

# АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ НАБЛЮДЕНИЙ И МЕТОДЫ РАСЧЕТА ГИДРОФИЗИЧЕСКИХ ПОЛЕЙ ОКЕАНА

УДК 551.465 (262.5)

DOI: 10.22449/0233-7584-2019-3-248-260

## Особенности регионального баланса неорганического углерода морских экосистем в условиях антропогенной нагрузки

Н. А. Орехова\*, С. К. Коновалов, Е. В. Медведев

*Морской гидрофизический институт РАН, Севастополь, Россия*

*\*E-mail: natalia.orekhova@mhi-ras.ru*

Поступила в редакцию 05.12.2018 г., после доработки – 11.02.2019 г.

**Цель.** Глобальные изменения биогеохимической структуры Мирового океана, наиболее проявляющиеся в региональном масштабе, вызванные ростом потока углерода в водные экосистемы в результате увеличения поступления из атмосферы, береговых источников, первично-продукционных и деструкционных процессов в морской среде, делают актуальными вопросы разделения влияния на цикл углерода природно-климатических и антропогенных факторов. Для количественной оценки и анализа степени влияния факторов, приводящих к трансформации природного цикла углерода, необходимо восстановить его бюджет, который определяется поступлением и выносом углерода, равно как и процессами, в результате которых происходит его перераспределение между различными формами.

**Методы и результаты.** В работе выполнена оценка бюджета углерода для экосистемы Севастопольской бухты (Черное море), а также анализ вклада антропогенной составляющей по данным многолетних исследований (2007–2018 гг.) гидрохимических и геохимических характеристик. Представлены результаты исследования карбонатной системы донных отложений: вертикальный профиль общего растворенного неорганического углерода, щелочности и pH, а также соотношение между растворенным неорганическим углеродом и щелочностью.

**Выводы.** Установлено, что окисление органического вещества происходит преимущественно в анаэробных условиях. Величины потока общего растворенного неорганического углерода ( $J_{\text{TCO}_2}$ ) на границе вода – донные отложения направлены из донных отложений в придонный слой вод и составляют  $J_{\text{TCO}_2} = 0,42 \dots 0,61$  моль/(м<sup>2</sup>·год). Анализ различных составляющих бюджета неорганического углерода показал, что наибольшую роль играют антропогенные источники, вклад которых составляет не менее 75% от общего поступления неорганического углерода. По величине общего запаса растворенного неорганического углерода и выноса в открытое море сделано предположение, что время полного обновления вод Севастопольской бухты составляет 2 года 4 месяца.

**Ключевые слова:** бюджет углерода, растворенный неорганический углерод, поток  $\text{TCO}_2$ , карбонатная система, Севастопольская бухта, Черное море.

**Благодарности:** авторы выражают благодарность сотрудникам отдела биогеохимии моря ФГБУН МГИ за помощь в выполнении экспедиционных и аналитических работ. Работа выполнена в рамках темы № 0827-2018-0004, проектов РФФИ № 16-35-60006 мол а дк «Многолетние изменения характеристик цикла углерода Севастопольской бухты» и № 18-05-80028 Опасные явления «Исследование и оценка роли гидрофизических и биогеохимических процессов в формировании зон дефицита кислорода и сероводородного заражения прибрежных районов Крымского полуострова и Керченского пролива».

**Для цитирования:** Орехова Н. А., Коновалов С. К., Медведев Е. В. Особенности регионального баланса неорганического углерода морских экосистем в условиях антропогенной нагрузки // Морской гидрофизический журнал. 2019. Т. 35, № 3. С. 248–260. doi:10.22449/0233-7584-2019-3-248-260

© Орехова Н. А., Коновалов С. К., Медведев Е. В., 2019

# Features of Inorganic Carbon Regional Balance in Marine Ecosystems under Anthropogenic Pressure

N. A. Orekhova\*, S. K. Konovalov, E. V. Medvedev

*Marine Hydrophysical Institute, Russian Academy of Sciences, Sevastopol, Russia*

*\*e-mail: natalia.orekhova@mhi-ras.ru*

**Purpose.** Global changes in the ocean biogeochemical structure are mostly pronounced on a regional scale. They are caused by the increased carbon flux to the aquatic ecosystems that is a result of its growing emission from the atmosphere, coastal sinks as well as and the primary production and degradation processes taking place in marine environment. It seems reasonable to separate the enumerated sources to the natural climatic factors and the anthropogenic ones which are considered in the studies of a carbon cycle. To assess the quantitative characteristics of the factor leading to natural carbon cycle transformation, it is necessary to reconstruct its budget, which is governed by the carbon intake and removal, as well as by the processes resulting in its redistribution between various forms.

**Methods and Results.** The carbon budget in the Sevastopol Bay ecosystem (the Black Sea) is assessed, and contribution of the anthropogenic component is analyzed based on the long-term research (2007–2018) of hydrochemical and geochemical characteristics. The following results of the sediment carbonate system studies, namely the vertical profile of dissolved inorganic carbon (*DIC*), total alkalinity (*TA*) and pH, and the dissolved inorganic carbon and alkalinity ratio show that the organic matter oxidation occurs mainly under the anaerobic conditions. It has been also revealed that the dissolved inorganic carbon flux (*J<sub>DIC</sub>*) at the “water – sediment” boundary is directed from sediments to the bottom waters and amounts 0.42–0.61 mol·m<sup>-2</sup>·year<sup>-1</sup>.

**Conclusions.** Different components of the inorganic carbon budget showed that the anthropogenic sources were the most important: their contribution constituted not less than 75% of the total inorganic carbon inflow. Based on the value of the dissolved inorganic carbon total reserve and its removal to the open sea, the time of complete renewal of the Sevastopol Bay waters is assumed to be 2 years and 4 months.

**Keywords:** carbon budget, dissolved inorganic carbon, *DIC* flux, carbonate system, Sevastopol Bay, Black Sea.

**Acknowledgements:** the authors are thankful to the colleagues of the Marine Biogeochemistry Department, FSBIS MHI, for their assistance in expeditionary and analytical studies. The investigation is carried out within the framework of theme No. 0827-2018-0004, the RFBR projects No. 16-35-60006 mol\_a\_dk “Long-term changes of the carbon cycle characteristics in the Sevastopol Bay” and No. 18-05-80028 Hazardous phenomena “Studies and scaling of water dynamics and biogeochemical processes in development of oxygen deficit and sulfidic conditions in coastal regions of Crimea and Kerch Strait”.

**For citation:** Orekhova, N.A., Konovalov, S.K. and Medvedev, E.V., 2019. Features of Inorganic Carbon Regional Balance in Marine Ecosystems under Anthropogenic Pressure. *Physical Oceanography*, [e-journal] 26(3), pp. 225-235. doi:10.22449/1573-160X-2019-3-225-235

В настоящее время неоспорим факт глобальных изменений биогеохимической структуры Мирового океана. Это тем более справедливо в отношении региональных изменений. В частности, отмечено снижение концентрации кислорода и появление зон его дефицита, увеличение содержания биогенных элементов, а также смещение рН в сторону более «кислой» среды в открытом океане, на шельфе и в прибрежных акваториях [1–4]. Эти изменения преимущественно обусловлены процессами эвтрофикации, т. е. ростом потока углерода в водные экосистемы в результате увеличения его поступления из атмосферы, береговых источников, а также вследствие первично-продукционных и деструкционных процессов в морской среде. Большинство исследователей полагают, что рост концентрации углекислого газа в атмосфере вы-

зван воздействием природно-климатических и антропогенных факторов. Эвтрофирование экосистем главным образом связано с выносом биогенных элементов и органического вещества с речным и коммунально-бытовыми стоками в прибрежные экосистемы, а также с развитием сельского хозяйства и животноводства. В результате всех этих процессов происходит нарушение природных циклов основных элементов, в первую очередь цикла углерода. Однако до сих пор остается открытым вопрос разделения влияния на цикл углерода природно-климатических и антропогенных факторов.

В наибольшей степени антропогенному воздействию подвержены прибрежные экосистемы. Несмотря на существенно меньший объем прибрежных и шельфовых вод (в сравнении с объемом вод Мирового океана), любые изменения, происходящие в них, характеризуются более быстрым и ярко проявляющимся откликом. Хотя прибрежные экосистемы занимают немногим больше 7% от всей площади Мирового океана и менее 0,5% от его объема, их вклад в биогеохимические процессы с участием углерода непропорционально велик [5].

Установлено, что шельфовые экосистемы Мирового океана поглощают ~ 0,25–0,36 ПгС/год из атмосферы, что эквивалентно ~ 16–23% всего поглощаемого океаном углекислого газа [6]. В прибрежную зону поступают речной сток – основной источник терригенного органического вещества и биогенных элементов, хозяйственно-бытовые и промышленные стоки. Продолжительные изменения в эстуариях проявляются в изменении потока углерода [7]. Именно в прибрежной зоне продуцируется и окисляется большая часть органического углерода, что существенно влияет на бюджет кислорода, окислительно-восстановительные и кислотно-основные характеристики прибрежной экосистемы. Изменение физических характеристик экосистемы, таких как объем речного стока, уровень моря, также оказывает влияние на биогеохимические процессы, протекающие в эстуарии, и, как результат, на обменные процессы  $\text{CO}_2$  и  $\text{TCO}_2$  на границе сред, в том числе и с атмосферой.

Для того чтобы количественно оценить и разделить факторы, приводящие к трансформации природного цикла углерода, необходимо восстановить его бюджет. В этом случае, зная источник и интенсивность антропогенного воздействия, можно попытаться оценить степень его влияния.

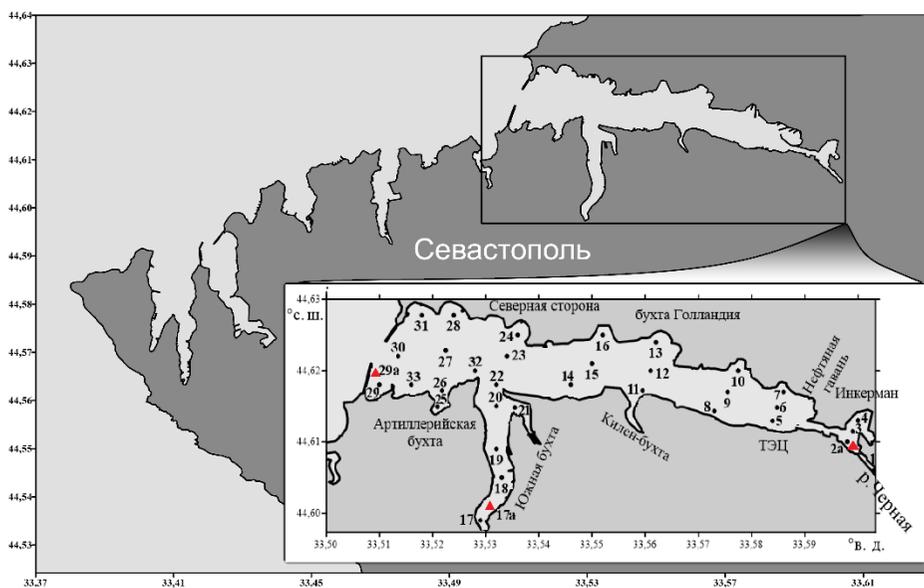
Бюджет углерода в морских экосистемах определяется как поступлением и выносом углерода, так и процессами, в результате которых происходит его перераспределение между различными формами (органическая и неорганическая составляющие). Наиболее удобно проводить количественное восстановление бюджета и его анализ для закрытых и полузакрытых прибрежных экосистем, для которых можно получить оценки физических, физико-химических и биогеохимических потоков углерода внутри системы и на ее границах.

В работе выполнена оценка бюджета углерода для экосистемы Севастопольской бухты (Черное море), а также анализ вклада антропогенной составляющей.

### **Материалы и методы**

Севастопольская бухта – полузамкнутая акватория с ограниченным водообменом. Река Черная является единственным постоянным водотоком, раз-

гружающим свои воды в вершине бухты (рис. 1). Это проявляется в опреснении поверхностных вод бухты, значительном поступлении минеральных и органических веществ, в том числе биогенных элементов и растворенных форм неорганического углерода, особенно в период паводка [8, 9]. По своим характеристикам экосистему Севастопольской бухты можно отнести к эстуарному типу (за исключением приливно-отливных колебаний) [10, 11]. По ее берегам расположены объекты городской и промышленной инфраструктуры, а также морского транспорта, что увеличивает нагрузку на экосистему бухты.



**Рис. 1.** Схема станций отбора проб в Севастопольской бухте  
**Fig. 1.** Scheme of the sampling stations in the Sevastopol Bay

В работе использовались данные, полученные по мониторинговым наблюдениям Севастопольской бухты с 2007 по 2018 гг. В ходе исследований пробы воды отбирались с помощью батометра с поверхностного и придонного горизонтов по сетке станций (рис. 1). Кроме того, в мае 2018 г. в Севастопольской бухте были отобраны колонки отложений, анализ которых позволил получить вертикальный профиль компонентов карбонатной системы – общей щелочности ( $TA$ ) и  $pH$ , – а также определить  $TCO_2$  по результатам прямых измерений. Донные отложения отбирались водолазом в трубку из оргстекла. При этом в отобранных образцах сохранялись условия, максимально приближенные к естественным: наличие придонного слоя вод над осадком, ненарушенная поверхность и структура донных отложений. Это дает возможность исследовать процессы на границе раздела фаз, в том числе дать численные оценки потока углекислого газа и общего растворенного неорганического углерода.

Для выполнения гидрохимических анализов применялись общепринятые методики [12].

Общую щелочность ( $TA$ ) определяли методом прямого титрования с потенциометрическим окончанием,  $pH$  – потенциометрически в открытой ячейке с использованием буферных растворов шкалы  $NBS$ , вычисление проводилось с учетом температурной поправки [12]. Значения  $TCO_2$ ,  $CO_2$ ,  $pCO_2$  для морской воды вычислены по измеренным значениям  $pH$  и  $TA$  [13, 14] с использованием констант угольной кислоты, рекомендованных Отделом морских наук ЮНЕСКО (*UNESCO Division of Marine Sciences*) [15]. Предполагалось, что бор является консервативным элементом и его содержание пропорционально солености. Поэтому боратная составляющая общей щелочности рассчитывалась по солености [16]. 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 работах [12, 15].

Определение растворенного неорганического углерода ( $TCO_2$ ) проводили с помощью приборного комплекса  $AS-C3$  на базе инфракрасного анализатора  $LI-7000 DP$ . Калибровочным раствором для приборного комплекса служил раствор карбоната натрия в бидистиллированной воде, которую освобождали от углекислого газа кипячением. Концентрация карбоната натрия соответствовала концентрации  $TCO_2$ , равной  $4000 \text{ мкмоль/дм}^3$ . Воспроизводимость при измерениях  $TCO_2$  достигала  $0,1\%$  [17, 18].

Отделение поровых вод выполнено центрифугированием (скорость и время центрифугирования  $4000 \text{ об/мин}$  и  $30 \text{ мин}$  соответственно, объем пробы  $85 \text{ мл}$ ). В поровых водах определялись  $TCO_2$ ,  $TA$ ,  $pH$  по методикам, описанным выше.

Для расчета потоков углерода на границах раздела фаз использовались данные, которые были получены в весенней съемке 2018 г., выполненной по стандартной схеме станций (рис. 1). Учитывая, что донные отложения являются достаточно консервативной системой, в данной работе мы считаем поток общего растворенного неорганического углерода постоянным.

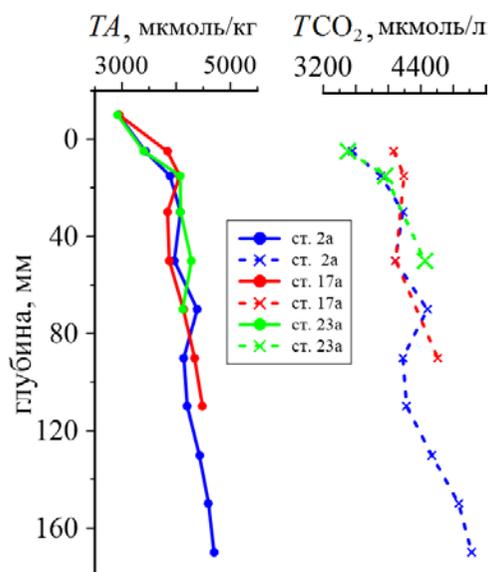
Для расчета остальных характеристик брали осредненные данные многолетних исследований (2007–2018 гг.).

### Результаты и их обсуждение

Возросшее поступление биогенных элементов и увеличение содержания органического вещества в Севастопольской бухте за последние 20 лет привело к снижению концентрации кислорода вследствие его расхода на дыхание организмов и окисление органического вещества, а также к увеличению концентрации ионов водорода и смещению  $pH$  в сторону более «кислой» среды (так называемая асидификация, или подкисление) [19]. Обогащенные лабильным органическим веществом речной сток, коммунально-бытовые и промышленные стоки усиливают подкисление вод бухты, поскольку микробиологическое окисление аммония и органического вещества, поступающих со сточными водами, приводит к образованию ионов водорода, снижению  $pH$ , увеличению равновесного парциального давления углекислого газа и выделению  $CO_2$ .

Результаты анализа колонок донных отложений показали, что максимальные концентрации  $TCO_2$  в поровых водах донных отложений характерны

для района устья р. Черной (ст. 2а) (рис. 1, 2), при этом содержание органического углерода составляет 4,33% сух. мас. (в слое 0–10 см). Высокие значения  $TCO_2$  можно объяснить влиянием стока р. Черной, являющейся источником  $HCO_3^-$  и легкоокисляемого органического вещества. Это вполне ожидаемо для данного района исследований: в эстуарных экосистемах с незначительной силой прилива большая часть принесенного взвешенного вещества осаждается именно в устье [11], что отражается в характеристиках донных отложений.



**Рис. 2.** Вертикальный профиль  $TCO_2$ , мкмоль/л, и общей щелочности  $TA$ , мкмоль/кг  
**Fig. 2.** Vertical profile of DIC,  $\mu\text{mol/l}$ , and total alkalinity ( $TA$ ),  $\mu\text{mol/kg}$

Известно [20], что на вертикальное распределение  $TCO_2$  в водной толще существенно влияют первично-продукционные и биогеохимические деструкционные процессы. Продукция фитопланктона в поверхностном слое вод приводит к изъятию  $CO_2$  из поверхностного слоя вод и снижению  $TCO_2$ . По мере отмирания фитопланктона и его осадения в водной толще взвешенное органическое вещество минерализуется, и углерод переходит в растворенную неорганическую форму. Таким образом происходит увеличение концентрации  $TCO_2$  с глубиной. Содержание  $TCO_2$  в водной толще определяется, помимо биогеохимических, и обменными процессами на границе раздела фаз, в частности на границе с атмосферой и с донными отложениями, а также процессами водообмена с прилегающими акваториями. Поглощение антропогенного  $CO_2$  из атмосферы, связанное с его физическим переносом через границу раздела фаз, не влияет на величину общей щелочности ( $TA$ ) в водной толще, определяемую присутствием солей угольной кислоты, а не ее свободной формой [14]. По той же причине величина  $TA$  малочувствительна к биогеохимическим процессам продукции/деструкции органического вещества.  $TA$  незначительно меняется в результате микробиологического окисления органического вещества в аэробных условиях прежде всего под влия-

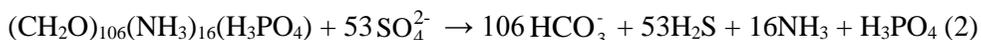
нием процессов окисления восстановленных форм азота [20]. Преимущественно  $TA$  определяется изменением концентрации солей угольной кислоты, связанным с растворением или продукцией карбоната кальция и переносом растворенных карбонатов и гидрокарбонатов. Так, в морских экосистемах изменение концентрации карбонатов, ассоциированных с фитопланктоном и зоопланктоном, приводит к снижению значения  $TA$  в поверхностном слое вод. По мере осаждения этих частиц и снижения pH происходит их растворение, что сопровождается увеличением  $TA$  [20].

Изменение  $TCO_2$  и  $TA$  в поровых водах донных отложений в значительной степени зависит от биогеохимического превращения органического вещества и от геохимических процессов с участием карбоната кальция. Если изменение  $TCO_2$  связано с микробиологическими процессами окисления органического углерода, то изменение  $TA$  является результатом растворения карбоната кальция при взаимодействии с  $CO_2$ , образующимся в результате окисления органического углерода, либо анаэробного окисления органического углерода, приводящего к образованию сульфидов. С учетом высокого содержания органического вещества в донных отложениях Севастопольской бухты (более 4% сух. мас.) его трансформация в донных отложениях приводит к значительным изменениям компонентов карбонатной системы в поровых водах по сравнению с придонным слоем вод.

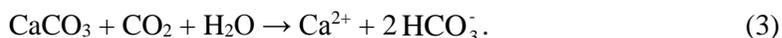
С учетом того что микробиологическое окисление органического вещества может осуществляться с использованием разных акцепторов электронов, в зависимости от внешних условий среды наблюдаются разные соотношения в приращении  $TA$  и  $TCO_2$ . В частности, для акцепторов  $O_2$ ,  $SO_4^{2-}$ , согласно стехиометрическим уравнениям аэробного



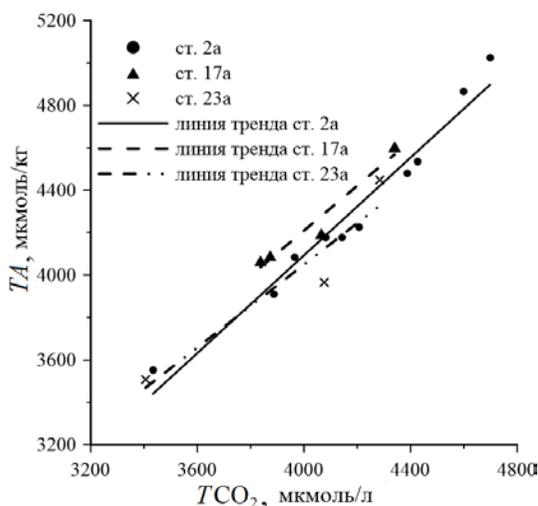
и анаэробного



окисления органического вещества, отношение  $\Delta TA/\Delta TCO_2$  будет равно  $-0,16$  и  $1,14$  соответственно. При растворении карбонатов кальция (магния) в донных отложениях отношение  $\Delta TA/\Delta TCO_2$  равно 2 [21] в соответствии с уравнением



В донных отложениях Севастопольской бухты наблюдается параллельный рост  $TCO_2$  и  $TA$  с глубиной (рис. 2). По характеру их распределения можно предположить анаэробный характер трансформации органического вещества в соответствии с уравнением (2). В этом случае очевидно, что основными продуктами окисления органического углерода являются  $HCO_3^-$  и  $CO_2$ . Кроме того,  $\Delta TA/\Delta TCO_2$  близко к значению 1,14 (рис. 3), из чего можно заключить, что окисление органического вещества сопровождается сульфатредукцией. Это также подтверждается нашими более ранними исследованиями [22].



**Р и с. 3.** Соотношение  $TA$  и  $TCO_2$  в донных отложениях Севастопольской бухты  
**Fig. 3.** Total alkalinity ( $TA$ ) and dissolved inorganic carbon ( $DIC$ ) ratio in the Sevastopol Bay sediments

Полученные вертикальные профили высокого разрешения компонентов карбонатной системы поровых вод донных отложений позволили рассчитать поток  $TCO_2$  на границе раздела вода – донные отложения. Для этого использовались данные прямых измерений  $TCO_2$  в придонном слое вод и в толще донных отложений (5, 15, 30, 50 мм), полученные в 2018 г. в различных районах бухты (ст. 2а, 17а, 23а) (см. рис. 1) с различным уровнем антропогенной нагрузки. Чтобы исключить влияние процессов адвекции и турбулентной диффузии в водной толще, был использован подход к оценке величин потоков со стороны донных отложений с учетом принципа неразрывности [22].

Поток  $TCO_2$  рассчитывался с учетом молекулярной диффузии растворенных соединений и градиента концентраций согласно первому закону Фика [23]

$$J = -\varphi D_s dC / dZ, \quad (4)$$

где  $J$  – поток, моль/(год·м<sup>2</sup>);  $\varphi$  – пористость;  $dC/dZ$  – градиент концентрации, моль/(м<sup>3</sup>·м);  $D_s$  – коэффициент молекулярной диффузии с учетом вязкости, м<sup>2</sup>/год.

$$D_s = D_0 / \theta^2, \quad (5)$$

где  $D_0$  – коэффициент молекулярной диффузии воды, м<sup>2</sup>/год;  $\theta$  – вязкость.

Коэффициенты диффузии  $TCO_2$  для водной толщ взяты из работы [24] с учетом температурной поправки. Коэффициент молекулярной диффузии поровых вод донных отложений с учетом вязкости вычислен по уравнению

$$\theta^2 = 1 - \ln(\varphi^2). \quad (6)$$

Поскольку основной вклад в  $TCO_2$  вносят  $HCO_3^-$  ионы (около 87% [16]), для всех расчетов использовались значения  $D_s(HCO_3^-)$ . Расчетные значения

коэффициентов диффузии изменялись от  $915 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$  при температуре  $18 \text{ }^\circ\text{C}$  до  $966 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$  при температуре  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Как и следовало ожидать, поток  $\text{TCO}_2$  направлен из донных отложений в придонный слой вод, поэтому донные отложения Севастопольской бухты служат источником растворенного неорганического углерода для водной толщи. Среднее значение потока  $\text{TCO}_2$   $-0,53 \text{ моль}/(\text{м}^2 \cdot \text{год})$ . С учетом полученной величины потока  $\text{TCO}_2$  и площади бухты вклад донных отложений в общий бюджет неорганического углерода составляет  $48 \text{ т}/\text{год}$ .

Установлено, что в летний период параметры карбонатной системы вод Севастопольской бухты определяются преимущественно химико-биологическими процессами фотосинтеза и окисления органического вещества, в зимний – паводковым стоком р. Черной (декабрь – апрель) и гидрофизическими процессами водообмена [10, 19]. За последние 10 лет в экосистеме бухты отмечена тенденция к росту значений  $\text{TCO}_2$ ,  $p\text{CO}_2$ ,  $\text{TA}$  и снижению pH [19].

По результатам многолетних исследований был сделан вывод о преобладании влияния на гидрохимический режим бухты именно антропогенной составляющей. Это проявляется в повышенных (по сравнению с фоновыми значениями открытой части) концентрациях биогенных элементов, приближающихся к величине ПДК или даже превышающих ее, а также в тенденции роста к 2016 г. концентраций практически всех биогенных элементов,  $\text{TCO}_2$  и  $p\text{CO}_2$  в акватории бухты. Изменение величины  $p\text{CO}_2$  (более чем на 30%) свидетельствует об изменении соотношения компонентов карбонатной системы [19].

По данным многолетних исследований установлено, что содержание общего растворенного неорганического углерода ( $\text{TCO}_2$ ) в водах бухты  $3026 \text{ мкмоль}/\text{кг}$ . С учетом морфометрических характеристик бухты (общая площадь бухты равна  $7,50 \cdot 10^6 \text{ м}^2$ , средняя глубина  $12,5 \text{ м}$  \*) общее содержание неорганического углерода составляет  $\sim 3400 \text{ т}$ .

Сток р. Черной для вод Севастопольской бухты служит дополнительным источником биогенных веществ и неорганического углерода. Для оценки речного вклада в водный и солевой баланс Севастопольской бухты изучены данные по многолетнему стоку р. Черной и содержанию биогенных элементов и компонентов карбонатной системы для замыкающего створа (гидропост Хмельницкий). Установлено что в водах, поступающих в бухту с речным стоком, средние концентрации биогенных элементов выше, чем в морской воде, в 4–6 раз, за исключением фосфатов, концентрация которых в реке выше в 10 раз [25].

Воды р. Черной являются также одним из основных источников гидрокарбонатов для Севастопольской бухты. По данным многолетнего мониторинга (2007–2017 гг.) гидролого-гидрохимических характеристик р. Черной, среднее содержание общего растворенного неорганического углерода в районе гидропоста Хмельницкое равно  $3488 \text{ мкмоль}/\text{кг}$ . Таким образом, вклад речного стока ( $57,1 \cdot 10^6 \text{ м}^3/\text{год}$  [9]) в общий бюджет неорганического углерода вод Севастопольской бухты составляет  $310 \text{ т}/\text{год}$  согласно формуле

---

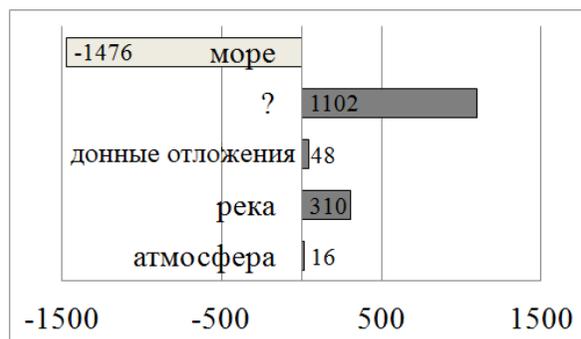
\* Водные ресурсы города Севастополя. Поверхностные воды. URL: <http://ecosev.ru/deyatelnost/vodnye-resursy/340-obshchie-svedeniya> (дата обращения: 01.11.2018).

$$R_{C_{inorg}} = \Delta C_{cp} \cdot W_c,$$

где  $R_{C_{inorg}}$  – поступление растворенного неорганического углерода с водами р. Черной;  $\Delta C_{cp}$  – разница между  $TCO_2$  вод р. Черной и  $TCO_2$  вод Севастопольской бухты, мкмоль/кг;  $W_c$  – среднегодовой расход р. Черной.

Для оценки потоков между водами бухты и прилегающей частью моря использовали величину водообмена в районе выхода из бухты, равную  $100 \text{ м}^3/\text{с}$  [26]. Разница между  $TCO_2$  вод бухты и открытым морем составляет  $39 \text{ мкмоль/кг}$ , поэтому ежегодно из бухты в море выносится  $1476 \text{ т}$  неорганического углерода.

По осредненным данным за 2009–2018 гг. о величине потока углекислого газа, равной  $6,85 \text{ моль}/(\text{м}^2 \cdot \text{сут})$ , и данным о поступлении неорганического углерода с атмосферными выпадениями был рассчитан вклад атмосферы в общий баланс неорганического углерода в водах Севастопольской бухты. Для расчета вклада атмосферных выпадений предполагалось, что их объем, поступающий в воды бухты, составляет  $2,75 \cdot 10^6 \text{ м}^3/\text{год}$  (по данным многолетних наблюдений Морской гидрометеорологической станции Севастополь), а концентрация растворенного неорганического углерода определяется парциальным давлением углекислого газа ( $pCO_2$ ) в атмосфере, равным  $410 \text{ мккв}$ . Другие формы неорганического углерода в атмосферных выпадениях не учитывались. При этих допущениях в воды бухты поступает не менее  $16 \text{ т/год}$  неорганического углерода.



**Р и с. 4.** Бюджет растворенного неорганического углерода экосистемы Севастопольской бухты, т/год

**Fig. 4.** Budget of dissolved inorganic carbon in the Sevastopol Bay ecosystem, t/year

Таким образом, сумма вклада известных нам источников составляет  $374 \text{ т/год}$ . С учетом того что из бухты в открытое море ежегодно выносится до  $1476 \text{ т}$  неорганического углерода, разница в  $1102 \text{ т/год}$  представляет, вероятно, вклад антропогенных источников. Концептуальную модель бюджета неорганического углерода можно предложить в виде схемы (рис. 4).

### Выводы

Результаты исследования карбонатной системы донных отложений: вертикальный профиль общего растворенного неорганического углерода, щелочности и pH, а также соотношение между растворенным неорганическим

углеродом и щелочностью, – показали, что окисление органического вещества происходит преимущественно в анаэробных условиях.

Полученные величины потока общего растворенного неорганического углерода ( $J_{\text{TCO}_2}$ ) на границе вода – донные отложения изменяются по площади бухты незначительно, поток направлен из донных отложений в придонный слой вод и составляет  $J_{\text{TCO}_2} = 0,42 \dots 0,61$  моль/(м<sup>2</sup>·год).

Полученные впервые величины потоков  $\text{TCO}_2$  из донных отложений в придонный слой вод позволили оценить их вклад в общий бюджет неорганического углерода Севастопольской бухты.

В результате анализа различных составляющих бюджета неорганического углерода установлено, что наибольший вклад вносят антропогенные источники: углерод поступает с хозяйственно-бытовыми и промышленными стоками, с терригенным органическим и неорганическим веществом, биогенными элементами, смыывается с удобрениями. Даже если считать современное поступление неорганического углерода с речным стоком естественной составляющей бюджета неорганического углерода Севастопольской бухты, вклад антропогенных источников – не менее 75% общего поступления неорганического углерода. При этом по величине общего запаса растворенного неорганического углерода (около 3400 т) и выноса в открытое море (1476 т/год) можно предположить, что время полного обновления вод Севастопольской бухты составляет 2 года 4 месяца. Аналогичное отношение запаса растворенного неорганического углерода к его поступлению с речными водами, даже с учетом антропогенных составляющих современных речных вод, приближается к 11 годам.

Таким образом, экосистема Севастопольской бухты формируется преимущественно под влиянием антропогенных факторов, вклад которых многократно превышает влияние естественных факторов. Только достаточно интенсивный водообмен между бухтой и прилегающим морем в некоторой степени уравнивает влияние антропогенных источников и обеспечивает функционирование экосистемы бухты в относительно приемлемом состоянии.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Schmidtko S., Stramma L., Visbeck M.* Decline in global oceanic oxygen content during the past five decades // *Nature*. 2017. Vol. 542, iss. 7641. P. 335–339. <https://doi.org/10.1038/nature21399>
2. Declining oxygen in the global and coastal waters / D. Breitburg [et al.] // *Science*. 2018. Vol. 359, iss. 6371. Eam 7240. 11 p. doi:10.1126/science.aam7240
3. Physical and biogeochemical modulation of ocean acidification in the central North Pacific / J. E. Dore [et al.] // *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*. 2009. Vol. 106, no. 30. P. 12235–12240. <https://doi.org/10.1073/pnas.0906044106>
4. Acidification of subsurface coastal waters enhanced by eutrophication / W.-J. Cai [et al.] // *Nature Geoscience*. 2011. Vol. 4, iss. 11. P. 766–770. doi:10.1038/NGEO1297
5. Air–sea exchanges of CO<sub>2</sub> in the world’s coastal seas / C.-T. A. Chen [et al.] // *Biogeosciences*. 2013. Vol. 10, iss. 10. P. 6509–6544. <https://doi.org/10.5194/bg-10-6509-2013>
6. The marine inorganic carbon system along the Gulf of Mexico and Atlantic coasts of the United States: Insights from a transregional coastal carbon study / Zh. A. Wang [et al.] // *Limnology and Oceanography*. 2013. Vol. 58, iss. 1. P. 325–342. <https://doi.org/10.4319/lo.2013.58.1.0325>

7. The changing carbon cycle of the coastal ocean // J. E. Bauer [et al.] // Nature. 2013. Vol. 504, iss. 7478. P. 61–70. doi:10.1038/nature12857
8. Сток реки Черной как фактор формирования водно-солевого режима и экологического состояния Севастопольской бухты // Е. И. Овсяный [и др.] // Экологическая безопасность прибрежной и шельфовой зон и комплексное использование ресурсов шельфа. Севастополь : МГИ НАНУ, 2007. Вып. 15. С. 57–65.
9. *Овсяный Е. И., Орехова Н. А.* Гидрохимический режим реки Черной (Крым): экологические аспекты // Морской гидрофизический журнал. 2018. Т. 34, № 1. С. 82–94. doi:10.22449/0233-7584-2018-1-82-94
10. Гидролого-гидрохимический режим Севастопольской бухты и его изменения под воздействием климатических и антропогенных факторов / В. А. Иванов [и др.]. Севастополь, 2006. 90 с. (Препринт / НАН Украины, МГИ). URL: <https://b-ok.org/book/3183138/f51a2a> (дата обращения: 15.04.2019).
11. *Михайлов В. Н.* Гидрологические процессы в устьях рек. М. : ГЕОС, 1997. 175 с.
12. Современные методы гидрохимических исследований океана / Под ред. О. К. Бордовского, А. М. Черняковой. М. : ИО АН СССР, 1992. 201 с.
13. *Millero F. J.* The Marine Inorganic Carbon Cycle // Chemical Reviews. 2007. Vol. 107, iss. 2. P. 308–341. doi:10.1021/cr0503557
14. *Zeebe R. E., Wolf-Gladrow D.* CO<sub>2</sub> in Seawater: Equilibrium, Kinetics, Isotopes. Amsterdam : Elsevier Science, 2001. 360 p. (Elsevier Oceanography Series, vol. 65).
15. Thermodynamics of the carbon dioxide system in seawater. Paris : Unesco, 1987. P. 3–21. (Unesco Technical Papers in Marine Science, vol. 51). URL: [http://www.jodc.go.jp/jodcweb/info/ioc\\_doc/UNESCO\\_tech/077668eb.pdf](http://www.jodc.go.jp/jodcweb/info/ioc_doc/UNESCO_tech/077668eb.pdf) (дата обращения: 13.09.2018).
16. *Millero F. J.* Chemical Oceanography. Boca Raton : CRC Press, 1996. 469 p.
17. *Хоружий Д. С.* Использование приборного комплекса AS-C3 для определения парциального давления углекислого газа и концентрации неорганического углерода в морской воде // Экологическая безопасность прибрежной и шельфовой зон и комплексное использование ресурсов шельфа. Севастополь : МГИ НАНУ, 2010. Вып. 23. С. 260–272.
18. *Хоружий Д. С., Овсяный Е. И., Коновалов С. К.* Сопоставление результатов определения карбонатной системы и общей щелочности морской воды по данным различных аналитических методов // Морской гидрофизический журнал. 2011. № 3. С. 33–47. URL: [http://мгфж.рф/images/files/2011/03/201103\\_03.pdf](http://мгфж.рф/images/files/2011/03/201103_03.pdf) (дата обращения: 13.09.2018).
19. *Орехова Н. А., Вареник А. В.* Современный гидрохимический режим Севастопольской бухты // Морской гидрофизический журнал. 2018. Т. 34, № 2. С. 134–146. doi:10.22449/0233-7584-2018-2-134-146
20. Inorganic carbon in the Indian Ocean: Distribution and dissolution processes / C. L. Sabine [et al.] // Global Biogeochemical Cycles. 2002. Vol. 16, iss. 4. 1067. <https://doi.org/10.1029/2002GB001869>
21. Redox reactions and weak buffering capacity lead to acidification in the Chesapeake Bay / W.-J. Cai [et al.] // Nature Communications. 2017. Vol. 8. Article 369. <https://doi.org/10.1038/s41467-017-00417-7>
22. *Орехова Н. А., Коновалов С. К.* Кислород и сульфиды в донных отложениях прибрежных районов севастопольского региона Крыма // Океанология. 2018. Т. 58, № 5. С. 739–750. doi:10.1134/S0030157418050106
23. Early diagenetic processes in the muddy sediments of the Bay of Biscay / C. Hyacinthe [et al.] // Marine Geology. 2001. Vol. 177, iss. 1–2. P. 111–128. [https://doi.org/10.1016/S0025-3227\(01\)00127-X](https://doi.org/10.1016/S0025-3227(01)00127-X)
24. *Zeebe R. E.* On the molecular diffusion coefficients of dissolved CO<sub>2</sub>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> and CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> and their dependence on isotopic mass // Geochimica et Cosmochimica Acta. 2011. Vol. 75, iss. 9. P. 2483–2498. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2011.02.010>

25. Орехова Н. А., Медведев Е. В., Овсяный Е. И. Влияние вод реки Черной на гидрохимический режим Севастопольской бухты (Черное море) // Экологическая безопасность прибрежной и шельфовой зон моря. 2018. Вып. 3. С. 84–91. doi:10.22449/2413-5577-2018-3-84-91
26. Течения в Севастопольской бухте по данным ADCP–наблюдений, ноябрь 2014 г. / Е. М. Лемешко [и др.] // Экологическая безопасность прибрежной и шельфовой зон и комплексное использование ресурсов шельфа. Севастополь : МГИ НАН Украины, 2014. Вып. 28. С. 25–30.

*Об авторах:*

**Орехова Наталья Александровна**, зав. отделом биогеохимии моря, ФГБУН МГИ (299011, Россия, Севастополь, ул. Капитанская, д. 2), кандидат географических наук, **ORCID ID: 0000-0002-1387-970X**, **ResearcherID: I-1755-2017**, natalia.orekhova@mhi-ras.ru.

**Коновалов Сергей Карпович**, директор, ФГБУН МГИ (299011, Россия, Севастополь, ул. Капитанская, д. 2), чл.-корр. РАН, доктор географических наук, **ORCID ID: 0000-0002-5200-8448**, director@mhi-ras.ru

**Медведев Евгений Витальевич**, младший научный сотрудник, отдел биогеохимии моря, ФГБУН МГИ (299011, Россия, Севастополь, ул. Капитанская, д. 2), **ORCID ID: 0000-0002-6093-5102**