

## Характеристики карбонатной системы вод Севастопольской бухты в 2009 – 2015 гг.

© 2016 Н.А. Орехова, Е.В. Медведев, С.К. Коновалов

*Морской гидрофизический институт РАН, Севастополь, Россия*

*E-mail: naorekh-2004@mail.ru*

Поступила в редакцию 10.03.2016 г.

В данной работе представлены результаты изучения неорганической составляющей цикла углерода и его трансформации в Севастопольской бухте (Черное море) на основе экспедиционных данных за 2009 – 2015 гг. Полученные результаты показывают незначительную тенденцию к увеличению общего растворенного неорганического углерода (~1%), что может указывать на способность экосистемы бухты к «самовосстановлению». Однако представленный существенный рост парциального давления углекислого газа в придонном и поверхностном слоях бухты (до 23%) свидетельствует о негативных изменениях, приводящих к трансформации цикла углерода. Тем не менее, в настоящее время воды Севастопольской бухты продолжают находиться в состоянии инвазии (поглощения углекислого газа из атмосферы), но, согласно проведенным расчетам, наблюдается тенденция к снижению величины потока и существует вероятность смены к 2018 г. инвазии на эвазию (выделение углекислого газа в атмосферу).

**Ключевые слова:** цикл углерода, карбонатная система, парциальное давление углекислого газа, газообмен океана и атмосферы, Севастопольская бухта (Черное море).

**Введение.** Прибрежные экосистемы являются объектами повышенного интереса исследователей. Прежде всего это обусловлено необходимостью изучения процессов их функционирования и устойчивости, динамики и механизмов вероятных изменений под влиянием естественных и антропогенных факторов, поскольку прибрежные морские экосистемы имеют наиболее быстро проявляющийся отклик на все происходящие изменения. Особую актуальность приобретают проблемы сохранения природных ресурсов, разработки новых подходов контроля и оценки состояния экосистем, определения их экологической емкости в условиях возрастающего антропогенного прессинга [1].

Результаты многолетних наблюдений показывают, что, испытывая значительную антропогенную нагрузку, экосистемы зачастую продолжают обеспечивать неизменность режима природных циклов, продуцирования биомассы и утилизации вредных для живых организмов веществ. Эта способность объясняется буферной емкостью экосистем и позволяет сохранять их многие исходные качества, обеспечивая такие свойства как сохранение равновесия, замыкание природного цикла в системе и ее «самовосстановление», «самоочищение». Одной из наиболее важных морских буферных систем является карбонатная система как составляющая биогеохимического цикла углерода, обеспечивающего круговорот веществ в природе. Карбонатная система в значительной степени обуславливает постоянство величины рН. Смещение величины рН в сторону кислой среды ( $\text{pH} < 7$ ) ведет к нега-

тивными для экосистем последствиям: появлению восстановленных форм тяжелых металлов и других токсикантов в водной толще (так называемому вторичному загрязнению вод), растворению раковин моллюсков, имеющих в основе карбонатный скелет, а также коралловых рифов и карбонатных осадков.

Элементы карбонатной системы вод (карбонат-, гидрокарбонат-ионы, растворенный диоксид углерода, угольная кислота и ионы водорода) очень чутко реагируют на изменения биогеохимических и физических параметров, происходящие в прибрежных морских экосистемах [2]. Так, изменение температуры, давления и солености сказывается на перераспределении форм неорганического углерода. Процессы синтеза и окисления органического углерода, а также обменные процессы на границе с донными отложениями и атмосферой определяют содержание общего неорганического углерода в воде [2]. Провести четкую грань между влиянием биотических и абиотических процессов достаточно сложно, поэтому изменение параметров карбонатной системы является следствием комплексного воздействия.

Климатические изменения, увеличение концентрации атмосферного диоксида углерода за последние 200 лет более чем на 20% [3], а также значительное поступление биогенных элементов в морские экосистемы вследствие деятельности человека привели к трансформации цикла углерода в прибрежных акваториях. Были отмечены такие изменения, как уменьшение величин рН, значительный рост содержания растворенного диоксида углерода [4] и снижение концентрации кислорода в придонном слое водной толщи. Таким образом, оценка состояния карбонатной системы носит не только научно-исследовательский, но и прикладной характер.

Ярким примером прибрежной акватории, подверженной существенному антропогенному воздействию в течение многих десятилетий, является Севастопольская бухта. Аварийные канализационные и ливневые стоки, остатки топлива и горюче-смазочных материалов (бухта – зона интенсивного судоходства) представляют собой дополнительный источник поступления различных загрязняющих веществ, в том числе органического углерода и биогенных элементов, в воды бухты. Воздействие гидродинамических факторов и дноуглубительных работ приводит к взмучиванию отложений и их переложению, что вызывает вторичное загрязнение водной толщи. Кроме того, ограниченный водообмен с открытой частью моря способствует интенсивному накоплению органического углерода в бухте, что также негативно сказывается на ее экологическом состоянии.

Компоненты карбонатной системы и цикла углерода в Севастопольской бухте ранее исследованы авторами работ [4 – 7]. Было установлено, что до 2008 г. среднегодовая концентрация общего растворенного неорганического углерода  $TCO_2$  существенно не изменялась; парциальное давление углекислого газа в водной толще увеличивалось до 2005 г., а в период 2005 – 2008 гг. тенденция к его росту или снижению не отмечалась; воды бухты поглощали  $CO_2$  из атмосферы, и его поток увеличивался, в то время как для прибрежных акваторий и эстуариев характерно выделение углекислого газа в атмосферу [4].

Целью работы является продолжение изучения многолетней динамики компонентов карбонатной системы вод и цикла углерода Севастопольской

бухты по данным исследований 2009 – 2015 гг., которые также включают прогноз устойчивости цикла углерода прибрежной зоны.

**Материалы и методы.** Работа основывается на результатах экспедиционных исследований, выполненных в бухте в период 2009 – 2015 гг. по схеме станций, представленной на рис. 1. В пробах воды, отобранных с помощью батометров с поверхности и из придонного слоя, определяли содержание растворенного кислорода, соленость, величину рН и общую щелочность в соответствии с методиками гидрохимических исследований [8]. Общая щелочность и рН измерялись в день отбора проб. Общую щелочность определяли методом прямого титрования с потенциометрическим окончанием 50 мл морской воды 0,02 н раствором соляной кислоты [8] с применением высокоточной поршневой бюретки *Dosimat 765* фирмы *Metrohm* (Швейцария). Стандартное отклонение при измерении 10 параллельных проб составляло 0,005 мкмоль/л. Величину рН определяли с помощью иономера И-160 М с использованием буферных растворов шкалы *NBS* [9]. Стандартное отклонение при измерении 10 параллельных проб составляло 0,02 ед. рН. Расчетным путем были найдены: концентрация диоксида углерода ( $\text{CO}_2$ ), его парциальное давление ( $p\text{CO}_2$ ), концентрации карбонатных ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) и гидрокарбонатных ( $\text{HCO}_3^-$ ) ионов. Для расчета использовались константы угольной кислоты, рекомендованные отделом морских наук ЮНЕСКО [10]. Предполагалось, что бор является консервативным элементом, и его содержание пропорционально солености. Поэтому боратная составляющая общей щелочности рассчитывалась по солености [11]. Влияние диссоциации воды, фосфорной, серной, плавиковой и других кислот, присутствующих в малых концентрациях в морской воде, на величину щелочности не учитывалось. Методы расчета компонентов карбонатной системы подробно описаны в работе [3].

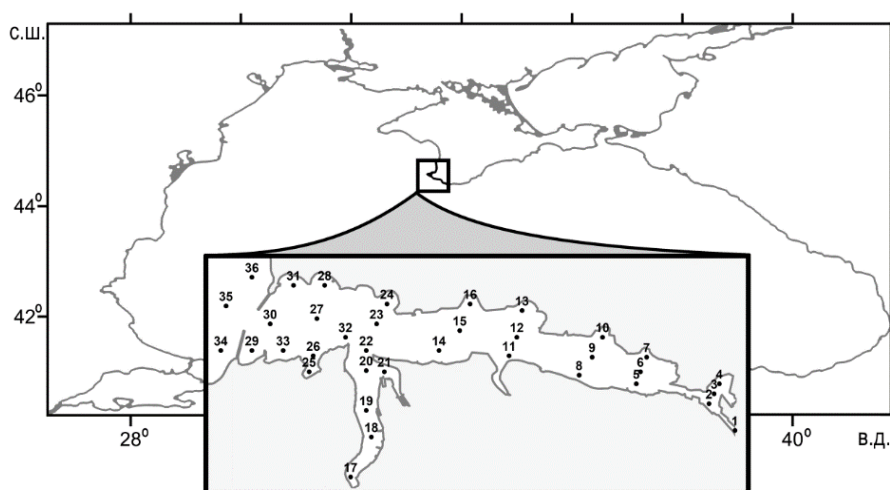
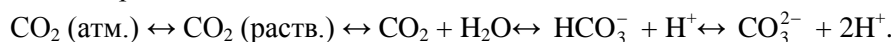


Рис. 1. Схема станций отбора проб в Севастопольской бухте в 2009 – 2015 гг.

Величина потока  $\text{CO}_2$  на поверхности моря определялась по методике, предложенной в статье [12].

Для расчета среднегодовых и среднесезонных величин компонентов карбонатной системы не учитывались данные по ст. 1. Это обусловлено значительным влиянием вод р. Черной на гидрохимические характеристики, поэтому расчетные параметры вычислялись с учетом солености вод, характерной для мористой части Севастопольской бухты.

**Обсуждение результатов исследований.** Растворенную часть компонентов карбонатной системы морских вод можно представить в виде системы обратимых процессов:



Результаты исследований сводятся к анализу содержания в водах Севастопольской бухты каждого компонента приведенных выше процессов за 2009 – 2015 гг.

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

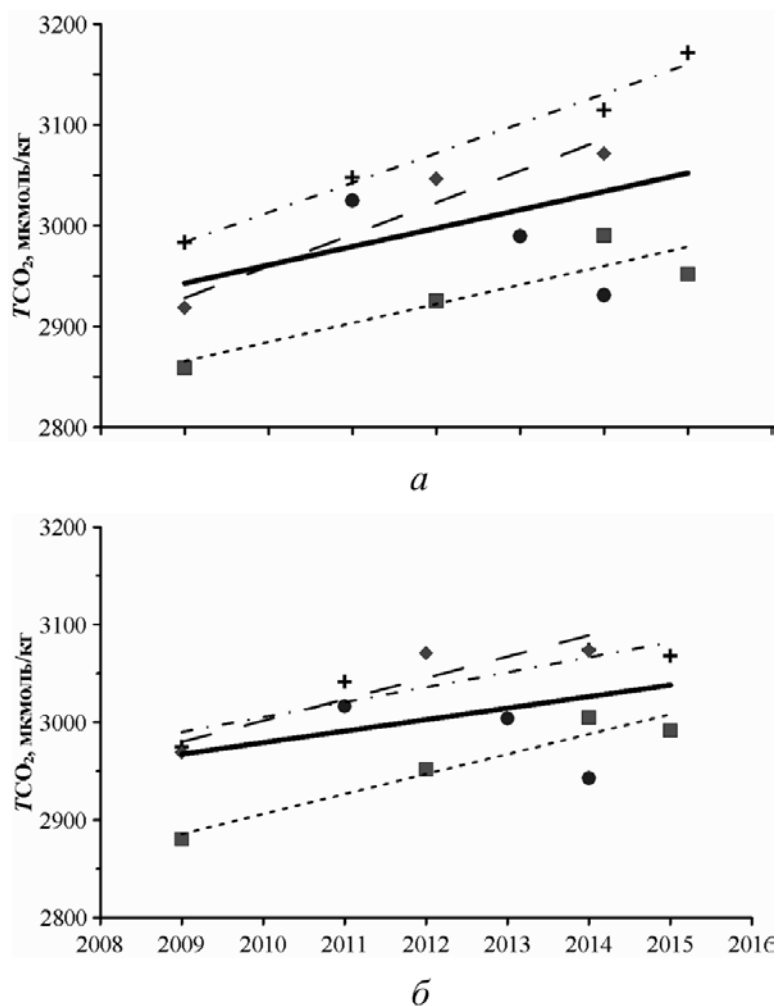
$$T\text{CO}_2 = [\text{CO}_2] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}].$$

Этот параметр является интегральной характеристикой, отражающей устойчивость карбонатных равновесий и соотношений между всеми компонентами. Таким образом, он может служить индикатором изменений структуры цикла углерода, происходящих в системе [4].

В рассматриваемый период величина  $T\text{CO}_2$  в придонном слое вод была незначительно выше, чем в поверхностном (на ~1%), за исключением зимнего периода, когда содержание  $T\text{CO}_2$  в поверхностном слое было больше (рис. 2). Его максимальные концентрации в поверхностном слое наблюдались в зимний период (рис. 2, а), в придонном – в зимний и весенний периоды (рис. 2, б), минимальные концентрации – в летне-осенний период в поверхностном и придонном слоях бухты (рис. 2). Подобные изменения содержания общего растворенного неорганического углерода соответствуют естественному сезонному ходу: росту растворимости газов с понижением температуры. Однако в летний и осенний периоды вполне ожидаемо значительное превышение концентрации  $T\text{CO}_2$  в придонном слое над его содержанием в поверхностном, что обуславливается снижением растворимости газов в поверхностном слое вод и более интенсивным окислением органического углерода в верхнем слое донных отложений. Наши данные показывают, что разница между концентрациями  $T\text{CO}_2$  в придонном и поверхностном слоях в этот период менее 1%. Это связано с тем, что потребление кислорода, лимитирующего процесс аэробного окисления органического вещества, не превышало 25 мкмоль/л. В соответствии с уравнением биохимического окисления образуется ~20 мкмоль/л  $\text{CO}_2$ , что и составляет ~1% от содержания общего растворенного неорганического углерода. Можно предположить, что в настоящее время окисление органического вещества протекает не так активно, чтобы обеспечить значительную разницу  $T\text{CO}_2$  придонного и поверхностного слоев.

При этом с 2009 по 2015 г. наблюдался тренд к увеличению концентрации  $T\text{CO}_2$  (рис. 2). Снижение концентрации  $T\text{CO}_2$  в осенний период (рис. 2) обусловлено влиянием температурного фактора и временем проведения съемки: в 2011 г., когда отмечалась максимальная концентрация  $T\text{CO}_2$ , отбор проб осуществлялся в позднеосенний период при температуре 9°C, что соот-

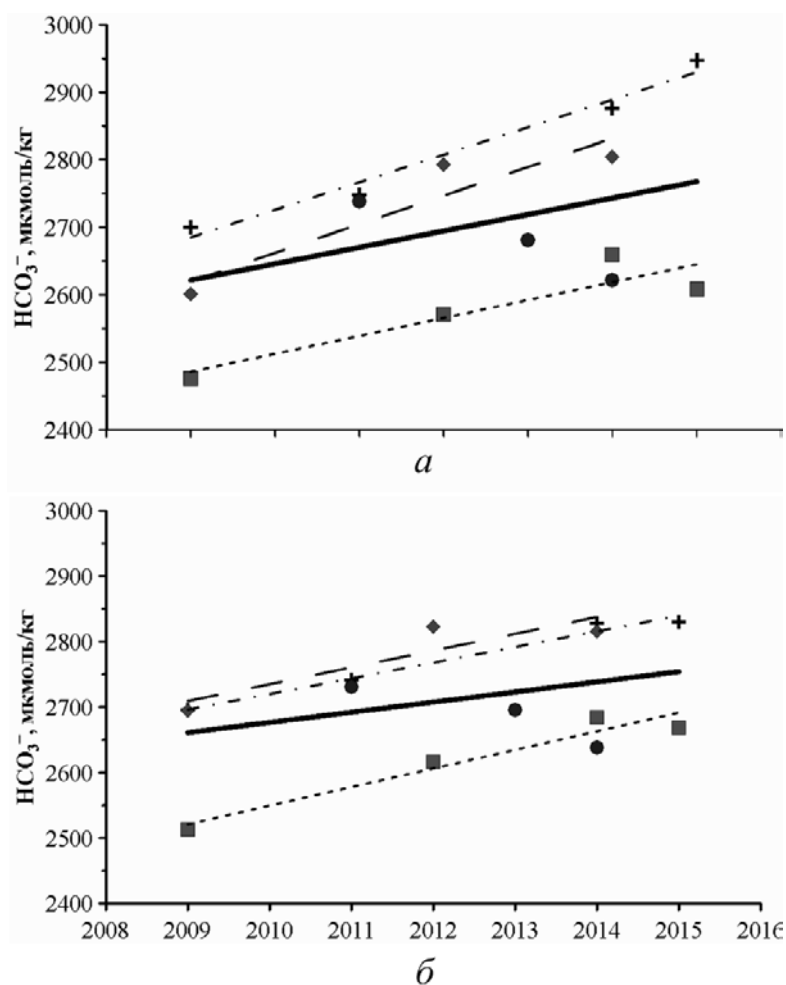
ветствует средней температуре зимнего периода в севастопольском регионе [13]. В 2013 и 2014 гг. обор проб проводился при температуре 14°C, изменение тренда в этот период статистически не значимо. Наиболее существенное увеличение концентрации наблюдалось в зимний период в поверхностном слое вод (рис. 2, *a*). В целом изменения среднегодового содержания  $TCO_2$  в водной толще в 2009 – 2015 гг. не выявили его значимого увеличения или снижения, что может свидетельствовать об устойчивости соотношения компонентов карбонатной системы Севастопольской бухты, а также о ее способности к «самовосстановлению».



**Рис. 2.** Сезонное изменение концентрации общего растворенного неорганического углерода  $TCO_2$  в поверхностном (*a*) и придонном (*б*) слоях (+, - - - - зима; ◆, — — весна; ■, ---- лето; ● осень; ——— среднегодовой линейный тренд)

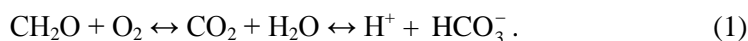
Основной вклад в суммарное содержание растворенных форм диоксида углерода вносит гидрокарбонат-ион (~90%). Таким образом, изменение кон-

центрации гидрокарбонат-ионов должно быть аналогичным динамике  $TCO_2$ . В период 2009 – 2015 гг. наблюдалось увеличение его концентрации (рис. 3).



**Рис. 3.** Сезонное изменение концентрации гидрокарбонат-иона  $HCO_3^-$  в поверхностном (а) и придонном (б) слоях (+, - - - - зима; ◆, — — весна; ■, ---- лето; ● осень; ——— среднегодовой линейный тренд)

При увеличении содержания диоксида углерода в водной толще, связанного с его поступлением с речным стоком и/или из антропогенных источников, повышение концентрации гидрокарбонат-иона сопровождается ростом концентрации ионов водорода, что проявляется в снижении величины рН. Среднегодовые значения рН за 2009 – 2015 гг. уменьшились с 8,37 до 8,29 в поверхностном слое и с 8,35 до 8,28 – в придонном. Меньшее значение рН в придонном слое вод свидетельствует об активно протекающих в донных отложениях процессах окисления органического вещества, приводящих к продукции и накоплению  $CO_2$ :



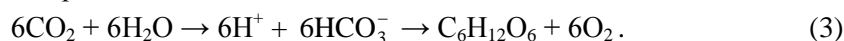
Об этом также свидетельствует высокое (более 4%) содержание органического углерода в донных отложениях [3] и снижение концентрации кислорода в этот период в придонном слое вод вплоть до полного его отсутствия [14].

Накопление  $\text{CO}_2$  в придонном слое сопровождается ростом парциального давления:

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

где  $[\text{CO}_2]$  – равновесная концентрация диоксида углерода, мкмоль/кг;  $K_0$  – константа Генри для углекислого газа, мкмоль/(л·атм).

В зависимости от интенсивности вертикального перемешивания вод величина  $p\text{CO}_2$  придонного слоя отражается на изменении парциального давления диоксида углерода в поверхностном слое, которое, в свою очередь, также зависит от температуры и солености и, кроме того, от процесса фотосинтеза [15] вследствие расходования  $\text{CO}_2$ :



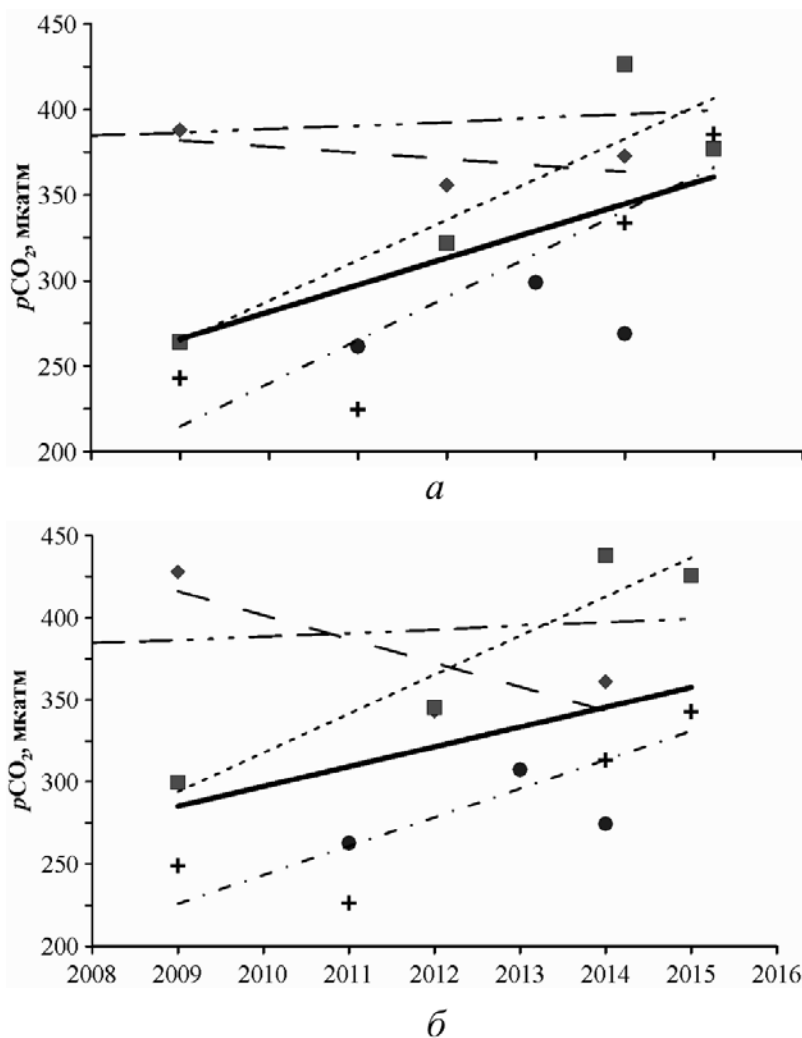
Протекание фотосинтеза приводит к потреблению углекислого газа, уменьшению концентрации  $\text{TCO}_2$ , снижению  $p\text{CO}_2$ , увеличению pH, что сопровождается смещением равновесий в карбонатной системе в сторону уменьшения содержания  $\text{HCO}_3^-$ . В поверхностном слое Севастопольской бухты наблюдалось снижение pH, рост  $\text{TCO}_2$  и  $p\text{CO}_2$  (рис. 2, 4), что может свидетельствовать о том, что для этого слоя процесс фотосинтеза не является лимитирующим в формировании характеристик карбонатной системы. Основной вклад в изменение характеристик вносят придонные воды, обогащенные ионами водорода, которые образовались в результате окисления органического вещества (уравнение (1)). Таким образом, фотосинтез и окисление органического вещества являются основными биолого-химическими процессами, влияющими на соотношение компонентов карбонатной системы в поверхностном слое вод [3].

Как и следовало ожидать, парциальное давление углекислого газа в придонном слое выше, чем в поверхностных водах (рис. 4), что обусловлено интенсивным окислением органического вещества (уравнение (1)), продуцируемого в водах бухты и/или поступающего из антропогенных источников. Процесс фотосинтеза (уравнение (3)) здесь отсутствует либо является менее значимым по сравнению с окислением органического вещества.

В сезонном ходе кривых  $p\text{CO}_2$  (рис. 4) для поверхностного и придонного слоев проявляется устойчивый тренд к его росту в зимний и летний периоды. Для поверхностного слоя вод увеличение средних значений парциального давления с 2009 по 2015 г. составило 83 мккатм, для придонного – 59 мккатм, равных 22 и 15% соответственно.

В зимний и весенний сезоны величина  $p\text{CO}_2$  в поверхностном слое вод была выше, чем в придонном. При этом максимальные значения  $p\text{CO}_2$  отмечались в весенний период, несмотря на весеннее цветение фитопланктона, что должно приводить к потреблению  $\text{CO}_2$  и соответственно снижению  $p\text{CO}_2$ . Это, вероятно, обусловлено влиянием паводкового стока р. Черной, выпадаю-

шей в бухту, пресные воды которой являются дополнительным источником  $\text{CO}_2$ . В летний и осенний сезоны, наоборот,  $p\text{CO}_2$  в придонном слое вод выше его значения в поверхностном. В летний период в придонном слое наблюдаются максимальные величины  $p\text{CO}_2$ . Повышение температуры в летний сезон и снижение растворимости газов, ограниченный диффузионный поток кислорода и мелкодисперсный характер отложений, обогащенных органическим веществом, способствуют интенсивному окислению органического вещества и продуцированию  $\text{CO}_2$  (уравнение (1)).



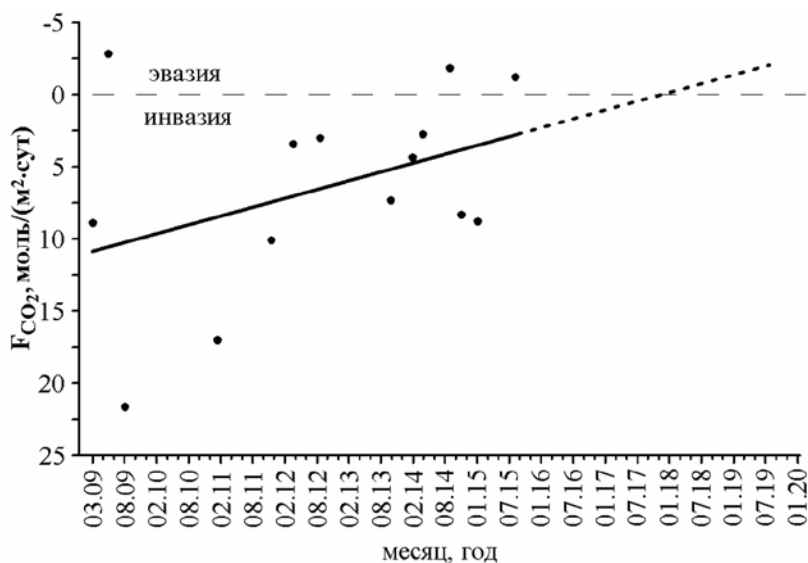
**Рис. 4.** Сезонное изменение парциального давления углекислого газа  $p\text{CO}_2$  в поверхностном (а) и придонном (б) слоях (+, - - - - зима; ◆, — — весна; ■, ---- лето; ● осень; — — — — среднегодовой линейный тренд; — — — — концентрация углекислого газа в атмосфере)

Резкое отличие величины  $p\text{CO}_2$  весной 2009 г. (рис. 4, а) объясняется влиянием температуры: отбор проб выполнен поздней весной при  $23^\circ\text{C}$ , что соответствует температуре летнего периода.



Кроме того, изменение  $p\text{CO}_2$  в поверхностном слое, обуславливает интенсивность потоков  $\text{CO}_2$  на границе вода – атмосфера, определяет их направленность и характеризует водную толщу как источник или сток углекислого газа.

Ранее было установлено, что атмосферное парциальное давление углекислого газа постоянно растет и к настоящему времени составляет  $\sim 400$  мкатм [16]. Таким образом, можно предположить, что в рассматриваемый период воды Севастопольской бухты преимущественно являлись стоком углекислого газа из атмосферы (рис. 4, а), за исключением лета 2014 г., когда  $p\text{CO}_2$  в поверхностном слое достигало 426 мкатм, что характеризует верхний слой вод как источник газа для атмосферы. Это является типичным для подобных акваторий в летний период [17].



**Рис. 5.** Изменение средней величины потока  $F_{\text{CO}_2}$  в верхнем слое вод Севастопольской бухты в 2009 – 2015 гг. (сплошной и штриховой линией обозначен линейный тренд многолетних изменений средних значений потока углекислого газа и его прогноз)

Количественная оценка интенсивности газового обмена на границе водная толща – атмосфера дана с помощью полуэмпирического уравнения «простого массообмена» с учетом расчета коэффициента массообмена и его зависимости от скорости ветра, предложенного Ю.И. Ляхиным [12]. Рассчитанные величины потоков углекислого газа  $F_{\text{CO}_2}$  свидетельствуют о том, что, действительно, в летний сезон воды бухты находились в состоянии эвазии (рис. 5), т. е. являлись источником углекислого газа для атмосферы. В остальные периоды воды бухты находились в состоянии инвазии, т. е. поглощали  $\text{CO}_2$  из атмосферы (рис. 5), при этом максимальные значения величины потока преимущественно приходились на зимний период. Это можно объяснить физико-химическими процессами (увеличением растворимости газов), а также влиянием гидродинамических факторов. Величины потоков  $\text{CO}_2$  в

зимний и весенний периоды 2009 г. определялись преимущественно влиянием температурного фактора. Положительная величина потока зимой 2009 г. соответствует его значениям в холодный период, когда должно идти активное поглощение  $\text{CO}_2$  водой из атмосферы, а отрицательная величина потока  $\text{CO}_2$  (т. е. процесс выделения  $\text{CO}_2$  поверхностным слоем вод в атмосферу) весной 2009 г., характерная для теплого периода, объясняется влиянием температуры морской воды, соответствующей летнему сезону ( $23^\circ\text{C}$ ). Следует отметить, что наблюдаемая в сентябре 2009 г. максимальная величина потока ( $21,6$  моль/ $\text{м}^2 \cdot \text{сут}$ ), рис. 5) обусловлена воздействием ветра, когда его среднесуточная скорость составляла  $6,6$  м/с.

Вероятно, поглощаемый из атмосферы водами бухты углекислый газ в конечном счете вовлекается в процессы, связанные с синтезом органического вещества. Это приводит к интенсивному накоплению органического вещества в верхнем слое донных отложений, что подтверждается нашими предыдущими исследованиями [4, 14]. Несмотря на то, что воды бухты по-прежнему поглощают углекислый газ из атмосферы, наблюдается выраженная тенденция к снижению интенсивности его потоков (рис. 5). Нами определено, что при сохранении современных условий (климат и антропогенные факторы) интенсивность  $F_{\text{CO}_2}$  будет продолжать снижаться, и к началу 2018 г. инвазия  $\text{CO}_2$  сменится его эвазией. Если же принять во внимание, что значения потока углекислого газа на границе с атмосферой в 2009 г. получены при экстремальных условиях, то рассмотрение изучаемого периода без их учета указывает на более интенсивный рост парциального давления и наступление эвазии уже к 2015 – 2016 гг., что подтверждается последними натурными данными (рис. 5). Это является неестественным состоянием для прибрежных экосистем и приведет к значительной трансформации цикла углерода и соотношения компонентов карбонатной системы Севастопольской бухты.

**Выводы.** Полученные в ходе работы результаты позволяют предположить, что на динамику и соотношение компонентов карбонатной системы Севастопольской бухты в холодный период (зима, весна) в наибольшей степени оказывает влияние паводковый сток р. Черной в поверхностном слое, а в теплый (лето, осень) – окисление органического вещества в придонном слое вод и фотосинтез в поверхностном. Воды бухты по-прежнему являются стоком диоксида углерода из атмосферы.

В изменениях  $\text{TCO}_2$  в 2009 – 2015 гг. прослеживается тенденция к увеличению, однако они не являются статистически значимыми и составляют  $\sim 1\%$ . Это может означать, что к настоящему времени экосистема бухты пока еще способна к «самовосстановлению». Однако тенденция к росту  $\text{TCO}_2$  и, что более важно, существенное увеличение  $p\text{CO}_2$  в придонном и поверхностном слоях бухты (до  $23\%$ ) за изучаемый период свидетельствуют о негативных изменениях, приводящих к трансформации природного цикла углерода, характерного для прибрежных экосистем. Кроме того, в настоящее время воды Севастопольской бухты находятся в состоянии инвазии, что типично для прибрежных экосистем. Однако рассчитанные нами численные величины потоков  $\text{CO}_2$  на границе вода – атмосфера указывают на выраженную тенденцию к их снижению в 2009 – 2015 гг. и вероятность смены к 2018 г. инвазии

на эвизию, когда водная толща выделяет CO<sub>2</sub> в атмосферу, что является характерной особенностью эстуарных систем, озер и других водных систем с высоким содержанием органического вещества.

Таким образом, если не принимать никаких природоохранных мер по снижению уровня антропогенной нагрузки на воды Севастопольской бухты, то в ближайшее время в ее экосистеме могут произойти необратимые катастрофические изменения.

Работа выполнена в рамках проекта РФФИ №16-35-60006 «Многолетние изменения характеристик цикла углерода Севастопольской бухты».

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Моисеенко О.Г., Орехова Н.А., Полякова А.В. и др.* Индексы и показатели экологического статуса Севастопольской бухты (Черное море) // Вестник МГУ. Серия 5: География. – 2015. – № 4. – С. 42 – 48.
2. *Маккавеев П.Н.* Карбонатная система вод Мирового океана, закономерности естественной изменчивости // Мировой океан. Т. 2. Физика, химия и биология океана. Осадкообразование в океане и взаимодействие геосфер Земли / Под ред. Р.И. Нигматулина, Л.И. Лобковского. – М.: Научный мир, 2014. – С. 92 – 110.
3. *Millero F.J.* The marine inorganic carbon cycle // Chem. Rev. – 2007. – 107, № 2. – P. 308 – 341.
4. *Моисеенко О.Г., Орехова Н.А.* Исследование механизма многолетней эволюции цикла углерода в экосистеме Севастопольской бухты // Морской гидрофизический журнал. – 2011. – № 2. – С. 72 – 83.
5. *Куфтаркова Е.А.* Сезонный карбонатный цикл изменений компонентов карбонатной системы в Севастопольской бухте // Экология моря. – 1980. – Вып. 1. – С. 41 – 47.
6. *Игнатъева О.Г., Романов А.С., Овсяный Е.И., Коновалов С.К.* 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.
7. *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.
8. *Методы гидрохимических исследований океана* / Под ред. О.К. Бордовского, В.Н. Иваненкова. – М.: Наука, 1978. – 271 с.
9. *Современные методы гидрохимических исследований океана* / Под ред. О.К. Бордовского, А.М. Черняковой. – М.: ИО АН СССР, 1992. – 199 с.
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. 2<sup>nd</sup> edition. – CRC Press, 1996. – 469 p.
12. *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 гидрометеорол. ин-т, 1978. – Вып. 65. – С. 48 – 60.
13. *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.

14. Орехова Н.А. Распределение и потоки кислорода и сероводорода на границе с донными отложениями Черного моря: Дис. ... канд. геогр. наук. – Севастополь: Морской гидрофизический институт, 2014. – 174 с.
15. Безбородов А.А., Еремеев В.Н. Физико-химические аспекты взаимодействия океана и атмосферы. – Киев: Наукова думка, 1984. – 192 с.
16. Dlugokencky E., Tans P. NOAA/ESRL ([www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/](http://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/)).
17. Bauer J.E., Cai Wei-Jun, Raymond P.A. et al. The changing carbon cycle of the coastal ocean // *Nature*. – 504. – P. 61 – 70.

## **Characteristics of the Sevastopol Bay waters’ carbonate system in 2009 – 2015**

**N.A. Orekhova, E.V. Medvedev, S.K. Kononov**

*Marine Hydrophysical Institute, Russian Academy of Sciences, Sevastopol, Russia  
e-mail: naorekh-2004@mail.ru*

The results of studies of the carbon cycle inorganic component and its transformation in the Sevastopol Bay (The Black Sea) based on the data obtained in the expeditions in 2009 – 2015 are represented in the paper. The obtained results show a negligible upward trend of the dissolved inorganic carbon concentration (~ 1%) that can indicate the bay ecosystem ability to "self-recovery". However, significant growth (up to 23%) of the carbon dioxide partial pressure in the bottom and surface layers of the bay testifies to negative changes resulting in the carbon cycle transformation. Nevertheless, at present the Sevastopol Bay waters are still in the invasion state, i.e. carbon dioxide absorption from the atmosphere. But, the performed calculations demonstrate a downtrend of the atmospheric flow value and probability of replacing invasion by evasion (carbon dioxide emission to the atmosphere) by 2018.

**Keywords:** carbon cycle, carbonate system, carbon dioxide partial pressure, ocean-atmosphere gas exchange, Sevastopol Bay (the Black Sea).