объемной водой моря (б). Кросс-корреляционные функции для изменений рН в поверхностном слое и в объеме воды $v(t)$ (в) и для разности рН между поверхностным слоем и объемной водой и градиентом температуры в холодной пленке $w(t)$ (г). Данные 1995 г.

Обнаруженную корреляцию между суточным ходом градиента температуры в холодной пленке и разностью рН в ПМС и подповерхностной воде (функции взаимной корреляции приведены на рис. 3,г и 4,в) можно попытаться объяснить на основе следующих соображений. Разность концентраций углекислого газа в ПМС и подповерхностном слое очевидным образом связана со скоростью обмена CO_2 между водой и воздухом и с интенсивностью процессов жизнедеятельности фитопланктона. В свою очередь скорость обмена CO_2 зависит и от интенсивности процессов перемешивания, которая определяется градиентом температуры в холодной пленке. Поэтому разность между рН в ПМС и подповерхностной

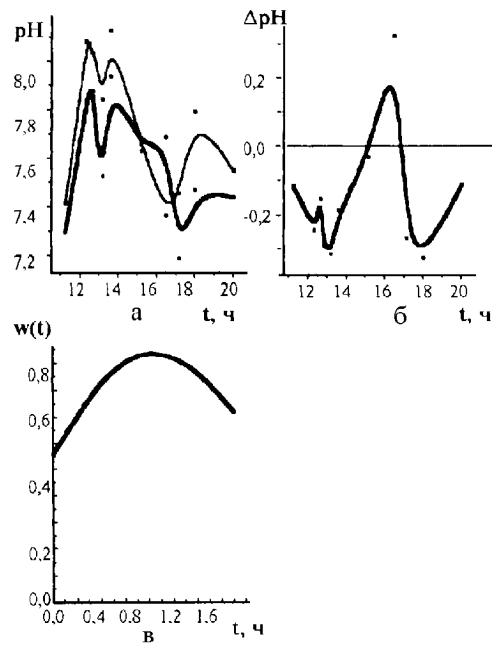


Рис. 4. Суточные: изменения рН в объемной и поверхностной воде (а) и ход разности рН между поверхностным слоем и объемной водой моря (б). Кросс-корреляционная функция $w(t)$ для изменения разности рН между поверхностным слоем и объемной водой и градиентом температуры в холодной пленке (в). Данные 1996 г.

воде должна коррелировать с градиентом температуры в тонком поверхностном слое. Наблюдаемое запаздывание (на несколько часов) хода разности рН относительно градиента температуры может быть связано с медленными макропроцессами, например с перемещением фитопланктона, которое вызвано изменением освещенности или температуры.

Литература

1. Хунджуа Г.Г., Андреев Е.Г., Аксенов В.Н. и др. // Изв. РАН, ФАО. 1997. 33, №3. С. 298.
2. Караваева Е.В., Кузнецова М.Р., Твердислов В.А., Хунджуа Г.Г. // Океанология. 1990. 30, №2. С. 228.
3. Кузнецова М.Р., Караваева Е.В., Твердислов В.А. // Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. 1992. №5. С. 85. (Moscow University Phys. Bull. 1992. No. 5. P. 82).