

## СВЯЗЬ СУТОЧНОЙ ИЗМЕНЧИВОСТИ И СРЕДНЕСУТОЧНЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ ГИДРОХИМИЧЕСКИХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ В ПРИБРЕЖНОЙ ЗОНЕ МОРЯ

© 2013 г. О. В. Шевцова

Тихоокеанский океанологический институт ДВО РАН

690041 Владивосток, ул. Балтийская, 43

E-mail: ov\_shevtsova@mail.ru

Поступила в редакцию 19.05.2011 г.

На примере Амурского зал. (Японское море) показано, что между суточной изменчивостью и среднесуточными концентрациями различных гидрохимических показателей существует связь, которая может быть аппроксимирована степенными зависимостями. Рассмотрен механизм формирования таких связей. Получены соотношения между параметрами таких функций и изменчивостью солёности воды. Оценены возможные пределы изменения этих параметров в прибрежной приливной зоне моря, находящейся под влиянием берегового стока. В устьевой фронтальной зоне один из параметров (показатель степени) линейно увеличивается в направлении речного бара, что отражает увеличение вклада динамики вод в суточную изменчивость показателей. Введено понятие изменчивости показателей “по солёности”.

*Ключевые слова:* суточная изменчивость, гидрохимические показатели, степенной закон, эстуарий, Амурский залив

DOI: 10.7868/S0321059613010082

Актуальность изучения прибрежных вод, подверженных влиянию берегового стока, хорошо известна [1, 4, 6–11]. Один из аспектов этих исследований – поиск и анализ наиболее общих закономерностей формирования гидрохимического режима, связанных с временной изменчивостью показателей состояния водной среды.

К настоящему времени выполнено множество работ, посвященных короткопериодной изменчивости в прибрежных водах как отдельных гидрохимических показателей, так и их небольших групп [9–11]. Многопараметрические наблюдения – редкость, и в литературе, насколько известно автору, до сих пор не рассматривалась связь комплексного гидрохимического состава и его суточной изменчивости.

Ранее на примере Амурского зал. эмпирически была выявлена закономерность, связывающая величины внутрисуточной (или суточной) изменчивости и среднесуточных значений различных гидрохимических показателей в прибрежных приливных водах, находящихся под влиянием берегового стока [8].

Данная работа посвящена подробному исследованию этой фундаментальной закономерности.

### МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Полный комплекс рассматриваемых показателей включал: солёность ( $S$ ), хлорность ( $Cl$ ), компоненты основного солевого состава (**ОСС**) ( $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $SO_4^{2-}$ ), биогенные вещества (**БВ**) (азот нитритов ( $NO_2^-$ ), аммония ( $NH_4^+$ ) и нитратов ( $NO_3^-$ ), неорганические растворенные фосфор фосфатов ( $PO_4^{3-}$ ) и кремний силикатов ( $SiO_3$ )), элементы карбонатной системы (**КС**) (карбонат- и бикарбонат-ионы ( $CO_3^{2-}$  и  $HCO_3^-$ ), растворенный углекислый газ ( $CO_2$ ), активность ионов водорода ( $a_{H^+}$ )), растворенный кислород ( $O_2$ ).

Концентрации всех показателей были приведены к единым единицам измерения – мг/кг. При этом  $NO_2^-$ ,  $NH_4^+$  и  $NO_3^-$  измерялись в мг N/кг,  $PO_4^{3-}$  – в мг P/кг,  $SiO_3$  – в мг Si/кг, а  $SO_4^{2-}$ ,  $CO_3^{2-}$ ,

$\text{HCO}_3^-$  и  $\text{CO}_2$  – в мг  $\text{SO}_4^{2-}$ /кг, мг  $\text{CO}_3^{2-}$ /кг, мг  $\text{HCO}_3^-$ /кг и мг  $\text{CO}_2$ /кг соответственно.

При интерпретации результатов рассматривали разные по составу наборы показателей: *a, b, c, d, e, f, g* и *h* (табл. 1). Принцип их формирования обусловлен в основном практикой натуральных наблюдений (в каких сочетаниях чаще всего показатели измеряются, такие наборы и были сформированы). Показатель  $a_{\text{H}^+}$  вводился отдельно от остальных элементов КС (наборы *e* и *h*), поскольку его наличие оказывало заметное влияние на величину оцениваемых в работе параметров ( $\gamma$  и  $\xi$ ).

Экспериментальный материал был получен летом 1982, 1984, 1986, 1987 и 1989 гг. на 20 горизонтах семи суточных станций в различных по своим характеристикам районах Амурского зал. (рис. 1; табл. 2): во фронтальной зоне эстуария р. Раздольной в ~ 4 км от речного бара (станции 1, 5, 7, 9); в открытой части залива, испытывающей влияние хозяйственно-бытовых стоков г. Владивостока и последствия дампинга загрязненных грунтов (ст. 2); в полузамкнутой бух. Алексеева (о. Попова) с мелкими береговыми водотоками и подводными выходами родников (ст. 3); на выходе из бух. Алексеева, где влияние как береговых водотоков, так и вод р. Раздольной обычно пренебрежимо мало (ст. 4). Для демонстрации возможных изменений состояния вод от суток к суткам данные для поверхностного горизонта ст. 4 были разделены на два массива, полученные в первые и вторые сутки наблюдений при юго-восточном и северо-западном ветрах соответственно.

Съемки были выполнены, в основном, при незначительном ветре, на станциях 1–4, 7 и 9 – при среднем водном стоке р. Раздольной (70–106 м<sup>3</sup>/с), на ст. 5 – в межень (водный сток 52 м<sup>3</sup>/с).

Приливы в районе работ – неправильные полусуточные, высотой 0.5–0.7 м. Отбор проб на суточных станциях длился в течение 24–52 ч с интервалами 1.5–3 ч. Часть анализов на компоненты ОСС и БВ была выполнена с интервалами в 4–6 ч.

Более подробно метеорологические условия, отбор проб, погрешности определения показателей и ссылки на методы измерений и расчета показателей приведены в [1, 7–8].

В качестве оценки величины суточной изменчивости показателей использовали стандартные отклонения ( $s^*$ ), которые, как и среднесуточные концентрации  $\langle P \rangle$ , рассчитывали по экспериментальным данным.

Для аппроксимации эмпирических связей уравнениями регрессии использовали метод наи-

Таблица 1. Состав рассматриваемых наборов показателей

Набор	Показатели
<i>a</i>	S, Cl, компоненты ОСС *
<i>b</i>	S, Cl, компоненты ОСС, БВ
<i>c</i>	S, Cl, компоненты ОСС, БВ, производные угольной кислоты
<i>d</i>	S, Cl, компоненты ОСС, БВ, производные угольной кислоты, O <sub>2</sub>
<i>e</i>	S, Cl, компоненты ОСС, БВ, производные угольной кислоты, O <sub>2</sub> , a <sub>H<sup>+</sup></sub>
<i>f</i>	S, Cl, компоненты ОСС, производные угольной кислоты
<i>g</i>	S, Cl, компоненты ОСС, производные угольной кислоты, O <sub>2</sub>
<i>h</i>	S, Cl, компоненты ОСС, производные угольной кислоты, O <sub>2</sub> , a <sub>H<sup>+</sup></sub>

\* Cl и компоненты ОСС рассчитаны из S.

меньших квадратов, а для характеристики силы связи (тесноты группировки данных вокруг линии регрессии) – величину достоверности аппроксимации ( $R^2$ ) (программа Microsoft Excel). Исходные данные (значения  $s^*$  и  $\langle P \rangle$ ) предварительно логарифмировали. Поскольку корректное



Рис. 1. Карта-схема расположения суточных станций. 1–9 – номера станций.

**Таблица 2.** Статистические характеристики солености на суточных станциях в Амурском зал. ( $\langle S \rangle$ ,  $s^*$  и  $v^*$  – среднесуточное значение, стандартное отклонение и коэффициент вариации соответственно; здесь и в таблицах 3–5:  $n$  – число наблюдений в точке, пов. – поверхностный, прид. – придонный, пов. 1 и пов. 2 – поверхностный в первые и во вторые сутки наблюдений соответственно)

Станция	Горизонт, м	$\langle S \rangle \pm s^*$ , ‰	$v^*$ , %	$n$
1	пов.	$25.4 \pm 1.7$	7.0	9
1	4.5, прид.	$26.18 \pm 0.55$	2.1	9
2	пов.	$26.44 \pm 0.64$	2.4	9
2	10.0	$31.80 \pm 0.23$	0.71	9
2	20.0, прид.	$32.992 \pm 0.060$	0.18	9
3	пов.	$29.69 \pm 0.32$	1.1	10
3	3.0	$29.86 \pm 0.32$	1.1	10
3	7.0, прид.	$32.45 \pm 0.43$	1.3	10
4	пов. 1	$32.59 \pm 0.22$	0.67	14
4	пов. 2	$31.33 \pm 0.98$	3.1	13
4	4.0	$32.91 \pm 0.16$	0.48	27
4	7.0	$33.02 \pm 0.13$	0.40	27
4	10.0	$33.04 \pm 0.16$	0.48	27
5	пов.	$29.1 \pm 2.3$	7.9	9
5	4.5, прид.	$30.96 \pm 0.59$	1.9	9
7	пов.	$22.6 \pm 3.4$	15	15
7	1.0	$24.2 \pm 1.2$	4.9	15
7	2.0	$25.7 \pm 1.5$	5.8	15
7	3.0	$27.1 \pm 1.0$	3.7	15
7	4.0, прид.	$27.7 \pm 1.2$	4.5	15
9	пов.	$22.0 \pm 3.5$	16	9

применение метода предполагает нормальность распределений используемых данных, была выполнена проверка их соответствия нормальному закону с помощью критериев согласия для малых выборок [3, 5]. Она показала, что это соответствие имеется. Ранее подобная проверка выполнялась для суточных распределений солености воды [8].

Данные для поверхностного горизонта ст. 5 в процессе анализа результатов были отброшены. Их добавление к массиву данных при построении уравнений регрессии приводило к значительному понижению значений  $R^2$ , что, очевидно, было не случайным. Ранее уже отмечалось отклонение суточной изменчивости солености воды, наблюдаемой в межень в поверхностных водах устьевого взморья, от построенной для среднего водного стока зависимости  $s^* = f(\langle S \rangle)$  [8].

#### СООТНОШЕНИЕ МЕЖДУ СУТОЧНОЙ ИЗМЕНЧИВОСТЬЮ И СРЕДНЕСУТОЧНЫМИ КОНЦЕНТРАЦИЯМИ ПОКАЗАТЕЛЕЙ

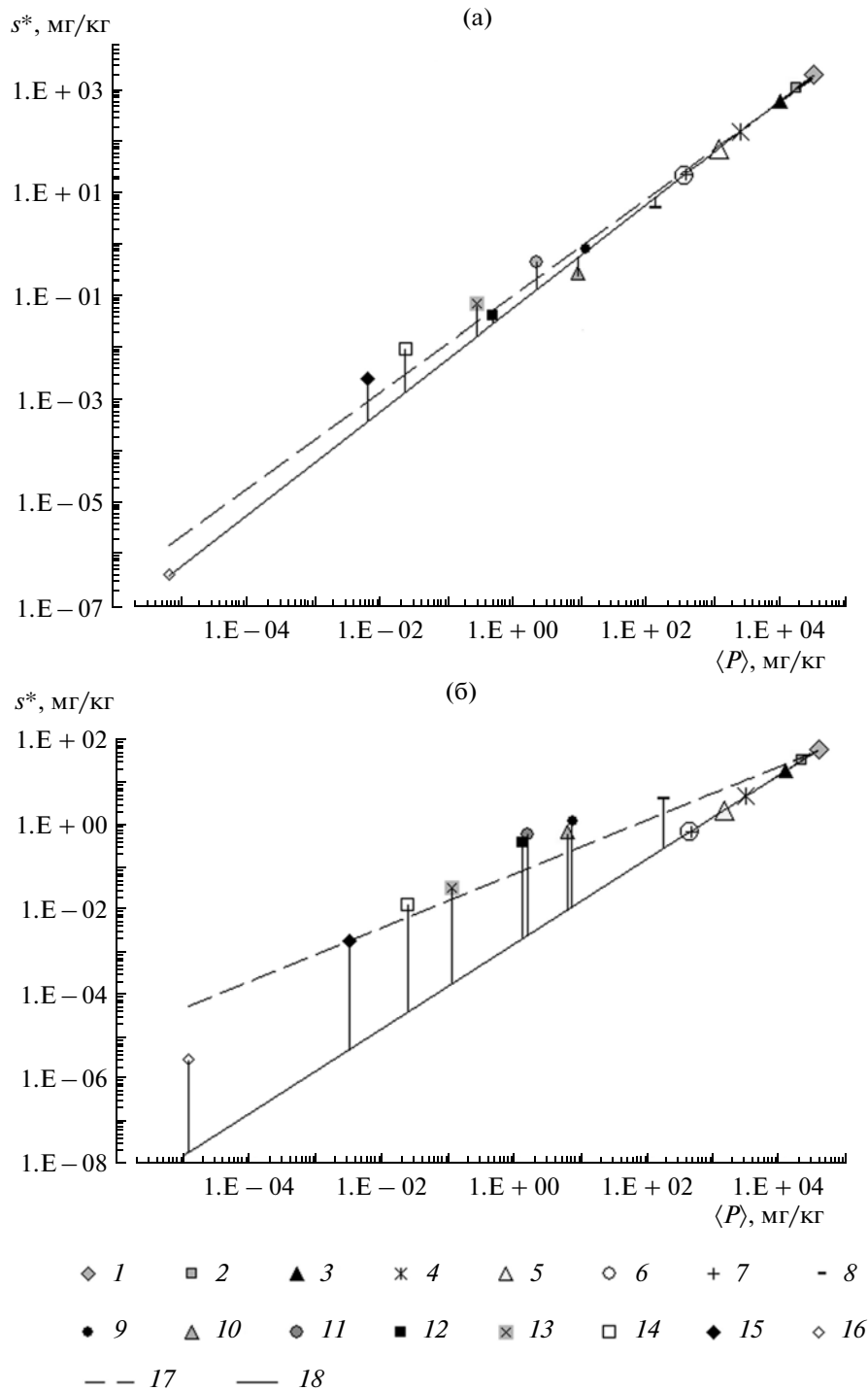
Экспериментально установлено, что на каждой станции наблюдений гидрохимический показатель с большим среднесуточным значением  $\langle P \rangle$  проявляет, как правило, и большую суточную изменчивость  $s^*$ . Указанная закономерность наблюдается в диапазоне среднесуточных концентраций от  $4.7 \times 10^{-6}$  мг/кг (для  $\langle a_{H^+} \rangle$ ) до  $3.3 \times 10^4$  мг/кг (для  $\langle S \rangle$ ) и может быть аппроксимирована степенной функцией

$$s^* = \xi \langle P \rangle^\gamma \quad (1)$$

или в двойных логарифмических координатах линейным законом

$$\lg(s^*) = \gamma \lg \langle P \rangle + \lg \xi \quad (2)$$

с параметрами  $\gamma$  и  $\xi$ . На рис. 2 показаны линейные регрессии для полного набора показателей  $e$  во



**Рис. 2.** Соотношение среднесуточных концентраций и суточной изменчивости гидрохимических показателей в поверхностных водах ст. 1 (а) и в придонных водах ст. 2 (б). 1–16 – S, Cl, Na<sup>+</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Mg<sup>2+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, O<sub>2</sub>, SiO<sub>3</sub>, CO<sub>2</sub>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, a<sub>H+</sub> соответственно; 17 – линейная регрессия для всех показателей (набор e); 18 – линейная регрессия для S, Cl и консервативных компонентов OCC (набор a). Вертикальные линии – отклонения наблюдаемой изменчивости показателей s\* от их изменчивости “по солёности” s<sup>#</sup>.

фронтальной зоне река–море (поверхностный горизонт, ст. 1) и в морских водах (придонный горизонт, ст. 2).

Параметры  $\gamma$ ,  $\xi$  меняются в зависимости от рассматриваемого набора показателей, а также во времени (от суток к суткам) и пространстве (от точки к точке). В табл. 3 представлены результаты аппроксимации связи между  $\langle P \rangle$  и  $s^*$  в некоторых точках наблюдений для каждого из рассматриваемых наборов показателей – от  $a$  до  $h$ . О возможных изменениях параметров  $\gamma_b - \gamma_h$  и  $\xi_a - \xi_h$  от суток к суткам дают представление их оценки для поверхностного горизонта ст. 4, полученные в первые и вторые сутки наблюдений. Изменения  $\gamma_b - \gamma_h$  и  $\xi_a - \xi_h$  от точки к точке демонстрируют данные для различных горизонтов одних и тех же станций (например, на станциях 1, 2).

Наименьшее среди всех экспериментальных значений  $\gamma$  ( $\gamma_g = 0.42$ ) получено на придонном горизонте ст. 2 для набора показателей  $g$ . Наибольшее значение ( $\gamma_g = 1.04$ ) отмечено на поверхностном горизонте ст. 7 также для набора показателей  $g$ . Величина  $\gamma_a$ , как будет ясно ниже, при консервативном поведении компонентов ОСС всегда равна единице.

Самые низкие среди всех значений  $\xi$ :  $\xi_a = 0.0018$  и  $\xi_h = 0.020$ . Первое отмечено в придонных водах ст. 2 для набора показателей  $a$ , второе – на горизонтах 4, 7, 10 м и на поверхностном горизонте во вторые сутки наблюдений на ст. 4 для набора показателей  $h$ . Наибольшее среди всех значений  $\xi$  ( $\xi_g = 0.27$ ) наблюдалось в придонных водах ст. 2 для набора  $g$ .

#### ФОРМИРОВАНИЕ СТЕПЕННОЙ ЗАВИСИМОСТИ МЕЖДУ ИЗМЕНЧИВОСТЬЮ И СРЕДНЕСУТОЧНЫМИ КОНЦЕНТРАЦИЯМИ ПОКАЗАТЕЛЕЙ

Если соотношения (1)–(2) построены только по результатам наблюдений за  $S$  и  $Cl$ , то  $\gamma = 1$  и

$$s^* = \xi \langle P \rangle = s^\#, \quad (3)$$

где  $s^\#$  – изменчивость, удовлетворяющая равенству  $\gamma = 1$ . При этом  $\xi$  совпадает с коэффициентом вариации ( $v^*$ ).

Для набора показателей  $a$  (табл. 1)  $\gamma_a = 1$  и справедливы равенства

$$\xi_a = s^\# / \langle P \rangle = s^* / \langle P \rangle = v^*. \quad (4)$$

Ниже равенство  $\xi_a = v^*$  будет использовано для оценки характерных для Амурского зал.  $\xi_a$ ,  $\xi_{a, \max}$  и  $\xi_{a, \min}$ .

Для расширенных наборов показателей ( $b$ ,  $c$  и др.) связь между  $s^*$  и  $\langle P \rangle$  имеет вид соотношений (1)–(2), в которых в общем случае  $\gamma_b, \gamma_c, \dots, \gamma_h \neq 1$ . При этом для всех показателей, кроме  $S$ ,  $Cl$  и консервативных компонентов ОСС, в общем случае  $s^* \neq s^\#$ .

К рассматриваемым в данной работе гидрохимическим параметрам могут быть добавлены любые другие – содержание взвешенного вещества, органического углерода, хлорофиллов [8], тяжелых металлов и т.д., и соотношения (1)–(2) могут описывать связь сколь угодно полного гидрохимического состава с его суточной изменчивостью.

Каждая пара значений параметров  $\gamma$ ,  $\xi$  в каждой точке наблюдений отражает совокупный результат внутрисуточного изменения выбранного набора показателей при данном сочетании метеорологических, физических, химических, биологических и экологических условий.

Степенная зависимость (1) – следствие отклонений наблюдаемой изменчивости БВ, элементов  $KCl$ ,  $O_2$  и неконсервативных компонентов ОСС  $s^*$  относительно их некой гипотетической изменчивости  $s^\#$ , которую они имели бы, изменяясь подобно  $S$  в соответствии с (3) (т.е. только в результате динамического перемешивания и перемещения вод, обладая такими пространственными градиентами в точке наблюдений и ее ближайших окрестностях, которые находятся в той же пропорции к своим среднесуточным значениям, что и пространственные градиенты  $S$  к своим). Наиболее значительными для каждого показателя были отклонения ( $s^* - s^\#$ ) в придонных водах ст. 2, относительно малыми – в поверхностных водах фронтальной зоны на ст. 1 (рис. 2а, 2б).

Гипотетическая суточная изменчивость каждого показателя  $s^\#$  в любой точке наблюдений может быть рассчитана по его экспериментальному среднесуточному значению  $\langle P \rangle$  из соотношения (3), предварительно построенного для этой точки по данным о  $S$  и  $Cl$ . В Амурском зал.  $S = 1.80655/Cl$  [1, 6]. Будем называть изменчивость показателей  $s^\#$  их изменчивостью “по солености”.

Оценкой вклада каждого показателя в формирование нелинейного соотношения (1) может служить его относительное отклонение  $(s^* - s^\#)/s^\#$  (табл. 4).

Для измеренных  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  и  $SO_4^{2-}$  были значимы величины  $(s^* - s^\#)/s^\#$  только на тех станциях, где наблюдались существенные суточные вариации относительного ОСС (станции 2–4). Возможные причины этих вариаций рассматри-

**Таблица 3.** Параметры  $\gamma$  и  $\xi$  соотношения  $\lg(s^{**}) = \gamma \lg(P) + \lg \xi$  на некоторых станциях в Амурском зал. ( $\gamma_d - \gamma_h$  и  $\xi_a - \xi_h$  – параметры  $\gamma$  и  $\xi$  для наборов гидрохимических показателей  $a, b, c, d, e, f, g, h; k$  – количество показателей в наборе; подчеркиванием и курсивом выделены соответственно наиболее высокие и наиболее низкие значения  $\gamma$  и  $\xi$  для данного набора показателей;  $\Delta$  – стандартная ошибка оценки  $\gamma$  и  $\xi$  [3, 5]; здесь и в табл. 4 прочерк – отсутствие данных)

Станция	Горизонт, м	набор $a, k = 7$			набор $b, k = 11$			набор $c, k = 14$			набор $d, k = 15$		
		$\gamma_a$	$\xi_a \pm \Delta$	$R^2$	$\gamma_b \pm \Delta$	$\xi_b \pm \Delta$	$R^2$	$\gamma_c \pm \Delta$	$\xi_c \pm \Delta$	$R^2$	$\gamma_d \pm \Delta$	$\xi_d \pm \Delta$	$R^2$
1	пов.	1.00	<u>0.07</u> $\pm$ 0.02	1.00	<u>0.85</u> $\pm$ 0.01	<u>0.23</u> $\pm$ 0.02	1.00	<u>0.87</u> $\pm$ 0.02	<u>0.18</u> $\pm$ 0.02	0.99	<u>0.87</u> $\pm$ 0.03	<u>0.16</u> $\pm$ 0.03	0.99
1	4.5, прид.	1.00	0.021 $\pm$ 0.005	1.00	0.70 $\pm$ 0.03	<u>0.24</u> $\pm$ 0.04	0.99	0.72 $\pm$ 0.04	<u>0.16</u> $\pm$ 0.04	0.97	0.73 $\pm$ 0.04	<u>0.16</u> $\pm$ 0.04	0.97
2	пов.	1.00	0.024 $\pm$ 0.006	1.00	0.81 $\pm$ 0.03	0.12 $\pm$ 0.02	0.99	0.80 $\pm$ 0.03	0.12 $\pm$ 0.02	0.99	0.81 $\pm$ 0.03	0.11 $\pm$ 0.02	0.98
2	10.0	1.00	0.007 $\pm$ 0.002	1.00	<i>0.63</i> $\pm$ 0.03	0.16 $\pm$ 0.04	0.97	<i>0.63</i> $\pm$ 0.03	<u>0.16</u> $\pm$ 0.03	0.97	<i>0.63</i> $\pm$ 0.03	<u>0.16</u> $\pm$ 0.02	0.97
2	20.0, прид.	1.00	<i>0.0018</i> $\pm$ 0.0004	1.00	<i>0.55</i> $\pm$ 0.05	0.09 $\pm$ 0.03	0.93	<i>0.53</i> $\pm$ 0.05	0.13 $\pm$ 0.04	0.89	<i>0.52</i> $\pm$ 0.05	0.14 $\pm$ 0.04	0.88
4	пов. 1	1.00	0.007 $\pm$ 0.001	1.00	0.70 $\pm$ 0.03	<i>0.08</i> $\pm$ 0.02	0.99	0.70 $\pm$ 0.03	<i>0.08</i> $\pm$ 0.01	0.98	0.70 $\pm$ 0.03	<i>0.07</i> $\pm$ 0.01	0.97
4	пов. 2	1.00	0.031 $\pm$ 0.006	1.00	<u>0.83</u> $\pm$ 0.02	0.13 $\pm$ 0.02	1.00	<u>0.84</u> $\pm$ 0.02	0.11 $\pm$ 0.02	0.99	<u>0.84</u> $\pm$ 0.02	0.10 $\pm$ 0.02	0.99
4	7.0	1.00	<i>0.0041</i> $\pm$ 0.0006	1.00	<i>0.64</i> $\pm$ 0.03	<i>0.08</i> $\pm$ 0.02	0.98	<i>0.64</i> $\pm$ 0.03	<i>0.08</i> $\pm$ 0.01	0.98	<i>0.64</i> $\pm$ 0.03	<i>0.08</i> $\pm$ 0.01	0.98
7	пов.	1.00	<u>0.15</u> $\pm$ 0.03	1.00	–	–	–	–	–	–	–	–	–
9	пов.	1.00	<u>0.16</u> $\pm$ 0.04	1.00	<u>0.96</u> $\pm$ 0.02	<u>0.21</u> $\pm$ 0.03	1.00	–	–	–	–	–	–
Станция	Горизонт, м	набор $a, k = 7$			набор $b, k = 11$			набор $c, k = 14$			набор $d, k = 15$		
		$\gamma_a$	$\xi_a \pm \Delta$	$R^2$	$\gamma_b \pm \Delta$	$\xi_b \pm \Delta$	$R^2$	$\gamma_c \pm \Delta$	$\xi_c \pm \Delta$	$R^2$	$\gamma_d \pm \Delta$	$\xi_d \pm \Delta$	$R^2$
1	пов.	1.00	<u>0.07</u> $\pm$ 0.02	1.00	<u>0.85</u> $\pm$ 0.01	<u>0.23</u> $\pm$ 0.02	1.00	<u>0.87</u> $\pm$ 0.02	<u>0.18</u> $\pm$ 0.02	0.99	<u>0.87</u> $\pm$ 0.03	<u>0.16</u> $\pm$ 0.03	0.99
1	4.5, прид.	1.00	0.021 $\pm$ 0.005	1.00	0.70 $\pm$ 0.03	<u>0.24</u> $\pm$ 0.04	0.99	0.72 $\pm$ 0.04	<u>0.16</u> $\pm$ 0.04	0.97	0.73 $\pm$ 0.04	<u>0.16</u> $\pm$ 0.04	0.97
2	пов.	1.00	0.024 $\pm$ 0.006	1.00	0.81 $\pm$ 0.03	0.12 $\pm$ 0.02	0.99	0.80 $\pm$ 0.03	0.12 $\pm$ 0.02	0.99	0.81 $\pm$ 0.03	0.11 $\pm$ 0.02	0.98
2	10.0	1.00	0.007 $\pm$ 0.002	1.00	<i>0.63</i> $\pm$ 0.03	0.16 $\pm$ 0.04	0.97	<i>0.63</i> $\pm$ 0.03	<u>0.16</u> $\pm$ 0.03	0.97	<i>0.63</i> $\pm$ 0.03	<u>0.16</u> $\pm$ 0.02	0.97
2	20.0, прид.	1.00	<i>0.0018</i> $\pm$ 0.0004	1.00	<i>0.55</i> $\pm$ 0.05	0.09 $\pm$ 0.03	0.93	<i>0.53</i> $\pm$ 0.05	0.13 $\pm$ 0.04	0.89	<i>0.52</i> $\pm$ 0.05	0.14 $\pm$ 0.04	0.88
4	пов. 1	1.00	0.007 $\pm$ 0.001	1.00	0.70 $\pm$ 0.03	<i>0.08</i> $\pm$ 0.02	0.99	0.70 $\pm$ 0.03	<i>0.08</i> $\pm$ 0.01	0.98	0.70 $\pm$ 0.03	<i>0.07</i> $\pm$ 0.01	0.97
4	пов. 2	1.00	0.031 $\pm$ 0.006	1.00	<u>0.83</u> $\pm$ 0.02	0.13 $\pm$ 0.02	1.00	<u>0.84</u> $\pm$ 0.02	0.11 $\pm$ 0.02	0.99	<u>0.84</u> $\pm$ 0.02	0.10 $\pm$ 0.02	0.99
4	7.0	1.00	<i>0.0041</i> $\pm$ 0.0006	1.00	<i>0.64</i> $\pm$ 0.03	<i>0.08</i> $\pm$ 0.02	0.98	<i>0.64</i> $\pm$ 0.03	<i>0.08</i> $\pm$ 0.01	0.98	<i>0.64</i> $\pm$ 0.03	<i>0.08</i> $\pm$ 0.01	0.98
7	пов.	1.00	<u>0.15</u> $\pm$ 0.03	1.00	–	–	–	–	–	–	–	–	–
9	пов.	1.00	<u>0.16</u> $\pm$ 0.04	1.00	<u>0.96</u> $\pm$ 0.02	<u>0.21</u> $\pm$ 0.03	1.00	–	–	–	–	–	–

**Таблица 4.** Относительное отклонение наблюдаемой изменчивости показателей  $s^*$  от их гипотетической изменчивости  $s^\#$  на некоторых станциях в Амурском зал. (подчеркиванием и курсивом выделены соответственно наиболее высокие и наиболее низкие для данного показателя значения  $|(s^* - s^\#)/s^\#|$ ; незн. — отклонение незначимо\*)

Станция	Горизонт, м	$(s^* - s^\#)/s^\# \times 10^{-3}, \%$													
		SiO <sub>3</sub>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	CO <sub>2</sub>	a <sub>H</sub> <sup>+</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	O <sub>2</sub>	Na <sup>+</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>
1	пов.	0.24	0.35	0.56	—	0.58	незн.	0.05	незн.	-0.02	-0.05	незн.	незн.	незн.	незн.
1	4.5, прид.	1.0	2.0	4.5	—	6.2	»	0.26	0.37	0.03	0.15	»	»	»	»
2	пов.	0.99	1.7	0.73	—	0.84	0.32	0.46	0.40	незн.	0.04	»	»	»	»
2	10.0	7.3	5.6	15	—	22	1.3	11	1.5	0.17	0.93	»	»	»	»
2	20.0, прид.	25	17	30	—	38	11	19	16	1.9	6.9	»	0.73	0.61	0.72
4	пов. 1	2.5	—	4.8	6.6	14	0.66	0.78	0.73	незн.	незн.	»	незн.	0.17	0.72
4	пов. 2	0.38	—	0.78	0.83	1.3	0.06	0.02	незн.	-0.02	0.03	»	»	0.04	»
4	4.0	3.4	—	6.4	11	31	0.77	0.89	0.74	0.17	0.91	»	»	незн.	»
4	7.0	2.9	—	5.9	10	74**	1.0	1.2	1.1	0.14	0.98	»	»	»	»
7	пов.	—	—	—	—	—	0.04	незн.	-0.02	-0.06	-0.07	»	»	»	—
7	1.0	—	—	—	—	—	0.16	0.20	0.16	незн.	незн.	»	»	»	—
7	2.0	—	—	—	—	—	0.23	0.05	0.02	-0.05	-0.03	»	»	»	—
7	3.0	—	—	—	—	—	0.10	0.21	0.15	незн.	0.04	»	»	»	—
9	пов.	незн.	незн.	0.05	—	0.23	—	—	—	—	—	—	—	—	—

\* Отклонение посчитано незначимым, если соблюдено неравенство  $|(s^* - s^\#)| < \delta$ , где  $\delta \approx s^*/\sqrt{2n}$  [3, 5].

\*\* Столь большое отклонение обусловлено тем, что содержание NO<sub>2</sub><sup>-</sup> в данной точке ниже или близко к чувствительности метода определения [7].

вались ранее [7]. Нарушение постоянства относительного ОСС – скорее исключение, чем правило. В эстуарии р. Раздольной при  $S > 5\text{‰}$  ион-хлорные отношения обычно уже неизменны и близки к таковым в морских водах [6]. Исходя из этого и для упрощения интерпретации результатов было принято, что ОСС на всех станциях соответствует морскому. Все значения параметров  $\gamma$  и  $\xi$  в соотношениях (1)–(2) получены при этом допущении (табл. 3–4).

Для БВ величины  $(s^* - s^\#)/s^\#$  были наиболее высокими (табл. 4). Они составляли  $(0.24\text{--}25) \times 10^3\%$  для  $\text{SiO}_3$ ,  $(0.35\text{--}17) \times 10^3\%$  для  $\text{NH}_4^+$ ,  $(0.05\text{--}30) \times 10^3\%$  для  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $(0.23\text{--}74) \times 10^3\%$  для  $\text{NO}_2^-$ ,  $(0.83\text{--}11) \times 10^3\%$  для  $\text{NO}_3^-$  и только для  $\text{SiO}_3$  и  $\text{NH}_4^+$  в поверхностных водах устьевого фронтальной зоны на ст. 9 они были незначимы. Различия в значениях  $s^*$  и  $s^\#$  для БВ возникают как в результате их неконсервативного поведения под воздействием биохимических и химических процессов, так и за счет повышенных пространственных градиентов этих показателей. Такие градиенты могут возникать вблизи береговых стоков и донных отложений, при поступлении вод с иным биогенным составом (например, при сгонно-нагонных явлениях), а также вследствие обусловленной теми или иными причинами пятнистости пространственных распределений БВ.

Самый большой относительный вклад в формирование степенного соотношения (1) практически на всех станциях дает  $\text{NO}_2^-$ , что является следствием его очень высокой, при малых концентрациях, изменчивости (высоких значений,  $v^* - 50\text{--}160\%$  [7]). Только на поверхностном горизонте ст. 2, где коэффициент вариации составлял всего 25%, самые большие значения  $(s^* - s^\#)/s^\#$  были зафиксированы для  $\text{NH}_4^+$  и  $\text{SiO}_3$ . Отличительной особенностью этих вод были подверженность их влиянию хозяйственно-бытовых стоков г. Владивостока и интенсивный фотосинтез. Здесь были зафиксированы высокие среднесуточные значения для хлорофилла:  $\langle \text{Хл}^{\text{“а”}} \rangle = 23 \pm 11$  мкг/л, для насыщенности вод кислородом:  $\langle \text{O}_2^* \rangle = 112.5 \pm 3.9\%$ , для рН:  $\langle \text{pH} \rangle = 8.33 \pm 0.05$ , а также низкие значения  $\langle \text{pCO}_2 \rangle = 245 \pm 33$  мккатм [2, 7].

Компоненты КС и  $\text{O}_2$  имеют в целом меньшие величины  $(s^* - s^\#)/s^\#$ , чем БВ. Их отклонения  $(s^* - s^\#)/s^\#$  составляли  $(0.02\text{--}19) \times 10^3\%$  для  $\text{CO}_2$ ,  $(0.04\text{--}11) \times 10^3\%$  для  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $(-0.02\text{--}16) \times 10^3\%$  для

$a_{\text{H}^+}$ ,  $(-0.06\text{--}1.9) \times 10^3\%$  для  $\text{HCO}_3^-$ ,  $(-0.07\text{--}6.9) \times 10^3\%$  для  $\text{O}_2$  или были незначимы.

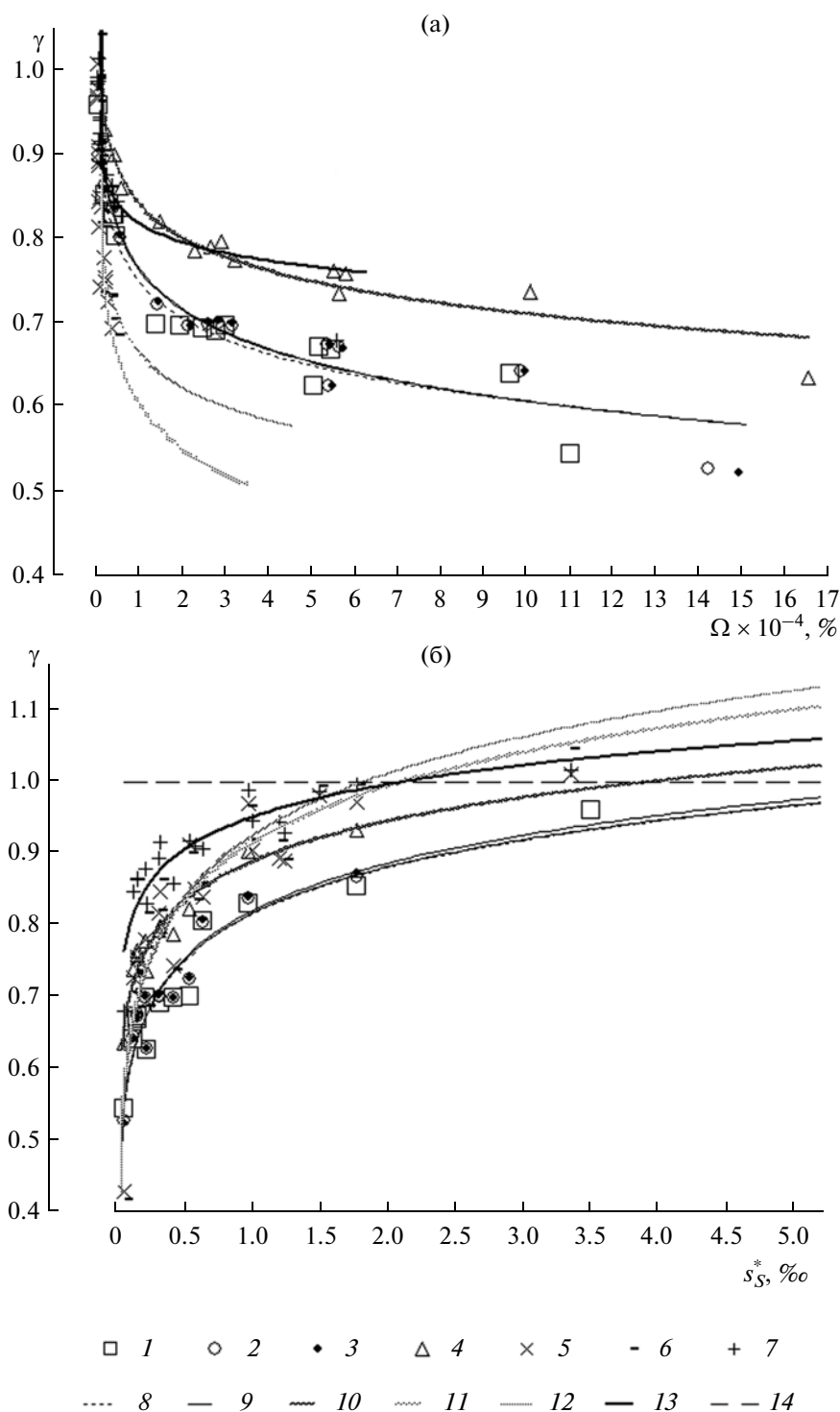
Для  $\text{HCO}_3^-$ ,  $a_{\text{H}^+}$  и  $\text{O}_2$  на станциях 7 (горизонты поверхностный, придонный и 2 м), 1 (поверхность) и 4 (поверхность во вторые сутки наблюдений) значения  $(s^* - s^\#)/s^\#$  были отрицательными (рис. 2а). Здесь экспериментальная изменчивость этих показателей была ниже, чем их изменчивость “по солёности”:  $s^* < s^\#$ . Воды в указанных точках формируются под сильным влиянием берегового стока, и суточные вариации солёности, следовательно, и изменчивость “по солёности” для  $\text{HCO}_3^-$ ,  $a_{\text{H}^+}$  и  $\text{O}_2$  в них весьма высоки. Рост же наблюдаемой изменчивости этих показателей  $s^*$  ограничен химическими равновесиями (карбонатной системы и других) и обменом  $\text{O}_2$  на границе вода–атмосфера. Появление неравенств  $s^* < s^\#$  способствует формированию соотношений (1)–(2) с  $\gamma \geq 1$  (табл. 2–4).

Наименьший вклад в формирование (1), помимо вышеупомянутых компонентов ОСС, чаще всего вносит  $\text{HCO}_3^-$ . Его наблюдаемая изменчивость наиболее близка к его изменчивости “по солёности”, и отклонения по модулю  $|(s^* - s^\#)/s^\#|$ , как правило, малы или вовсе незначимы.

Параметр  $\gamma$  в (1)–(2) тем значительнее отличается от единицы, чем больше модуль алгебраической суммы вышеупомянутых отклонений для всех  $k$  показателей данного набора:  $\Omega = \left| \sum_{i=1}^k (s_i^* - s_i^\#)/s_i^\# \right|$ . Для набора показателей  $a$  ( $k = 7$ ):  $\Omega = 0$  и  $\gamma_a = 1$ . Для наборов показателей  $b$  ( $k = 11$ ),  $c$  ( $k = 14$ ),  $d$  ( $k = 15$ ),  $e$  ( $k = 16$ ),  $f$  ( $k = 10$ ),  $g$  ( $k = 11$ ) и  $h$  ( $k = 12$ ):  $\Omega \neq 0$  и в общем случае  $\gamma_b, \gamma_c, \dots, \gamma_h \neq 1$ . При этом зависимости параметров  $\gamma_b - \gamma_f$  и  $\gamma_g - \gamma_h$  от  $\Omega$  для имеющихся экспериментальных данных могут быть аппроксимированы логарифмическими соотношениями с  $R^2$ , составляющим 0.90–0.95 и 0.73–0.78 соответственно (рис. 3а).

Максимальные для каждого набора показателей (от  $b$  до  $h$ ) значения  $\Omega$ , составляющие  $(3.2\text{--}16) \times 10^4\%$ , и соответственно самые низкие значения  $\gamma_b - \gamma_h = 0.42\text{--}0.68$  были получены для придонного горизонта ст. 2. Высокие  $\Omega$  в этих водах возникают за счет малой изменчивости солёности и большой изменчивости  $a_{\text{H}^+}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SiO}_3$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  и  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{HCO}_3^-$ . Повышенную суточную вариабельность перечисленных показателей обеспечили: разложение накапливаемого на дне органи-





**Рис. 3.** Связь параметра  $\gamma$  с величиной  $\Omega$  (а) и с изменчивостью солености (б). 1–7 – наборы показателей  $b, c, d, e, f, g, h$  соответственно; 8, 9, 10–13 – логарифмическая регрессия для наборов показателей  $b, c$  и  $d, e$ – $h$  соответственно; 14 – линейная регрессия для набора показателей  $a$ .

ческого вещества, обмен на границе вода – восстановленные донные отложения, последствия дампинга загрязненных грунтов и приливы (табл. 2–4; рис. 2б, 3а) [2, 7, 8]. При столь же ма-

лой изменчивости солености, как в придонных водах ст. 2, но при пониженных суточных вариациях других вышеупомянутых показателей значения  $\gamma_b - \gamma_h$  несколько увеличатся.

Наиболее низкие для каждого набора показателей (от  $b$  до  $h$ ) значения  $\Omega$ , составляющие  $(0.0004-0.4) \times 10^4\%$ , и соответственно наиболее высокие значения  $\gamma_b-\gamma_h=0.83-1.04$  были получены во фронтальной зоне р. Раздольной (поверхностные горизонты станций 1, 9 и все горизонты ст. 7), а также на поверхностном горизонте ст. 4 во вторые сутки наблюдений. В этих и других водах с большой изменчивостью  $S$  ( $s_S^* > 0.7\%$ ), как бы ни была высока наблюдаемая изменчивость БВ, элементов КС и  $O_2$ , отклонения  $(s^* - s^\#)$  и  $(s^* - s^\#)/s^\#$  для этих показателей и, следовательно, величины  $\Omega$  остаются малыми. Соответственно, значения  $\gamma_b-\gamma_h$  остаются высокими (табл. 2-4; рис. 2а, 3а).

### СВЯЗЬ ПАРАМЕТРА $\gamma$ С ИЗМЕНЧИВОСТЬЮ СОЛЕННОСТИ. ИЗМЕНЕНИЕ $\gamma$ В УСТЬЕВОЙ ФРОНТАЛЬНОЙ ЗОНЕ

Параметр  $\gamma$  в той или иной степени связан со статистическими характеристиками каждого из гидрохимических показателей.

С наибольшей достоверностью (с наибольшими значениями  $R^2$  для данного числа  $m$  точек наблюдений) могут быть аппроксимированы связи между параметрами  $\gamma_b-\gamma_h$  и изменчивостью солености  $s_S^*$  (рис. 3б):

$$\gamma_b = 0.094 \ln(s_S^*) + 0.814, \quad R^2 = 0.92 (m = 14), \quad (5)$$

$$\gamma_c = 0.094 \ln(s_S^*) + 0.816, \quad R^2 = 0.90 (m = 13), \quad (6)$$

$$\gamma_d = 0.096 \ln(s_S^*) + 0.819, \quad R^2 = 0.90 (m = 13), \quad (7)$$

$$\gamma_e = 0.082 \ln(s_S^*) + 0.888, \quad R^2 = 0.94 (m = 13), \quad (8)$$

$$\gamma_f = 0.116 \ln(s_S^*) + 0.913, \quad R^2 = 0.81 (m = 19), \quad (9)$$

$$\gamma_g = 0.126 \ln(s_S^*) + 0.924, \quad R^2 = 0.83 (m = 19), \quad (10)$$

$$\gamma_h = 0.066 \ln(s_S^*) + 0.951, \quad R^2 = 0.82 (m = 19). \quad (11)$$

На рис. 3б видно, что большие значения  $\gamma_b-\gamma_h$  ( $> 0.8-0.9$ ) наблюдаются в водах с большими значениями  $s_S^*$  ( $0.7\%$ ), характерными для фронтальной зоны эстуария р. Раздольной [8]. В этой зоне, наряду с высокими пространственными градиентами всех показателей, высоки и градиенты скорости приливных течений, а следовательно и динамическая составляющая суточной изменчивости показателей. Низкие значения  $\gamma_b-\gamma_h$  свойственны относительно спокойным водам вне устьевой фронтальной зоны.

Рост  $\gamma$  во фронтальной зоне отражает увеличение вклада динамики вод в суточную изменчи-

вость данного комплекса показателей. Этот комплекс может быть сформирован произвольно. Помимо обязательных  $S$  и  $Cl$ , он может содержать один или несколько выбранных для исследования гидрохимических показателей. В связи с этим представляет интерес оценка характера связи между  $\gamma$  и расстоянием от устья реки.

Используя (5)–(11) и построенную ранее зависимость между  $s_S^*$  и расстоянием  $L$  от речного бара для поверхностной фронтальной зоны в условиях среднего речного стока и малого ветра [8]

$$s_S^* = 12.1 \exp(-0.33L), \quad \text{где } 2.8 \text{ км} \leq L \leq 8.4 \text{ км}, \quad (12)$$

получаем, что значения  $\gamma_b-\gamma_h$  линейно возрастают в направлении бара. Для  $\gamma_b$  эта зависимость выглядит следующим образом:

$$\gamma_b = 1.05 - 0.03 L. \quad (13)$$

### ОЦЕНКА ПРЕДЕЛЬНЫХ ЗНАЧЕНИЙ ПАРАМЕТРА $\gamma$

Представляет интерес оценка возможных пределов изменений  $\gamma$  и  $\xi$ , характерных для находящейся под влиянием берегового стока прибрежной зоны моря. Для Амурского зал. минимальные и максимальные для каждого набора показателей значения  $\gamma$ ,  $\gamma_{b, \min}-\gamma_{h, \min}$  и  $\gamma_{b, \max}-\gamma_{h, \max}$  можно оценить, используя соотношения (5)–(11).

Минимумы  $\gamma_{b, \min}-\gamma_{h, \min}$  следует ожидать в придонных морских водах с низкой изменчивостью  $S$ . В этих водах обычно высока изменчивость БВ, компонентов КС и  $O_2$  [7, 8] и должны быть высоки значения  $\Omega$ . Примем, что  $s_{S, \min}^* \approx 0.02\%$  (при погрешности определения солености  $s' = 0.01\%$  расчетный критерий Фишера  $F_p$  равен 4.0, а его табличные значения при числе измерений 9–27 на станциях и вероятности 95% – 1.9–3.5 [3, 7]). Подставляя значение  $0.02\%$  в соотношения (5)–(11), получаем, что для наборов показателей  $b-h$  оценки  $\gamma_{b, \min}-\gamma_{h, \min}$  находятся в интервале от  $0.43 \pm 0.08$  до  $0.69 \pm 0.04$  (табл. 5).

Максимумы  $\gamma_{b, \max}-\gamma_{h, \max}$  должны наблюдаться в водах с очень высокой изменчивостью солености, где значения  $\Omega$ , как было показано выше, минимальны. Самая высокая в Амурском зал.  $s_{S, \max}^*$  характерна для участка наиболее высоких в течение всего приливного цикла поверхностных продольных градиентов  $S$  в устьевой фронтальной зоне р. Раздольной. При среднем стоке реки  $75-76 \text{ м}^3/\text{с}$  и незначительном ветре  $s_{S, \max}^* \approx 5.2\%$  при среднесуточной  $\langle S \rangle \approx 20.7\%$  [8]. Подстановкой значения  $5.2\%$  в соотношения (5)–(11) были

**Таблица 5.** Оценка предельных значений параметров  $\gamma$  и  $\xi$  в соотношении  $\lg(s^*) = \gamma \lg(P) + \lg \xi$  для Амурского зал. (Ст. 0 – точка в устьевой фронтальной зоне р. Раздольной с максимальной  $s_{S, \max}^* \approx 5.2\text{‰}$ ; X – некая точка с минимальной значимой изменчивостью солености,  $s_{S, \min}^* \approx 0.02\text{‰}$ ;  $\lambda$  – оценка стандартной ошибки прогноза [3, 5];  $m$  – число точек суточных наблюдений)

Предельные значения $\gamma$									
Станция	Горизонт, м	$\gamma_a$	$\gamma_{b, \max} \pm \lambda$	$\gamma_{c, \max} \pm \lambda$	$\gamma_{d, \max} \pm \lambda$	$\gamma_{e, \max} \pm \lambda$	$\gamma_{f, \max} \pm \lambda$	$\gamma_{g, \max} \pm \lambda$	$\gamma_{h, \max} \pm \lambda$
			( $m$ )	( $m$ )	( $m$ )	( $m$ )	( $m$ )	( $m$ )	( $m$ )
			$\gamma_{b, \min} \pm \lambda$	$\gamma_{c, \min} \pm \lambda$	$\gamma_{d, \min} \pm \lambda$	$\gamma_{e, \min} \pm \lambda$	$\gamma_{f, \min} \pm \lambda$	$\gamma_{g, \min} \pm \lambda$	$\gamma_{h, \min} \pm \lambda$
			( $m$ )	( $m$ )	( $m$ )	( $m$ )	( $m$ )	( $m$ )	( $m$ )
0	пов.	1.00	$0.97 \pm 0.05$ (14)	$0.97 \pm 0.05$ (13)	$0.98 \pm 0.05$ (13)	$1.02 \pm 0.03$ (13)	$1.06 \pm 0.06$ (18)	$1.09 \pm 0.06$ (18)	$1.04 \pm 0.03$ (18)
X	прид.		$0.45 \pm 0.05$ (14)	$0.45 \pm 0.05$ (13)	$0.44 \pm 0.05$ (13)	$0.57 \pm 0.03$ (13)	$0.46 \pm 0.08$ (19)	$0.43 \pm 0.08$ (19)	$0.69 \pm 0.04$ (19)

Предельные значения $\xi$									
Станция	Горизонт, м	$\xi_{a, \max}$ $\xi_{a, \min}$	$\xi_{b, \max} \pm \lambda$	$\xi_{c, \max} \pm \lambda$	$\xi_{d, \max} \pm \lambda$	$\xi_{e, \max} \pm \lambda$	$\xi_{f, \max} \pm \lambda$	$\xi_{g, \max} \pm \lambda$	$\xi_{h, \max} \pm \lambda$
			( $m$ )	( $m$ )	( $m$ )	( $m$ )	( $m$ )	( $m$ )	( $m$ )
			$\xi_{b, \min} \pm \lambda$	$\xi_{c, \min} \pm \lambda$	$\xi_{d, \min} \pm \lambda$	$\xi_{e, \min} \pm \lambda$	$\xi_{f, \min} \pm \lambda$	$\xi_{g, \min} \pm \lambda$	$\xi_{h, \min} \pm \lambda$
			( $m$ )	( $m$ )	( $m$ )	( $m$ )	( $m$ )	( $m$ )	( $m$ )
0	пов.	0.25	$0.25 \pm 0.03$ (9)	$0.22 \pm 0.02$ (8)	$0.20 \pm 0.02$ (8)	$0.15 \pm 0.01$ (8)	$0.32 \pm 0.09$ (4)	$0.35 \pm 0.10$ (4)	$0.11 \pm 0.02$ (14)
X	прид.	0.0005 9	$-0.02 \pm 0.02$ (9)	$-0.02 \pm 0.02$ (8)	$0.00 \pm 0.02$ (8)	$-0.02 \pm 0.01$ (8)	$-0.02 \pm 0.02$ (15)	$0.00 \pm 0.02$ (15)	$-0.04 \pm 0.02$ (14)

получены оценки  $\gamma_{b, \max} - \gamma_{h, \max}$ , укладывающиеся в интервал от  $0.97 \pm 0.05$  до  $1.09 \pm 0.06$  (табл. 5).

Таким образом, показатель степени  $\gamma$  в степенных зависимостях, описывающих связь среднесуточных значений и суточной изменчивости различных гидрохимических показателей, может меняться в прибрежных водах, подверженных влиянию берегового стока, от  $\sim 0.4$  до  $\sim 1.1$ .

#### СВЯЗЬ ПАРАМЕТРА $\xi$ С ИЗМЕНЧИВОСТЬЮ СОЛЕННОСТИ И ОЦЕНКА ЕГО ПРЕДЕЛЬНЫХ ЗНАЧЕНИЙ

Подобно параметру  $\gamma$ , параметр  $\xi$  связан с изменчивостью солености. Однако для  $\xi$  эта связь более сложная: она представлена, как правило, двумя различными зависимостями (рис. 4). Связи между  $\xi_b - \xi_g$ , с одной стороны, и  $s_S^*$ , с другой, могут быть описаны соотношениями двух типов. Соотношения первого типа:

$$\xi_{b(1)} = 0.056 \ln(s_S^*) + 0.24, \quad R^2 = 0.84 (m = 4), \quad (14)$$

$$\xi_{c(1)} = 0.064 \ln(s_S^*) + 0.13, \quad R^2 = 0.77 (m = 4), \quad (15)$$

$$\xi_{d(1)} = 0.0089 \ln(s_S^*) + 0.16, \quad R^2 = 0.82 (m = 4), \quad (16)$$

$$\xi_{e(1)} = 0.011 \ln(s_S^*) + 0.11, \quad R^2 = 0.89 (m = 4), \quad (17)$$

$$\xi_{f(1)} = -0.080 \ln(s_S^*) + 0.0073, \quad R^2 = 0.87 (m = 4), \quad (18)$$

$$\xi_{g(1)} = -0.088 \ln(s_S^*) + 0.0061, \quad R^2 = 0.87 (m = 4), \quad (19)$$

отражают состояние придонных вод на станциях 1–3 и вод горизонта 10 м на ст. 2 (рис. 4а–в, д–е). Для этих вод характерны малая  $s_S^*$  ( $\leq 0.55\text{‰}$ ) (табл. 2) и высокая изменчивость концентраций БВ, компонентов КС и  $O_2$  [7, 8].

Соотношения второго типа:

$$\xi_{b(2)} = 0.048 \ln(s_S^*) + 0.17, \quad R^2 = 0.90 (m = 9), \quad (20)$$

$$\xi_{c(2)} = 0.043 \ln(s_S^*) + 0.15, \quad R^2 = 0.94 (m = 8), \quad (21)$$

$$\xi_{d(2)} = 0.035 \ln(s_S^*) + 0.14, \quad R^2 = 0.92 (m = 8), \quad (22)$$

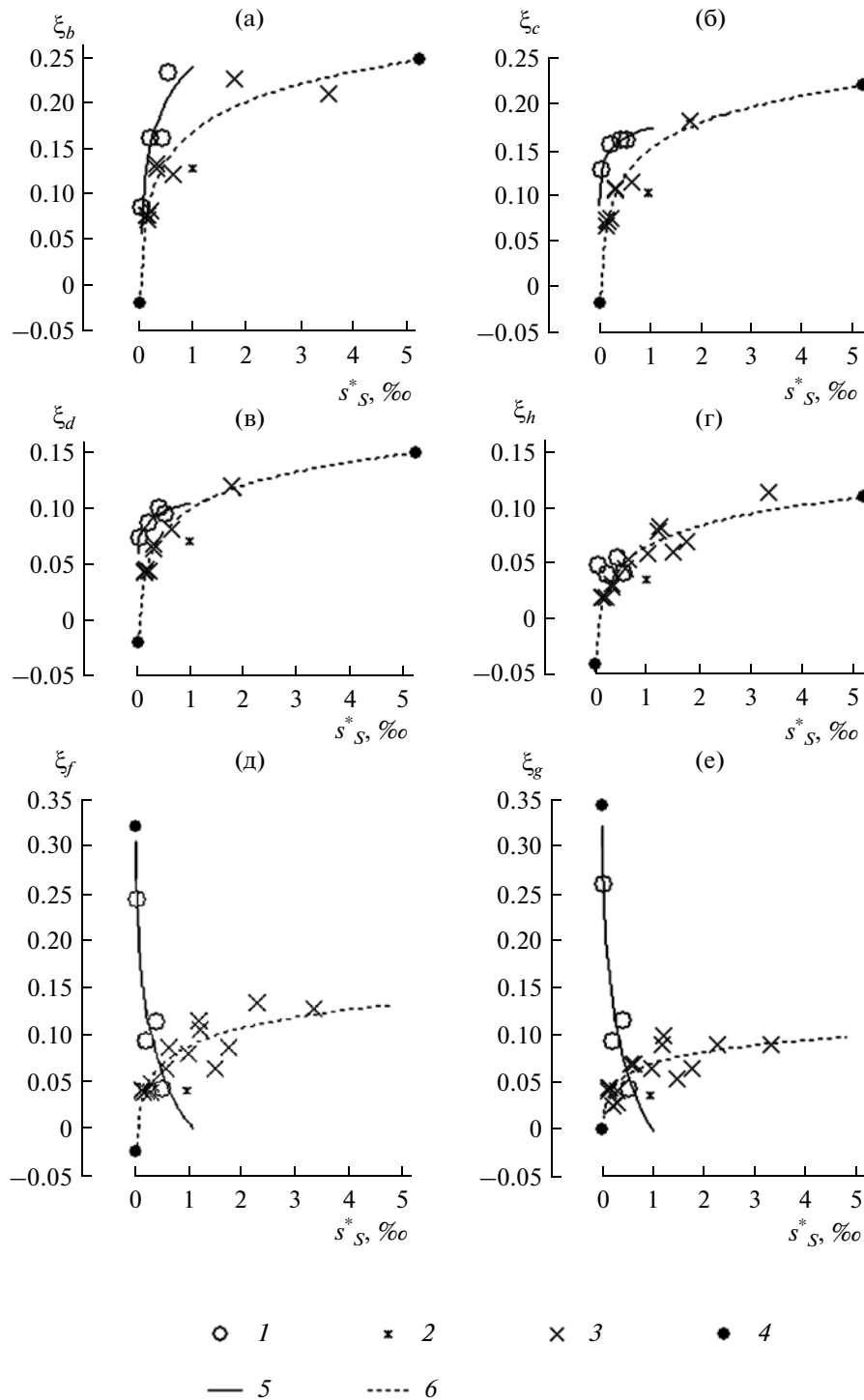
$$\xi_{e(2)} = 0.031 \ln(s_S^*) + 0.10, \quad R^2 = 0.97 (m = 8), \quad (23)$$

$$\xi_{f(2)} = 0.028 \ln(s_S^*) + 0.087, \quad R^2 = 0.78 (m = 15), \quad (24)$$

$$\xi_{g(2)} = 0.018 \ln(s_S^*) + 0.074, \quad R^2 = 0.63 (m = 15), \quad (25)$$

$$\xi_{h(2)} = 0.032 \ln(s_S^*) + 0.071, \quad R^2 = 0.90 (m = 14), \quad (26)$$

отражают состояние вод на всех остальных станциях, кроме поверхностного горизонта ст. 4 во вторые сутки наблюдений (рис. 4а–е). Воды на этих станциях характеризуются либо относительно низкой, либо относительно высокой изменчивостью солености и большинства других показате-



**Рис. 4.** Связь параметра  $\xi$  с изменчивостью солёности для наборов показателей  $b, c, e, h, f, g$  (а–е соответственно). 1 – придонные горизонты станций 1–3 и горизонт 10 м на ст. 2; 2 – поверхностный горизонт ст. 4 во вторые сутки наблюдений; 3 – все остальные точки наблюдений; 4 – оценки минимальных и максимальных значений параметра  $\xi$ ,  $\xi_{b, \max} - \xi_{h, \max}$  и  $\xi_{b, \min} - \xi_{h, \min}$ ; 5 и 6 – логарифмические регрессии.

телей. В первом случае им соответствуют ветви логарифмических регрессий (20)–(26) в области  $s_S^* < \sim 0.6\%$ , во втором – в области  $s_S^* > \sim 0.6\%$ .

Воды, в которых высока изменчивость солености, но мала изменчивость других показателей, встречаются редко. Они представлены только поверхностным горизонтом на ст. 4 во вторые сутки наблюдений. Это наблюдение отражено точкой ниже линий регрессий (14)–(19) и (20)–(26) (рис. 4а–е).

Из проведенного анализа данных следует, что минимальные значения  $\xi$ ,  $\xi_{b, \min} - \xi_{h, \min}$  должны наблюдаться в водах с пониженной изменчивостью солености и других показателей. Для оценки  $\xi_{b, \min} - \xi_{h, \min}$  были использованы соотношения (20)–(26) и упоминавшаяся  $s_{S, \min}^* \approx 0.02\%$  (рис. 4а–е).

Максимумы  $\xi_{b, \max} - \xi_{e, \max}$  и  $\xi_{h, \max}$  должны наблюдаться в водах с максимальной изменчивостью солености и высокой изменчивостью других показателей, что характерно для устьевой фронтальной зоны. Для оценки  $\xi_{b, \max} - \xi_{e, \max}$  и  $\xi_{h, \max}$  были использованы соотношения (20)–(23) и (26) соответственно и наиболее высокая для Амурского зал.  $s_{S, \max}^* \approx 5.2\%$  (рис. 4а–г).

Максимумы  $\xi_{f, \max} - \xi_{g, \max}$  следует ожидать в водах с минимальной изменчивостью солености, но с высокой изменчивостью производных угольной кислоты и  $O_2$ . Они были рассчитаны из соотношений (18)–(19) и  $s_{S, \min}^* \approx 0.02\%$  (рис. 4д–е).

Полученные оценки  $\xi_{b, \max} - \xi_{h, \max}$  и  $\xi_{b, \min} - \xi_{h, \min}$  представлены в табл. 5 и на рис. 4. Наибольшей среди  $\xi_{b, \max} - \xi_{h, \max}$  оказалась величина  $\xi_{g, \max} = 0.35 \pm \pm 0.11$ , а все оценки  $\xi_{b, \min} - \xi_{h, \min}$  были меньше или равны нулю. Последнее не соответствует реальности (величины  $s^*$  и  $\langle P \rangle$  всегда положительные) и может быть обусловлено рядом причин: высокой погрешностью оценки  $\xi_b - \xi_h$  (25–60%) (табл. 3), недостаточным объемом экспериментальных данных в области малых значений  $s_S^*$  и др. В пределах погрешности прогноза для доверительной вероятности 99% все оценки  $\xi_{b, \min} - \xi_{h, \min}$  можно считать превышающими ноль.

Для оценки минимальных и максимальных значений  $\xi_a$ ,  $\xi_{a, \min}$  и  $\xi_{a, \max}$ , характерных для Амурского зал., использовали соотношение (4). Из него следует равенство как максимумов величин  $v^*$  и  $\xi_a$ , так и их минимумов. Возможный максимум для  $\xi_a$  в Амурском зал. –  $\xi_{a, \max} = v_{\max}^* \approx 5.2\%/20.7\% \approx 0.25$  [8], возможный минимум –

$\xi_{a, \min} = v_{\min}^* \approx 5.9 \times 10^{-4}$ . Это значение получено в предположении, что минимальная значимая изменчивость солености может составлять  $s_{S, \min}^* \approx 0.02\%$  и наблюдаться при среднесуточной  $\langle S \rangle \approx 34\%$  (табл. 5).

Поскольку в каждой точке наблюдений значения параметров  $\xi_b - \xi_h$  выше значений  $\xi_a$  или близки к ним (табл. 3), можно полагать, что и минимумы  $\xi_{b, \min} - \xi_{h, \min}$  выше значений  $\xi_{a, \min}$  или близки к ним. Поэтому полученную выше оценку  $\xi_{a, \min} \approx 5.9 \times 10^{-4}$  можно принять за оценку для  $\xi_{b, \min} - \xi_{h, \min}$ .

Таким образом, значение множителя  $\xi$  в степенной зависимости, описывающей связь среднесуточных концентраций и суточной изменчивости различных гидрохимических показателей, может меняться в прибрежных водах, находящихся под влиянием берегового стока, от  $\sim 6 \times 10^{-4}$  до  $\sim 0.4$ .

## ВЫВОДЫ

На примере Амурского зал. исследована связь между суточной изменчивостью различных гидрохимических показателей  $s^*$  и их среднесуточными концентрациями  $\langle P \rangle$  в прибрежной приливной зоне моря, находящейся под влиянием берегового стока.

Указанная связь аппроксимируется степенной зависимостью  $s^* = \xi \langle P \rangle^\gamma$  с параметрами  $\xi$  и  $\gamma$ , которые могут меняться от точки к точке, от суток к суткам и в зависимости от набора рассматриваемых показателей. Формирование степенной зависимости обусловлено неконсервативным поведением показателей.

В Амурском зал. для различных наборов комбинаций  $S$ ,  $Cl$ , компонентов ОСС, БВ, производных угольной кислоты, растворенного  $O_2$  и активности ионов водорода значения параметра  $\gamma$  уменьшаются по логарифмическому закону от 1.1 до 0.4 при падении изменчивости солености от  $\sim 5.2\%$  во фронтальной зоне р. Раздольной до  $\sim 0.02\%$  в морских водах. Значения параметра  $\xi$  меняются при этом сложным образом, и пределы их изменения могут составлять от 0.0006 до 0.4.

В устьевой фронтальной зоне параметр  $\gamma$  линейно увеличивается в направлении речного бара, что отражает увеличение вклада динамики вод в суточную изменчивость гидрохимических показателей.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Аникиев В.В., Шевцова О.В., Ярош В.В. Исследование с помощью факторного анализа внутрисуточного гидрохимического режима мелководной бухты эстуарного типа // Вод. ресурсы. 1988. № 4. С. 110–119.
2. Аникиев В.В., Шевцова О.В., Ярош В.В. Факторный анализ внутрисуточного гидрохимического режима вод на загрязненном участке прибрежной зоны Японского моря // Вод. ресурсы. 1993. Т. 20. № 1. С. 38–48.
3. Мельник М. Основы прикладной статистики. М.: Энергоатомиздат, 1983. 382 с.
4. Михайлов В.Н. Гидрология устьев рек. М.: Изд-во МГУ, 1998. 176 с.
5. Пустыльник Е.И. Статистические методы анализа и обработки наблюдений. М.: Наука, 1968. 288 с.
6. Тищенко П.Я., Звалинский В.И., Шевцова О.В. Гидрохимические исследования эстуария река Раздольная – Амурский залив // Состояние морских экосистем, находящихся под влиянием речного стока. Владивосток: Дальнаука, 2005. С. 53–88.
7. Шевцова О.В. Внутрисуточная изменчивость гидрохимических показателей в Амурском заливе (Японское море) // Вод. ресурсы. 2001. Т. 28. № 6. С. 729–741.
8. Шевцова О.В. Закономерности внутрисуточной изменчивости гидрохимических показателей в прибрежной зоне моря // Вод. ресурсы. 2009. Т. 36. № 3. С. 341–353.
9. Yates K.K., Dufore C., Smiley N. et al. Diurnal variation of oxygen and carbonate system parameters in Tampa Bay and Florida Bay // Marine Chemistry. 2007. V. 104. № 1–2. P. 110–124.
10. Sanford L. P., Sellner K.G., Breitburg D.L. Covariability of dissolved oxygen with physical processes in the summertime Chesapeake Bay // J. Marine Research. 1990. V. 48. № 3. P. 567–590.
11. Sikorowicz G., Falkowska L., Burska D. et al. Diurnal variations in nitrogen, phosphorus and iron compounds in the southern Baltic Sea // Oceanology (by institute of Oceanology PAS). 2005. V. 47. № 2. P. 243–263.