

Е.В.Медведев, О.Г.Моисеенко, Д.С.Хоружий

*Морской гидрофизический институт НАН Украины, г.Севастополь*

### **МНОГОЛЕТНИЕ ИЗМЕНЕНИЯ КАРБОНАТНОЙ СИСТЕМЫ ЧЕРНОГО МОРЯ С 1932 ПО 2010 ГГ.**

Проведен анализ компонентов карбонатной системы на основе данных из банка данных МГИ НАН Украины за период 1932 – 2010 гг. Показаны изменения общей щелочности, водородного показателя, общего растворенного неорганического углерода и парциального давления углекислого газа, а также прослежена динамика в росте и снижении концентрации этих компонентов в водах Черного моря.

**КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА:** *карбонатная система, цикл углерода, Черное море.*

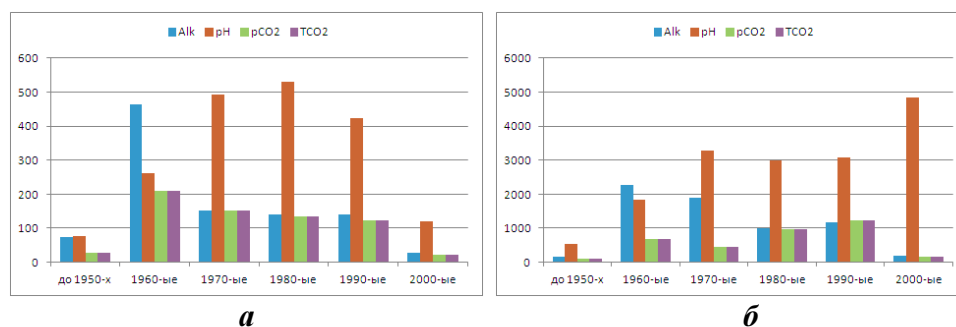
Карбонатная система является одной из основных буферных систем мирового океана, а ее изменения позволяют наблюдать влияние природных и антропогенных процессов на бюджет и круговорот углерода. Она представляет собой сумму всех форм неорганического углерода, растворенных в морской воде: растворенный  $CO_2$ , бикарбонат- ( $HCO_3^-$ ) и карбонат-ионы ( $CO_3^{2-}$ ) и угольную кислоту ( $H_2CO_3$ ). Сумму концентраций форм растворенного неорганического углерода называют общим растворенным неорганическим углеродом ( $TCO_2$ ), он является основным показателем бюджета неорганического углерода в морской воде. Роль диоксида углерода является ключевой в карбонатном равновесии и в цикле углерода в целом, кроме того, градиент его концентраций в воде и воздухе определяет направление и интенсивность газового обмена на границе раздела фаз, поэтому равновесное парциальное давление  $CO_2$  ( $pCO_2$ ) является наиболее обсуждаемым параметром при оценке состояния карбонатной системы [1]

Цель настоящей работы – оценка многолетних изменений наиболее репрезентативных параметров карбонатной системы ( $TCO_2$  и  $pCO_2$ ) и данных натуральных измерений, которые использовались для их расчета (общей щелочности (Alk) и pH), в аэробной зоне глубоководной части Черного моря. Для всего массива имеющихся данных была проведена экспертная оценка [2].

Для расчета компонентов карбонатной системы вод Черного моря использовали натурные измерения Alk и pH из Банка данных МГИ НАНУ, полученные в период с 1932 по 2010 гг.

В ходе расчета использовались константы угольной кислоты, рекомендованные отделом морских наук ЮНЕСКО [3]. Бор принимался как консервативный элемент с содержанием, пропорциональным солёности. 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.

Хронологическое распределение данных (рис.1) и для гидрологических станций и для параметров измерений оказалось неравномерным, в связи с этим Массивы данных усреднялись по десятилетиям (60-е, 70-е, 80-е, 90-е,



Р и с . 1 . Количество станций (а) и наблюдений (б) параметров карбонатной системы по десятилетиям.

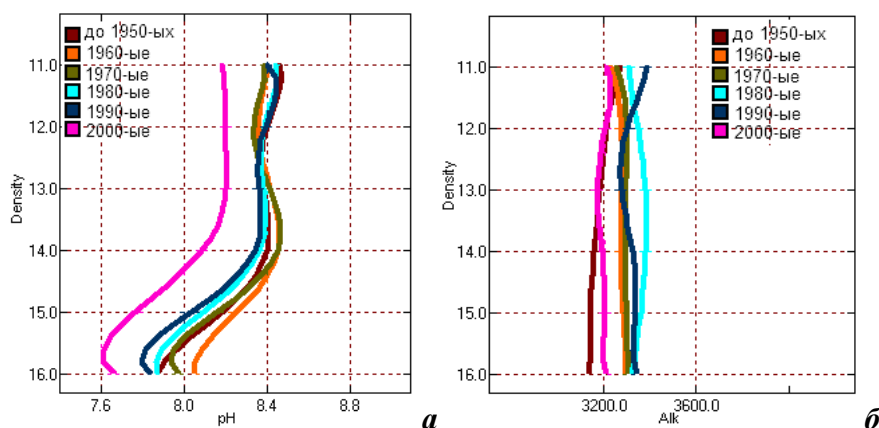
2000-е), однако, количество данных для периода 1932 – 1959 гг. не позволило выделить отдельные десятилетия и они были отнесены в группу: «до 50-х включительно». Минимальное количество измерений и станций для всех параметров пришлось на периоды с 1932 по 1959 гг. и на период 2000-х гг. Наиболее обеспеченными данными являются 80-е и 90-е гг.

Пространственное распределение данных измерений, относящихся ко всем рассматриваемым периодам XX ст., охватывает практически всю акваторию Черного моря. В 2000-е годы имеются данные только из северо-восточного района глубоководной части Черного моря.

Для исследуемых параметров были построены декадные осредненные профили по условной плотности в пределах от 11 до 16, т.к. нижней границе оксиклина соответствует величина условной плотности 15,6 – 16,0, а глубинам появления сероводорода в водах Черного моря в среднем соответствует величина условной плотности 16,18 [4].

На рис.2, а приведены многолетние изменения рН. На протяжении десятилетий тенденция к снижению величины рН, особенно это заметно в зоне оксиклина ( $\sigma = 14,4 - 15,7$ ).

В 50-х и 60-х гг. значения рН в зонах плотностей 15 и 16 равнялись соответственно 8,2 и 7,8 – 8,1, то уже к 2000-м гг. эти значения снизились до 7,8 и 7,6 – 7,7 соответственно. Однако в некоей мере это может обуславли-



Р и с . 2 . Многолетние изменения водородного показателя (а) и щелочности (б).

ваться меньшим, по сравнению с предыдущими десятилетиями, количеством данных, используемых при осреднении.

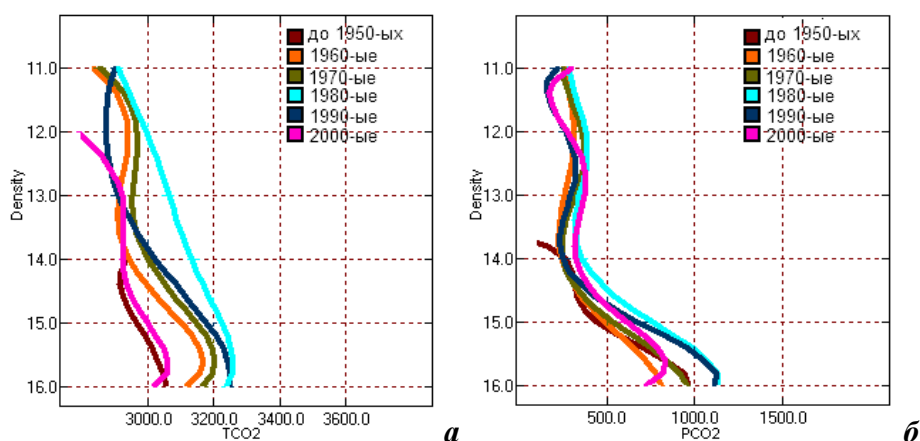
Щелочность (рис.3, *a*) является довольно консервативным показателем, и ее многолетние изменения изменяются в небольшом диапазоне от 3150 до 3400  $\mu\text{M}/\text{л}$ .

На рис.3, *a* представлены многолетние изменения  $\text{TCO}_2$ . В верхнем слое вод Черного моря ( $\sigma < 14,4$ ) значения в обсуждаемый период изменялись от 2,940 до 3,170. Характер профиля  $\text{TCO}_2$  в 80-е гг. отличается от всех остальных, что скорее связано с районами исследования в эти годы. Общий запас неорганического углерода изменялся незначительно ( $\pm 3,76\%$ ) с 50-х по 90-е гг. в зоне окислина наблюдается тенденция к росту концентрации  $\text{TCO}_2$ , однако в 2000-е гг. его содержание близко к значениям полученным до 50-х гг. Это может быть обусловлено как объективными (климатическими и антропогенными), так и субъективными (количество данных, регион и сезон отбора проб) причинами, которые предстоит выяснить в ходе дальнейших исследований.

В верхнем слое вод ( $\sigma < 14,4$ )  $p\text{CO}_2$  за все годы наблюдений изменялось от 210 до 400 (рис.3, *б*).

Несмотря на то, что характер профилей 2000-х, 90-х гг. несколько отличается от характера профилей 60-х, 70-х, 80-х гг., для верхней части поверхностного слоя с условными плотностями от 11 до 12,2 за весь этот период значение равновесного  $p\text{CO}_2$  было ниже его атмосферного значения, создавая предпосылки для инвазии углекислого газа в воды Черного моря. Изменение характера профиля в его самой верхней части, можно приписать дополнительному поступлению в эти годы биогенных элементов, в следствие чего неорганический углерод более активно потреблялся в фотосинтетических процессах, однако эта гипотеза требует дополнительного подтверждения.

В целом, в зоне окислина прослеживается устойчивая тенденция к накоплению углекислого газа, чем может объясняться и "подкисление" вод здесь.



Р и с . 3 . Многолетние изменения общего растворенного неорганического углерода (*a*) и парциального давления углекислого газа (*б*).

**Выводы.** На рассматриваемой 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 30-е – 2000-е гг. определило условия для поглощения водами Черного моря углекислого газа из атмосферы, что характерно для открытых частей морей умеренных широт. Однако увеличение  $\text{TCO}_2$  и равновесного  $p\text{CO}_2$ , а также уменьшение pH и, что особенно важно, стремительные темпы изменения этих параметров в 60-е – 90-е гг. – крайне негативные тенденции трансформации карбонатной системы вод Черного моря.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Richard E Zeebe, Dieter Wolf-Gladrow.*  $\text{CO}_2$  in seawater: equilibrium, kinetics, isotopes.– Elsevier Oceanography Series, 2001.– 65.– 346 p.
2. *Медведев Е.В., Мусеенко О.Г., Ингеров А.В.* Структура и оценка качества экспедиционных данных pH и общей щелочности вод Черного и Азовского морей, полученных в период с 1920-х по 1990-е гг. // VII Междунар. конф. «Современные рыбохозяйственные и экологические проблемы Азово-Черноморского региона» (Керчь, 20-23 июня 2012 г.).– Керчь: ЮгНИРО, 2012.– т.1.– С.167-170.
3. *UNESCO technical papers in marine science.* Thermodynamic of the carbon dioxide system in seawater.– UNESCO, 1987.– № 51.– P.3-21.
4. *Еремеев В.Н., Коновалов С.К.* К вопросу о формировании бюджета и закономерностях распределения кислорода и сероводорода в водах Черного моря // Морський екологічний журнал.– 2006.– т.V, № 3.– С.5-29.

Материал поступил в редакцию 11.06.2013 г.

**АНОТАЦІЯ** Проведено аналіз компонентів карбонатної системи на основі даних з банку даних МГІ НАН України за період 1932 – 2010 рр. Показані зміни загальної лужності, водневого показника, загального розчиненого неорганічного вуглецю та парціального тиску вуглекислого газу, а також простежена динаміка в зростанні та зниженні концентрації цих компонентів у водах Черного моря.

**ABSTRACT** The analysis of the carbonate system components based on the MHI NASU database for the period of 1932 – 2010 was conducted. Changes of total alkalinity, pH, total dissolved inorganic carbon and carbon dioxide partial pressure values were shown, as well as the dynamics of growth or decrease of their concentrations in the Black Sea waters have been traced.