

О.Г.Моисеенко, Е.В.Медведев

*Морской гидрофизический институт НАН Украины, г.Севастополь*

**СОСТОЯНИЕ КОМПОНЕНТОВ КАРБОНАТНОЙ СИСТЕМЫ  
ВОД СЕВАСТОПОЛЬСКОЙ БУХТЫ  
ПО ДАННЫМ ЭКСПЕДИЦИОННЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ 2009 г.**

Изучено состояние карбонатной системы морских вод в поверхностном и придонном слоях Севастопольской бухты, а также за ее пределами. Рассчитаны компоненты карбонатной системы. Выявлен вклад каждого из компонентов в величину общего неорганического углерода. Определено направление, интенсивность потока углекислого газа и основные источники CO<sub>2</sub> в Севастопольской бухте. Дана сравнительная оценка различных районов бухты в соответствии с наблюдаемыми в них изменениями соотношений компонентов цикла углерода.

**КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА:** *поток углекислого газа, цикл углерода, эвазия, карбонатная система, мониторинг, Севастопольская бухта.*

Первое десятилетие текущего столетия было обусловлено продолжающимся обострением геоэкологической ситуации, несмотря на ужесточение природоохранных законов и усиление контроля над их исполнением. Основную причину этого ученые видят в том, что произошли заметные антропогенные нарушения циклических природных процессов, так называемых кругооборотов, самым заметным и наиболее опасным является нарушение биогеохимического цикла углерода.

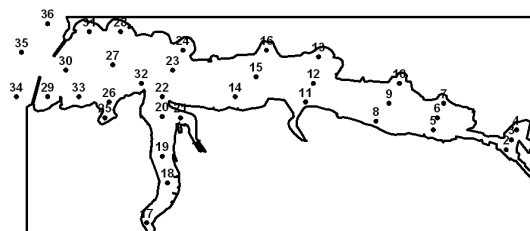
Ключевую роль в цикле углерода играет углекислый газ, один из наиболее значимых парниковых газов, отличающийся тем, что не просто растворяется в воде, как другие газы, а реагирует с водой с образованием продуктов диссоциации угольной кислоты, которые в совокупности представляют собой карбонатную систему морских вод.

Целью данной работы являлось продолжение изучения состояния карбонатной системы вод Севастопольской бухты – расчёт современного состояния и анализ пространственного распределения компонентов карбонатной системы морских вод в бухте и за её пределами, а также определение направления и интенсивности потоков углекислого газа на границе «вода – атмосфера».

Объектом настоящих исследований была выбрана Севастопольская бухта [1], поскольку нарушение равновесия между взаимосвязанными природными процессами, прежде всего, характерно для прибрежных зон, где антропогенное влияние наиболее велико. Экспедиционные исследования проводились в рамках программы многолетнего мониторинга бухт Севастопольского региона, начатого в 1998 г.

Результаты более ранних исследований процессов цикла углерода и соотношения его компонентов в экосистеме Севастопольской бухты представлены в работах [1 – 5].

**Методы и материалы.** В работе использованы и обобщены данные натурных измерений в Севастопольской бухте полученные в результате экс-



Р и с . 1 . Схема станций отбора проб воды в Севастопольской бухте в 2009 г.

педиций по схеме из 36 станций (рис.1). Пробы воды отбирались в марте, июне и сентябре 2009 г.

В пробах воды, отобранных из поверхностного (0 – 1 м) и придонного слоев, определяли температуру, соленость, величину pH, общую щелочность. Химический анализ проб проводили в соответствии с руко-

водством «Методы гидрохимических исследований океана» [6].

Расчетным путем определены: концентрация диоксида углерода ( $\text{CO}_2$ ) и его парциальное давление ( $p\text{CO}_2$ ), концентрации карбонатных ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) и гидрокарбонатных ( $\text{HCO}_3^-$ ) ионов, концентрация общего растворённого неорганического углерода ( $\text{TCO}_2$ ). В качестве исходных данных для расчета элементов карбонатной системы служили общая щелочность ( $Alk$ ) и pH, которые измерялись в день отбора проб. Общая щелочность определялась методом прямого потенциометрического титрования 50 мл морской воды 0,02н раствором соляной кислоты [6] с применением высокоточной поршневой бюретки *Dosimat* – 765 (фирма Metrohm, Швейцария). Величину pH определяли с помощью иономера И-130М с использованием буферных растворов шкалы *NBS* [7]. Стандартное отклонение при измерении 10 параллельных проб составило 0,02 ед. pH. Для расчета элементов карбонатной системы использовались также константы угольной кислоты, рекомендованные отделом морских наук ЮНЕСКО [8]. При этом предполагалось, что бор является консервативным элементом, а его содержание пропорционально солености ( $S$ ). Поэтому содержание бора рассчитывалось по солености [9]. Зависимость констант диссоциации борной и угольной кислот от давления, а также влияние диссоциации воды, фосфорной и серной кислот, так же как плавиковой и других кислот, присутствующих в малых концентрациях в морской воде, на величину щелочности не учитывались.

**Результаты и обсуждение.** Растворенный в воде углекислый газ, находящийся в равновесии с угольной кислотой и продуктами ее диссоциации, представляет собой карбонатную систему, которая является основной буферной системой морских вод и представляет собой совокупность равновесий:



Современное состояние карбонатных равновесий обуславливается соотношением его компонентов и пространственным распределением содержания каждого компонента карбонатной системы. Поэтому настоящее исследование представляет собой анализ содержания и распределения в акватории Севастопольской бухты растворенного  $\text{CO}_2$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ , равновесного  $p\text{CO}_2$  и  $\text{TCO}_2$ .

Изменение концентрации растворенного диоксида углерода иллюстрирует табл.1.

Концентрации растворенного диоксида углерода в марте 2009 г. в поверхностном и придонном слоях были близки (табл.1). Они изменялись в

Т а б л и ц а 1. Средняя концентрация растворенного диоксида углерода в различных районах Севастопольской бухты, мкмоль/л.

районы Севастопольской бухты	№ станции	март 2009 г.		июнь 2009 г.		сентябрь 2009 г.	
		пов- сть	дно	пов- сть	дно	пов- сть	дно
р.Черная	1	13,9	12,7	13,8	13,4	13,9	11,1
восточная часть	2 – 7	12,6	12,8	12,4	15,4	9,8	10,1
центральная часть	8 – 16	13,7	12,8	11,9	17,1	9,1	9,5
б.Южная	17 – 22	12,4	12,6	12,8	16,8	9,0	9,7
б.Артиллерийская	25, 26	12,0	11,9	12,7	12,7	8,8	8,5
западная часть	23, 24, 27 – 33	12,5	12,3	13,2	14,3	8,7	9,0
б.Севастопольская	2 – 33	12,5	12,8	12,6	15,7	9,1	9,4
за бухтой	34 – 36	12,7	12,6	13,6	14,9	9,3	9,0

пределах от 11,5 (ст.22) до 13,9 (ст.1) мкмоль/л в поверхностном и от 11,4 (ст.22) до 14,7 (ст.10) мкмоль/л в придонном слое. Для р.Черной и центральной части бухты были отмечены несколько более высокие значения для поверхностного слоя вод, чем для придонного, что ранее нами не наблюдалось [1, 4]. Также не было отмечено существенных различий в концентрациях  $\text{CO}_2$  в бухте и за её пределами. В июне 2009 г. значения концентрации растворенного  $\text{CO}_2$  были выше весенних значений. Летом минимальные значения, как для поверхностного, так и для придонного слоя вод были зарегистрированы в центральной части бухты 11,5 (ст.8) и 11,8 (ст.10) мкмоль/л соответственно. Максимальные значения были обнаружены на ст.32 (18,7 мкмоль/л) для поверхностного и на ст.8 (38,5 мкмоль/л) для придонного слоя. Для придонного слоя вод значения  $\text{CO}_2$  были выше чем для поверхностного, что является характерным для Севастопольской бухты. Отличительной особенностью экспедиции в июне 2009 г. от всех предыдущих являлся тот факт, что концентрации  $\text{CO}_2$  за бухтой мало отличались от концентраций  $\text{CO}_2$  в бухте, а для поверхностного слоя даже превышали их, что ранее не регистрировалось. В сентябре 2009 г. в поверхностном слое вод бухты концентрация растворенного диоксида углерода изменялась от 8,0 (ст.28) до 10,2 (ст.17) мкмоль/л, максимальное значение было зарегистрировано в водах р.Чёрной на ст.1 (13,8 мкмоль/л). В придонном слое вод значения этого показателя в бухте были преимущественно выше его значений в поверхностном слое (табл.1), кроме р.Черной, б.Артиллерийской и станций, находящихся за молотом Севастопольской бухты, что также ранее не было замечено. Максимальная концентрация  $\text{CO}_2$  в придонном слое была отмечены на ст.19 (11,4 мкмоль/л) в б.Южной. Минимальная – на ст.26 (8,0 мкмоль/л) в б.Артиллерийской. Концентрации  $\text{CO}_2$  за бухтой мало отличались от концентраций в пределах бухты.

Содержание растворенного диоксида углерода в морской воде должно отражать протекание природных процессов периодической внутригодовой изменчивости, которая определяется изменением температуры вод и циклически развитием морской биоты. Высокие концентрации в холодное

время года predeterminedены накоплением  $\text{CO}_2$  из-за снижения интенсивности фотосинтетических процессов. В теплые периоды, наоборот, должно иметь место его активное потребление, концентрация растворенного диоксида углерода летом почти в два раза ниже, чем зимой [12]. Что касается Севастопольской бухты, то в 2009 г. такого рода изменений концентрации  $\text{CO}_2$  отмечено не было. Летние концентрации практически не отличались от измеренных в марте или даже превышали их (для придонного слоя), незначительно снижаясь к сентябрю. Процесс деструкции органического вещества, видимо, преобладал над процессом фотосинтеза и над процессом растворения карбонатов, как аллохтонного, так и автохтонного происхождения. Депонирование водами бухты растворенного  $\text{CO}_2$  можно объяснить только наличием источников нестойкого органического вещества антропогенного характера, которые интенсифицировались в летний период. В придонном слое к этим источникам добавлялся ещё один: поток органического вещества образовавшегося в поверхностном слое вод в результате фотосинтетической деятельности. Исчезновение отличий между полем концентраций в бухте и за ней, которые до 2009 г. нами отмечались [1 – 4], произошло, очевидно, из-за возникновения за молом Севастопольской бухты источника органического вещества, вероятнее всего, сброса хозяйственно-бытовых сточных вод.

Межсезонные изменения и пространственное распределение концентрации гидрокарбонатного иона в водах Севастопольской бухты происходило аналогично изменению и распределению концентрации растворенного диоксида углерода (табл.2).

В марте 2009 г. концентрация  $\text{HCO}_3^-$  в поверхностном слое изменялась незначительно от 2642 (ст.26) до 2748 (ст.8), 2747 (ст.1, 7) мкмоль/л. Повышенными значениями характеризовались районы бухты, находящиеся под влиянием паводковых вод р.Черной: восточная и центральная части бухты (табл.2). В придонном слое вод были определены концентрации гидрокарбонатного иона немногим отличающиеся от концентраций в поверхностном слое. Концентрации  $\text{HCO}_3^-$  изменялись в пределах от 2632 (ст.32) до 2773 (ст.6), 2772 (ст.9) мкмоль/л. В б.Южной, в западной части Севастопольской

Т а б л и ц а 2. Средняя концентрация гидрокарбонатного иона в различных районах Севастопольской бухты, мкмоль/л.

районы Севастопольской бухты	№ станции	март 2009 г.		июнь 2009 г.		сентябрь 2009 г.	
		пов-сть	дно	пов-сть	дно	пов-сть	дно
р.Черная	1	2747	2687	2648	2621	2663	2556
восточная часть	2 – 7	2735	2735	2595	2691	2514	2534
центральная часть	8 – 16	2712	2722	2575	2703	2475	2497
б.Южная	17 – 22	2693	2683	2619	2740	2476	2509
б.Артиллерийская	25, 26	2649	2645	2607	2639	2479	2465
западная часть	23, 24, 27 – 33	2681	2663	2621	2672	2454	2472
б.Севастопольская	2 – 33	2700	2696	2602	2695	2477	2497
за бухтой	34 – 36	2680	2664	2649	2713	2479	2445

бухты, а также за пределами бухты в поверхностном слое регистрировались концентрации  $\text{HCO}_3^-$  более высокие, чем в придонном (табл.2), что свидетельствует о разбавлении поверхностного слоя вод в этих районах пресными водами, скорее всего муниципальными стоками. В ходе летней экспедиции было обнаружено закономерное снижение концентраций гидрокарбонатного иона в бухте, по сравнению с весенними значениями. Сохранение высокого содержания  $\text{HCO}_3^-$  за бухтой и даже увеличение его концентрации в придонном слое (табл.2) было отмечено впервые в июне 2009 г. [1, 4] В поверхностном слое концентрации менялись от 2558 (ст.8) до 2757 (ст.32) мкмоль/л, в придонном – от 2780 (ст.10) до 2980 (ст.8) мкмоль/л. Концентрация  $\text{HCO}_3^-$  в сентябре 2009 г. изменялась в интервале от 2420 (ст.28) до 2663 (ст.1) мкмоль/л в поверхностном слое и от 2497 (ст.22, 26) до 2593 (ст.19) мкмоль/л в придонном слое. Концентрации  $\text{HCO}_3^-$  выше средних в поверхностном слое вод были зарегистрированы на ст.1 и в восточной части бухты, в придонном слое зонами повышенных концентраций можно назвать р.Черную, восточную часть бухты и б.Южную (табл.2). Содержание гидрокарбонатного иона в Севастопольской бухте и за её пределами отличалось незначительно.

Изменения концентрации гидрокарбонатного иона природного характера большей частью определялся паводками р.Черной, которые достигают наибольшей интенсивности в зимне-весенний период. Поэтому повышенные концентрации гидрокарбонатного иона в марте 2009 г. обусловлены естественно-природными процессами. Повышенные концентрации  $\text{HCO}_3^-$  в придонном слое вод летом объясняются сдвигом динамического равновесия (1): при дополнительном поступлении  $\text{CO}_2$ , большая часть которого имеет антропогенное происхождение, равновесие сдвигается в сторону образования  $\text{HCO}_3^-$ .

Карбонатному иону свойственен противоположенный характер сезонных изменений по сравнению с диоксидом углерода и гидрокарбонатным карбонатным ионом (табл.3).

В поверхностном слое вод для всех сезонов сохранялась тенденция к увеличению концентрации  $\text{CO}_3^{2-}$  от устья р.Черной к выходу из бухты. В марте 2009 г. она изменялась от 251 (ст.1) до 290 (ст.6) мкмоль/л, в июне

Т а б л и ц а 3. Средняя концентрация карбонатного иона в различных районах Севастопольской бухты, мкмоль/л.

районы Севастопольской бухты	№ станции	март 2009 г.		июнь 2009 г.		сентябрь 2009 г.	
		пов-сть	дно	пов-сть	дно	пов-сть	дно
р.Черная	1	251	266	287	287	269	325
восточная часть	2 – 7	275	272	308	261	354	349
центральная часть	8 – 16	268	255	315	253	372	361
б.Южная	17 – 22	271	268	302	241	376	361
б.Артиллерийская	25, 26	275	277	302	284	386	394
западная часть	23, 24, 27 – 33	269	270	294	270	383	376
б.Севастопольская	2 – 33	271	266	305	259	373	365
за бухтой	34 – 36	266	267	282	257	366	367

2009 г. – от 229 (ст.32) до 324 (ст.10) мкмоль/л, в сентябре 2009 г. – от 269 (ст.1) до 347 (ст.17) мкмоль/л. Для придонного слоя вод отмеченная для поверхностного слоя тенденция увеличения концентрации  $\text{CO}_3^{2-}$  от устья р.Черной к выходу из бухты была присуща только осенним измерениям. В сентябре 2009 г. концентрация  $\text{CO}_3^{2-}$  в придонном слое изменялась от 324 (ст.19) до 412 (ст.26) мкмоль/л. Весной и летом центральная часть бухты и б.Южная характеризовались пониженными концентрациями  $\text{CO}_3^{2-}$  (табл.3). В марте 2009 г. концентрация карбонатного иона менялась в пределах от 243 (ст.10) до 287 (ст.22) мкмоль/л. В июне 2009 г. в придонном слое был обнаружен ярко выраженный минимум 116 мкмоль/л (ст.8) на остальной акватории бухты концентрация  $\text{CO}_3^{2-}$  колебалась от 201 (ст.20) до 312 (ст.10) мкмоль/л.

В результате интенсификации фотосинтетической деятельности и снижения паводковой активности р. Черной в летний период должно иметь место снижение концентрации растворенного  $\text{CO}_2$  и  $\text{HCO}_3^-$ , что должно, в свою очередь, приводить к росту концентрации карбонатных ионов (уравнение (1)). Однако, в 2009 г. небольшое повышение концентрации  $\text{CO}_3^{2-}$  наблюдалось только в сентябре, когда несколько снизилась рекреационная нагрузка на бухту. В июне переизбыток  $\text{CO}_2$  в придонном слое привёл к тому, что летние концентрации  $\text{CO}_3^{2-}$  были минимальными за год. Дополнительные поступления  $\text{CO}_2$ , как за счет внешних, так и за счёт внутри водоёмных источников привели сдвигу карбонатного равновесия в сторону образования гидрокарбонатов (уравнение (1)). В поверхностном слое часть диоксида углерода не реагировала с  $\text{CO}_3^{2-}$ , обеспечивая равновесную с атмосферой концентрацию гидратированного  $\text{CO}_2$ , поэтому содержание  $\text{CO}_3^{2-}$  было выше, чем в придонном, но ниже величин полученных в сентябре. Таким образом, сезонные изменения концентрации карбонатных ионов нельзя назвать естественно-природными.

Суммарное содержание растворенных форм  $\text{CO}_2$ ,  $\text{HCO}_3^-$  и  $\text{CO}_3^{2-}$  называют общим растворенным неорганическим углеродом ( $\text{TCO}_2$ ):

$$\text{TCO}_2 = [\text{CO}_2] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}]. \quad (2)$$

Распределение общего растворенного неорганического углерода в различных районах Севастопольской бухты приводятся ниже (табл.4).

Максимальные значения  $\text{TCO}_2$  были отмечены весной (табл.4), заметных отличий в концентрации  $\text{TCO}_2$  между поверхностным и придонным слоями не наблюдалось. В придонном слое бухты летом и осенью были отмечены более высокие значения, чем в поверхностном. Значения  $\text{TCO}_2$  за бухтой осенью и весной были ниже, чем внутри её, а летом – выше.

Минимальное значение  $\text{TCO}_2$  в марте 2009 г. в поверхностном слое было зарегистрировано на ст.26 (2931 мкмоль/л), максимальные на ст.8 и 7 (3037 и 3032 мкмоль/л). Летом значения концентраций  $\text{TCO}_2$  в бухте колебались в пределах от 2892 (ст.5) до 3014 (ст.32) мкмоль/л. В придонном слое наблюдалось крайне неравномерное распределение  $\text{TCO}_2$ , интервал изменения концентрации составил от 2904 (ст.10) до 3135 (ст.8) мкмоль/л. Можно выделить две зоны повышенных концентраций: центральную часть Севастопольской бухты и Южную бухту. В сентябре 2009 г. в поверхностном слое минимальная концентрация  $\text{TCO}_2$  была обнаружена за бухтой на ст.36 (2827 мкмоль/л), в бухте значения  $\text{TCO}_2$  изменялись от 2833 (ст.28) до

Т а б л и ц а 4. Средняя концентрация общего растворенного неорганического углерода в различных районах Севастопольской бухты, мкмоль/л

районы Севастопольской бухты	№ станции	март 2009 г.		июнь 2009 г.		сентябрь 2009 г.	
		пов- сть	дно	пов- сть	дно	пов- сть	дно
р.Черная	1	3012	2966	2949	2922	2946	2892
восточная часть	2 – 7	3023	3020	2915	2968	2878	2893
центральная часть	8 – 16	2992	2991	2902	2973	2856	2868
б.Южная	17 – 22	2977	2964	2934	2998	2861	2880
б.Артиллерийская	25, 26	2937	2934	2921	2936	2873	2868
западная часть	23, 24, 27 – 33	2962	2946	2928	2957	2845	2857
б.Севастопольская	2 – 33	2983	2975	2919	2970	2859	2872
за бухтой	34 – 36	2959	2943	2945	2985	2854	2821

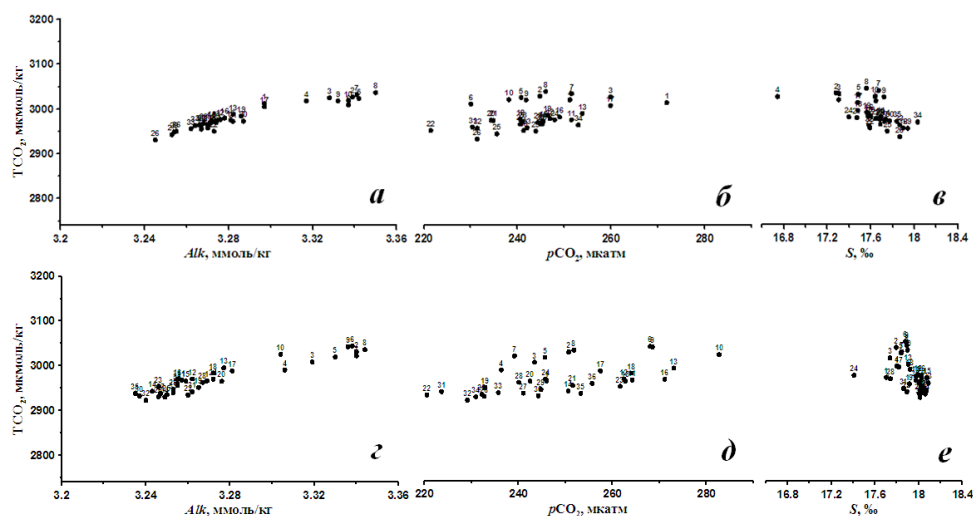
2946 (ст.17) мкмоль/л, максимальное значение было обнаружено в устье р.Черной на ст.1 (2946 мкмоль/л). Минимальная концентрация  $\text{TCO}_2$  в придонном слое была также обнаружена за пределами бухты на ст.35 (2761 мкмоль/л), в бухте этот компонент менялся от 2834 (ст.22) до 2929 (ст.4) мкмоль/л.

В шельфовой зоне 90 % и более концентрации  $\text{TCO}_2$  обеспечивается поступлением  $\text{HCO}_3^-$  [13], поэтому справедливо было бы ожидать, что характер изменений концентрации  $\text{TCO}_2$  будет аналогичен характеру изменений гидрокарбонатного иона. Однако, тенденция к снижению в летний период концентрации  $\text{TCO}_2$  была отмечена только в устье р.Черной. Далее к выходу из бухты и, особенно, в придонном слое значения были довольно высоки, зачастую даже превышая зимние. Несколько снизились значения концентраций  $\text{TCO}_2$  в сентябре, когда поступление органического вещества в бухту несколько уменьшилось, а фотосинтетические процессы ещё были достаточно интенсивны.

Величина  $\text{TCO}_2$  является мерой, происходящих в карбонатной системе изменений. Постоянство этого параметра говорит о том, что, несмотря на изменения соотношений компонентов карбонатной системы, суммарный запас растворенного неорганического углерода в экосистеме остаётся постоянным. Значительное изменение его концентрации означает дополнительное поступление или исчерпывание какого-либо компонента или компонентов карбонатной системы в результате протекания естественных природных (фотосинтез, паводковые явления и т.п.) или антропогенных (ливневые, канализационные сбросы, топливо и т.д.) процессов.

Чтобы выяснить, вкладом какого из компонентов карбонатной системы вызваны сезонные изменения  $\text{TCO}_2$ , и сделать предположение о возможных их источниках и стоках, были построены зависимости  $\text{TCO}_2$  от  $p\text{CO}_2$  – иллюстрирует вклад  $\text{CO}_2$ ;  $\text{TCO}_2$  от  $\text{Alk}$  – показывает суммарный вклад ионов  $\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}$ , поскольку  $\text{Alk} = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}]$  и  $\text{TCO}_2$  от  $S$  – позволяет оценить изменение величины  $\text{TCO}_2$  за счет гидрокарбонатного иона, поскольку большая его часть поступает с пресными водами (рис.2 – 4).

В марте 2009 г. в значения  $\text{TCO}_2$  основной вклад вносили ионы  $\text{HCO}_3^-$  и



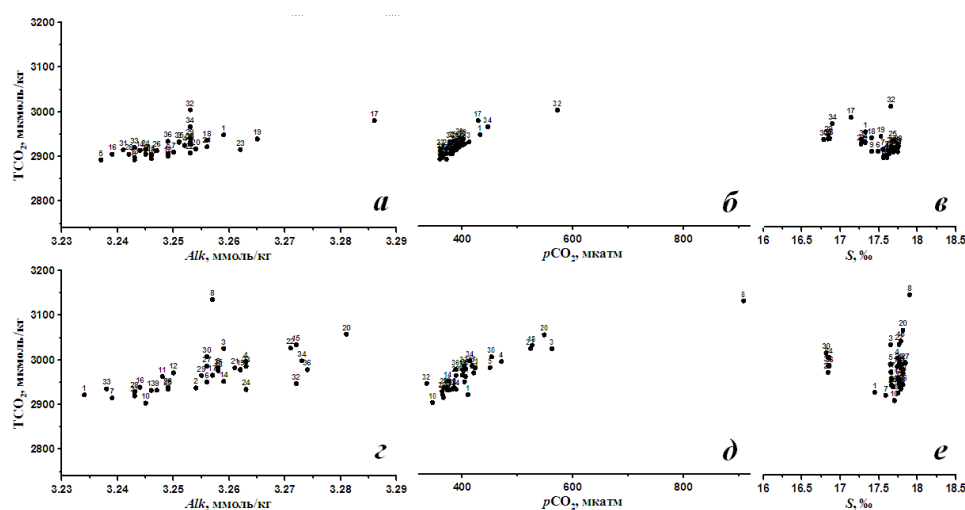
Р и с . 2 . Зависимости  $\text{TCO}_2$  от  $\text{Alk}$ ,  $\text{TCO}_2$  от  $p\text{CO}_2$ ,  $\text{TCO}_2$  от  $S$  по данным экспедиции в марте 2009 г.: поверхностный (а, б, в) слой, придонный слой (г, д, е).

$\text{CO}_3^{2-}$ : пробы, имевшие значения выше среднего по бухте (2983 мкмоль/кг), характеризовались более высокой щелочностью и имели более низкую соленость, чем пробы со значением близкие к среднему значению и ниже его (рис.2, а – в). Восточную часть бухты можно характеризовать, как провинцию с повышенными значениями  $\text{TCO}_2$ , причем в поверхностном слое в основном благодаря вкладу  $\text{HCO}_3^-$ , так как наблюдались повышенные значения  $\text{Alk}$  и пониженные  $S$ , а в придонном –  $\text{CO}_3^{2-}$  (рис.2, а, в), поскольку понижение  $S$  не было отмечено.

Учитывая эти обстоятельства, можно с уверенностью говорить, что изменения концентрации  $\text{TCO}_2$  носят естественно природный характер и вызваны паводковыми явлениями р. Чёрной. На ст.1 в р.Чёрной основной вклад в величину  $\text{TCO}_2$  вносил растворенный диоксид углерода (рис.2, б) – продукт окисления органического вещества, которым, как правило, богаты речные вода, являющиеся так же естественным источником этого компонента. В куте бухты Южной (ст.17) так же наблюдалось распреснение поверхностных вод и значение  $p\text{CO}_2$ , выше среднего, поэтому был сделан вывод о наличии здесь источника пресных вод с повышенным содержанием органического вещества.

Как видно из рис.3, в летний период повышенные величины  $\text{TCO}_2$ , объясняются прежде всего активным депонированием  $\text{CO}_2$  (рис.3, б, г) водами бухты. Однако были выделены отдельные станции и провинции, где наблюдались повышенные концентрации всех компонентов карбонатной системы. На ст.17 (рис.3, а – в) в поверхностном слое наблюдалось и снижение  $S$ , и более высокое, чем на большинстве станций значение равновесного  $p\text{CO}_2$ , и максимальная  $\text{Alk}$ . Этот факт подтвердил предположение о наличие здесь источника пресных вод, содержащих большое количество органического вещества, скорее всего, природного источника поверхностных вод загрязненного муниципальными стоками. Кроме того, в силу мелководности и, соответственно, хорошей освещенности этой части бухты, активное протекание про-

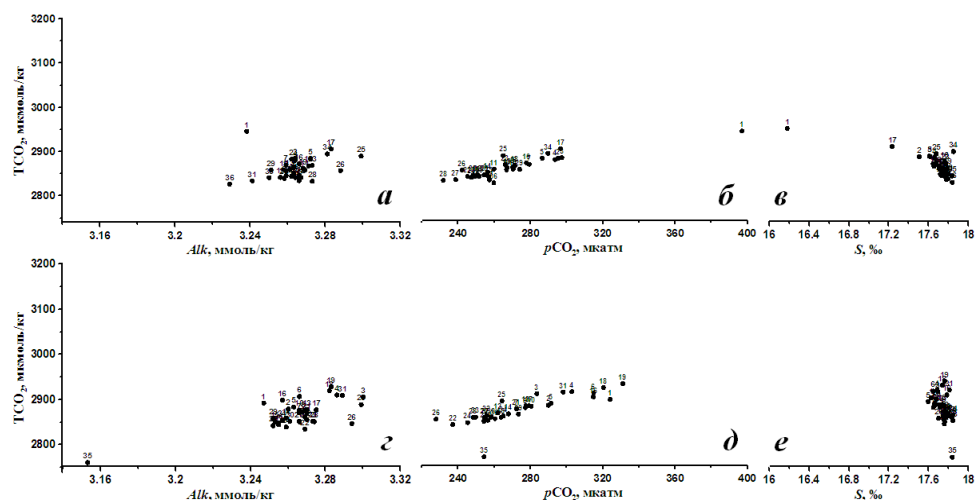




Р и с . 3 . Зависимости  $\text{ТСО}_2$  от  $\text{Alk}$ ,  $\text{ТСО}_2$  от  $p\text{CO}_2$ ,  $\text{ТСО}_2$  от  $S$  по данным экспедиции в июне 2009 г.: поверхностный (*а*, *б*, *в*) слой, придонный слой (*г*, *д*, *е*).

дукционных процессов также имело место. Причем, образование  $\text{CO}_2$  в результате окисления органического вещества, как внутри водоёмного прохождения, так и от внешних источников явно превосходило его потребление в результате фотосинтеза. Самая низкая соленость, как в поверхностном, так и в придонном слое была зарегистрирована в районе выхода из бухты и за бухтой на ст.29, 30, 34 – 36 (рис.3, *в*, *г*). Что говорит о появлении в 2009 г. в этом районе источника пресных вод, вероятнее всего, антропогенного характера, как было уже отмечено выше. Выделялся также район исторического центра Севастополя (ст.20, 22, 32), где и в поверхностном и придонном слое были обнаружены высокие значения  $p\text{CO}_2$ ,  $\text{Alk}$  и низкая  $S$  (рис.3). Здесь источниками продуктов диссоциации угольной кислоты, видимо, являются пресные воды антропогенного и техногенного происхождения с высоким содержанием нестойкого органического вещества. В летнее время в этом районе значительно увеличиваются количество и активность предприятий общественного питания расположенных на берегу бухты, количество туристических судов «река – море», маломерных туристических плавсредств и рейсовых катеров, что приводит к дополнительному поступлению в бухту таких загрязняющих веществ, как канализационные воды, горюче-смазочные, лакокрасочные материалы и т.п. На ст.8 в придонном слое максимальная величина  $\text{ТСО}_2$ , было обусловлена содержанием  $\text{CO}_2$  (рис.3, *д*). Глубина на этой станции составила 20 м, в то время как средняя глубина близлежащих станций (ст.5, 9, 11) 11,8 м, очевидно, что в образовавшемся локальном углублении, и, в результате этого, менее интенсивного водообмена, накапливается  $\text{CO}_2$ , который образуется в результате окисления органического вещества, поступающего из верхних слоёв воды.

В сентябре 2009 г. выделялись поверхностный слой на ст.1 (р.Чёрная) и ст.17 (кут б.Южной), отличающиеся от всех остальных станций и пониженными значениями  $S$  (рис.4, *в*), и высокими значениями  $p\text{CO}_2$  (рис.4, *б*), основной вклад, таким образом, в величину  $\text{ТСО}_2$  вносят  $\text{HCO}_3^-$ , поступающий в состав



Р и с . 4 . Зависимости ТСО<sub>2</sub> от Alk, ТСО<sub>2</sub> от pCO<sub>2</sub>, ТСО<sub>2</sub> от S по данным экспедиции в сентябре 2009 г.: поверхностный (а, б, в) слой, придонный слой (г, д, е).

ве поверхностных вод, и CO<sub>2</sub>, являющейся продуктом окисления органического вещества. На большей части акватории Севастопольской бухты величина ТСО<sub>2</sub>, поддерживалась концентрацией CO<sub>2</sub>, которая уменьшилась по сравнению с летним периодом, но оставалась выше весенних значений. Можно выделить район Артиллерийской бухты (ст.25, 26), где при близких к средним значениям S и pCO<sub>2</sub>, были определены повышенные значения Alk, что говорит о том, что основной вклад в величину ТСО<sub>2</sub> вносит CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> – продукт второй ступени диссоциации угольной кислоты.

Таким образом, на большей части акватории Севастопольской бухты повышение значений концентраций ТСО<sub>2</sub> объясняются дополнительным вкладом CO<sub>2</sub> в связи с окислением органического вещества, которым обогащены воды бухты летом, особенно придонный слой вод, и увеличением концентрации HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> в результате протекания реакции:



В годовом ходе концентраций ТСО<sub>2</sub> больше усматривается зависимость от сезонности жизнедеятельности человека, а не от естественно-природной смены времен года. Наиболее ощутимые изменения в соотношении компонентов карбонатной системы вносили не паводковые явления р. Черной зимой и весной и интенсификация процессов фотосинтеза летом, а активная, если не сказать стихийная, туристическая деятельность, вследствие которой летом увеличивается транспортная и муниципальная нагрузки на бухту.

Естественно предположить, что увеличение доли растворённого CO<sub>2</sub> в величине общего растворённого неорганического углерода приводит к снижению поглотительной способности воды бухты по отношению к углекислому газу.

Параметром, определяющим направление обмена углекислым газом между атмосферой и водой, является равновесное парциальное давление CO<sub>2</sub>, углекислый газ играет ключевую роль в процессах цикла углерода, поэтому наиболее часто используется исследователями в качестве показателя состояния цикла углерода водных бассейнов в целом и карбонатной системы в частности.

Таблица 5. Средняя концентрация равновесного парциального давления  $\text{CO}_2$  в различных районах Севастопольской бухты, мкатм.

районы Севастопольской бухты	№ станции	март 2009 г.		июнь 2009 г.		сентябрь 2009 г.	
		пов- сть	дно	пов- сть	дно	пов- сть	дно
р.Черная	1	272	246	432	410	397	324
восточная часть	2 – 7	246	247	392	440	287	292
центральная часть	8 – 16	246	265	369	456	263	275
б.Южная	17 – 22	240	245	392	450	264	282
б.Артиллерийская	25, 26	233	232	390	375	254	246
западная часть	23, 24, 27 – 33	241	241	402	389	252	260
б.Севастопольская	2 – 33	243	249	388	428	264	273
за бухтой	34 – 36	246	247	406	403	269	260

Отличительной особенностью результатов экспедиций 2009 г. от данных полученных в предыдущие годы является отсутствие существенных различий в величинах равновесного  $p\text{CO}_2$  в Севастопольской бухте и за моллом [1, 4] (табл.5).

Весной 2009 г. как в поверхностном, так и в придонном слое равновесное  $p\text{CO}_2$  было ниже атмосферного, которое составляет 380 мкатм по данным, полученным для побережья Крыма в 2009 г. [10]. В поверхностном слое равновесное  $p\text{CO}_2$  уменьшалось от устья р. Черной к выходу из бухты: от 272 (ст.1) до 221 (ст.22) мкатм. В бухте максимальные значения равновесного  $p\text{CO}_2$  были отмечены на ст.3, 17 и составили 260 мкатм. На ст.1 значения поверхностного слоя превышали значения придонного слоя вод. На акватории бухты и за ней, величины равновесного  $p\text{CO}_2$  в поверхностном и придонном слоях были практически равны, кроме центральной части бухты, но и там это отличие не превышало 7 %. Максимальное значение равновесного  $p\text{CO}_2$  для придонного слоя было обнаружено на ст.10 (283 мкатм) минимальное – на ст.22 (221 мкатм).

В июне 2009 г. впервые за время регулярных наблюдений за карбонатной системой Севастопольской бухты равновесное  $p\text{CO}_2$  в поверхностном слое вод на большей части акватории (более 2/3) было выше атмосферного, создавая условия для эвазии. Значения равновесного  $p\text{CO}_2$  в поверхностном слое менялось от 360 (ст.8) до 572 (ст.32) мкатм. В придонном слое вод были обнаружены более высокие величины равновесного  $p\text{CO}_2$ , чем в поверхностном, что характерно для экосистемы Севастопольской бухты в летний период [1, 4]. Обращает на себя внимание тот факт, что минимальному значению в поверхностном слое соответствовал максимум в придонном (908 мкатм (ст.8)) и, наоборот, на ст.32, где для поверхностного слоя был обнаружен максимум, наблюдали минимум (336 мкатм).

В сентябре 2009 г. в поверхностном слое вод значения равновесного  $p\text{CO}_2$  в бухте были ниже атмосферного равновесного  $p\text{CO}_2$  и изменялись от 232 (ст.28) до 297 (ст.3, 17) мкатм. Значение выше атмосферного было обнаружено в поверхностном слое вод р.Черной (397 мкатм (ст.1)). В придон-

ном слое также от восточной части бухты к западной отмечалось небольшое снижение равновесного  $p\text{CO}_2$  (табл.5). Максимум был зарегистрирован в б. Южной на ст.19 (332 мкатм) и был выше значения равновесного  $p\text{CO}_2$  на ст.1 (324 мкатм), минимум был обнаружен на ст.26 (228 мкатм). Таким образом, равновесное  $p\text{CO}_2$  в течение осенней экспедиции было ниже атмосферного. Исключение составила ст.1 в устье р.Черной.

Особенностью Севастопольской бухты всегда был значительный градиент  $p\text{CO}_2$ , между придонным и поверхностным слоями вод в летнее время, а так же между водами в бухте и за ней [1 – 5]. В 2009 г. этого отмечено не было. Более того, несмотря на вегетативный период в июне в поверхностном слое отмечались величины,  $p\text{CO}_2$ , создающие предпосылки для направления потока  $\text{CO}_2$  из воды в атмосферу, несмотря на то, что и атмосферное  $p\text{CO}_2$  за годы наблюдений за Севастопольской бухтой повысилось до 380 мкатм.

Разница между парциальным давлением любого газа в атмосфере и его равновесным парциальным давлением в воде приводит к возникновению потоков газа между водой и атмосферой. Для количественной оценки интенсивности газового обмена через поверхность раздела вода – атмосфера использовалось полуэмпирическое уравнение, предложенное Ю.И.Ляхиным [11]:

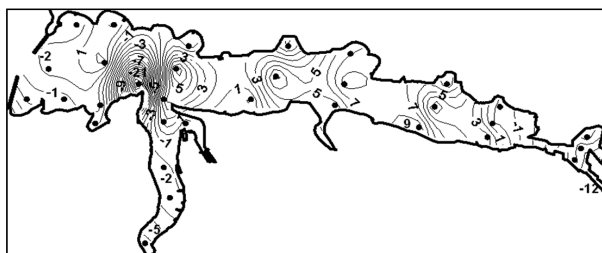
$$F^{\text{CO}_2} = nv \cdot \alpha^{m, \text{э}} \cdot \Delta p\text{CO}_2, \quad (3)$$

где  $\alpha^m$  – коэффициент инвазии при  $\Delta p\text{CO}_2 = \Delta p\text{CO}_2(\text{воздух}) - \Delta p\text{CO}_2(\text{вода}) > 0$ ,  $\alpha^{\text{э}}$  – коэффициент эвазии при  $\Delta p\text{CO}_2 = \Delta p\text{CO}_2(\text{воздух}) - \Delta p\text{CO}_2(\text{вода}) < 0$ ,  $nv$  – интегральный коэффициент, отражающий состояние поверхности моря (волны, пена, брызги) и показывающий, во сколько раз увеличивается скорость газового обмена при различных скоростях ветра над поверхностью моря по сравнению с идеальным штилем. Методика расчета  $\alpha^{m, \text{э}}$  и  $nv$  приводится в [11].

Оценив направление и интенсивность потока  $\text{CO}_2$  по приведенной формуле, можно сказать, что в 2009 г. Севастопольская бухта в целом поглощала углекислый газ из атмосферы, среднегодовая величина потока составила 14,17 моль $\text{CO}_2/\text{м}^2$ сутки. Несмотря на то, что бухта являлась преимущественно стоком углекислого газа из атмосферы в воду, из табл.б видно, что

Т а б л и ц а 6. Средняя величина потока  $\text{CO}_2$  в различных районах Севастопольской бухты, моль $\text{CO}_2/\text{м}^2$ сутки.

районы Севастопольской бухты	№ станции	март 2009 г.	июнь 2009 г.	сентябрь 2009 г.
р.Черная	1	13,21	– 11,65	– 1,38
восточная часть	2 – 7	16,48	– 2,28	15,48
центральная часть	8 – 16	16,34	5,06	19,47
б.Южная	17 – 22	23,53	– 0,85	25,81
б.Артиллерийская	25, 26	24,37	– 1,13	25,11
западная часть	23, 24, 27 – 33	21,88	– 1,44	26,93
б.Севастопольская	2 – 33	19,77	0,36	22,36
за бухтой	34 – 36	22,30	– 2,80	24,68



Р и с . 5 . Распределение потока углекислого газа на границе раздела «вода – атмосфера» в Севастопольской бухте в июне 2009 г.

в воду менялась в пределах от 13,21 (ст.1) до 26,50 (ст.22) моль $\text{CO}_2/\text{м}^2\text{сутки}$ . В сентябре 2009 г. только воды р.Черной были источником  $\text{CO}_2$  в атмосферу, величина потока составила – 1,38 моль $\text{CO}_2/\text{м}^2\text{сутки}$ . Изменение потока  $\text{CO}_2$  в бухте находилась в интервале 13,80 (ст.3) – 33,05 (ст.27) моль $\text{CO}_2/\text{м}^2\text{сутки}$ . Весной и осенью интенсивность поглощения углекислого газа водами бухты увеличивалась от восточной части бухты к западной. Разница в направлении и интенсивности потоков в бухте и за ней была незначительной.

Подробного рассмотрения заслуживают данные по потокам  $\text{CO}_2$ , полученные в летней экспедиции. На рис.5 видно, что зоной инвазии в бухте являлась в основном её центральная часть. На остальной акватории наблюдалась эвазия различной интенсивности. Наиболее интенсивный поток  $\text{CO}_2$  из воды в атмосферу наблюдался на ст.32 и вблизи неё.

Локальные максимумы наблюдались в местах поступления поверхностных вод в бухту: в устье р.Черной на ст.1 (– 11,65 моль $\text{CO}_2/\text{м}^2\text{сутки}$ ) и в кутовой части б.Южной на ст.17 (– 5,39 моль $\text{CO}_2/\text{м}^2\text{сутки}$ ). Впервые за годы наблюдений была зарегистрирована эвазия в акватории за бухтой. Поток углекислого газа из воды в атмосферу достигал величины – 7,27 моль $\text{CO}_2/\text{м}^2\text{сутки}$  (ст.34).

Осенью и весной интенсивность поглощения  $\text{CO}_2$  водами бухты значительно превышала ранее полученные величины [3]. В июне 2009 г., впервые за время регулярных наблюдений, бухта была источником углекислого газа в атмосферу. Зоной наиболее интенсивной эвазии была акватория исторического центра г. Севастополя – место пересечения транспортных, прогулочных и туристических маршрутов, прибрежная часть которого изобилует предприятиями общественного питания, большая часть которых сбрасывает в бухту неочищенные или условно-очищенные сточные воды.

**Выводы.** В результате проведенных в 2009 г. исследований было установлено, что поверхностный и придонный слой вод Севастопольской бухты в весенний и осенний периоды мало отличаются друг от друга по величинам и соотношениям компонентов карбонатной системы. В теплое время года небольшой градиент концентраций имел место.

Весной и осенью бухта была стоком углекислого газа из атмосферы, причем интенсивность поглощения более чем в 2 раза превышала данные прошлых лет [3]. Летом, наоборот, воды бухты являлись источником  $\text{CO}_2$  в атмосферу. Направленность потока  $\text{CO}_2$  из воды в атмосферу в вегетативный период говорит о наличии в воде органического вещества, как автохтонного так и аллохтонного происхождения, в таком количестве, что обра-

процесс поглощения  $\text{CO}_2$  из атмосферы носил ярко выраженный сезонный характер: в весенний и осенний сезоны воды бухты были в состоянии инвазии, а летом – большая часть бухты и акватория за ней в состоянии эвазии.

В марте 2009 г. величина потока из атмосферы

из атмосферы

зование продукта его окисления значительно преобладает над потреблением  $\text{CO}_2$  в ходе фотосинтетических процессов. Увеличение доли растворённого  $\text{CO}_2$  в величине общего растворённого неорганического углерода приводит к снижению поглотительной способности воды бухты по отношению к углекислому газу. Летом она более чем в 1,5 раза ниже, чем в остальные сезоны.

В летний период были определены провинции Севастопольской бухты с разными направлениями потока  $\text{CO}_2$ . Эвазия была отмечена в Инкерманском ковше (ст.1 – 4), в бухте Южной с прилегающей к ней западной частью Севастопольской бухты (ст.17 – 23, 32), в районе выхода из бухты и на акватории за ней (ст.29 – 31, 33 – 36). Инвазия определялась в центральной части с прилежащими к ней небольшими акваториями восточной и западной части (ст.8 – 16, 5, 23, 24).

Исследование всех параметров карбонатной системы вод за пределами Севастопольской бухты и внутри ее ранее демонстрировали значительные отличия в их соотношениях и свидетельствовали о принципиально различной реализации процессов цикла углерода в пределах бухты и за ней. В 2009 г. принципиальных отличий состояния карбонатной системы не было выявлено ни в одну из экспедиций, что привело к предположению о появлении стационарного источника загрязнения за молотом.

Современное состояние карбонатной системы отражает крайне лабильное состояние цикла углерода и, в конечном итоге, всей экосистемы Севастопольской бухты. В отсутствие устойчивого динамического равновесия процессов цикла углерода, ключевую роль, очевидно, играет факт резкого увеличения резервного фонда цикла в летний период за счет поступления огромного количества органического вещества с коммунальными и ливневыми стоками, отходами транспорта и предприятий общественного питания.

Долговременное пренебрежение принципами рационального природопользования и плохо управляемая эксплуатация рекреационных ресурсов бухты привели к изменениям в естественно-природных соотношениях компонентов карбонатной системы вод – главной буферной системе морских вод.

Авторы выражают глубокую благодарность всем сотрудникам отделов гидрофизики шельфа и биогеохимии моря МГИ НАН Украины, выполнявшим экспедиционные работы, и лично инж. Хоружему Д.С. и н.с. Овсяному Е.И. за квалифицированное определение рН и общей щелочности проб морской воды.

#### 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: ЭКОСИ-Гидрофизика, 2006.– 90 с
2. *Игнатъева О.Г., Романов А.С., Овсяный Е.И. и др.* Сезонная динамика компонентов карбонатной системы в Севастопольской бухте // Экологическая безопасность прибрежной и шельфовой зон и комплексное использование ресурсов шельфа.– Севастополь: ЭКОСИ-Гидрофизика, 2004.– вып.10. – С.130-140.
3. *Игнатъева О.Г., Овсяный Е.И., Романов А.С. и др.* Оценка состояния карбонатной системы вод и изменения содержания органического углерода в донных осадках Севастопольской бухты по данным наблюдений за 1998 – 2005 годы // Морской гидрофизический журнал.– 2007.– № 2.– С.57-68.

4. *Игнатъева О.Г.* Состояние компонентов карбонатной системы вод Севастопольской бухты по данным экспедиционных исследований 2006 – 2007 гг. // Морской экологический журнал.– 2009.– т. VII, № 2.– С.37-48.
5. *Моисеенко О.Г.* Биогеохимические особенности цикла углерода Севастопольской бухты (Черное море) // Материалы Международной научной конференции, посвященной 100-летию со дня рождения Д.Г.Панова, 8-11 июня 2009 г.– Ростов-на-Дону, 2009.– С.233-236.
6. *Методы гидрохимических исследований океана.*– М.: Наука, 1978.– 271 с.
7. *Современные методы гидрохимических исследований океана.*– М.: ИО АН СССР, 1992.– 199 с.
8. *UNESCO technical papers in marine science.* № 51. Thermodynamic of the carbon dioxide system in seawater.– UNESCO, 1987.– P.3-21.
9. *Millero F.J.* Chemical oceanography.– CRC Press, 1996.– 469 p.
10. *Хоружий Д.С.* Опыт прямого определения парциального давления углекислого газа ( $p\text{CO}_2$ ) и концентрации растворенного неорганического углерода ( $\text{TCO}_2$ ) в прибрежных водах Черного моря летом 2009 г. // Экологическая безопасность прибрежной и шельфовой зон и комплексное использование ресурсов шельфа.– Севастополь: ЭКОСИ-Гидрофизика, 2009.– вып.20.– С.195-203.
11. *Ляхин Ю.И., Александров В.П., Пальшин Н.И.* Расчет баланса обмена  $\text{CO}_2$  между океаном и атмосферой по акватории Атлантического, Индийского и Тихого океанов // Исследование и освоение Мирового океана.– Л.: Ленинградский гидрометеорологический институт, 1978.– вып.65.– С.48-60.
12. *Безбородов А.А., Еремеев В.Н.* Физико-химические аспекты взаимодействия океана и атмосферы.– Киев: Наукова думка, 1984.– 191 с.
13. *Дривер Дж.* Геохимия природных вод.– М.: Мир, 1985.– 439 с.

Материал поступил в редакцию 14.04.2011 г.

**АНОТАЦІЯ.** Розглянут стан карбонатної системи морських вод в поверхневому і придонному шарах Севастопольської бухти, а також за її межами. Розраховані компоненти карбонатної системи. Виявлений вклад кожного з компонентів у величину загального неорганічного вуглецю. Визначений напрям, інтенсивність потоку вуглекислого газу і основні джерела  $\text{CO}_2$  в Севастопольській бухті. Дана порівняльна оцінка різних районів бухти відповідно до спостережуваних в них змін співвідношень компонентів циклу вуглецю.

**ABSTRACT.** The state of carbonate system of sea waters in the surface and bottom layers of the Sevastopol Bay, and its exteriority is studied. The components of carbonate system are calculated. The contribution of each component in the general inorganic carbon value is found. Direction, intensity of carbon dioxide flow and basic sources of  $\text{CO}_2$ , is determined in the Sevastopol Bay. The comparative estimation of different districts of bay is given in accordance with the observational changes of correlations of carbon cycle components.