На правах рукописи

Хатмуллина Лилия Ильдусовна

СВОЙСТВА ЧАСТИЦ МОРСКОГО МИКРОПЛАСТИКА И ЕГО ВЕРТИКАЛЬНОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ В ВОДНОЙ ТОЛЩЕ БАЛТИЙСКОГО МОРЯ

Специальность 25.00.28 – Океанология

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

Калининград – 2020

Работа выполнена в Атлантическом отделении Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института океанологии им. П.П. Ширшова Российской академии наук

Научный руководитель:	доктор физико-математических наук **Чубаренко Ирина Петровна**
Официальные оппоненты:	**Блиновская Яна Юрьевна,** доктор технических наук, кандидат географических наук, доцент, профессор кафедры безопасности в чрезвычайных ситуациях и защиты окружающей среды Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Дальневосточный федеральный университет» **Кубряков Арсений Александрович,** кандидат физико-математических наук, заведующий лабораторией инновационных методов и средств океанологических исследований Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра «Морской гидрофизический институт РАН»
Ведущая организация:	Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский государственный гидрометеорологический университет»

Защита состоится «   »   2020 г. в   час.   мин. на заседании диссертационного совета Д 002.239.02 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте океанологии им. П.П. Ширшова Российской академии наук по адресу: Нахимовский проспект, д. 36, г. Москва, 117997

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте http://www.ocean.ru/disser/ Института океанологии им. П.П. Ширшова РАН.

Автореферат разослан «   »   2020 года.

Ученый секретарь диссертационного совета
кандидат физико-математических наук   Гинзбург Анна Ивановна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Объект исследования и актуальность темы. Загрязнение Мирового океана мелкими частицами пластика – микропластиком (МП, размер частиц менее 5 мм) – на сегодняшний день рассматривается научным сообществом как одна из глобальных проблем человечества. Микропластик, во-первых, представляет собой потенциальную угрозу морским экосистемам [Wright et al., 2013] и может быть опасен для человека [Galloway et al., 2015]; во-вторых, уже сейчас подтверждено глобальное распространение частиц МП во всех средах и районах Мирового океана – на его поверхности [Law et al., 2010; Cózar et al., 2014; Song et al., 2014], в водной толще [Song et al., 2018], в пляжевых и донных отложениях [Cole et al., 2011; Jambeck et al., 2015; Li et al., 2016] вплоть до глубоководных впадин [Peng et al., 2018].

Исследования переноса, эволюции и накопления частиц МП в окружающей среде находятся на стыке различных дисциплин – океанологии, гидродинамики, экологии, биологии, химии, географии – и являются **новой, быстро развивающейся** областью изучения, в которой на данный момент остаются открытыми многие основополагающие вопросы. До сих пор не до конца определены причины, обусловливающие повсеместность распространения частиц МП, гидродинамические характеристики МП и пути переноса, зоны возможной аккумуляции, балансы источников и стоков загрязнения [Koelmans et al., 2017]. Несмотря на относительный прогресс в моделировании переноса плавучих частиц МП и морского мусора в поверхностном слое морей и океанов, наблюдается значительное несоответствие объемов пластикового мусора, поступающего в Мировой океан ежегодно (оценка для 2010 г. – 4.8–12.7 млн тонн [Jambeck et al., 2015]), и модельных оценок количества пластика, находящегося на поверхности океана (например, 268.94 тыс. тонн [Eriksen et al., 2014]). Кроме того, несмотря на ежегодное увеличение сбросов пластикового мусора в океан [Plastics Europe, 2018], подтвержденного роста концентрации пластика на поверхности океана не наблюдается [Law et al., 2010; van Franeker and Law, 2015]. Подчеркивается, что большое количество МП может находиться под поверхностью и что конечной точкой переноса МП в Мировом океане следует считать морское дно [Woodall et al., 2014; Koelmans et al., 2017]. Таким образом, причиной ненакопления пластика и МП на поверхности может являться существование эффективных механизмов вертикального переноса частиц с поверхности на морское дно [van Franeker and Law, 2015; Koelmans et al., 2017]. Однако данные о содержании МП в водной толще и исследования процесса оседания МП на данный момент крайне немногочисленны [Gorokhova, 2015; Kowalski et al., 2016; Kaiser et al., 2017]. Вместе с тем существует большой объем исследований оседания и вертикального распределения различных естественных и искусственных частиц в жидкостях, в том числе и в морской среде [Pempkowiak et al., 2000; Turner, 2002; Zhiyao et al., 2008 и др.]. Определение границ применимости известных закономерностей из области седиментологии и гидродинамики по отношению к новому типу частиц (МП) является первым и необходимым этапом исследования вертикального переноса МП в Мировом океане.

С учетом вышеизложенного, проблема изучения вертикального распределения частиц МП в толще воды и анализ основных характеристик частиц МП, определяющих их оседание, таких как плотность, размер, форма, предельная скорость оседания (гидравлическая крупность), являются весьма **актуальными.** Необходимо также отметить, что исследования МП в России на данный момент носят единичный характер.

Целью настоящей работы являлось исследование количественного и качественного состава загрязнения водной толщи Балтийского моря мелкими частицами синтетических полимеров (0.5–5 мм, МП) и выявление принципов формирования наблюдаемого вертикального распределения частиц МП на основе анализа и систематизации их физических и геометрических характеристик и оценки скорости оседания.

Достижение цели исследования предполагало решение следующих **задач**:
1. Получить натурные данные по содержанию МП в водной толще Балтийского моря;

2. На основе полученных данных оценить средние концентрации, качественный состав, а также вертикальное распределение частиц МП в водной толще Балтийского моря;

3. Систематизировать физические и геометрические свойства частиц МП, определяющие его динамические характеристики;

4. Методами лабораторного эксперимента исследовать скорость оседания частиц МП различных форм;

5. Сравнить скорости оседания частиц МП с характерными скоростями вертикальных движений в морской среде, связанных с различными гидрофизическими процессами (например, апвеллинг, конвективное перемешивание, циркуляция Ленгмюра).

Научная новизна. Впервые получены оценки загрязнения частицами МП водной толщи Российской экономической зоны Юго-Восточной Балтики (РЭЗ ЮВБ). Проведено сравнение вертикального распределения МП и других частиц (неорганической взвеси и морского снега) в морской среде. Показана особая значимость формы частицы МП как фактора, определяющего и характер ее движения в водной толще, и скорость изменения со временем её интегральных свойств в результате биообрастания и агрегации с другими частицами. Известные ранее полуэмпирические зависимости, а также полученная в ходе работы аппроксимация, показавшие наибольшую сходимость с экспериментальными значениями скорости оседания частиц МП трех различных форм, предложены в качестве параметризаций оседания МП при его численном моделировании.

В результате исследований сформулированы следующие **основные положения, выносимые на защиту:**

1. В результате анализа полученных автором натурных данных установлено, что среднее значение концентрации частиц микропластика (МП, 0.5–5 мм) в водной толще Балтийского моря составляет 204±65 ед./м^3. Преобладающим типом частиц являются волокна. Вертикальное распределение частиц МП неоднородно: концентрации МП в приповерхностных и придонных слоях в 4–6 раз превышают концентрации на промежуточных горизонтах.

2. Анализ результатов современных исследований показал, что физические (интегральная плотность, т.е. плотность с учетом возможного биообрастания или агрегации частиц) и геометрические (размер, форма) свойства частиц МП изменяются специфическими процессами физической, химической, биологической природы в различных масштабах времени и в зависимости от условий окружающей среды. При этом с точки зрения переноса в водной толще наиболее консервативной и наиболее значимой характеристикой частиц МП является их форма (квазиодномерная, плоская, трёхмерная). Она определяет скорость изменения интегральной плотности частицы со временем и ее гидродинамические характеристики.

3. Рассчитанные скорости оседания частиц МП с характерными для морской среды различными формами (сферическими, цилиндрическими и удлиненными цилиндрическими), размерами 0.5–5 мм и плотностью 1.01–2.3 г/см^3 находятся в диапазоне от 0.9 до 500 мм/с. Расчет проводился по формулам, выбранным автором из известных для частиц определенной формы, и предложенной в диссертации формуле для синтетических волокон, дающим наилучшую сходимость рассчитанных значений скорости оседания с полученными в лабораторном эксперименте. Скорость оседания преобладающего в Балтийском море типа частиц МП (синтетических волокон) в лабораторном эксперименте имеет порядок единиц мм/с.

Достоверность научных результатов и выводов работы обеспечивается использованием методик, применяемых в настоящее время в мировой практике при отборе и обработке проб на содержание МП, а также соответствием результатам, получаемым с использованием других методик в водах РЭЗ ЮВБ. Достоверность подтверждается сравнимостью полученного качественного состава и количественных оценок загрязнения с результатами исследований как в Балтийском море, так и в других регионах Мирового океана. Лабораторные работы с целью изучения скорости оседания частиц МП были выполнены в соответствии с классическими экспериментами по оседанию частиц, широко описанными в литературе. Определенной гарантией достоверности и новизны научных результатов работы является их публикация в рецензируемых зарубежных журналах.

Научная и практическая значимость работы. Результаты, полученные в настоящей работе, углубляют понимание процессов, определяющих вертикальное распределение МП в водной толще. Частицы МП могут рассматриваться как новый вид взвешенного вещества в морской среде. Полученные натурные данные указывают на необходимость учета термохалинной стратификации вод, а также проведения параллельного анализа распределения неорганической и органической взвеси и получения профилей турбулентности в дальнейших натурных исследованиях вертикального распределения МП. Проанализированные полуэмпирические формулы, показавшие наибольшую сходимость с полученными в лабораторном эксперименте значениями скорости оседания пластиковых частиц, могут быть использованы в качестве параметризаций для численного моделирования вертикальной составляющей переноса частиц МП в морской среде.

Личный вклад автора заключается в том, что она: участвовала в работе 4-х (из 7-ми) научно-исследовательских экспедиций в Балтийском море, в ходе которых были получены натурные данные, использованные в диссертационной работе; проводила обработку и визуальный анализ полученных фильтров на содержание частиц МП; участвовала в подготовке и проведении серий лабораторных экспериментов по измерению значений скорости оседания частиц МП различных форм; с соавторами обеспечивала подготовку полученных результатов к опубликованию в ведущих зарубежных журналах, а также представляла их на семинарах, российских и международных научных конференциях.

Апробация работы. Основные результаты и положения диссертационной работы были представлены на заседаниях Ученого совета Физического направления Института океанологии им. П.П. Ширшова РАН (май 2018 г.;

апрель 2019 г.), а также на следующих российских и международных конференциях: Генеральной ассамблее Европейского геофизического союза в Вене, Австрия (2017, 2019 гг.); 6-ой Международной конференции по морскому мусору в Сан-Диего, США (2018 г.); III Всероссийской научной конференции молодых ученых «Комплексные исследования Мирового океана» в Санкт-Петербурге (2017 г.); Международном симпозиуме «Мезомасштабные и субмезомасштабные процессы в гидросфере и атмосфере» в Москве (2018 г.); Международной конференции по изучению микропластика в Средиземном море на о. Капри, Италия (2019 г.).

Публикации. Материалы диссертации полностью изложены в работах, опубликованных соискателем. Всего по материалам исследования опубликовано 14 научных работ, в том числе 3 статьи в рецензируемых международных журналах, рекомендованных ВАК, 1 статья в международном издании, не входящем в перечень ВАК, 1 глава в монографии в соавторстве и 9 тезисов докладов на российских и международных научных конференциях.

Объем и структура диссертации. Диссертация состоит из введения, 4-х глав, заключения, списка аббревиатур и обозначений, списка использованных литературных источников и приложения. Объем работы составляет 134 страниц, включая 23 рисунка и 10 таблиц. Библиографический список включает в себя 283 наименования, в том числе 264 на иностранных языках.

Благодарности. Автор выражает глубокую благодарность своему научному руководителю д.ф.-м.н. Ирине Петровне Чубаренко за внимательное ведение научного исследования и поддержку на всех этапах работы. Автор искренне благодарит коллектив Лаборатории физики моря, в особенности И.А. Исаченко и к.ф.-м.н. А.В. Багаева за плодотворное сотрудничество, а также весь коллектив Атлантического отделения Института океанологии за интерес к исследованию автора и дружественную атмосферу в морских экспедициях. Автор выражает признательность д.ф.-м.н., проф. В.А. Гриценко и д.ф.-м.н. А.Г. Зацепину за плодотворное обсуждение результатов работы и конструктивные замечания.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **Введении** представлена общая характеристика работы, включающая обоснование актуальности темы, основную цель исследования, поставленные задачи, основные положения, выносимые на защиту, достоверность полученных результатов, научную и практическую значимость, личный вклад автора и апробацию результатов исследования.

В **Главе 1** содержится обзор литературы по исследуемым проблемам. В **разделе 1.1** приведено принятое в мировой практике определение микропластика (МП) как гетерогенной совокупности пластиковых частиц различного размера в диапазоне от нескольких микрон до нескольких миллиметров (< 5 мм по [Arthur et al., 2009]), различного химического состава, плотности (от 0.05 г/см^3 (пенополистирол) до 2.1–2.3 г/см^3 (политетрафторэтилен)) и формы, описаны общие аспекты проблем и экологических угроз, связанных с присутствием МП в Мировом океане. В **разделе 1.2** перечислены и представлены публикациями последних лет основные направления исследований МП, которые можно выделить на данный момент, а именно: (i) сбор натурных данных об источниках, типах частиц МП, их количестве, распределении свойств в различных акваториях Мирового океана и пресноводных системах, (ii) изучение влияния МП на морские организмы и экосистемы в целом, (iii) разработка методов отбора проб и идентификации МП, (iv) изучение различных аспектов переноса МП в морской среде и (v) его численное моделирование. Освещены ведущиеся с 2007 г. международные исследования МП в Балтийском море, а также поставлен акцент на проблеме изучения синтетических волокон. В целом, состояние исследований загрязнённости Мирового океана частицами МП характеризуется (i) недостаточным количеством натурных наблюдений, (ii) расхождением балансовых оценок поступления мусора в океан и его наблюдаемого на поверхности количества, (iii) возможной (но не доказанный окончательно) угрозой морским организмам и равновесию экосистем, (iv) установлением факта бóльшего загрязнения донных отложений – при скудности данных о вертикальном распределении частиц МП в водной толще и отсутствии полноценного понимания (подтвержденного натурными наблюдениями или лабораторными экспериментами) аспектов переноса МП.

В **Главе 2** описаны результаты анализа натурных данных по содержанию частиц МП в водной толще Балтийского моря, полученных автором совместно с коллегами в ходе семи научно-исследовательских рейсов Атлантического отделения Института океанологии им. П.П. Ширшова в 2015–2018 гг. В **разделе 2.1** приводится описание методов отбора проб на содержание частиц МП в толще воды и их последующего лабораторного анализа и идентификации.

В **разделе 2.2** представлены средние оценки уровня загрязнения Балтийского моря частицами МП и их сравнение с ранее опубликованными результатами других авторов. В ходе собственных экспедиционных исследований было обнаружено 439 частиц МП в 167 пробах, средняя концентрация составила 204±65[1] ед./м^3 (ячейка фильтра – 174 мкм). По итогам проведенного спектрального анализа можно заключить, что процент ошибки (ложно-положительный результат) при визуальной идентификации составил 12.5%. Основные типы частиц МП, обнаруженные в водах Балтийского моря, – это волокна (80% частиц), хлопья краски (17%), плёнки и фрагменты более крупных объектов (3%). Волокна являются превалирующим типом МП в Балтийском море и были обнаружены в 49% проб. Средняя концентрация волокон по всем рейсам составила 199±65 ед./м^3, с максимальными концентрациями до 2700 ед./м^3 на придонном горизонте в прибрежной зоне Калининградской области и 1600–2500 ед./м^3 в поверхностных водах Борнхольмского бассейна. Концентрация плёнок и фрагментов составила 9±5 ед./м^3. Опубликованные ранее данные по Балтийскому морю указывают на те же порядки величин: 100–7500 ед./м^3, ячейка фильтра 90 мкм [Gorokhova, 2015]; 167–1150 ед./м^3, ячейка фильтра 80 мкм [Norén, 2009]. При этом отмечается, что содержание МП в водной толще на 2 порядка меньше, чем в пробах донных отложений Балтийского моря (14–43 ед./л,

[1] Здесь и далее средние концентрации приводятся со значением доверительного интервала с достоверностью 95%

ячейка фильтра 174 мкм [Zobkov and Esiukova, 2016; Bagaev et al., 2017]), что соответствует гипотезе о том, что морское дно является стоком МП [Woodall et al., 2014].

В **разделе 2.3** приведен анализ вертикального распределения частиц МП (на основе количественных данных о содержании волокон как наиболее многочисленного типа МП в полученных пробах). Однофакторный дисперсионный анализ ANOVA показал, что концентрации волокон на поверхностном и придонном горизонтах и на промежуточных глубинах со средними значениями 332±149, 205±106 и 50±36 ед./м^3 соответственно статистически различаются[2]: $F_{3.05} = 5.8$, уровень значимости $p = 0.05$.

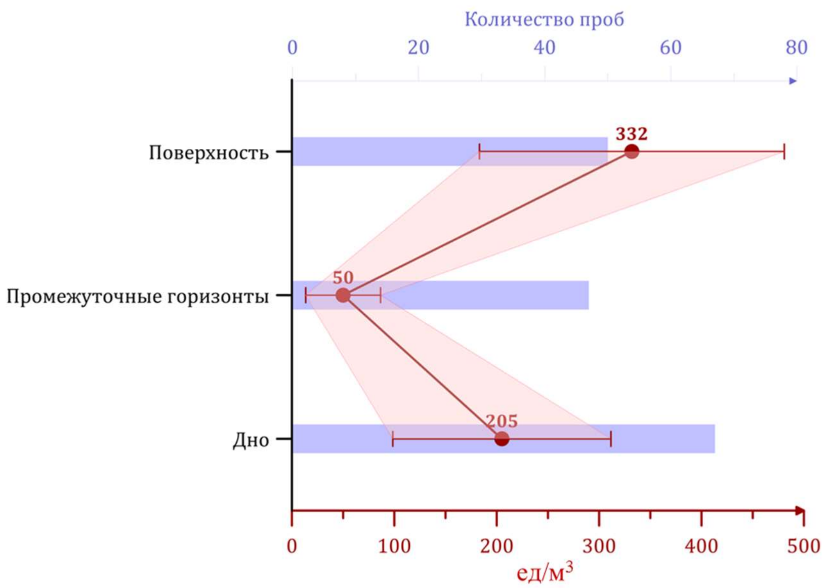

Рисунок 1. Общие средние концентрации МП на трех горизонтах отбора проб по всем рейсам. Оценка концентрации на «промежуточных горизонтах» осуществлялась по всем пробам, отобранным в диапазоне от 10 до 90% глубины станции. Средние значения концентраций отмечены красными точками с планками доверительного интервала, синие столбики соответствуют количеству проб, отобранных на каждом горизонте, по которым проводилось усреднение

Статистически значимые различия между концентрациями волокон (ячейка фильтра 100 мкм) на пяти исследованных гидрологических горизонтах

[2] статистически значимое различие обусловлено тем, что расчетное значение критерия Фишера, $F = 5.8$, оказалось больше критического значения критерия, 3.05

(поверхность, термоклин (ТК), ядро холодного промежуточного слоя (ХПС), галоклин (ГК), дно) не были обнаружены. Однако полученные средние значения демонстрирует физически релевантное вертикальное распределение с (i) наибольшими концентрациями в поверхностном (432±222 ед./м^3) и придонном (433±160 ед./м^3) слоях с предположительно активными процессами перемешивания и высокой турбулентностью, удерживающими частицы МП во взвешенном состоянии, (ii) наименьшей концентрацией частиц в ХПС (308±211 ед./м^3), наиболее гидродинамически спокойном слое водной толщи Балтийского моря; (iii) уменьшением концентраций над ТК (420±176 ед./м^3) по сравнению с поверхностью и увеличением над ГК (447±235 ед./м^3) по сравнению с ХПС (рисунок 2).

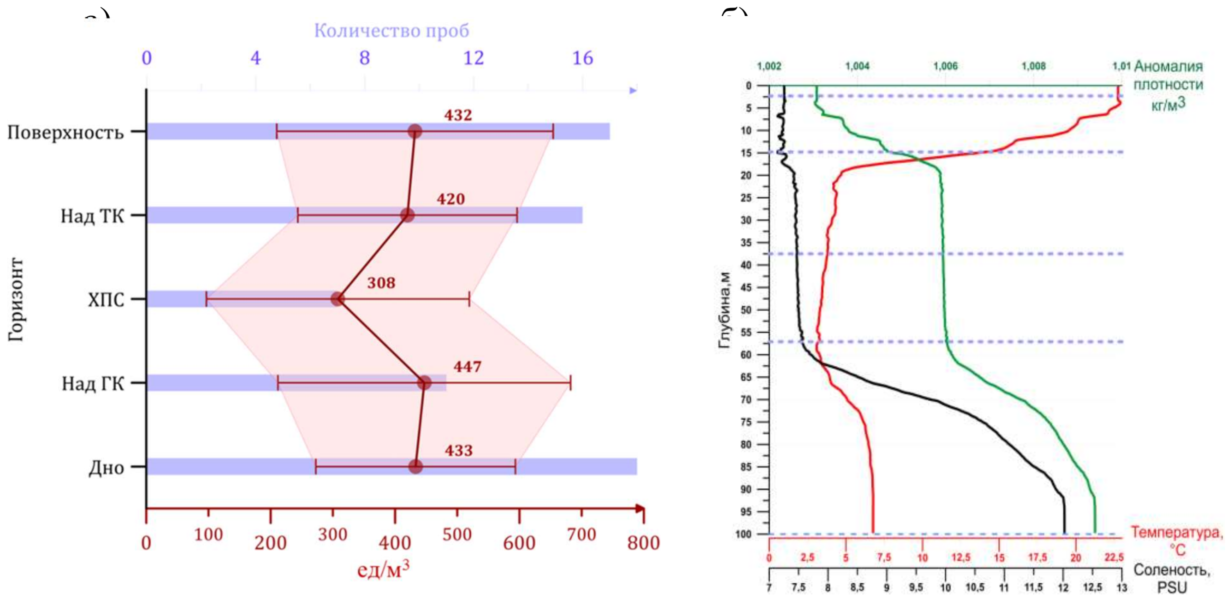

Рисунок 2. а) Усредненные концентрации волокон (100 мкм) по каждому горизонту (красная линия с закрашенной областью доверительного интервала) и соответствующее количество проб, отобранных на каждом горизонте, по которым проводилось усреднение (синие столбики, верхняя ось); б) характерный профиль температуры, солености, аномалии плотности и расположение горизонтов отбора проб на МП, станция в центре Гданьской впадины

Плотности многих пластиков близки к плотности воды. Кроме того, таковыми будут и плотности «легких» частиц, которые начнут оседать, как только их интегральная плавучесть пересечет нейтральное значение в результате процессов биообрастания или агрегации. Поэтому даже небольшие градиенты плотности в толще воды могут являться барьерами для оседающих частиц МП: погружение слаботонущих частиц МП будет замедляться по мере уменьшения разницы в плотности между частицами и водой, что может привести к формированию динамических зон аккумуляции МП на промежуточных глубинах с градиентами плотности [Kooi et al., 2017]. Полученные натурные данные отчасти подтверждают эту гипотезу. Увеличение концентраций МП на градиентах плотности может быть обусловлено аккумуляцией на этих глубинах морского снега [MacIntyre et al., 1995], в состав которого может входить МП [Porter et al., 2018]. Предположительно аккумуляция пластиковых фрагментов может происходить и вдоль горизонтальных градиентов плотности – например, на границе речных плюмов [Acha et al., 2003].

Наблюдаемые закономерности вертикального распределения МП в водной толще имеют схожие черты с таковым для взвешенного неорганического вещества в Балтийском море [Pempkowiak et al., 2000; Отчет о работе экспедиции, 2018] и морского снега [MacIntyre et al., 1995]. Предполагается, что (i) частицы МП могут рассматриваться как новый вид взвешенного вещества в морской среде, (ii) оседание МП определяется теми же закономерностями, что и оседание неорганической и органической взвеси и, следовательно, существующие знания о поведении морской взвеси могут быть применены к МП, (iii) МП необходимо рассматривать неотделимо от сложной системы динамики и взаимодействия взвешенных частиц в водном столбе, (iv) так же, как и для органической и неорганической взвеси, плотностная стратификация водной толщи будет играть определяющее значение в вертикальном распределении частиц МП и поэтому должна учитываться как в дальнейших натурных исследованиях МП, так и в трехмерном численном моделировании загрязнения.

Выводы по второй главе приведены в **разделе 2.4**.

В **Главе 3** проводится анализ общих физических и геометрических свойств частиц МП, обнаруживаемых в морской среде, и их систематизация на основе литературных данных. В **разделе 3.1** описаны диапазоны физических и геометрических свойств МП, которые обусловливают его перенос в водах

Мирового океана: плотность, характерные формы частиц, распределение по размеру.

Раздел 3.2 посвящен сравнительному анализу физических и геометрических свойств частиц МП и других частиц, оседающих в толще вод и исследованных ранее в контексте седиментологических, биологических и экологических задач (частицы кварцевого и известнякового песка, фекальные пеллеты, морской снег и капли нефтяного загрязнения). Показано, что диапазоны плотности, размера и формы частиц МП хотя бы частично, но пересекаются с таковыми для других частиц, встречающихся в морской среде. Это указывает на возможность применения имеющихся знаний по гидродинамике других частиц в морской среде к МП.

В **разделе 3.3** излагаются причины и временные масштабы *изменения свойств частиц МП* со временем нахождения в природной среде, что является основной отличительной особенностью МП среди других частиц в морской среде. *Интегральная плотность частицы МП* изменяется в ходе процессов биообрастания и агрегации с другими частицами (как органическими, так и неорганическими) и зависит от конкретных условий, в которых находилась частица. *Размер частиц МП* изменяется в процессе их фрагментации, являющейся результатом, главным образом, механического воздействия в прибрежной зоне, поскольку старение и разрушение материала под действием других факторов (химическое окисление, фотоокисление, гидролиз, биоразложение, термическая деградация) в водной толще минимальны. *Форма частицы МП* является наиболее консервативной её характеристикой. Она определяет отношение поверхности к объему частицы, и, как следствие, скорость изменения интегральной плотности частицы со временем под действием процессов на ее поверхности, а также гидродинамическое поведение частиц.

В **разделе 3.4** даны выводы по третьей главе.

В **Главе 4** обсуждаются результаты выполненного лабораторного исследования скорости оседания частиц микропластика (0.5–5 мм) четырёх различных форм (сферы, изометрические цилиндры, вытянутые тонкие цилиндры, волокна) и сравнение полученных экспериментальных значений с известными в литературе зависимостями, разработанными для зерен природных осадков и искусственных частиц.

В **разделе 4.1** для последующего сравнения с экспериментальными данными освещены основные теоретические предпосылки, использующиеся при разработке аналитических и полуэмпирических зависимостей скорости оседания от физических свойств частиц в различных режимах обтекания. Поскольку процесс оседания МП относится к режиму переходного течения (согласно оценкам [Chubarenko et al., 2016]), для описания скорости оседания МП были выбраны соответствующие формулы, приведенные в работах [Jayaweera and Cottis, 1969, Dietrich, 1982, Julien, 1995; Soulsby, 1997; Cheng, 1997; Zanke, 1977; Zhang, 1989; Ahrens, 2000; Guo, 2002; Camenen, 2007; Zhiyao et al., 2008].

Детали постановки лабораторного эксперимента и подготовки наборов экспериментальных частиц представлены в **разделе 4.2**. Эксперимент проводился в стеклянном прямоугольном бассейне, заполненном дистиллированной водой. Сферические и изометрические (с длиной ≈ диаметру) цилиндрические частицы были изготовлены из поликапролактона (ПКЛ) вручную (плотность 1.13 г/см^3). Удлиненные цилиндрические частицы были изготовлены из лесок различных диаметров от 0.15 до 0.71 мм и длиной 0.5–5 мм (1.13–1.17 г/см^3). Наборы волокон разной длины были изготовлены из двух нитей (1.15 и 1.40 г/см^3), скрученных из тонких волокон диаметром 12 и 20 мкм соответсвенно. Нити нарезались на отрезки длиной от 2 до 15 мм, и путем раскручивния этих отрезков были получены наборы волокон одной средней длины. Процедура измерения скорости оседания проводилась согласно классическим работам (например, [Allen, 1985]). Всего было проведено около 650 измерений.

Раздел 4.3 посвящен представлению и обсуждению результатов лабораторных экспериментов. В **параграфах 4.3.1 и 4.3.2** приводятся количественные и качественные характеристики оседания экспериментальных частиц. Подчеркивается, что форма частиц определяет как характер оседания и наличие вторичных движений, так и зависимость скорости оседания от размера частиц (рисунок 3).

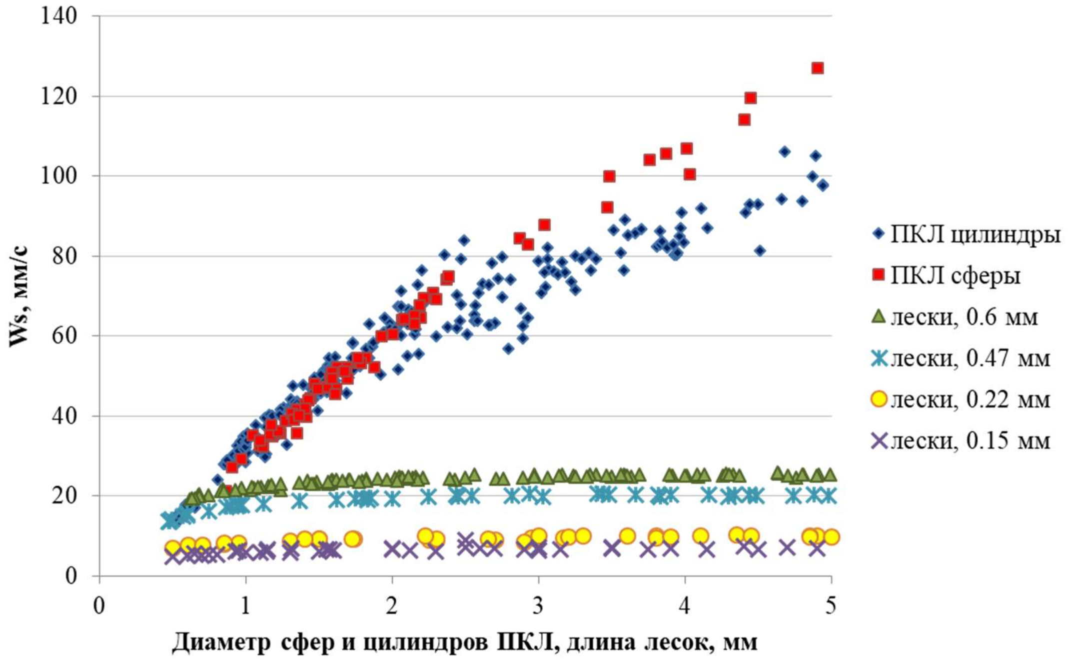

Рисунок 3. Значения скорости оседания частиц МП, измеренные в ходе лабораторного эксперимента

Наблюдался большой разброс скорости оседания волокон из одного набора, т.е. имеющих примерно одинаковую длину (доверительный интервал для длины частиц в наборе варьировался в пределах 0.1–0.25 мм). Общий диапазон значений скорости оседания экспериментальных частиц составил от 0.5 до 3.9 мм/с, для волокон < 5 мм – от 0.5 до 2.4 мм/с.

В **параграфе 4.3.3** эмпирические данные сравниваются с расчетными значениями скорости оседания w_s по выбранным (в параграфе 4.1) зависимостям. Близость полуэмпирических аппроксимаций к экспериментальным данным оценивалась путем вычисления коэффициента детерминации R^2 и средней ошибки аппроксимации E, определяемой следующим образом (N – количество индивидуальных измерений):

$$E = \left(\frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N}\frac{(\text{расчетная } w_s)_i}{(\text{экспериментальная } w_s)_i} - 1\right)\cdot 100\%.$$

Наилучшую сходимость с экспериментальными значениями скорости оседания продемонстрировали следующие зависимости: для сферических частиц ПКЛ – приближение Дитриха [Dietrich, 1982] для гладких сфер (E = 4.0%, R^2 = 0.991); для цилиндров ПКЛ – полуэмпирическая зависимость Аренса [Ahrens, 2000], калиброванная на естественных зернах песка (E = 6.6%, R^2 = 0.962). Для описания скорости оседания отрезков лесок с разным диаметром 0.15–0.71 мм и длиной 0.5–5 мм автором была предложена новая аппроксимация (1), показавшая лучшую сходимость (E = 6.0%, R^2 = 0.982) с экспериментальными данными по сравнению с другими использованными формулами (E = 8.8%, R^2 = 0.972 для аппроксимации [Clift et al., 1978]):

$$w_s = \frac{\pi}{2}\frac{1}{\nu} g' \frac{DL}{c_1 L + c_2}, \tag{1}$$

где ν – кинематическая вязкость жидкости; $g' = g\,(\rho_s - \rho)/\rho$, g – ускорение свободного падения, ρ и ρ_s – плотность жидкости и частицы соответственно; D и L – диаметр и длина цилиндрических частиц; c_1 = 55.238 мм$^{-1}$ и c_2 = 12.691 – калибровочные коэффициенты, полученные в диссертационной работе.

Выбранные зависимости могут быть использованы в качестве параметризации для численного моделирования оседания МП сферических, угловатых и удлиненных форм.

Расчетные значения с использованием формулы (1) и формулы [Komar, 1980] для цилиндрических частиц показали сильное расхождение с экспериментальными данными по оседанию волокон. Судя по измеренным значениям плотности, материалами использовавшихся нитей являются, соответственно, полиэстер и нейлон, которые составляют преобладающее большинство производящихся в мире синтетических волокон [Carr et al., 2017]. Исходя из предположения, что в окружающей среде частицы МП обнаруживаются в пропорциях, соответствующих производству, можно назвать полученные экспериментальные значения скорости оседания характерными для большинства синтетических волокон, присутствующих в окружающей среде. В ходе экспериментов наблюдалось несущественное изменение скорости оседания волокон от длины в диапазоне 0.5–5 мм (уравнения линейной аппроксимации для волокон диаметром 12 мкм – $w_s = 0.0856L + 1.0695$ и диаметром 20 мкм – $w_s = 0.1336L + 0.8739$). Поэтому на данный момент для грубой оценки и параметризации седиментации волокон предлагается использовать общее среднее знаничение экспериментальной скорости оседания волокон в 1.41±0.16 мм/с.

Раздел 4.4 посвящен приложению результатов лабораторных исследований скорости оседания к реальным условиям морской среды. Расчеты скорости оседания частиц МП, проведенные с использованием полуэмпирических зависимостей, показавших наибольшую сходимость с полученными экспериментальными данными, для частиц МП сферических, угловатых и удлиненных форм в диапазоне размеров от 0.5 до 5 мм и диапазоне значений плотности различных видов пластмасс от 1.01 до 2.3 г/см^3 дают диапазон значений от 0.9 до 500 мм/с; средняя скорость оседания волокон имеет порядок 1–2 мм/с (рисунок 4).

Однако частицы, оседающие в естественной морской среде, очевидно, не будут иметь этих расчетных предельных значений скорости. Помимо изменения собственных физических и геометрических свойств, на вертикальный перенос частиц МП влияют внешние океанографические процессы. Конвективные пульсации скорости в морях и открытом океане могут варьироваться от 10 до 100 мм/с [Stommel et al. 1971; Schott and Leaman, 1991; Schott 1993; Gawarkiewicz and Chapman, 1995]; вертикальные скорости в зонах апвеллинга в Балтийском море имеют значения от 0.03 до > 0.1 мм/с [Hela, 1976; Kowalewski and Ostrowski, 2005]; максимальные скорости апвеллинга в ячейках циркуляции Ленгмюра при умеренных ветрах составляют 10–15 мм/с [Leibovich, 1983]; вертикальные скорости опускания вод вблизи раздела стоковых фронтов могут достигать значений 18 см/с [Федоров, 1983]. Таким образом, характерные масштабы скорости вертикальных движений водной среды таковы, что могут оказывать существенное влияние на процесс седиментации частиц МП.

Обращая внимание на расчетные и экспериментальные диапазоны скорости оседания исследованных частиц МП (рисунок 4), можно отметить, что наименьшие значения порядка единиц мм в секунду имеют волокна и вытянутые цилиндрические частицы во всем диапазоне размеров, а также сферические и изометрические частицы до 2 мм с небольшими отличиями плотности от плотности морской воды (т.е. имеющие плавучесть, близкую к нейтральной). Предположительно, турбулентных пульсаций скорости в морской среде будет достаточно для удержания таких частиц во взвешенном состоянии.

Влияние турбулентности на вертикальное распределение по крайней мере некоторых частиц МП (мелких, нейтрально-плавучих, волокон) частично подтверждается выполненным сравнением характерного летнего профиля диссипации кинетической энергии турбулентности в Балтийском море [Reissmann et al., 2009] и средних концентраций синтетических волокон на различных гидрологических горизонтах, полученных в ходе диссертационного исследования. Диссипация энергии турбулентности постепенно уменьшается от поверхности до глубины около 30 м – так же от поверхности к термоклину падают и концентрации волокон. В районе глубин 30–60 м, т.е. в пределах ХПС, наблюдается локальный минимум значений диссипации. Аналогично, наблюдается минимум содержания частиц МП и синтетических волокон в промежуточных водах. Резкое увеличение диссипации турбулентности в галоклине на глубине 60–70 м соответствует увеличению концентрации волокон по сравнению с ХПС. Ниже галоклина диссипация падает до минимальных значений в глубокой воде и снова увеличивается в нижнем пограничном слое толщиной около 10 м, где мы также наблюдаем уровень концентраций МП, сопоставимый с таковым в поверхностных водах.

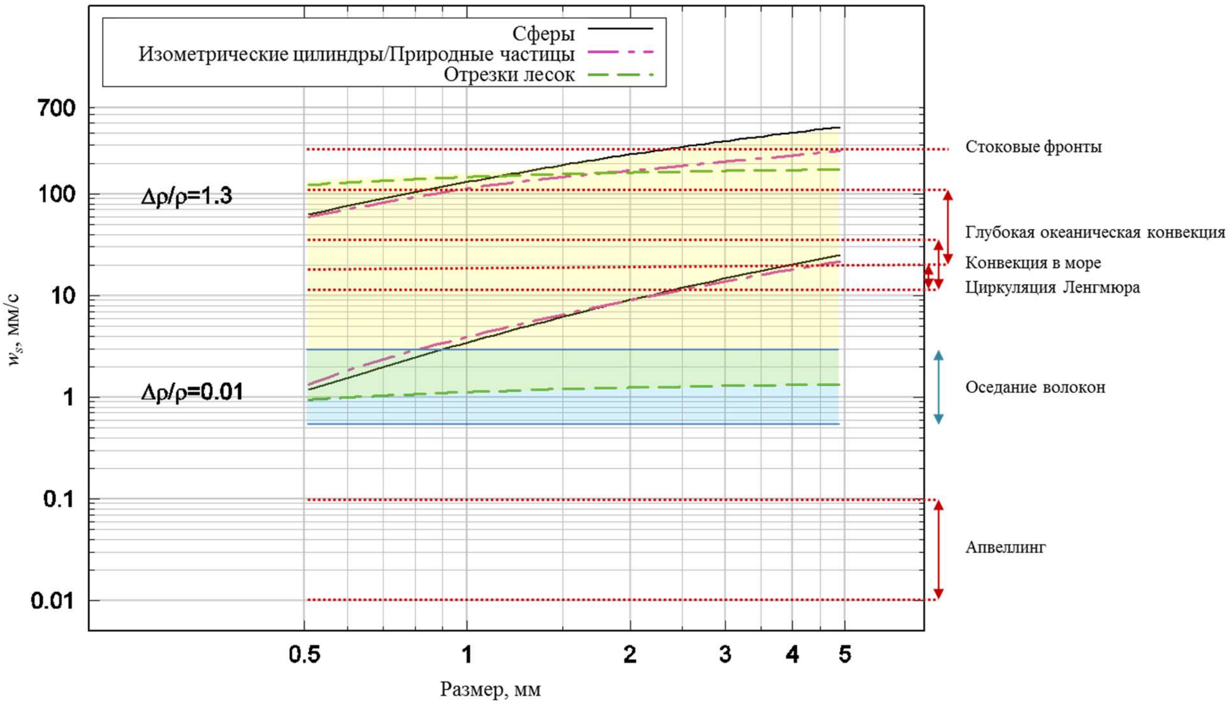

Рисунок 4. Рассчитанные значения скорости оседания частиц МП. Горизонтальная ось соответствует диаметрам сфер и изометрических цилиндров и длинам отрезков лесок диаметром 0.5 мм. В построении кривых использовались: приближение Дитриха [Dietrich, 1982] для расчета скорости оседания сферических частиц (черная сплошная кривая); приближение Аренса [Ahrens, 2000] – для 3D фрагментов неправильной формы (лиловая штрих-пунктирная кривая); и новая аппроксимация, представленная в формуле (1), – для длинных цилиндрических частиц диаметром 0.5 мм (аналогичных по форме отрезкам лесок). Расчеты проводились с использованием безразмерного отношения разности плотности частицы и воды к плотности воды (1 г/см^3): $\Delta\rho/\rho = (\rho_s - \rho)/\rho$. Желтая заливка покрывает область расчетных значений скорости оседания частиц в диапазоне значений плотности 1.01-2.3 характерном для пластиковых полимеров. Голубой заливкой обозначен диапазон экспериментальных значений скорости оседания волокон. Красными пунктиром показаны характерные значения вертикальных составляющих движений среды. На основе графика, опубликованного в [Khatmullina and Isachenko, 2017]

Можно заключить, что (i) волокна легко удерживаются в турбулентной среде и разносятся течениями, поэтому они превалируют повсеместно в водной толще; (ii) чувствительность волокон даже к небольшим вертикальным составляющим турбулентных пульсаций скорости может являться объяснением повышенных концентраций этих частиц на поверхностном и придонном горизонтах; (iii) сферические пеллеты, угловатые пеллеты и частицы МП более крупного размера, имеющие более высокие скорости оседания, будут оседать в непосредственной близости от источника. Поскольку основным источником МП в морской среде считается берег [Efimova et al., 2019] и вынос рек [Wagner et al., 2014]; предположительно, большие концентрации МП могут быть обнаружены в прибрежной зоне и эстуариях.

Выводы по четвертой главе суммируются в **разделе 4.5**.

В **Заключении** представлены основные результаты работы:

1. В результате анализа отобранных проб in situ было показано, что средние значения концентрации частиц микропластика (0.5–5 мм) в водной толще Балтийского моря имеют порядок 204±65 ед./м^3 (доверительный интервал 95%). Преобладающим типом частиц являются волокна. Вертикальное распределение частиц МП неоднородно: концентрации МП в приповерхностных и придонных слоях в 4–6 раз превышают концентрации на промежуточных горизонтах, это различие подтверждено статистически.

2. Анализ доступных литературных данных дает основание полагать, что физические и геометрические свойства частиц МП изменяются со временем нахождения в окружающей среде под действием специфических процессов разрушения (физической, химической, биологической природы), биообрастания и агрегации с другими частицами на различных временных масштабах (от нескольких часов до сотен лет).

3. Форма частицы (сферическая, цилиндрическая, удлиненная и т.д.) определяет характер ее движения и, следовательно, выбираемую полуэмпирическую зависимость для скорости ее оседания. В результате сравнительного анализа полученных в лабораторном эксперименте значений скорости оседания частиц МП разных форм и рассчитанных по имеющимся в литературе аппроксимациям скорости оседания в качестве параметризаций оседания в численном моделировании переноса МП предложено использовать приближение Дитриха [Dietrich, 1982] для сферических частиц МП, формулу Аренса [Ahrens, 2000] для цилиндрических и угловатых частиц МП, и формулу, предложенную автором, для удлиненных цилиндрических частиц МП (отрезков лесок).

4. Рассчитанные для морской среды значения скорости оседания сферических, цилиндрических и удлиненных цилиндрических частиц МП характерного размера 0.5–5 мм и плотности 1.01–2.3 г/см^3 (полученные с использованием вышеназванных формул, показавших наибольшую сходимость с экспериментальными данными) находятся в диапазоне от 0.9 до 500 мм/с. Скорость оседания волокон в лабораторном эксперименте имела порядок единиц мм/с.

5. Сопоставление известных из литературы значений вертикальных составляющих турбулентных пульсаций скорости конвективного перемешивания, апвеллинга и циркуляции Ленгмюра, движения вод в прифронтовых областях со значениями скорости оседания МП, рассчитанными по выбранным формулам, позволяет полагать, что перечисленные физические процессы могут существенно влиять на перенос и вертикальное распределение частиц МП в морской среде.

6. Следствием такого влияния может быть нахождение частиц МП со скоростями оседания, сравнимыми со значениями турбулентных пульсаций скорости в морской среде, во взвешенном состоянии. Таким образом, частицы МП могут рассматриваться как новый тип взвеси в морской среде. Это частично подтверждается соответствием вертикального распределения волокон (скорость оседания 1–2 мм/с) распределению взвешенного неорганического вещества, а также профилям турбулентной диссипации. Как взвешенное вещество волокна могут распространяться на большие расстояния от источника, объясняя превалирование именно этого типа МП в пробах как в толще вод Балтийского моря, так и в других акваториях. Частицы МП с более высокими скоростями оседания будут преимущественно оседать вблизи источников загрязнения (например, в прибрежной зоне или устьевых областях рек).

СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи, опубликованные в изданиях из перечня ВАК:

1. Khatmullina L. Settling velocity of microplastic particles of regular shapes / **L. Khatmullina**, I. Isachenko // Marine Pollution Bulletin. – 2017. – Vol. 114. – № 2. – P. 871–880.

2. Bagaev A. Anthropogenic fibres in the Baltic Sea water column: Field data, laboratory and numerical testing of their motion / A. Bagaev, A. Mizyuk, **L. Khatmullina**, I. Isachenko, I. Chubarenko // Science of The Total Environment. – 2017. – Vol. 599. – P. 560–571.

3. Bagaev A. Anthropogenic microliter in the Baltic Sea water column / A. Bagaev, **L. Khatmullina**, I. Chubarenko // Marine Pollution Bulletin. – 2018. – Vol. 129. – № 2. – P. 918–923.

Статья в международном издании, не входящем в перечень ВАК:

4. Khatmullina L. Transport of marine microplastic particles: why is it so difficult to predict? / **L. Khatmullina,** I. Chubarenko // Anthropocene Coasts. – 2019. – Vol. 2. – P. 293–305.

Глава в коллективной монографии:

5. Chubarenko I. Behavior of Microplastics in Coastal Zones / I. Chubarenko, E. Esiukova E., A. Bagaev, I. Isachenko, N. Demchenko, M. Zobkov, I. Efimova, M. Bagaeva, **L. Khatmullina** // Eddy Y. Zeng (ed.). Microplastic Contamination in Aquatic Environments. – Elsevier, 2018. – P. 175–223.

Опубликованные тезисы докладов:

6. Khatmullina L. Experimenting on settling velocities of negatively buoyant microplastics **/ L. Khatmullina**, I. Isachenko, I. Chubarenko, E. Esiukova // Conference Full-size Proceedings. EMECS’11 – Sea Coasts XXVI Joint Conference, 22–27 August 2016. Saint-Petersburg, Russia. – 2016. – P. 532–541.

7. Isachenko I. Experimenting on settling velocity of cylindrical particles (abstract) / I. Isachenko, **L. Khatmullina**, I. Chubarenko // Baztan J. et al. (ed.). MICRO 2016: Fate and Impact of Microplastics in Marine Ecosystems: From the Coastline to the Open Sea. – Elsevier, 2016. – P. 126.

8. Khatmullina L. Microplastics in the Baltic Sea water: fibers everywhere / **L. Khatmullina**, A. Bagaev, I. Chubarenko // Geophysical Research Abstracts. – 2017. – Vol. 19. – P. 1050.

9. Хатмуллина Л.И. Влияние формы на процесс осаждения частиц микропластика / **Л.И. Хатмуллина**, Исаченко И.А. // Комплексные исследования Мирового океана. Материалы II Всероссийской научной конференции молодых ученых, г. Москва, 10–14 апреля 2017 г. [Электронный ресурс]. – Москва: ИО РАН, 2017. – С. 294–296.

10. Ефимова И.В. Механическая деградация микропластика в прибойной зоне моря / И.В. Ефимова, И.П. Чубаренко, М.А. Багаева, **Л.И. Хатмуллина** // Процессы в геосредах. Специальный выпуск. Материалы III Всероссийской научной конференции молодых ученых «Комплексные исследования Мирового океана». – 2018. – Т. 17. – № 3. – С. 91.

11. Bagaev A. Anthropogenic microlitter in the Baltic Sea with the emphasis on microfibers / A. Bagaev, **L. Khatmullina**, I. Chubarenko // Book of abstracts. Sixth International Marine Debris Conference, 12–16 March 2018. San Diego, USA. – 2018. – P. 506.

12. Хатмуллина Л.И. Некоторые аспекты переноса частиц микропластика в морской среде / **Л.И. Хатмуллина** // Сборник трудов Международного симпозиума «Мезомасштабные и субмезомасштабные процессы в гидросфере и атмосфере». 30 октября–2 ноября 2018 г., Москва. – Москва: ИОРАН, 2018. – С. 359.

13. Khatmullina L. Microplastics distribution in the water column / **L. Khatmullina** // Geophysical Research Abstracts. – 2019. – Vol. 21. – P. 1862.

14. Khatmullina L. Microplastics settling – flat particles and fibers / **L. Khatmullina** // Book of abstracts. International conference on microplastic pollution in the Mediterranean Sea, 15-18 September 2019. Capri, Italy. – 2019. – P. 65.