

О.Г. Моисеенко, С.К. Коновалов, О.Н. Козловская

## Внутригодовые и многолетние изменения карбонатной системы аэробной зоны Черного моря

Проведена экспертная оценка качества данных за период 1932 – 1993 гг. По ним рассчитана карбонатная система аэробной зоны Черного моря. Выполнена оценка внутригодовых и многолетних изменений карбонатной системы глубоководной части моря за период 1960 – 1993 гг. Дано объяснение внутригодовых изменений карбонатной системы в различных слоях аэробной зоны. Показаны многолетние изменения в значениях pH, общей щелочности и соотношениях компонентов карбонатной системы. Выявлены и объяснены наблюдающийся рост концентрации  $T\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}_2$  и равновесного  $p\text{CO}_2$ , снижение pH и концентрации  $\text{CO}_3^{2-}$  вод аэробной зоны Черного моря.

Карбонатная система представляет собой сумму неорганических форм углерода, она является важнейшей составляющей общего бюджета и круговорота углерода в морской среде – одного из основных природных циклов круговорота веществ. В морской воде неорганический углерод представлен тремя различными формами: свободный диоксид углерода, растворенный в воде –  $\text{CO}_2(aq)$ , бикарбонат  $\text{HCO}_3^-$  и карбонат-ион  $\text{CO}_3^{2-}$ .

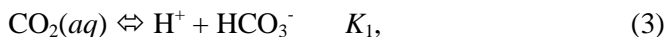
Карбонатная система является, по-видимому, наиболее сложной биогеохимической системой моря, которая регулируется совокупностью равновесий [1, 2]:



где концентрация  $\text{CO}_2$  определяется в соответствии с законом Генри

$$[\text{CO}_2] = K_0(T, S) p\text{CO}_2, \quad (2)$$

а  $K_0$  является коэффициентом растворимости  $\text{CO}_2$  в морской воде;



где  $K_1$  и  $K_2$  – константы равновесия, часто упоминающиеся в литературе как первая и вторая константы диссоциации соответственно.

Для описания карбонатной системы в морской воде стехиометрические константы равновесия определяются как соотношение концентраций

$$K_1^* = ([\text{HCO}_3^-] / [\text{CO}_2])[\text{H}^+], \quad (5)$$

$$K_2^* = ([\text{CO}_3^{2-}] / [\text{HCO}_3^-])[\text{H}^+]. \quad (6)$$

Поскольку используются эффективные (кажущиеся) константы вместо термодинамических, необходимо учитывать влияние солёности, давления, температуры, практической шкалы водородного показателя (сами константы отмечаются звездочками).

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

$$T\text{CO}_2 = [\text{CO}_2] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}]. \quad (7)$$

Еще одним важным количественным параметром для описания карбонатной системы является щелочность ( $Alk$ ), которая тесно связана с изменением баланса неорганического углерода в морской воде:

$$Alk = 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-]. \quad (8)$$

Состояние компонентов карбонатной системы в аэробной глубоководной части Черного моря ранее обсуждалось в [3 – 8]. Однако эти работы касались либо анализа отдельных компонентов, либо исследований в рамках одной или нескольких экспедиций.

Цель настоящей работы – анализ внутригодовых и многолетних изменений карбонатной системы аэробной зоны глубоководной части Черного моря с использованием всех имеющихся данных за период 1932 – 1993 гг.

### Методы и материалы

Измерить концентрацию всех компонентов карбонатной системы лабораторными аналитическими методами невозможно, поскольку в процессе анализа нарушаются химические равновесия (уравнения (1), (3), (4)). Однако можно рассчитать карбонатную систему, т. е. получить количественные оценки всех ее составляющих, применяя уравнения (2), (5), (6), используя константы диссоциации угольной кислоты и зная любые два из следующих параметров карбонатной системы: общую щелочность ( $Alk$ ), водородный показатель (рН), общий растворенный неорганический углерод ( $T\text{CO}_2$ ) и парциальное давление углекислого газа ( $p\text{CO}_2$ ) [9 – 11].

В настоящей работе для определения всех компонентов карбонатной системы – диоксида углерода ( $\text{CO}_2$ ), его равновесного парциального давления ( $p\text{CO}_2$ ), концентрации карбонатных ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) и гидрокарбонатных ( $\text{HCO}_3^-$ ) ионов – использовались общая щелочность и рН:

$$[\text{HCO}_3^-] = Alk / ((1 + 2K_2^*) / [\text{H}^+]), \quad (9)$$

$$[\text{CO}_3^{2-}] = Alk / ((2 + [\text{H}^+] / K_2^*), \quad (10)$$

$$[\text{CO}_2] = (Alk [\text{H}^+] / (K_1^* (1 + 2K_2^* / [\text{H}^+])), \quad (11)$$

$$p\text{CO}_2 = [\text{CO}_2] / K_0. \quad (12)$$

Для расчета применялись эффективные константы диссоциации угольной кислоты, рекомендованные ЮНЕСКО [10]. Предполагалось, что бор является консервативным элементом и его содержание пропорционально солёности [11]. Зависимости констант диссоциации борной и угольной кислот от давления, а также влияние диссоциации воды, фосфорной, серной, плавиковой и других кислот, присутствующих в малых концентрациях в морской воде, на величину общей щелочности не учитывались.

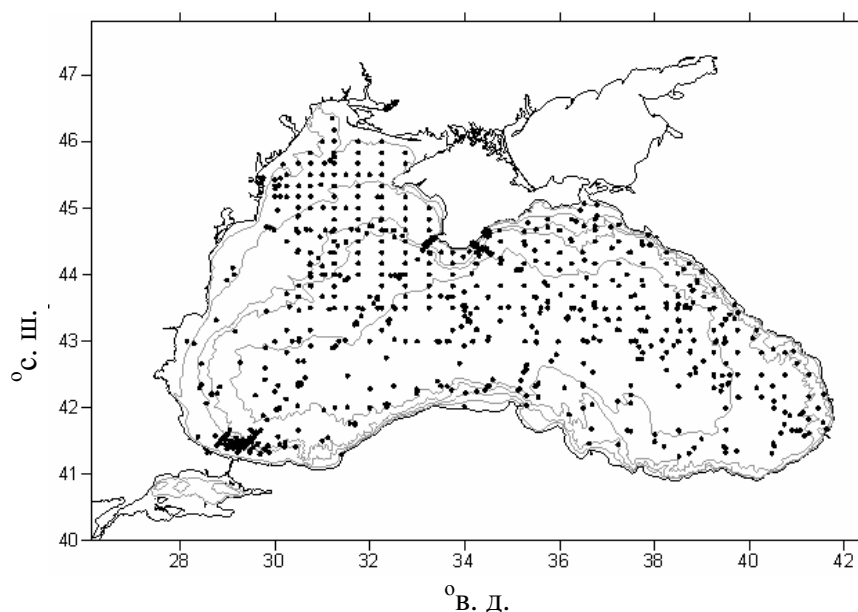
## Общая информация о данных, использованных в работе

№ п/п	Судно/ № рейса	Год	Количество станций			Количество данных		
			месяц	pH	Alk	pH	Alk	T, S
1	«Гидрограф»/9148	1932	ноябрь	17	17	282	285	285
2	«Мих. Ломоносов»/9	1960	октябрь	44	44	658	667	667
3	«Мгла»/8813	1961	февраль	0	13	388	496	496
			март	52	52			
			апрель	0	19			
			май	31	31			
4	«Мгла»/8685	1963	апрель	0	4	43	69	69
			май	14	14			
5	«Мих. Ломоносов»/14	1963	август	2	2	18	18	18
6	«Мгла»/8687	1964	август	18	18	654	675	675
			сентябрь	55	55			
			ноябрь	47	47			
			декабрь	4	9			
7	«Мгла»/8586	1966	март	28	28	123	124	124
			май	19	19			
8	«Мгла» 8588	1967	август	19	19	63	67	67
9	«Мгла»/8303	1971	февраль	21	21	91	91	91
10	«Кренкель»/6377	1973	октябрь	19	19	218	218	218
			ноябрь	39	39			
11	«Кренкель»/7696	1974	апрель	59	59	222	228	228
12	«М.-Маклай»/1009	1977	октябрь	2	2	15	15	15
13	«Мих. Ломоносов»/35	1978	июль	8	8	575	585	585
			август	27	27			
14	«Ак. Вернадский» 23	1980	ноябрь	61	61	900	900	900
15	«Ак. Вернадский»/27/1	1983	май	16	16	426	431	431
			июнь	16	16			
16	«Д. Менделеев»/1535	1989	июль	17	17	975	987	987
			август	39	39			
			сентябрь	14	14			
17	«Мих. Ломоносов»/51	1989	ноябрь	6	6	183	178	185
			декабрь	5	5			
18	«Мих. Ломоносов»/53/1	1990	июнь	7	7	139	133	140
19	«Мих. Ломоносов»/53А	1990	сентябрь	28	20	3282	1139	3307
			октябрь	69	211			
20	«Витязь»/26	1992	сентябрь	2	2	231	232	232
			октябрь	12	12			
21	«Проф. Колесников»/30	1993	апрель	159	88	1877	1031	1950

Для расчета карбонатной системы аэробных вод Черного моря и оценки ее многолетних изменений использовалась информация банка данных Морского гидрофизического института (МГИ) НАН Украины, полученная в 20 рейсах в 1932 – 1993 гг. В табл. 1 указаны рейсы, проведенные МГИ НАН Украины, Украинским научно-исследовательским гидрометеорологическим институтом (УкрНИГМИ), Одесским отделением Института биологии южных морей (ОдО ИнБЮМ), Институтом океанологии Российской академии наук (ИО РАН) и Украинским научным центром экологии моря (УкрНЦЭМ). В работе используется массив данных, который включает 11363 значения рН и 8569 – общей щелочности (*Alk*).

### Результаты и обсуждение

Общее число океанографических станций, на которых проводилось определение рН и *Alk*, составило 2056 (рис. 1). Исследованиями была охвачена практически вся акватория Черного моря, наиболее подробно – его северо-западная и северо-восточная части.

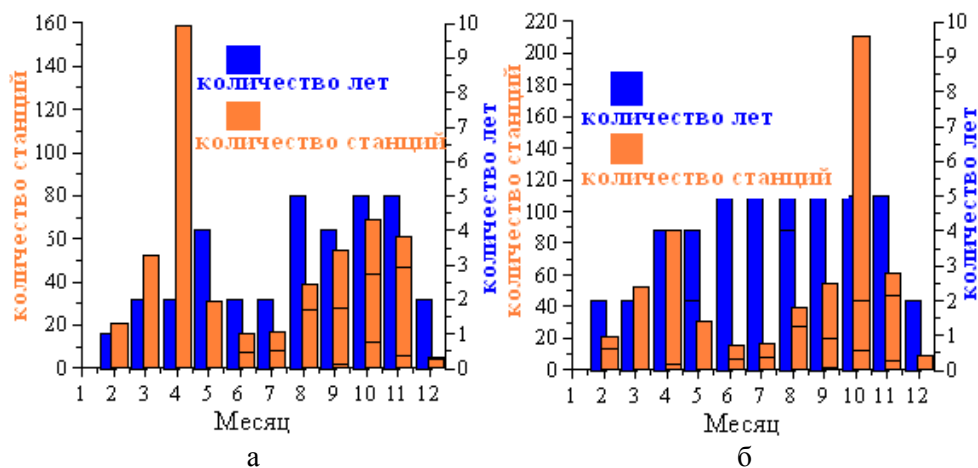


**Р и с. 1.** Схема расположения станций, на которых определялись водородный показатель (рН) и общая щелочность (*Alk*)

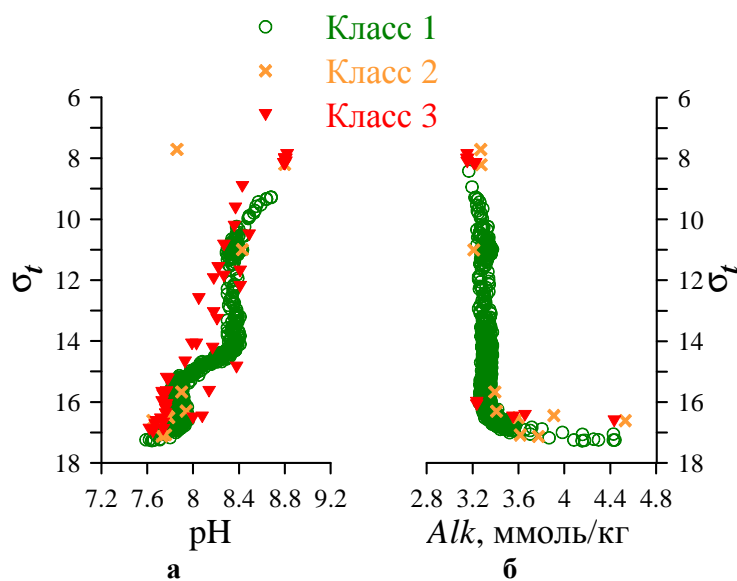
Внутригодовое распределение количества гидрологических станций и времени наблюдений рН и *Alk* неравномерно (рис. 2).

Проведена экспертная оценка качества всего массива имеющихся данных рН и *Alk*, которым были присвоены классы качества от 1 до 3. При этом класс 1 присваивался данным, успешно прошедшим все тесты, класс 2 – данным, для которых наблюдалось несоответствие физических и химических характеристик, класс 3 – данным с характеристиками, не согласующимися с общими

представлениями о вертикальном распределении и соотношении различных гидрохимических параметров. Наличие аномальных точек на графиках  $pH = f(\sigma_t)$  и  $Alk = f(\sigma_t)$  квалифицировалось как несоответствие гидрохимических и гидрофизических характеристик. Аномальные точки на графиках зависимостей  $pH$  и  $Alk$  от гидрохимических параметров  $O_2$ ,  $H_2S$ ,  $SiO_3^{2-}$ , а также зависимости вида  $pH = f(Alk)$  и  $Alk = f(pH)$  рассматривались в качестве критерия недостоверности данных. Данные классов качества 2 и 3 не использовались в дальнейших расчетах. Пример распределения  $pH$  и  $Alk$  по классам качества показан на рис. 3.

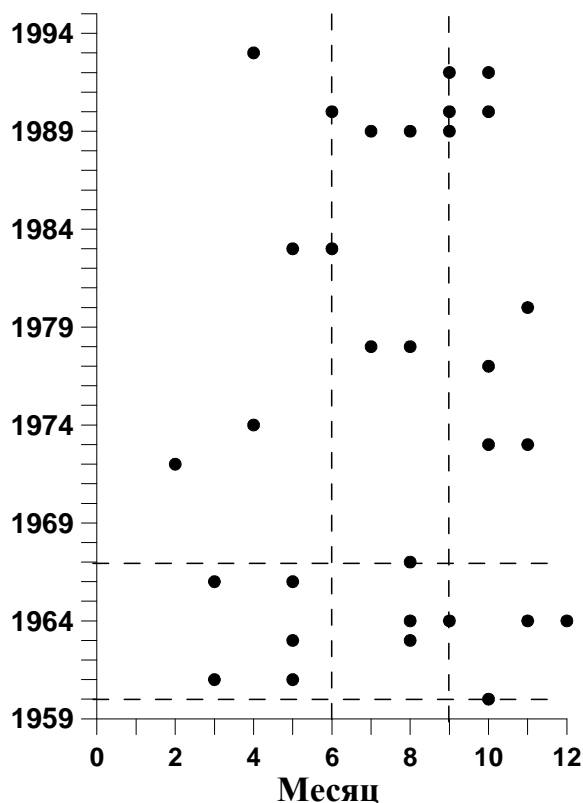


Р и с. 2. Внутригодовое распределение количества станций и времени наблюдений водородного показателя – а и общей щелочности – б в каждом месяце годового цикла



Р и с. 3. Профили водородного показателя – а и общей щелочности – б по данным рейса НИС «Дмитрий Менделеев» (№ 1535)

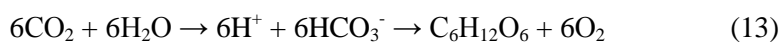
В результате экспертной оценки было отбраковано 2991 значение этих характеристик с 609 станций, что составило 15% всех натурных измерений *Alk* и pH. Распределение данных, прошедших экспертную оценку и признанных пригодными для дальнейшего анализа, по годам и месяцам представлено на рис. 4. Горизонтальными штриховыми линиями обозначен период 1960 – 1967 гг., для которого внутригодовое распределение данных наиболее репрезентативно при анализе сезонных изменений состояния карбонатной системы. Вертикальными штриховыми линиями обозначен летний период (июнь – сентябрь), для которого анализ межгодовых изменений состояния карбонатной системы также наиболее репрезентативен.



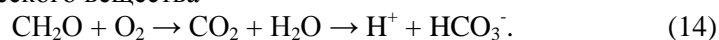
Р и с. 4. Распределение массива данных концентраций компонентов карбонатной системы по годам и месяцам (дополнительная информация в тексте)

На основе отобранных данных был проведен расчет карбонатной системы аэробной зоны глубоководной части Черного моря и дана оценка ее сезонных и межгодовых изменений.

Основными биолого-химическими процессами, влияющими на соотношение компонентов карбонатной системы в поверхностном слое вод, являются фотосинтез



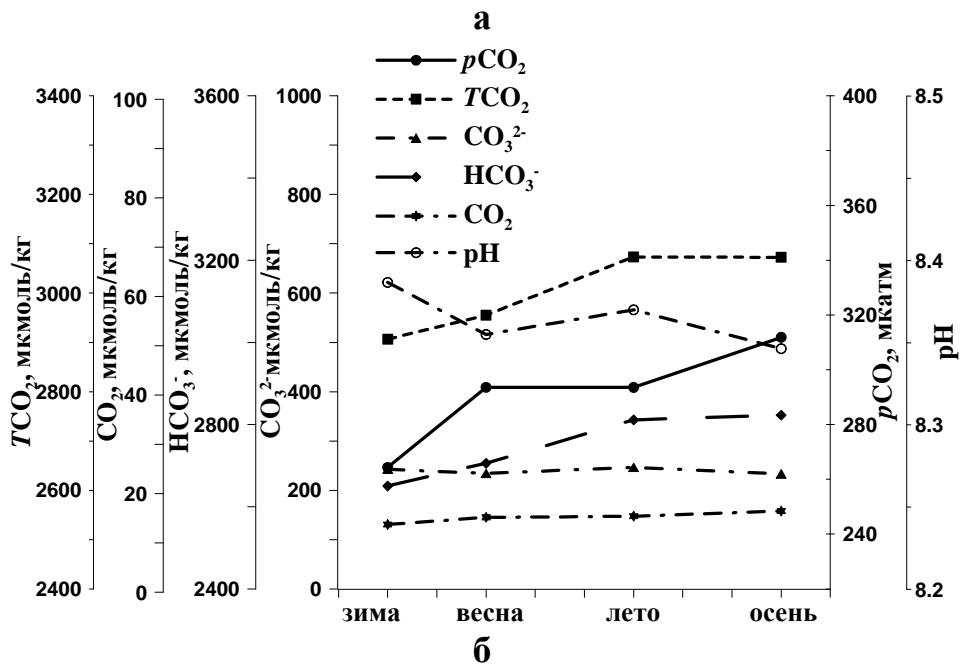
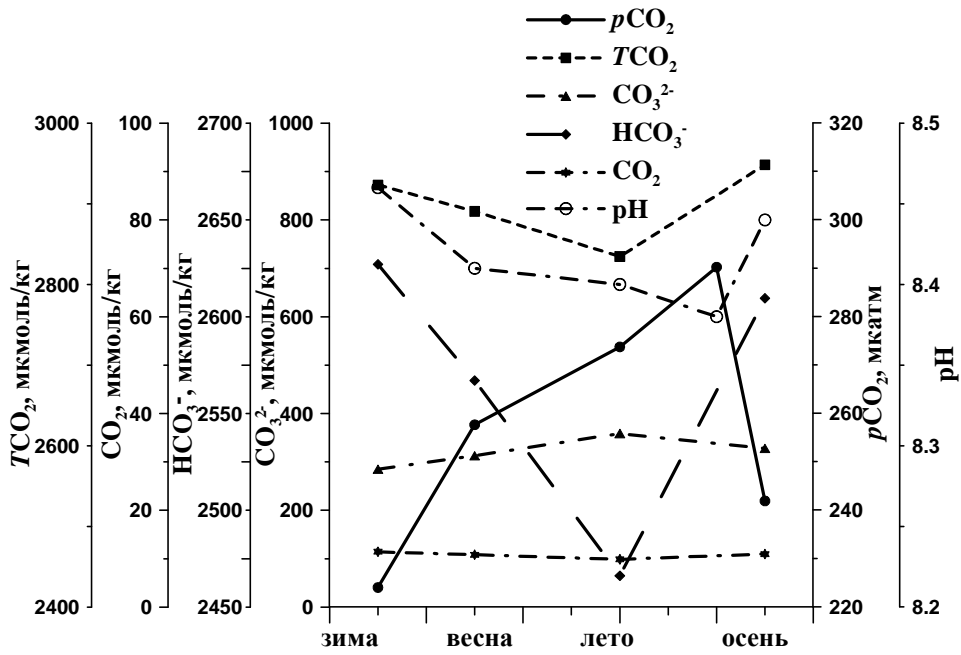
и окисление органического вещества



Процесс фотосинтеза (13) приводит к изъятию углекислого газа и увеличению рН, тогда как окисление органического вещества (14) сопровождается выделением углекислого газа и уменьшением рН. Ни один из этих процессов не должен приводить к изменению величины *Alk*. Протекание фотосинтеза уменьшает концентрацию  $T\text{CO}_2$  и увеличивает рН, что приводит к изменениям в карбонатной системе (увеличению содержания  $\text{CO}_3^{2-}$  и уменьшению содержания  $\text{HCO}_3^-$ ). Изменения в содержании  $\text{CO}_2$  в поверхностном слое сопровождаются соответствующими изменениями интенсивности и, возможно, направления потоков  $\text{CO}_2$  на границе вода – воздух. Поступление органического углерода со взвешенным веществом и его окисление приводит к противоположным изменениям карбонатной системы ниже эвфотической зоны за счет дополнительного поступления  $\text{CO}_2$ . Но величина *Alk* также остается постоянной, поскольку изъятие и поступление  $\text{CO}_2$  не влияет на нее (уравнение (8)).

Сезонные изменения компонентов карбонатной системы по данным наблюдений в поверхностном слое Черного моря представлены на рис. 5, а. Среднегодовая концентрация  $\text{CO}_2$  составляла 10,9 мкмоль/кг. Минимальное содержание растворенного  $\text{CO}_2$  приходилось на август (10,8 мкмоль/кг), максимальное – на март (11,4 мкмоль/кг), который, как известно, в Черном море принято считать гидрологической зимой. Среднегодовая концентрация  $\text{HCO}_3^-$  была равна 2607 мкмоль/кг. Диапазон концентраций гидрокарбонатного иона – от 2466 мкмоль/кг в августе до 2627 мкмоль/кг в марте. Концентрация карбонатного иона от холодного сезона к теплему менялась от 285 мкмоль/кг в марте до 359 мкмоль/кг в августе. Среднегодовое значение этого компонента карбонатной системы составляло 322 мкмоль/кг. При среднегодовом значении  $T\text{CO}_2$ , равном 2944 мкмоль/кг, минимальных значений этот параметр достигал в августе (2835 мкмоль/кг), максимальных – в октябре (2955 мкмоль/кг).

Описанные изменения карбонатной системы представляются вполне закономерными. Поскольку в теплый период фотосинтетическое потребление  $\text{CO}_2$  повышено, а интенсивность ветроволновых процессов газообмена на границе вода – воздух понижена, растет рН и карбонатная система сдвигается в сторону увеличения доли карбонатных и уменьшения доли гидрокарбонатных ионов (рис. 5, а). Аналогичные изменения вызывает прогрев морской воды, способствующий сдвигу карбонатных равновесий в сторону увеличения доли  $\text{CO}_3^{2-}$  и уменьшения доли  $\text{HCO}_3^-$  ионов и растворенного молекулярного  $\text{CO}_2$  [13]. Однако уменьшение содержания общего неорганического углерода свидетельствует о том, что основной вклад в наблюдаемые изменения карбонатной системы вносят именно процессы фотосинтетического изъятия  $\text{CO}_2$ .



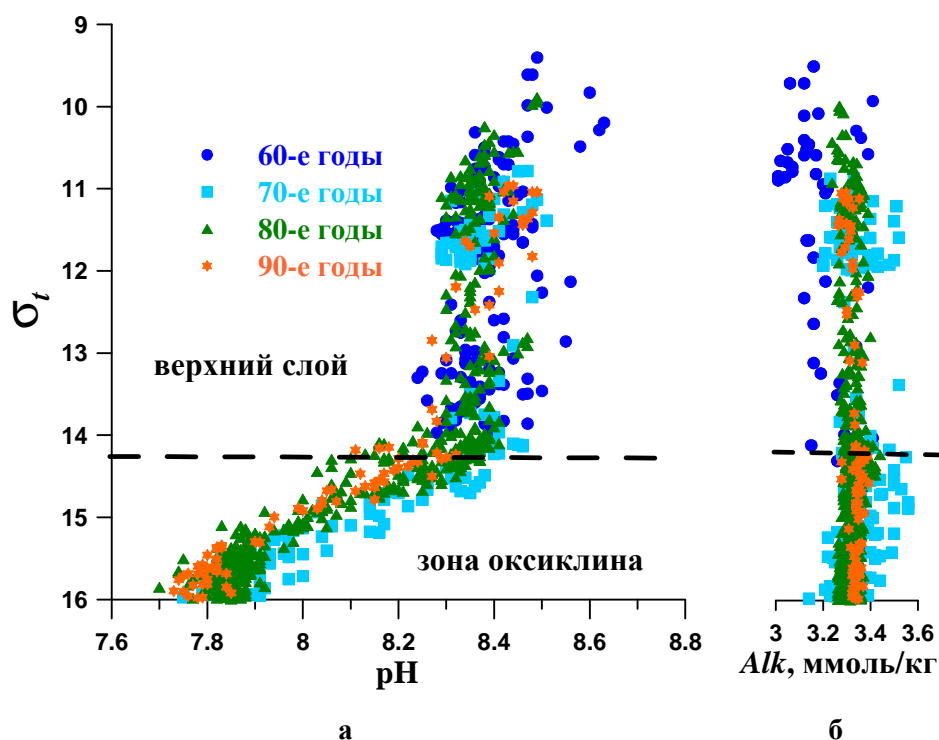
Р и с. 5. Сезонные изменения карбонатной системы: а – в верхнем слое; б – в зоне оксиклина ( $\sigma = 14,4 - 14,5$ )



Равновесное парциальное давление углекислого газа является одной из основных характеристик цикла углерода в морской воде, фактором, определяющим интенсивность физического процесса газообмена между морем и атмосферой. Его значение зависит от растворимости  $\text{CO}_2$  в морской воде, оно тесно связано с продукцией и разложением органического вещества в процессе фотосинтеза и дыхания соответственно. Поэтому характер сезонных изменений  $p\text{CO}_2$  свидетельствует о сложности процессов, которые определяют его значение. Среднегодовое  $p\text{CO}_2$  составляло 258 мкатм (рис. 5). На первый взгляд неожиданной особенностью внутригодовых изменений  $p\text{CO}_2$  в поверхностном слое является его устойчивый рост от зимнего сезона к осеннему (рис. 5, *a*) до 258 мкатм в мае, 274 мкатм в августе, 290 мкатм в октябре. При этом при переходе от зимы к лету рост  $p\text{CO}_2$  противоположен закономерно наблюдающемуся падению концентраций  $\text{CO}_2$ ,  $\text{HCO}_3^-$  и даже  $\text{T}\text{CO}_2$ . Такое поведение  $p\text{CO}_2$  объясняется тем, что эта величина (уравнение (2)) зависит не только от концентрации  $\text{CO}_2$ , но и от коэффициента пропорциональности, связывающего  $\text{CO}_2$  и  $p\text{CO}_2$  и существенным образом зависящего от температуры [2]. Растворимость  $\text{CO}_2$ , как и многих газов, падает с ростом температуры, поэтому повышение температуры при переходе от зимнего сезона к летнему приводит к росту  $p\text{CO}_2$ , несмотря на то что концентрация  $\text{CO}_2$  в это время уменьшается. В отсутствие биолого-химических процессов  $p\text{CO}_2$  в поверхностном слое должно было бы увеличиваться от 224 мкатм в марте до 310 мкатм в августе. Рассчитанное значение  $p\text{CO}_2$  превышает наблюдаемое 274 мкатм на 36 мкатм. И эта разница определяется влиянием процессов фотосинтетического потребления  $\text{CO}_2$  и его уменьшением вследствие увеличения pH. Самые высокие значения (290 мкатм) были зарегистрированы в октябре, когда фотосинтетические процессы становятся менее интенсивными, чем в летний период, и потребление углекислого газа сокращается, а его образование за счет окисления органического вещества поддерживается на достаточно высоком уровне наличием детрита, высокой степенью развития микроорганизмов, достаточно высокой температурой воды. При переходе от осеннего периода к зимнему  $p\text{CO}_2$  уменьшается (рис. 5, *a*) до 242 мкатм в декабре и до 224 мкатм в марте, последнее значение является минимальным для поверхностного слоя. Столь значительное уменьшение  $p\text{CO}_2$ , связанное в первую очередь с увеличением растворимости  $\text{CO}_2$ , которая обусловлена понижением температуры, настолько существенно, что ни уменьшение интенсивности фотосинтетического потребления  $\text{CO}_2$ , ни интенсивный ветроволновой обмен между морем и атмосферой не могут изменить тенденции к уменьшению  $p\text{CO}_2$  до минимальных величин в марте, когда  $\text{T}\text{CO}_2$  и  $\text{CO}_2$  достигают максимальных значений (рис. 5, *a*).

Для анализа сезонных изменений карбонатной системы в зоне окислина использовалась шкала условной плотности (рис. 6). Данный метод стал традиционным при анализе биогеохимических характеристик в Черном море [14], что связано с пространственно-временными изменениями параметров вертикальной стратификации вод и вызываемыми этими изменениями вариациями биогеохимической структуры. Для осреднения данных наблюдений были выбраны интервалы  $\Delta\sigma = 0,1$ . На рис. 5, *b* в качестве примера приведены зависимости сезонных изменений в слое  $\sigma = 14,4 - 14,5$  (средняя часть

холодного промежуточного слоя – ХПС), обеспеченном самым большим количеством данных во все сезоны.



Р и с. 6. Многолетние изменения водородного показателя – *а* и общей щелочности – *б*

В период от зимы к осени концентрация растворенного  $\text{CO}_2$  увеличивалась от 14 до 17 мкмоль/кг при среднегодовом значении 16 мкмоль/кг, концентрация гидрокарбонатного иона также увеличивалась от 2650 до 2823 мкмоль/кг при среднегодовом значении 2769 мкмоль/кг, а концентрация карбонатного иона уменьшалась от 247 до 233 мкмоль/кг при среднегодовом значении 239 мкмоль/кг. Среднесезонные значения  $T\text{CO}_2$  увеличивались от зимы к осени в диапазоне 2906 – 3073 мкмоль/кг при среднегодовом значении 3023 мкмоль/кг. Среднесезонные значения  $p\text{CO}_2$  в этот период также увеличивались в диапазоне 264 – 312 мклатм при среднегодовом значении 295 мклатм (рис. 5, *б*). Такая картина изменений карбонатной системы полностью согласуется с представлениями о процессах формирования биогеохимической структуры ХПС. Так, в зимний период происходит наиболее активное вентилирование ХПС поверхностными холодными водами. В результате все характеристики карбонатной системы этого слоя приближаются к характеристикам поверхностных вод. При дальнейшем переходе от зимы к весне, а затем к лету и осени воды ХПС медленно прогреваются (что само по себе приводит к росту  $p\text{CO}_2$ ) и обогащаются неорганическим углеродом за счет окисления и оседания взвешенного органического вещества (уравнение (14)) из эвфотической зоны. Поскольку продуктом окисления органического углерода является  $\text{CO}_2$ , его добавление приводит к росту растворенного  $\text{CO}_2$  и  $T\text{CO}_2$ ,

*ISSN 0233-7584. Мор. гидрофиз. журн., 2010, № 6* 51

а диссоциация угольной кислоты (уравнение (3)) способствует росту концентрации  $\text{HCO}_3^-$  и уменьшению рН. Последнее в свою очередь ведет к уменьшению концентрации  $\text{CO}_3^{2-}$  (уравнение (4)).

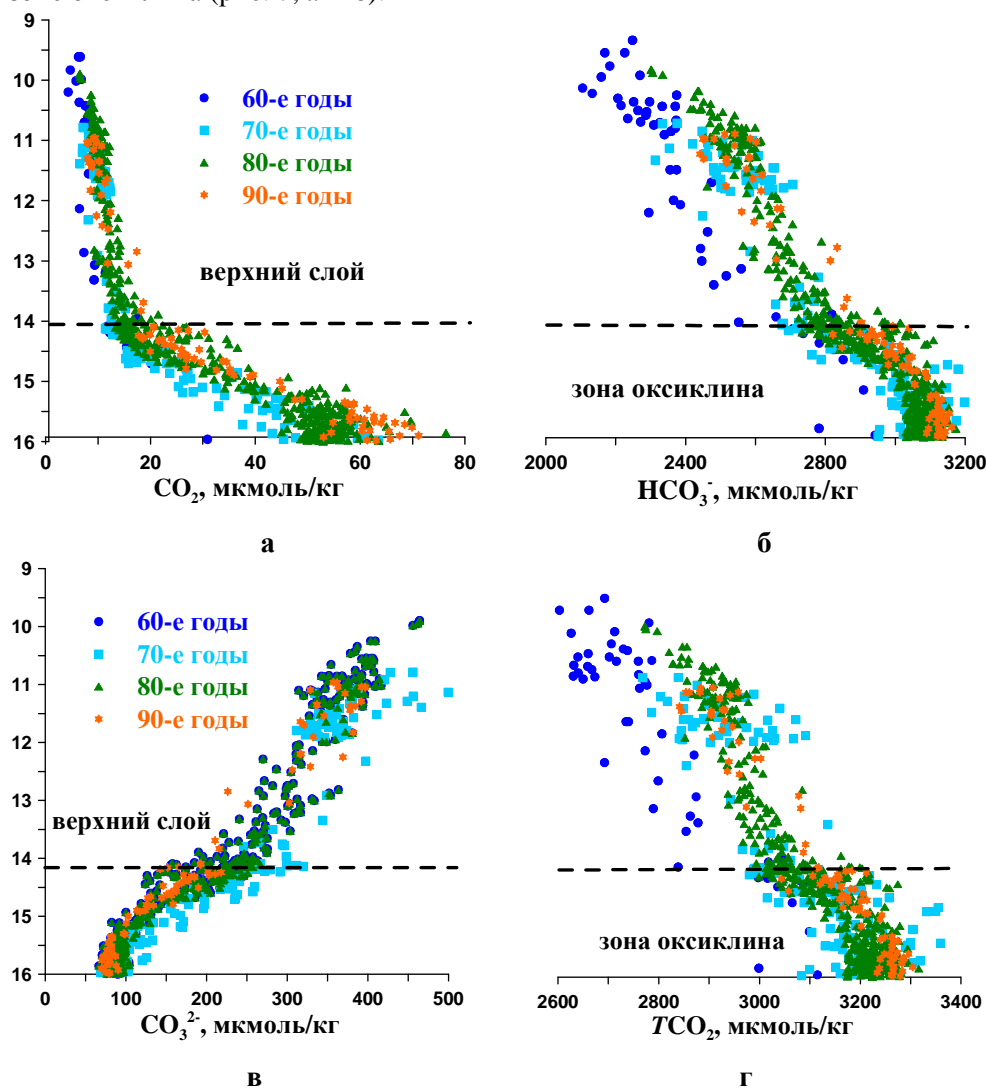
Анализ данных одного рейса (рис. 3, б) и массива многолетних наблюдений (рис. 6, б) показывает, что средние значения *Alk* практически не изменяются во всей толще аэробной зоны моря, за исключением вод с плотностью менее 10, для которых существенно влияние берегового стока. Постоянство значений *Alk* в слое аэробных вод с условной плотностью 10 – 16 свидетельствует о том, что все наблюдаемые изменения карбонатной системы связаны с поступлением, удалением и перераспределением между слоями  $\text{CO}_2$ , а также с изменением температуры воды. Эти два параметра влияют на  $T\text{CO}_2$ , рН и растворимость  $\text{CO}_2$  в морской воде, а значит, и на соотношение компонентов карбонатной системы, но они не изменяют величины *Alk* (уравнение (8)), которая остается постоянной.

В отличие от *Alk* для рН характерны весьма существенные изменения как по плотности (рис. 3, а), так и по времени в диапазоне 1960 – 1990 гг. (рис. 6, а). Уменьшение рН с глубиной от середины ХПС ( $\sigma_t = \sim 15,5$ ) до нижней границы аэробной зоны ( $\sigma_t = \sim 16,0$ ) объясняется прежде всего окислением органического углерода и поступлением дополнительного  $\text{CO}_2$ , диссоциация которого приводит к уменьшению рН (уравнения (3) и (4)). Учитывая, что общая щелочность в аэробной зоне моря остается практически постоянной по плотности и по времени, можно говорить, что концентрация соли в карбонатной буферной системе в 60 – 90-е гг. также не изменилась.

Водородный показатель в этот период изменился весьма значительно. В слое окислина его значения колебались от 8,17 в 60-е гг. до 7,79 в 90-е гг., разница между средними значениями рН в эти годы составила –0,38. С учетом того, что рН представляет собой отрицательный логарифм активности ионов водорода, указанное изменение соответствует увеличению активности ионов водорода на 240%. В верхнем слое значение рН снизилось на 0,03, что подтверждает известную тенденцию к его уменьшению в поверхностных водах Мирового океана в индустриальную эпоху [2]. Учитывая постоянство *Alk*, наблюдаемое уменьшение рН можно объяснить увеличением содержания  $\text{CO}_2$  в аэробной зоне моря. Это связано как с повышенным содержанием  $\text{CO}_2$  в атмосфере, приводящим к увеличению  $T\text{CO}_2$  за счет  $\text{CO}_2$  в поверхностном слое вод, так и с увеличением потока органического углерода из эвфотической зоны в более глубокие слои аэробной зоны, где окисление органического углерода ведет к образованию  $\text{CO}_2$  и уменьшению рН при постоянстве *Alk*.

Очевидно, что столь значительные изменения рН, вызванные поступлением  $\text{CO}_2$ , должны были привести к соответствующим изменениям карбонатной системы, т. е. соотношений ее компонентов. Действительно, установлен рост концентраций растворенного диоксида углерода на 2,4 мкмоль/кг в перемешанном слое и на 38,6 мкмоль/кг – в зоне окислина. Последнее значение свидетельствует об увеличении запаса  $\text{CO}_2$  в зоне окислина более чем на 100%. Диссоциация угольной кислоты и понижение рН привели к увеличению концентрации гидрокарбонатного иона на 289 мкмоль/кг в зоне окислина. Концентрация карбонатного иона снизилась на 46 мкмоль/кг (~10%)

в верхнем перемешанном слое и на 98 мкмоль/кг, т. е. более чем в 2 раза, в зоне оксиклина (рис. 7, а – в).



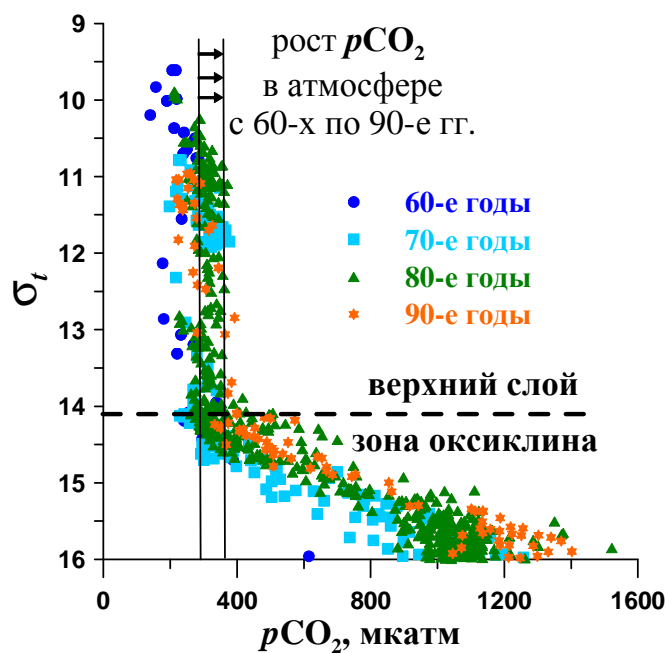
**Р и с. 7.** Многолетние изменения концентраций компонентов карбонатной системы: а – растворенный диоксид углерода; б – гидрокарбонатный ион; в – карбонатный ион; г – общий растворенный неорганический углерод

Отмеченные выше значительные изменения рН и  $\text{CO}_3^{2-}$  могут привести к серьезным последствиям для биоты, населяющей Черное море, поскольку понижение уровня рН ослабляет способность некоторых морских организмов строить внешний скелет. В первую очередь это касается тех видов, которые создают свою костную структуру из арагонита, самой легкорастворимой формы карбоната кальция, степень насыщенности вод которой существенно уменьшилась вследствие уменьшения концентрации  $\text{CO}_3^{2-}$ :



Содержание общего растворенного неорганического углерода, который является мерой происходящих в карбонатной системе изменений (его величина (уравнение (7)) характеризует устойчивость карбонатных равновесий и соотношений между всеми описанными выше компонентами карбонатной системы), также увеличилось – в верхнем слое на 204 мкмоль/кг, в зоне оксиклина на 230 мкмоль/кг (рис. 7, в). Согласно полученным данным, рост растворенного неорганического углерода в поверхностном слое Черного моря происходил очень быстрыми темпами – 6,8 мкмоль/кг в год. Данные [12] свидетельствуют о том, что средний ежегодный рост концентрации растворенного неорганического углерода в морях умеренных и низких широт составлял 1,0 – 1,2 мкг-ат/л в течение последних 25 лет.

Способность морской воды поглощать  $\text{CO}_2$  из атмосферы зависит, прежде всего, от разницы  $p\text{CO}_2$  в атмосфере и равновесного  $p\text{CO}_2$  в воде. В 60 – 90-е гг.  $p\text{CO}_2$  в зоне оксиклина (рис. 8) увеличилось на 296 мкатм, в атмосфере – на 100 – 120 мкатм [2]. Таким образом, рост равновесного  $p\text{CO}_2$  в зоне оксиклина происходил значительно более высокими темпами, чем в атмосфере. Согласно [16], совокупность химических процессов, протекающих в субкислородном слое, делает  $p\text{CO}_2$  чрезвычайно чувствительным индикатором: изменение концентрации  $T\text{CO}_2$  на 10 мкмоль/л приводит к изменению значения  $p\text{CO}_2$  на 100 мкатм.



**Р и с. 8.** Многолетние изменения равновесного парциального давления углекислого газа в морской воде

Равновесное парциальное давление углекислого газа в верхнем перемешанном слое в 60 – 90-е гг. выросло (табл. 2), однако оно не превышало атмосферного  $p\text{CO}_2$  и создавало условия для инвазии – поглощения поверхно-

стными морскими водами диоксида углерода из атмосферы. Несмотря на отмеченный факт, среднее равновесное  $p\text{CO}_2$  имело тенденцию к увеличению, диапазон изменения равновесного  $p\text{CO}_2$  значительно расширился к 90-м гг., в 80-х и 90-х гг. максимальные значения равновесного  $p\text{CO}_2$  превышали соответствующие значения в атмосфере практически в два раза.

Т а б л и ц а 2

**Равновесное парциальное давление углекислого газа  
в поверхностных водах и приводном слое атмосферы**

Годы	Среднее $p\text{CO}_2$ , мккатм	Диапазон изменения $p\text{CO}_2$ , мккатм	Атмосферное $p\text{CO}_2$ , мккатм
1960-е	247	140 – 338	320 [4]
1970-е	295	197 – 377	330 [17]
1980-е	320	213 – 644	340 [5]
1990-е	302	127 – 644	350 [6]

В работах [3 – 6] описываются состояние карбонатной системы черноморских вод и процессы обмена  $\text{CO}_2$  между морем и атмосферой по данным отдельных экспедиций в различные сезоны. Авторами подчеркивается, что Черное море может быть как источником, так и стоком углекислого газа в атмосферу. Направление и интенсивность обмена углекислым газом зависит не только от сезона, но и от района.

В табл. 2 представлены осредненные по десятилетиям значения равновесного  $p\text{CO}_2$  в верхнем перемешанном слое. Видно, что на протяжении всего исследуемого периода средний по акватории поток углекислого газа был направлен из атмосферы в воды Черного моря, интенсивность потока имела тенденцию к уменьшению, поскольку уменьшалась разница между  $p\text{CO}_2$  в атмосфере и равновесным  $p\text{CO}_2$  в поверхностных водах.

**Выводы**

Проведена экспертная оценка качества данных, на основе отобранных значений рассчитано состояние карбонатной системы аэробной зоны Черного моря, выполнена оценка многолетних изменений в состоянии карбонатной системы глубоководной части моря в 1932 – 1993 гг. Результаты анализа демонстрируют изменения рН,  $p\text{CO}_2$  и соотношений компонентов карбонатной системы.

На акватории Черного моря в течение всего исследуемого периода преобладал процесс инвазии углекислого газа из атмосферы в воду, поскольку равновесное парциальное давление  $\text{CO}_2$  оставалось ниже атмосферного давления углекислого газа. Установившееся соотношение между компонентами карбонатной системы в 60 – 90-х гг. определило условия для поглощения водами Черного моря углекислого газа из атмосферы, что характерно для открытых частей морей умеренных широт. Однако увеличение  $T\text{CO}_2$  и равновесного  $p\text{CO}_2$ , а также уменьшение рН и, что особенно важно, стремительные

темпы изменения этих параметров в 60 — 90-е гг. — крайне негативные тенденции трансформации карбонатной системы вод Черного моря.

Очевидным результатом многолетних изменений состояния карбонатной системы является существенное снижение способности Черного моря к поглощению углекислого газа из атмосферы. Увеличение равновесного парциального давления в поверхностном слое в 60 – 90-е гг. привело к тому, что примерно в 2 раза уменьшилась способность Черного моря к поглощению диоксида углерода из атмосферы.

Другой крайне негативной тенденцией является уменьшение значения рН. Наиболее существенное снижение этой величины было отмечено в верхних слоях субкислородного слоя ( $\sigma < 15,5$ ), ее значение составило в среднем 0,15. Это привело к более чем двукратному уменьшению концентрации карбонатных ионов и значительному уменьшению степени насыщенности вод карбонатом кальция.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Хорн Р. Морская химия. – М.: Мир, 1972. – 398 с.
2. Zeebe R.E., Wolf-Gladrow D. CO<sub>2</sub> in seawater: equilibrium, kinetics, isotopes. – Elsevier Oceanogr. Ser. – 2001. – 65. – 346 p.
3. Жоров В.А., Абакумова Т.Н., Совга Е.Е., Ляшенко С.В. Об обмене CO<sub>2</sub> между морем и атмосферой в некоторых районах Черного моря // Океанология. – 1981. – 21, вып. 1. – С. 55 – 62.
4. Жоров В.А., Богуславский С.Г., Абакумова Т.Н. Свободная углекислота в Черном море в период нагрева вод // Там же. – 1981. – 21, вып. 3. – С. 456 – 463.
5. Goyet C., Bradshaw A.L., Brewer P.G. The carbonate system in the Black Sea // Deep-Sea Res. – 1991. – 38, № 2. – P. 1049 – 1067.
6. Маккавеев П.Н., Бубнов П.В. Особенности вертикального распределения компонентов карбонатной системы в аэробной зоне Черного моря // Океанология. – 1993. – 33, № 3. – С. 354 – 359.
7. Makkeviev P.N., Nalbandov Yu.R., Vlasova E.S. The distribution of dissolved inorganic carbon in the zone of contact of aerobic and anaerobic waters of the Black Sea // Oceanology. – 2005. – 45, № 1. – P. S85 – S92.
8. Hiscock W.T., Millero F.J. Alkalinity of anoxic waters in the Western Black Sea // Deep-Sea Res. – 2006. – 53. – P. 1787 – 1801.
9. Poisson A., Culkin F., Ridout P. Intercomparison of CO<sub>2</sub> measurement // Ibid. – 1990. – 37, № 10. – P. 1647 – 1650.
10. Unesco technical papers in marine science. № 51. Thermodynamic of the carbon dioxide system in seawater. – Unesco, 1987. – P. 3 – 21.
11. Millero F.J. Chemical oceanography. – CRC Press, 1996. – 469 p.
12. <http://www.ocean.ru/content/57/51/>.
13. Алкин О.А., Ляхин Ю.И. Химия океана. – Л.: Гидрометеиздат, 1984. – 343 с.
14. Виноградов М.Е., Налбандов Ю.Р. Влияние изменений плотности воды на распределение физических, химических и биологических характеристик экосистемы пелагиали Черного моря // Океанология. – 1990. – 30, № 5. – С. 769 – 777.
15. Ляхин Ю.И., Александров В.П., Пальшин Н.И. Расчет баланса обмена CO<sub>2</sub> 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.

16. *Gernot F.E., Hiscock W.T., Luther G.W., Konovalov S.K. et al.* Detailed measurements of carbon dioxide distributions in the Black Sea: indication of horizontal mixing and unexpected surface layer carbon deficit // Abstracts of Second international conference «Oceanography of the Eastern Mediterranean and Black Sea. Similarities and differences of two interconnected basins». – Turkey, Ankara, 2002. – P. 310.
17. *Куфтаркова Е.А.* Сезонный карбонатный цикл изменений компонентов карбонатной системы в Севастопольской бухте // Экология моря. – 1980. – Вып. 1. – С. 41 – 47.

Морской гидрофизический институт НАН Украины,  
Севастополь  
E-mail: sergey@alpha.mhi.iuf.net  
stable2006@list.ru

Материал поступил  
в редакцию 11.08.09  
После доработки 20.10.09

АНОТАЦІЯ Проведена експертна оцінка якості даних за період 1932 – 1993 рр. За ними розрахована карбонатна система аеробної зони Чорного моря. Виконана оцінка внутрішньорічних і багаторічних змін карбонатної системи глибоководної частини моря за період 1960 – 1993 рр. Надається пояснення внутрішньорічних змін карбонатної системи в різних шарах аеробної зони. Показані багаторічні зміни в значеннях рН, загальної лужності та співвідношеннях компонентів карбонатної системи. Виявлені та пояснені спостережене зростання концентрації  $TCO_2$ ,  $CO_2$  і рівноважного  $pCO_2$ , зниження рН і концентрації  $CO_3^{2-}$  вод аеробної зони Чорного моря.

ABSTRACT Quality of hydrochemical data obtained in 1932 – 1993 is tested. Based on these data the carbonate system of the Black Sea aerobic zone is calculated. Intra- and multi-year variations of the carbonate system in the deep water region in 1960 – 1993 are estimated. Intra-year changes of the carbonate system in various layers of the aerobic zone are explained. Multi-year variations of pH, total alkalinity and the relations between the carbonate system components are shown. The observed increase of  $TCO_2$  and  $CO_2$  concentrations, and the values of equilibrium  $pCO_2$ , and decrease of pH and  $CO_3^{2-}$  concentration in the Black Sea aerobic zone are revealed and explained.