

Экспериментальные и экспедиционные исследования

УДК 551.464.6

Д.С. Хоружий, С.К. Коновалов

Кремний в водах Севастопольской бухты весной 2008 года

На основании натурных исследований, проведенных в мае 2008 г., выполнен анализ распределения кремния в водах Севастопольской бухты в условиях формирования сезонного термоклина. Обсуждаются отличия в распределении кремния в поверхностном и придонном слоях, в том числе в зоне смешения речных и морских вод.

Отмечено существенное различие в величинах коэффициента корреляции между концентрацией кремния и соленостью для поверхностного и придонного слоев. Для придонного слоя получены высокие значения коэффициентов корреляции между концентрацией кремния и другими гидрохимическими характеристиками, что объясняется влиянием процессов трансформации органического вещества.

Введение. По ряду причин Севастопольская бухта является важным объектом гидрохимических исследований. Одна из главных причин – это то, что бухта интенсивно используется как городообразующий элемент и в связи с этим подвержена значительным антропогенным нагрузкам. Кроме того, она представляет интерес для научных исследований, связанных с изучением формирования гидрохимической структуры морских прибрежных систем.

В предыдущие годы определения концентрации кремния в водах Севастопольской бухты выполнялись в рамках гидролого-гидрохимического мониторинга состояния бухты [1], при этом основное внимание уделялось оценке уровня загрязнения бухты. Кремний не относится к загрязняющим элементам, однако анализ распределения кремния позволяет оценить влияние естественных процессов и антропогенных факторов на формирование гидрохимической структуры вод Севастопольской бухты.

Совокупность факторов, от которых зависит величина концентрации кремния в морской воде приустьевых областей, можно разделить на две большие группы. В первую входят гидрофизические процессы и геоморфологические особенности эстуарной области, а во вторую – биологические, физико-химические и биогеохимические процессы. Севастопольская бухта является эстуарной областью, гидрохимическая структура которой формируется под влиянием значительного речного стока, водообмена с открытой частью моря, взаимодействия морских и речных вод внутри бухты [1]. Химико-биологические процессы формирования представлены в первую очередь процессами новообразования органического вещества и биогеохимическими процессами его трансформации. Кроме того, можно предполагать влияние физико-химических процессов в зоне смешения речных и морских вод (барьер-

© Д.С. Хоружий, С.К. Коновалов, 2010

ерной зоне). На качестве вод бухты сказываются также интенсивная хозяйственная деятельность на берегах бухты и сброс сточных вод в ее акваторию.

Концентрация кремния и соленость в эстуариях рек связаны обратной зависимостью, поскольку пресные речные воды характеризуются, как правило, высоким содержанием силикатов. В этой связи особого внимания заслуживают процессы, происходящие в барьерных зонах. Здесь могут протекать физико-химические процессы, приводящие к связыванию растворимых солей кремния, влияющие на скорость сорбции силикатов и последующей коагуляции образующихся агрегатов, т.е. приводящие к активному удалению силикатов из верхних слоев воды, осаждению, частичному растворению, поступлению в придонные слои и захоронению в донных осадках.

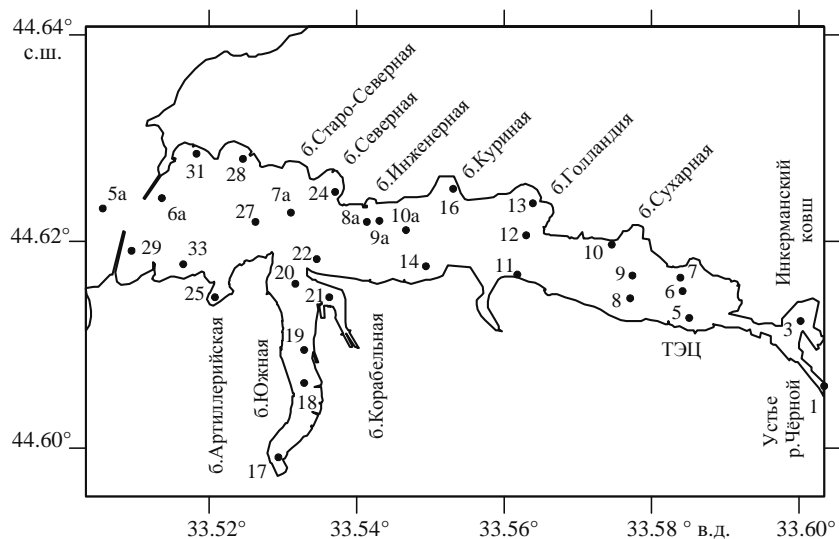
Из процессов образования и трансформации органического вещества в связывании растворенного кремния наиболее значимым является его потребление диатомовым фитопланктоном. Взаимосвязь между концентрацией кремния и фотосинтетической активностью фитопланктона подтверждается результатами исследований кремния и хлорофилла, выполненных зимой 2006 г. в Севастопольской бухте [1]. Многолетние гидробиологические исследования [2, 3] свидетельствуют, что годовая динамика численности диатомового фитопланктона в акватории Севастопольской бухты имеет не менее двух выраженных максимумов, наблюдаемых в холодное время года. Процессы образования органического вещества приводят к изъятию кремния из поверхностных вод, его переносу в придонные слои и захоронению в донных осадках. Последующее разложение органического вещества в донных отложениях сопровождается регенерацией кремния.

Целями данной работы являются исследование пространственного распределения кремния в водах Севастопольской бухты в период формирования сезонного термоклина и оценка влияния на распределение кремния гидрологических и биогеохимических процессов.

Район, методы и результаты исследований. Севастопольская бухта представляет собой полузамкнутую акваторию, вытянутую в широтном направлении с запада на восток. Одним из следствий значительной протяженности бухты (около 7,5 км) является ограниченный водообмен с открытым морем.

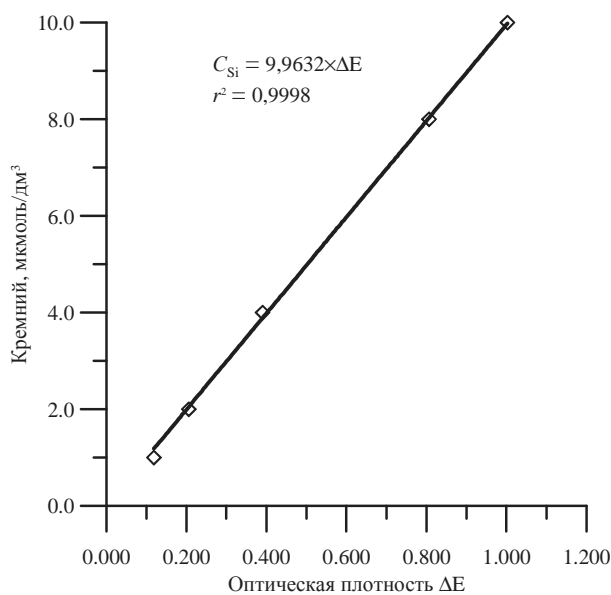
В кутовой части бухты в нее впадает р. Черная, являющаяся источником питьевого водоснабжения г. Севастополя. Река Черная относится к рекам паводочного типа – на холодное время года приходится до 80 % стока. Площадь водосборного бассейна реки 427 км², среднегодовой сток составляет 56,8 млн. м³ (за период зарегулированного стока 1954 – 2000 гг.) [1].

В рамках проведения планового исследования состояния Севастопольской бухты в период с 15 по 19 мая 2008 г. были отобраны пробы воды из р. Черной, Севастопольской бухты и прилегающей акватории (48 станций). Непосредственно в бухте было отобрано 64 пробы (32 станции). Схема расположения станций в бухте приведена на рис. 1. Пробы воды для определения концентрации биогенных элементов отбирали батометром из поверхностного и придонного слоев в полиэтиленовые флаконы. Во всех случаях анализ выполняли в день отбора.



Р и с. 1. Схема расположения станций отбора проб воды в акватории Севастопольской бухты

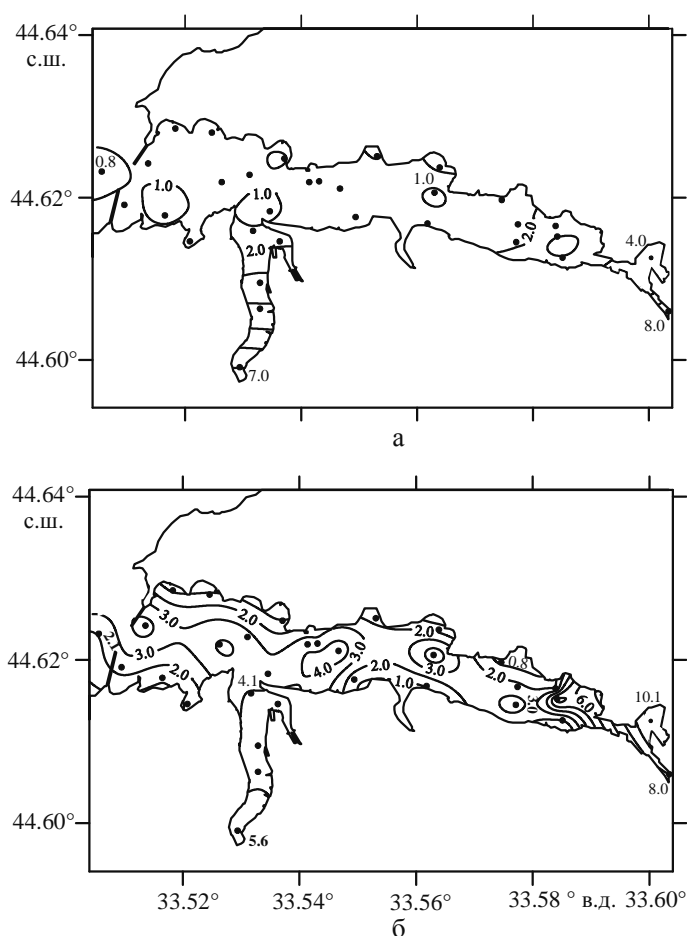
Концентрацию кремния C_{Si} находили по методике, представленной в руководстве [4]. Согласно этой методике, содержание растворенных силикатов определяют фотометрически в форме восстановленной кремнемолибденовой гетерополикислоты. В качестве восстановителя применяется аскорбиновая кислота. Для устранения мешающего влияния ортофосфатов в раствор вводится щавелевая кислота, препятствующая образованию фосфомолибденового комплекса.



Р и с. 2. График градуировочной зависимости концентрации кремния C_{Si} в морской воде от оптической плотности ΔE

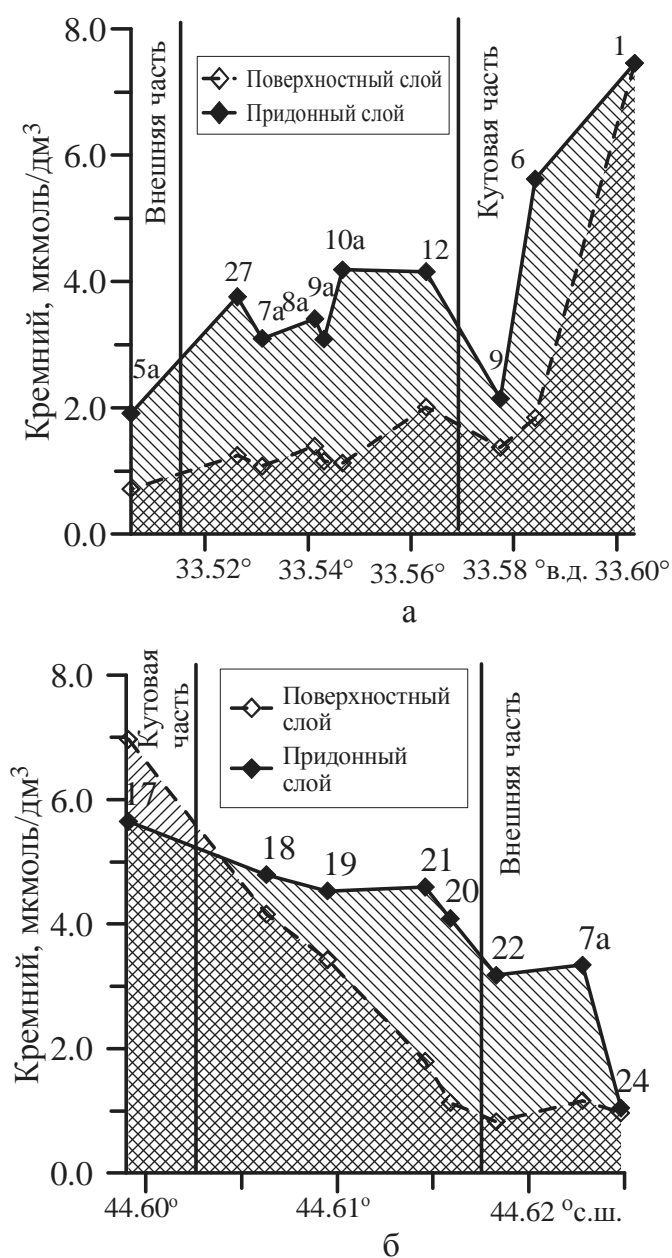
График градуировочной зависимости концентрации кремния от оптической плотности ΔE представлен на рис. 2. Высокая воспроизводимость данной методики подтверждается значением коэффициента корреляции ($r^2 = 0,9998$). Измерения проводились на концентрационном фотоэлектроколориметре КФК-3 в кювете с длиной оптического пути $l = 5,000$ см при длине волны $\lambda = 810$ нм.

На рис. 3 приведены карты распределения растворимых соединений кремния в поверхностном (рис. 3, а) и придонном (рис. 3, б) слоях Севастопольской бухты. В большинстве случаев концентрации кремния в поверхностном слое были ниже, чем в придонном. Диапазон концентраций растворимых соединений кремния в пробах с поверхностного горизонта составлял $0,8 - 8,0$ мкмоль/дм³, а из придонного – $0,8 - 10,1$ мкмоль/дм³. Средние концентрации кремния в поверхностном и придонном слоях составили соответственно 1,9 и 3,1 мкмоль/дм³. Максимальная концентрация кремния в придонном слое была зафиксирована в Инкерманском ковше, а в поверхностном слое – в устье р. Черной. Высокой оказалась также концентрация кремния в поверхностном слое в кутовой части Южной бухты – $7,0$ мкмоль/дм³.



Р и с. 3. Распределение кремния (мкмоль/дм³) в поверхностном (а) и придонном (б) слоях Севастопольской бухты

На рис. 4 показаны изменения концентрации растворенного кремния на разрезах, выполненных вдоль фарватера Севастопольской бухты (рис. 4, а) и через Южную бухту (рис. 4, б). При построении разреза вдоль фарватера Севастопольской бухты в качестве начальной была выбрана ст. № 1, расположенная в устье р. Черной.



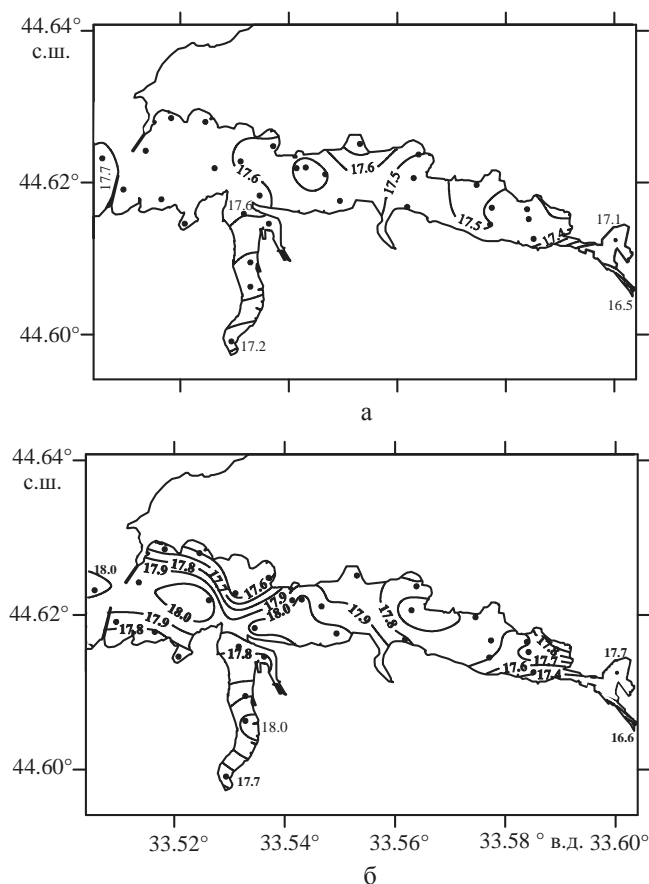
Р и с. 4. Изменение концентрации кремния вдоль разреза по оси Севастопольской бухты (а) и вдоль разреза через б. Южную (б) (цифрами на кривых обозначены номера станций)

Характерной особенностью изменения концентрации кремния в придонном слое является его повышенная концентрация в фарватерной части бухты по сравнению с прибрежными участками (рис. 3, б). Средние концентрации кремния для прибрежных станций были равны 2,1 и 1,4 мкмоль/дм³ для южного и северного берегов соответственно. Для фарватерных станций этот показатель составил 4,2 мкмоль/дм³. Такая закономерность наблюдалась для пяти створов из семи. Исключениями стали створы в районе ТЭЦ и возле устья Южной бухты.

В поверхностном слое такой выраженной закономерности в распределении кремния не отмечено. На большей части акватории Севастопольской бухты концентрация кремния в поверхностном слое колебалась в узких пределах – от 1,0 до 2,0 мкмоль/дм³.

В кутовой части Южной бухты (ст. № 17) концентрация кремния была выше в поверхностном слое, чем в придонном (7,0 мкмоль/дм³ (рис. 3, а) и 5,6 мкмоль/дм³ (рис. 3, б) соответственно). К устью бухты на обоих горизонтах происходило снижение концентрации кремния, носившее более резкий характер в поверхностном слое, чем в придонном (рис. 3, а, б).

В вершинных частях Севастопольской и Южной бухт наблюдались минимальные значения солености *S*. На рис. 5 приведены карты изменения солености в поверхностном (рис. 5, а) и придонном (рис. 5, б) слоях.



Р и с. 5. Соленость (‰) воды поверхностного (а) и придонного (б) слоев Севастопольской бухты

Минимальная соленость в поверхностном слое (16,5 ‰) зафиксирована на ст. № 1 в устье р. Черной. Далее в поверхностном слое вершинной части Севастопольской бухты соленость резко возрастает (на 0,9 ‰) к ст. № 6, что указывает на расположение в этой области фронтальной зоны (зоны резкого изменения солености). Дальнейшие колебания солености менее выражены – на большей части акватории бухты ее значения лежат в пределах 17,5 – 17,6 ‰, а в районе выхода из бухты соленость повышается до 17,7 ‰. В придонном слое вершинной части Севастопольской бухты соленость изменяется сходным образом, но абсолютные ее значения выше, чем в поверхностном слое на 0,1 – 0,6 ‰. Фронтальная зона придонного слоя, в сравнении с поверхностным слоем, смещена в направлении выхода из бухты и располагается между ст. № 6 и 9 (рис. 5, а, б).

В Южной бухте наблюдается постепенное, без выраженных фронтальных зон, возрастание солености воды поверхностного слоя от вершинной части к выходу из бухты (от 17,2 до 17,6 ‰). В придонном слое Южной бухты соленость, которая первоначально возрастает от 17,7 ‰ (в куте бухты) до 18,0 ‰ (ст. № 18), затем начинает снижаться, достигая следующего минимума (17,8 ‰) в устье Корабельной бухты. К выходу из бухты соленость вновь возрастает, достигая максимума (18,0 ‰) на ст. № 22, расположенной в непосредственной близости от устья бухты.

Температурные характеристики вод вершинных частей Севастопольской и Южной бухт отличаются по абсолютным значениям (на рисунке это не показано). Для станций вершинной части Севастопольской бухты значения температуры воды поверхностного слоя изменялись в диапазоне от 17,5 до 19,7°C, придонного – от 14,1 до 19,0°C. Максимальная температура для обоих слоев зафиксирована в устье р. Черной.

В Южной бухте температура воды поверхностного слоя возрастала от 16,0°C в кутовой части до 16,4°C на выходе из бухты, а температура воды придонного слоя уменьшалась от 13,3°C в кутовой части до 10,4°C в устье бухты.

В период съемки в акватории бухты происходило формирование сезонного термоклина. Глубина его залегания составляла 1,5 – 2 м и лишь для некоторых станций достигала 4 м. В ряде случаев термоклин не прослеживался. Такая картина характерна для весеннего периода.

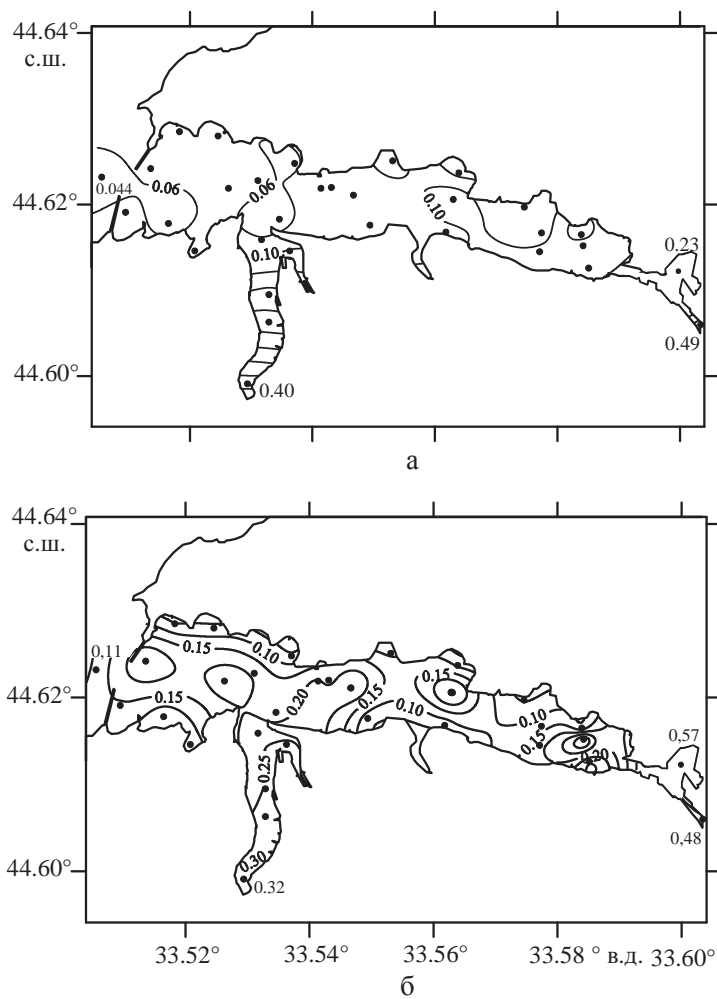
Обсуждение результатов. Сравнивая данные, полученные в ходе майской съемки 2008 г., с результатами исследований прошлых лет, можно отметить, что сохраняются общие черты распределения кремния в Севастопольской бухте. Так, по результатам съемок в летний период 1998 – 2005 гг. в поверхностном слое концентрация кремния колебалась от 0,4 до 9,1 мкмоль/дм³ (в среднем 3,3 мкмоль/дм³), а в придонном слое – от 0,3 до 13,0 мкмоль/дм³ (в среднем 4,8 мкмоль/дм³). Отношение концентрации кремния в поверхностном слое к концентрации его в придонном слое составляло 0,69 [1].

По результатам обсуждаемой съемки средние концентрации кремния составляли в поверхностном и придонном слоях 2,0 и 3,3 мкмоль/дм³ соответственно, а отношение между ними составило 0,62. То есть данное отношение устойчиво для теплого времени года.

Анализ полученных данных позволяет выделить две особенности пространственного распределения кремния в акватории Севастопольской бухты, характерные для периода съемки. Это, во-первых, различие между концентрациями растворенного кремния в поверхностном и придонном слоях и, во-вторых, неравномерность его распределения в придонном слое.

Характер распределения кремния в акватории бухты показывает, что поступление элемента в бухту во многом определяется стоком р. Черной и пресноводными источниками в кутовой части Южной бухты.

Для понимания закономерностей пространственного распределения кремния особое значение имеет определение зон смешения речных и морских вод. Для более полной и объективной оценки полученных данных были построены карты распределения интегрального показателя, представляющего собой отношение концентрации кремния к солёности C_{Si}/S (рис. 6). Амплитуда изменений этого коэффициента для поверхностного и придонного слоев (рис. 6, а, б) показывает характер зависимости концентрации кремния от солёности.



Р и с. 6. Распределение отношения C_{Si}/S для поверхностного (а) и придонного (б) слоев Севастопольской бухты

В вершинных частях бухт и в Инкерманском ковше в поверхностном слое, где отмечены минимальные значения солености и максимальные значения концентрации кремния, показатель C_{Si}/S достигает максимальных значений: 0,49 для поверхностного и 0,57 для придонного слоев. Средние значения интегрального показателя для всей акватории составили соответственно 0,12 и 0,19.

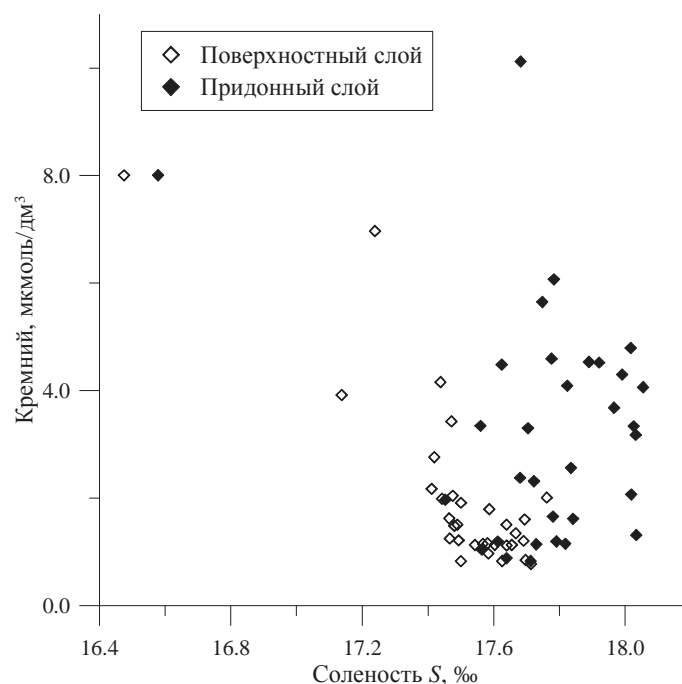
Инкерманский ковш отличается от остальной акватории максимальной разницей значений солености и концентрации кремния между поверхностным и придонным слоями. Это может быть следствием влияния нагонного ветра, под действием которого происходит приток в бухту более соленых вод открытого моря. Как показано в работе [1], ветер является основным фактором, определяющим формирование течений внутри бухты: для установления определенного типа циркуляции вод достаточно нескольких часов работы ветра.

Резкое (на 75 %) снижение концентрации кремния в поверхностном слое отмечено на участке между устьем р. Черной и ТЭЦ. Одновременно наблюдается рост солености на 1,0 ‰ и снижение значения показателя C_{Si}/S на 76,5 %. Можно полагать, что именно здесь находится зона смешения речных и морских вод для поверхностного слоя.

Для придонного слоя картина более сложная. Концентрация кремния в придонном слое на участке между устьем р. Черной и ТЭЦ снижается на 25 %, тогда как на следующем участке, между ТЭЦ и б. Сухарной – на 61,9 %. Соленость в первом случае повышается (на 1,2 ‰), а на втором участке несколько снижается (на 0,08 ‰). Значение показателя C_{Si}/S в первом случае уменьшается на 29,3 %, а во втором – на 61,7 %. Эти данные позволяют предположить, что пространственные характеристики барьерной зоны в придонном и поверхностном слоях различны, и эта зона в придонном слое смещена в направлении выхода из бухты.

Тенденции изменения концентрации кремния, температуры и солености в Южной бухте позволяют предположить, что в кутовой ее части пресные воды поступают из подземных или субмаринных источников, температура воды которых существенно ниже, чем в р. Черной. В куте Южной бухты температура поверхностного и придонного слоев составляла 16,0 и 13,3°C, а в устье р. Черной 19,7 и 19,0°C соответственно. Основная часть пресных вод поступает в куттовую часть Южной бухты выше уреза воды, о чем свидетельствует более высокая концентрация кремния в поверхностном слое по сравнению с придонным. Возможной причиной снижения солености в придонном слое в районе устья Корабельной бухты может являться функционирование в этой области субмаринных источников.

На рис. 7 представлена зависимость концентрации кремния от солености для всего массива отобранных проб. Более плотное расположение точек для поверхностного слоя показывает, что взаимосвязь концентрации кремния с соленостью в этом слое более выражена. Это подтверждают и коэффициенты корреляции: для поверхностного и придонного слоев они составили –0,84 и –0,27 соответственно.

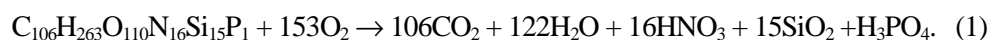


Р и с. 7. Зависимость концентрации кремния от солености для всего массива проб, отобранных в акватории Севастопольской бухты весной 2008 г.

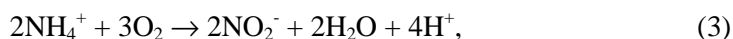
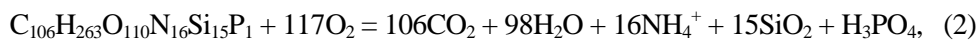
Отрицательное значение коэффициента корреляции между концентрацией кремния и соленостью свидетельствует о влиянии гидрологических процессов, прежде всего речного стока, на поступление и распределение кремния в поверхностном слое. Обогащенные кремнием пресные воды имеют меньшую плотность, вследствие чего их влияние более выражено для поверхностного слоя.

Отсутствие зависимости между концентрацией кремния и соленостью в придонном слое показывает, что поступление кремния в этом случае обусловлено не речным стоком, а иными процессами. Такой вывод подтверждает относительно низкое значение коэффициента корреляции (0,66) между концентрациями кремния в поверхностном и придонном слоях.

Потребление кремния, связанное с образованием органического вещества, приводит к изъятию этого элемента из поверхностного слоя вод. Эмпирическую формулу органического вещества биогенного происхождения в случае морских экосистем принято записывать в виде $C_{106}H_{263}O_{110}N_{16}Si_{15}P_1$ [5]. В ходе последующего оседания органического вещества кремний попадает в состав донных отложений, которые являются вторичными источниками растворимых соединений кремния в акватории бухты [6]. Полная минерализация органического вещества в аэробных условиях может быть представлена следующим уравнением:



Приведенное уравнение показывает, что при деструкции органического вещества одновременно с высвобождением кремния будет происходить образование минеральных соединений других биогенных элементов и уменьшение pH среды вследствие образования CO_2 и кислот. Минерализация органического азота происходит в несколько этапов (уравнения (2) – (4)): первоначально образуется ион аммония, который последовательно окисляется сначала до нитрит-иона, а затем – до нитрат-иона [7]:



Учитывая стехиометрическую зависимость между исходным органическим веществом и продуктами его окисления (уравнения (1) – (4)), для оценки роли процессов образования и трансформации органического вещества в перераспределении кремния в водах бухты были рассчитаны коэффициенты корреляции между концентрацией кремния и концентрациями кислорода, азота, фосфора, а также значениями водородного показателя pH. Для придонного слоя наиболее высоким оказался коэффициент корреляции между концентрациями кремния и нитритов (0,87). Высоким оказался и коэффициент корреляции концентраций кремния и азота аммония (0,74). Коэффициенты корреляции концентрации кремния с концентрациями фосфатов и нитратов были ниже (0,51 и 0,42 соответственно). Зависимость между концентрациями кремния и кислорода, а также величиной pH, как и ожидалось для результатов биогеохимических процессов трансформации органического вещества по уравнениям (1) – (4), была обратной. В обоих случаях коэффициент корреляции составлял –0,70. Обратная связь между концентрациями кремния и кислорода, а также величиной водородного показателя указывает на возможное влияние процессов разложения органического вещества на регенерацию кремния в придонном слое. Этот вывод подтверждается положительными значениями коэффициента корреляции между концентрациями кремния и азота аммония, а также нитритов.

В поверхностном слое такая связь не прослеживается, что может свидетельствовать о различиях источников поступления кремния.

Выводы. В период формирования сезонного термоклина для большей части акватории бухты было характерно более высокое содержание кремния в водах придонного слоя.

Особенностью пространственного распределения кремния в придонном слое являлось его повышенное содержание в фарватерной области бухты.

О влиянии поверхностного стока на поступление кремния в бухту свидетельствует отрицательный коэффициент корреляции между концентрацией кремния в поверхностном слое и соленостью.

В зоне смешения речных и морских вод отмечалось резкое уменьшение концентрации кремния как в поверхностном, так и в придонном слое.

Связь между концентрацией кремния и другими гидрохимическими показателями в придонном слое может указывать на значимость процессов трансформации органического вещества в регенерации кремния.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Иванов В.А., Овсяный Е.И., Репетин Л.Н. и др.* Гидролого-гидрохимический режим Севастопольской бухты и его изменения под воздействием климатических и антропогенных факторов. – Севастополь, 2006. – 90 с. – (Препринт / НАН Украины. МГИ).
2. *Георгиева Л.В.* Видовой состав и динамика фитоценоза // Планктон Черного моря. – Киев: Наук. думка, 1993. – С. 31 – 55.
3. *Лопухина О.А., Брянцева Ю.В., Кемп Р.Б.* Сезонная динамика фитопланктона Севастопольской бухты в 1998 г. // Акватория и берега Севастополя: экосистемные процессы и услуги обществу. – Севастополь: Аквавита, 1999. – С. 131 – 142.
4. *Determination of reactive silicate // Chemicals methods for use in marine environmental monitoring. Manuals and guides.* – UNESCO, 1983. – № 12. – P. 23 – 28.
5. *Redfield A.C.* The biological control of chemical factors in the environment // Amer. Scientist. – 1958. – 46. – P. 205 – 221.
6. *Conley D.J.* Riverine contribution of the biogenic silica to the oceanic silica budget // Limnol. Oceanogr. – 1997. – 42, № 4. – P. 774 – 777.
7. *Алексин О.А., Ляхин Ю.И.* Химия океана. – Л.: Гидрометеиздат, 1984. – 343 с.

Морской гидрофизический институт НАН Украины,
Севастополь
E-mail: khoruzhiy@mail.ru

Материал поступил
в редакцию 13.11.08
После доработки 03.04.09

АНОТАЦІЯ На підставі натурних досліджень, проведених в травні 2008 р., виконано аналіз розподілу кремнію у водах Севастопольської бухти в умовах формування сезонного термокліну. Обговорюються відмінності в розподілі кремнію в поверхневому і придонному шарах, зокрема в зоні змішення річкових і морських вод.

Відмічена істотна відмінність у величинах коефіцієнта кореляції між концентрацією кремнію і солоністю для поверхневого і придонного шарів. Для придонного шару отримані високі значення коефіцієнтів кореляції між концентрацією кремнію і іншими гідрохімічними характеристиками, що пояснюється впливом процесів трансформації органічної речовини.

ABSTRACT Spatial distribution of silicon in the Sevastopol bay waters at formation of seasonal thermocline is analyzed based on the field research in May, 2008. Differences in silicon distribution in the surface and benthic layers including the zone of river and sea water mixing are discussed.

Essential distinction between the values of correlation coefficients between silicon concentration and salinity for the surface and benthic layers is noted. High values of correlation coefficients between silicon concentration and other hydrochemical characteristics are obtained for the benthic layer that is explained by the influence of the processes of organic matter transformation.