

## Изменчивость равновесного парциального давления углекислого газа ( $p\text{CO}_2$ ) и концентрации растворенного неорганического углерода ( $\text{TCO}_2$ ) в прибрежных водах Черного моря в 2010 – 2014 годах

© 2016 Д.С. Хоружий

*Морской гидрофизический институт РАН, Севастополь, Россия  
E-mail: khoruzhiy@mhi-ras.ru*

Поступила в редакцию 25.03.2016 г. После доработки 24.05.2016 г.

На основании анализа результатов экспедиционных исследований показано, что наибольшая изменчивость  $p\text{CO}_2$  и  $\text{TCO}_2$  на малом масштабе времени наблюдается в течение весеннего прогрева вод вследствие влияния апвеллингов. Для суточного хода обоих показателей в аналогичное время не прослеживалось выраженных тенденций и была характерна значительная межгодовая изменчивость. В летний и осенне-зимний гидрологические сезоны суточный ход  $p\text{CO}_2$  и  $\text{TCO}_2$  был выражен слабо. Минимальные значения  $\text{TCO}_2$  наблюдались летом и в осенне-зимний сезон, максимальные – весной в условиях апвеллинга. Величина  $p\text{CO}_2$  в морской воде достигала максимальных значений в конце весны, минимальных – в конце осеннего – начале зимнего гидрологического сезона. Для холодного времени года характерно более низкое  $p\text{CO}_2$  в морской воде, чем в атмосфере. Сложный характер изменчивости  $p\text{CO}_2$  во времени свидетельствует о неоднородности и различной интенсивности действия факторов, влияющих на данную величину в разные сезоны.

**Ключевые слова:** равновесное парциальное давление углекислого газа ( $p\text{CO}_2$ ), общий растворенный неорганический углерод ( $\text{TCO}_2$ ), суточный ход  $p\text{CO}_2$  и  $\text{TCO}_2$ , межсуточные изменения  $p\text{CO}_2$  и  $\text{TCO}_2$ , сезонные изменения  $p\text{CO}_2$  и  $\text{TCO}_2$ , прибрежные воды Черного моря, апвеллинг.

В числе объектов, рассматриваемых в рамках изучения глобального круговорота углерода в биосфере Земли, морские акватории заслуживают особого внимания. Ввиду неоднородности биогеохимических характеристик морей и океанов для получения более точной оценки вклада отдельных областей в процессы переноса и трансформации неорганических соединений углерода выполняется их районирование на основании различных критериев. В структуре акваторий выделяют относительно однородные зоны, в пределах которых биогеохимические и иные показатели вод изменяются несущественно или их изменения определяются известными закономерностями, характерными только для рассматриваемой зоны. Обособление шельфовых областей морей и океанов обусловлено специфичностью их биогеохимических характеристик. При относительно небольшой площади (несколько более 7% от общей площади поверхности океана) эти зоны вносят существенный вклад в процесс обмена углекислым газом ( $\text{CO}_2$ ) между гидросферой и атмосферой: по существующим оценкам, более 21% общего стока  $\text{CO}_2$  из атмосферы в океан приходится на шельфовые акватории [1, 2].

Роль прибрежных регионов в транспорте  $\text{CO}_2$  обусловлена высокой интенсивностью протекания биогеохимических процессов в этих зонах. Отличительной особенностью шельфовых областей по сравнению с открытыми

участками акватории является их неоднородность. На особенности гидрохимического состава прибрежных вод влияет ряд факторов: материковый сток, биогеохимические процессы в прибойной зоне, антропогенная деятельность. Свой вклад вносят вертикальное перемешивание вод, течения, влияние биоты [3]. Вследствие малого объема прибрежных вод (менее 1% от общего объема Мирового океана [1]) изменение их химического состава, в том числе и смещение равновесий между компонентами карбонатной системы, отличается высокой динамичностью.

Особенности карбонатной системы Черного моря рассматривались ранее рядом авторов [4 – 7]. Приведенные в этих работах результаты были получены путем расчета компонентов карбонатной системы с использованием в качестве исходных данных значений водородного показателя (pH) и общей щелочности (*Alk*). Совершенствование средств измерительной техники позволило перейти к прямым измерениям равновесного парциального давления углекислого газа ( $p\text{CO}_2$ ) и концентрации растворенного неорганического углерода ( $T\text{CO}_2$ ) в морской воде, в результате уменьшилась неопределенность, возникающая при расчетном определении этих величин. Особенности колебаний  $T\text{CO}_2$  и  $p\text{CO}_2$  на малом масштабе времени в приповерхностном слое вод в теплое время года рассматривались ранее в [8 – 10].

В настоящей работе обсуждаются особенности суточного хода и межсуточных изменений  $p\text{CO}_2$  и  $T\text{CO}_2$  в разные сезоны, а также сезонная и межгодовая изменчивость анализируемых величин, рассматривается их зависимость от гидрологических условий.

**Район и методы исследований.** Прямые измерения  $p\text{CO}_2$  и  $T\text{CO}_2$  выполнялись в ходе экспедиционных исследований, регулярно проводившихся с 2009 г. сотрудниками отдела биогеохимии моря Морского гидрофизического института. Наибольший интерес представляют данные, полученные в 2012 – 2014 гг., так как из девяти экспедиций, выполненных в это время, две проводились в конце осеннего – начале зимнего гидрологического сезона (в конце ноября – начале декабря). В результате был собран обширный массив экспериментальных данных, анализ которых позволяет рассматривать изменчивость  $T\text{CO}_2$  и  $p\text{CO}_2$  как на синоптическом масштабе времени, так и на уровне сезонных и межгодовых изменений.

Измерения равновесного  $p\text{CO}_2$  и концентрации  $T\text{CO}_2$  выполнялись на стационарной океанографической платформе, расположенной в районе пгт Качивели (Южный берег Крыма). Платформа находится на расстоянии 430 м от берега, глубина в точке отбора проб составляет 27 м.

Воду для исследования отбирали с помощью погружного вибрационного насоса с трех горизонтов: 0, 0,5 и 5 м. Для фиксации глубины погружения насоса использовался поплавок. Отбор проб осуществлялся три раза в сутки – в 7:00, 12:00 и 18:00. Одновременно с отбором проводилось гидрологическое зондирование, по результатам которого рассчитывались профили температуры и солености воды.

Для измерения  $p\text{CO}_2$  и  $T\text{CO}_2$  использовался приборный комплекс AS-C3 на базе инфракрасного нерассеивающего анализатора LI-7000DP. Калибровка

измерительного оборудования и определение  $p\text{CO}_2$  и  $T\text{CO}_2$  выполнялись в соответствии с документацией фирм-производителей [11, 12].

Методика выполнения измерений подробно описана в работе [13]. Для измерения  $p\text{CO}_2$  воду прокачивали через эквипратор, соединенный с измерительной ячейкой анализатора *LI-7000DP*. С помощью встроенного насоса анализатора создавался поток воздуха, циркулирующего в замкнутой системе между эквипратором и измерительной ячейкой прибора. При прохождении через эквипратор воздух контактировал с анализируемой водой, в результате чего через определенное время (около 30 мин) парциальное давление  $\text{CO}_2$  в газовой фазе приходило в состояние равновесия с водной фазой. О наступлении равновесия судили по прекращению изменений величины  $p\text{CO}_2$  в измерительной ячейке анализатора. Этот же приборный комплекс использовался для измерения концентрации  $T\text{CO}_2$ .

Пробы воды для определения концентрации  $T\text{CO}_2$  отбирали в склянки с притертыми пробками и анализировали непосредственно после отбора без хранения и консервации. Для измерения  $T\text{CO}_2$  аликвота воды объемом  $0,5 \text{ см}^3$  отбиралась в реактор прибора с помощью входящего в состав приборного комплекса цифрового насоса *KLOEHN*. Таким же способом в реактор вводился кислотный реагент – раствор ортофосфорной кислоты с массовой долей 10%. В результате реакции с кислотой все неорганические формы углерода переводились в  $\text{CO}_2$ , который с током газа-носителя поступал в измерительную ячейку анализатора. Содержание  $\text{CO}_2$  в аликвоте определялось по площади пика поглощения, рассчитываемой с помощью компьютерной программы, поставляемой вместе с анализатором. На основании полученных значений площади пика рассчитывали концентрацию  $T\text{CO}_2$  в анализируемой воде по калибровочному графику, построенному с использованием стандартного раствора карбоната натрия. Методика выполнения измерений была подробно описана ранее [13].

**Результаты и их обсуждение.** Низкая соленость черноморских вод и высокая концентрация неорганического углерода в их составе являются следствием значительного объема материкового стока, поступающего в акваторию моря, а также образования больших количеств  $\text{CO}_2$  в глубоководной части и на дне. В общих чертах карбонатная система вод Черного моря сходна с океанической. В то же время для нее характерен ряд специфических особенностей, в частности «сдвиг» карбонатного равновесия, вследствие которого на долю свободного  $\text{CO}_2$  в поверхностных водах Черного моря приходится около 0,5% от общей концентрации неорганического углерода. Для океанических вод этот показатель составляет 1%. Несмотря на смещение равновесия и уменьшение относительной доли  $\text{CO}_2$ , абсолютная величина его равновесного парциального давления в черноморских водах оказывается выше, чем в океане, что обусловлено высокой концентрацией  $T\text{CO}_2$ . Расчеты, выполненные ранее с использованием результатов измерений  $\text{pH}$  и  $\text{Alk}$ , свидетельствуют о том, что на большей части акватории поверхностные воды Черного моря пересыщены свободным  $\text{CO}_2$ : величина равновесного  $p\text{CO}_2$  в поверхностном слое Черного моря оценивалась в 400 – 500 мкатм, что превышает соответствующий показатель для атмосферы [7]. Таким образом, Черное море можно

рассматривать как источник поступления  $\text{CO}_2$  в атмосферу. Результаты прямых измерений равновесного  $p\text{CO}_2$  в поверхностных водах Черного моря, полученные в ходе экспедиционных исследований в 2010 – 2014 гг., во многом подтвердили выводы, сделанные ранее на основании расчетов.

На рис. 1 представлены обобщенные результаты измерений, выполненных в весенне-летний (а) и осенне-зимний (б) гидрологические сезоны 2010 – 2014 гг. Как отмечалось в предыдущих публикациях [8, 9], весной и летом 2010 – 2011 гг. в большинстве случаев значение  $p\text{CO}_2$  в поверхностном слое воды превышало соответствующий показатель в атмосфере.

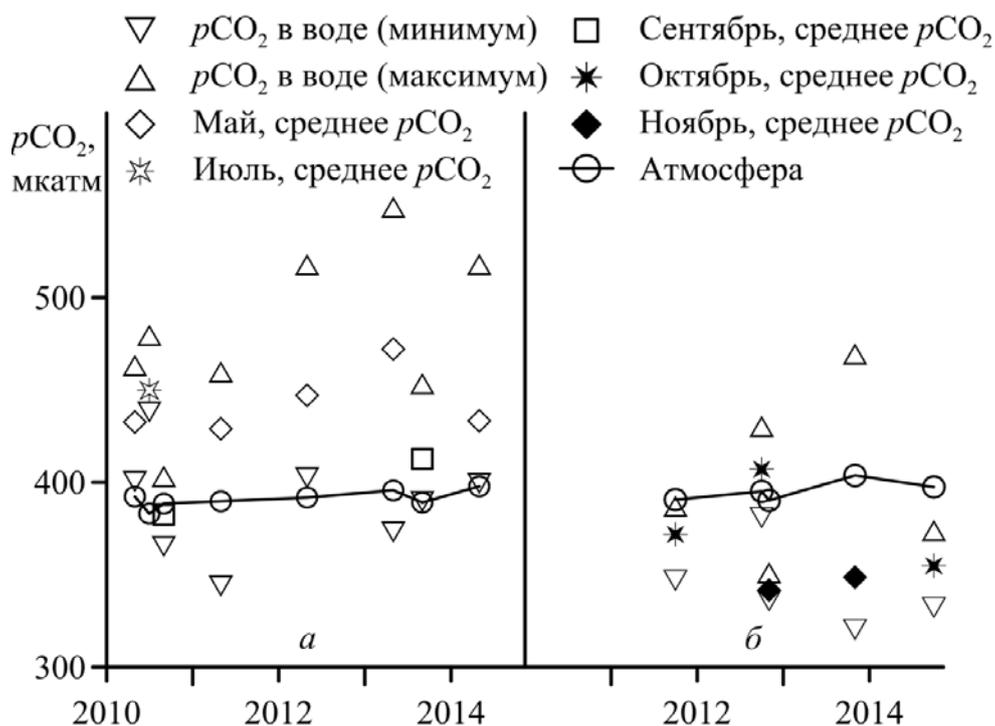


Рис. 1. Изменчивость  $p\text{CO}_2$  в весенне-летний (а) и осенне-зимний (б) гидрологические сезоны 2010 – 2014 гг.

В 2012 – 2014 гг. эта тенденция сохранилась: наиболее высокие значения  $p\text{CO}_2$  и максимальная амплитуда их изменений в поверхностном слое вод отмечались во время майских съемок. В течение 2011 – 2013 гг. во время весеннего прогрева вод прослеживалось повышение среднего значения  $p\text{CO}_2$  в воде. Однако в 2014 г. этот показатель снизился до значений 2010 – 2011 гг., что может свидетельствовать об отсутствии устойчивой тенденции в его межгодовых изменениях.

Для центрального месяца весеннего гидрологического сезона, мая, характерна наибольшая изменчивость гидрологических характеристик вследствие интенсивного вертикального перемешивания вод, обусловленного сезонным

прогревом, а также апвеллингами – подъемами к поверхности холодных глубинных вод, обогащенных биогенными элементами и неорганическим углеродом. Апвеллинги наблюдались во время майских съемок 2010, 2012 и 2013 гг. Их продолжительность была различной: в 2010 г. начало наблюдений пришлось на заключительную стадию апвеллинга, в 2012 г. апвеллинг длился в течение большей части съемки, в 2013 г. – в течение нескольких суток в середине съемки. Вследствие апвеллинга диапазон, в котором лежали значения  $p\text{CO}_2$ , увеличивался.

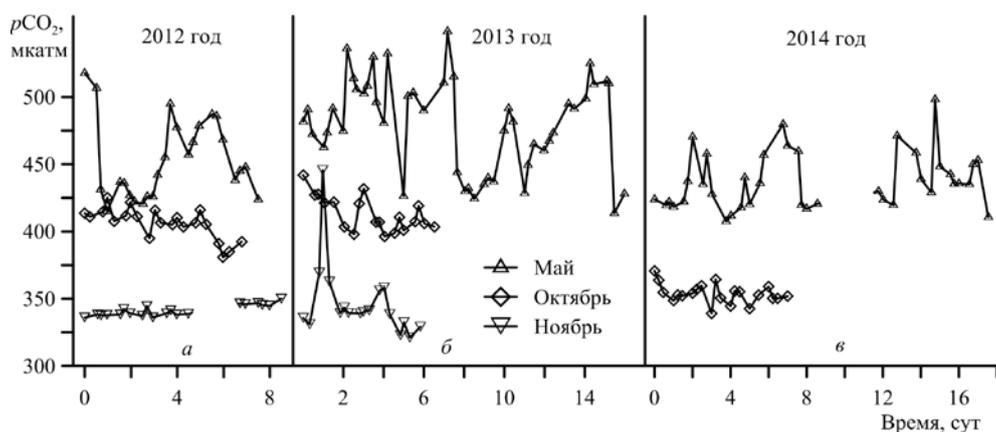
Во время съемок, проведенных в конце летнего – начале осеннего гидрологического сезона, картина изменялась. На основании результатов прямых измерений было установлено, что в это время года система вода – атмосфера приходит в равновесное состояние, характерное для осеннего сезона. В это время наблюдается уменьшение  $p\text{CO}_2$  в воде – оно становится ниже соответствующего показателя в атмосфере. Временные границы наступления равновесия непостоянны. Например, в сентябре 2010 и 2013 гг., то есть в конце летнего гидрологического сезона, значения  $p\text{CO}_2$  в воде в ряде случаев были ниже средних значений для атмосферы за время каждой съемки. В октябре 2012 г., наоборот, в большинстве случаев  $p\text{CO}_2$  в воде было выше, чем в атмосфере. В октябре 2014 г. наблюдалась картина, характерная для холодного времени года: в течение всей съемки  $p\text{CO}_2$  в воде было существенно ниже, чем в атмосфере. Такая вариабельность может объясняться запаздыванием или опережением наступления гидрологического сезона вследствие метеорологических особенностей отдельных лет.

В 2012 и 2013 гг. были выполнены две съемки в конце ноября – начале декабря. Время проведения наблюдений соответствовало гидрологической осени, но полученные в этих экспедициях результаты отличались от значений, характерных для начала осеннего сезона. В течение всего времени наблюдений в ноябре – декабре 2012 г.  $p\text{CO}_2$  в морской воде было ниже соответствующего показателя в атмосфере. Сходные результаты получены и во время осенних наблюдений 2013 г. Особенностью съемки 2013 г. стало кратковременное повышение  $p\text{CO}_2$  после шторма, в результате которого одновременно с ростом  $p\text{CO}_2$  наблюдалось изменение других гидрохимических показателей – резкое увеличение концентрации  $\text{TSSO}_2$  и снижение рН.

Ход  $p\text{CO}_2$  в разные сезоны 2012 – 2014 гг. представлен на рис. 2. В каждом случае время выражено в сутках от начала съемки. Майские экспедиции были более длительными, что объясняет асимметричность графиков.

Во время всех съемок, проведенных в теплое время года, значения  $p\text{CO}_2$  в воде были выше аналогичного показателя для атмосферы. Снижение равновесного парциального давления  $\text{CO}_2$  в воде наблюдалось во время апвеллингов, но и в этих случаях оно оставалось выше, чем в атмосфере [8].

Во всех случаях максимальные значения  $p\text{CO}_2$  в воде наблюдались во время весенних съемок, минимальные – во время осенних.



**Рис. 2.** Изменения  $p\text{CO}_2$  в поверхностном слое прибрежных вод Черного моря у Южного берега Крыма в разные сезоны 2012 – 2014 гг.

На рис. 3 показан суточный ход  $p\text{CO}_2$  в разные сезоны. Как видно на графиках, для большинства съемок осеннего сезона характерны узкий диапазон изменений  $p\text{CO}_2$  в течение суток, а также отсутствие выраженных закономерностей в суточном ходе этого показателя. Метеорологические и гидрологические условия изменялись от года к году, вследствие чего особенности суточного хода  $p\text{CO}_2$  также были непостоянными.

Величина  $p\text{CO}_2$  отличалась наибольшей изменчивостью во время майских съемок. Во время осенних съемок, в том числе и тех, которые проводились в конце ноября, значения  $p\text{CO}_2$  лежали в более узком диапазоне.

В октябре 2012 г. в течение всего времени наблюдений стояла ясная погода, температура воды была выше  $20^\circ\text{C}$ . Наибольшая изменчивость величины  $p\text{CO}_2$  в этот период наблюдалась днем, что может быть как результатом инсоляции, приводящей к прогреву приповерхностного слоя вод, так и следствием влияния биоты.

В ноябре 2012 г.  $p\text{CO}_2$  изменялось в узком диапазоне, оставаясь значительно ниже соответствующего показателя для атмосферы. Изменения на суточном масштабе во время этой съемки были несущественными. Сходная картина наблюдалась и в ноябре 2013 г., однако в этом случае было отмечено кратковременное значительное повышение  $p\text{CO}_2$  после шторма. Также вследствие шторма произошло изменение других гидрохимических показателей – pH и концентрации  $\text{TCO}_2$ .

В октябре 2014 г. в течение всего времени наблюдений  $p\text{CO}_2$  в поверхностном слое воды было ниже, чем в атмосфере. Наиболее широкий диапазон значений  $p\text{CO}_2$  наблюдался в утреннее время.

В теплое время года наименьшая изменчивость значений  $p\text{CO}_2$  отмечалась в июле и сентябре 2010 г. В обоих случаях наблюдалась незначительная изменчивость гидрологических характеристик, в частности, температура воды колебалась в узких пределах. В июле более широкий диапазон значений  $p\text{CO}_2$  был характерен для дневного, в сентябре – для вечернего времени.

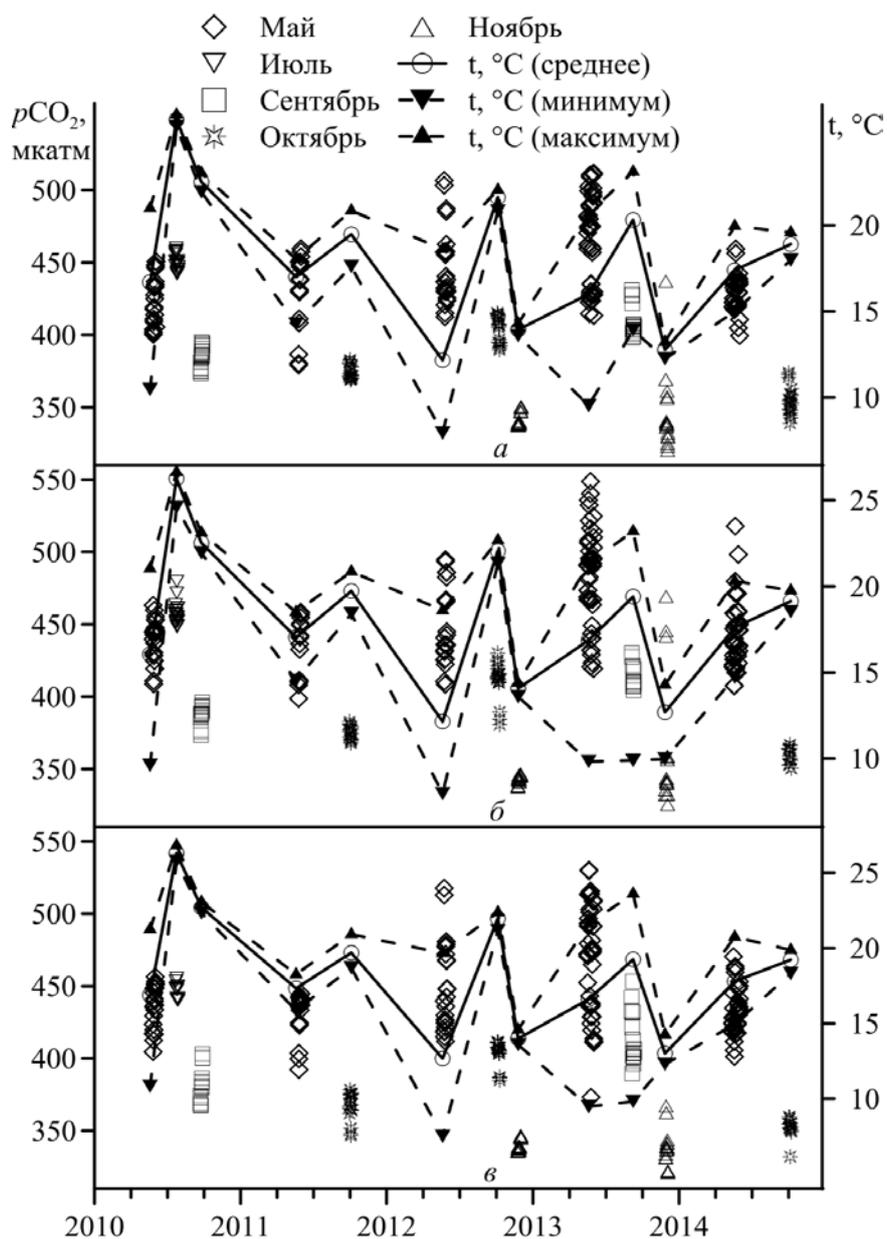


Рис. 3. Суточный ход  $p\text{CO}_2$  и температуры воды у берегов Крыма в утреннее (а), дневное (б) и вечернее (в) время

В сентябре 2013 г. амплитуда изменений температуры воды была существенно больше вследствие кратковременного апвеллинга, наблюдавшегося во время съемки. Значения  $p\text{CO}_2$  в это время также лежали в более широком диапазоне, а их максимальная амплитуда наблюдалась в вечернее время.

Наибольшая изменчивость  $p\text{CO}_2$  характерна для майских съемок. Весенний сезон отличается значительной динамикой гидрологических условий,

обусловленной как сезонным прогревом вод, так и неоднократно происходившими апвеллингами, вследствие которых резко понижалась температура воды и изменялись ее гидрохимические характеристики. Максимальные изменения  $p\text{CO}_2$  отмечались в моменты начала и окончания апвеллинга. Неоднородность условий в разные годы не позволяет выделить однозначную тенденцию в суточном ходе  $p\text{CO}_2$  во время весеннего прогрева вод.

В мае 2010 и 2012 гг. ширина диапазона, в котором лежали значения  $p\text{CO}_2$ , мало изменялась в течение суток, но в 2012 г. амплитуда изменений была существенно больше, а абсолютные значения  $p\text{CO}_2$  выше, чем в 2010 г. В мае 2013 г. наибольшая изменчивость  $p\text{CO}_2$  наблюдалась в дневное и вечернее время.

Суточный ход  $p\text{CO}_2$  изменялся от года к году и в отсутствие апвеллингов. Так, в мае 2011 г. изменчивость  $p\text{CO}_2$  была выше в утреннее время, а в мае 2014 г. – в дневное и вечернее.

Временная неоднородность суточного хода  $p\text{CO}_2$ , характерная для майских наблюдений, может объясняться неодинаковым влиянием отдельных факторов в разные годы, в частности непостоянством гидрологических и метеорологических условий. Более высокие средние значения  $p\text{CO}_2$  в мае 2013 г. по сравнению с маем 2012 г. могли быть обусловлены аномально теплой зимой и ранней весной в 2013 г. В общих чертах результаты майских наблюдений 2012 и 2013 гг. были сходными. В обоих случаях отмечались значительные колебания  $p\text{CO}_2$  на синоптическом масштабе, что может быть обусловлено апвеллингами, происходившими во время обеих съемок.

Концентрация  $T\text{CO}_2$  является одним из консервативных показателей, и ее межгодовые изменения были менее выражены, чем для  $p\text{CO}_2$ . На рис. 4 представлена динамика  $T\text{CO}_2$  в весенне-летний и осенне-зимний сезоны.

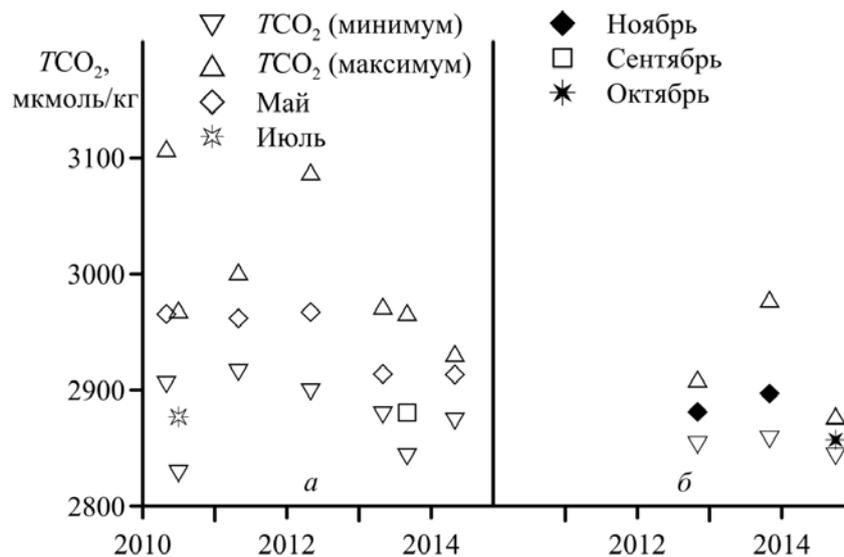


Рис. 4. Изменчивость  $T\text{CO}_2$  в весенне-летний (а) и осенне-зимний (б) гидрологические сезоны 2010 – 2014 гг.

Максимальные концентрации  $TCO_2$  наблюдались во время весеннего прогрева вод в 2010 и 2012 гг. В обоих случаях рост концентрации  $TCO_2$  и максимальные амплитуды изменений этого показателя были обусловлены апвеллингами. Как и для  $pCO_2$ , наиболее резкие изменения концентрации  $TCO_2$  наблюдались в моменты начала и окончания апвеллингов. Важно отметить, что повышения концентрации  $TCO_2$  носили кратковременный характер и не отражались на среднем значении этой величины. В частности, в мае 2010 – 2012 гг. средняя концентрация  $TCO_2$  изменялась в узком диапазоне, хотя в двух случаях происходил апвеллинг, а в 2011 г. его не наблюдалось.

В мае 2013 и 2014 гг. средние концентрации  $TCO_2$  были близки, но в обоих случаях ниже, чем в предыдущие годы. Диапазон концентраций  $TCO_2$  в 2013 г. был меньше, чем в предыдущем, несмотря на то что апвеллинги наблюдались в обоих случаях.

В мае 2014 г. происходило постепенное повышение температуры воды без резких перепадов и, как следствие, концентрация  $TCO_2$  изменялась в более узком интервале.

Минимальные средние концентрации  $TCO_2$  были характерны для летнего и осенне-зимнего сезонов, но в теплое время года амплитуда изменений  $TCO_2$  была больше, чем в конце осени.

Суточный ход  $TCO_2$  представлен на рис. 5. В большинстве случаев изменения концентрации  $TCO_2$  в течение суток выражены слабо. Это может объясняться тем, что значительные колебания  $TCO_2$  наблюдаются только в условиях изменения гидрологических характеристик вод.

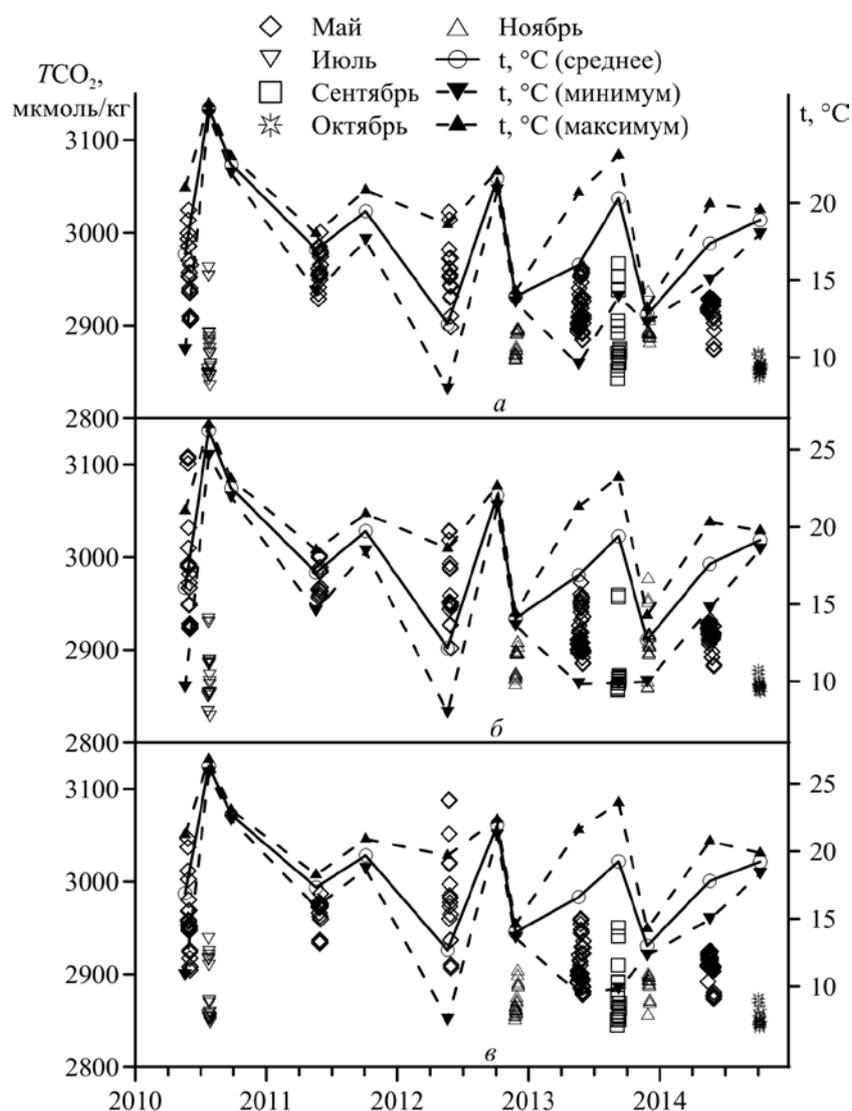
Ввиду большого числа показателей, влияющих на величины  $pCO_2$  и  $TCO_2$  в поверхностном слое вод, определение вклада отдельных факторов является сложной задачей. Как правило, идентификация и количественная оценка масштаба отклика, вызываемого индивидуальным воздействием каждого фактора, невозможна ввиду разнородности влияющих параметров. Вследствие этого для оценки силы связи между исследуемым показателем и влияющим фактором был использован эмпирический критерий – коэффициент корреляции Пирсона ( $r$ ).

Первоначально в качестве основного показателя, влияющего на равновесие между компонентами карбонатной системы и определяющего величину равновесного  $pCO_2$ , рассматривалась температура [8]. Такой выбор был обусловлен зависимостью от температуры растворимости в воде углекислого газа и карбоната кальция ( $CaCO_3$ ), в виде которого неорганический углерод входит в состав экзоскелета гидробионтов, а также осаждается и захоранивается в донных отложениях. Повышение температуры воды приводит к снижению растворимости как  $CO_2$ , так и  $CaCO_3$  [14, 15].

Влияние температуры на растворимость  $CO_2$  описывается законом Генри [14]:

$$[CO_2] = K_0 fCO_2, \quad (1)$$

где  $[CO_2]$  – концентрация растворенного углекислого газа;  $K_0$  – константа Генри, значение которой зависит от температуры и солёности;  $fCO_2$  – фугитивность углекислого газа – величина, близкая к равновесному парциальному давлению, но учитывающая отличие  $CO_2$  от идеального газа.



**Рис. 5.** Суточный ход  $TCO_2$  и температуры воды у берегов Крыма в утреннее (а), дневное (б) и вечернее (в) время

Для расчета фугитивности растворенного  $CO_2$  в морской воде используется следующее уравнение [14]:

$$fCO_2 = pCO_2 \exp\left(p \frac{B + 2\delta}{RT}\right), \quad (2)$$

где  $p$  – общее давление в системе;  $R$  – универсальная газовая постоянная;  $T$  – абсолютная температура;  $B$  и  $\delta$  – коэффициенты, рассчитанные по уравнениям [14]

$$B = (-1636,75 + 12,0408T - 3,27957 \cdot 10^{-2}T^2 + 3,16528 \cdot 10^{-5}T^3)10^{-6}, \quad (3)$$

$$\delta = (57,7 - 0,118T)10^{-6}. \quad (4)$$

Константу Генри рассчитывают по уравнению, предложенному Вайсом (*R.F. Weiss*) в 1974 г. [14]:

$$\ln K_0 = \frac{9345,17}{T} - 60,2409 + 23,3585 \ln \left( \frac{T}{100} \right) + S \left[ 0,023517 - 0,00023656T + 0,0047036 \left( \frac{T}{100} \right)^2 \right], \quad (5)$$

где  $S$  – соленость.

Временной ход температуры прибрежных поверхностных вод носит сложный характер – наряду с сезонными закономерностями на изменение этой величины влияют процессы, протекающие на малом масштабе времени. В частности, интенсивная инсоляция приводит к повышению температуры поверхностного слоя, следствием чего является уменьшение растворимости  $\text{CO}_2$ . Апвеллинги вызывают резкое понижение температуры вод поверхностного слоя и повышение растворимости  $\text{CO}_2$ . Вклад этих явлений непостоянен на различных масштабах времени и существенно изменяется в разные сезоны.

На существенную роль температуры как фактора, влияющего на величину  $p\text{CO}_2$  во время весеннего прогрева вод, указывали результаты исследований прежних лет [8]. Для оценки силы связи между  $p\text{CO}_2$  и температурой был использован корреляционный анализ массивов данных, полученных во время разных съемок. Результаты анализа показали, что влияние температуры воды на  $p\text{CO}_2$  непостоянно и значительно изменяется как на межсезонном, так и на межгодовом масштабе времени. Для оценки силы связи между  $p\text{CO}_2$  и температурой был использован также коэффициент детерминации – квадрат коэффициента корреляции Пирсона ( $r^2$ ). Согласно результатам такой оценки, наиболее сильной была связь между  $p\text{CO}_2$  и температурой во время весеннего прогрева вод в 2012 и 2013 гг.: величина  $r^2$  составляла 0,807 и 0,847 соответственно. В других случаях связь была слабее: 0,630 в 2011 г., 0,477 в 2010 г. и 0,239 в 2014 г.

Таким образом, в условиях весеннего прогрева вод только в двух случаях из пяти между  $p\text{CO}_2$  и температурой наблюдалась высокая сила связи, в остальных случаях она была умеренной или слабой. Заметная связь отмечена в октябре 2012 г. ( $r^2 = 0,68$ ), тогда как во время других съемок связь была слабой или отсутствовала.

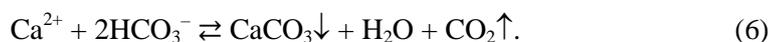
Следовательно, температуру воды нельзя рассматривать в качестве основного фактора, влияющего на величину  $p\text{CO}_2$  в прибрежных водах. Описанная выше физическая зависимость между растворимостью  $\text{CO}_2$  и температурой может искажаться или маскироваться под действием других факторов.

Значительное влияние на величину  $p\text{CO}_2$  в прибрежных водах оказывают апвеллинги, вследствие которых происходит не только резкое понижение температуры вод поверхностного слоя, но и изменение их гидрохимических характеристик. Глубинные воды отличаются высокими концентрациями растворенного неорганического углерода и соединений биогенных элементов. В результате апвеллинга происходит вертикальное перемешивание прибреж-

ных вод и поступление этих соединений в поверхностный слой, следствием чего является интенсификация первично-продукционных процессов, сопровождаемая усиленным потреблением  $\text{CO}_2$  в прибрежной акватории.

По современным представлениям, величина равновесного  $p\text{CO}_2$  в поверхностном слое вод и, как следствие, направление потоков  $\text{CO}_2$  между морем и атмосферой, обусловлены функционированием двух механизмов – физического и биохимического. Действие первого определяется физико-химическими свойствами морской воды, в частности температурой и особенностями химического состава. Как было показано выше, в большинстве случаев роль температуры нельзя считать определяющей.

Действие второго, биохимического механизма обусловлено функционированием биотической компоненты экосистемы прибрежных вод. Жизнедеятельность гидробионтов оказывает двойственное влияние на концентрацию свободного  $\text{CO}_2$ , в связи с чем биохимический механизм принято разделять на две составляющие [2, 16]. Первая – это карбонатный «насос», обеспечивающий образование и осаждение карбоната кальция с одновременным высвобождением углекислого газа и эвазией его в атмосферу:



Функционирование карбонатного «насоса» ведет к повышению  $p\text{CO}_2$  в морской воде. Образование карбоната кальция осуществляется рядом гидробионтов, прежде всего кокколитофоридами (микроводорослями), продуцирующими около 50% от общего количества  $\text{CaCO}_3$  в океане [17, 18].

Согласно уравнению (6), повышение концентрации ионов  $\text{Ca}^{2+}$  и снижение растворимости  $\text{CaCO}_3$  способствуют увеличению концентрации свободного  $\text{CO}_2$ . Источником ионов  $\text{Ca}^{2+}$  может быть как растворение и диссоциация кальциевых солей из донных отложений, так и терригенный сток в акваторию. Объем стока, как и его состав, изменяются в течение года, что усложняет оценку его влияния на состояние прибрежных вод. Уменьшение растворимости  $\text{CO}_2$  и  $\text{CaCO}_3$  вследствие повышения температуры воды приводит к росту равновесного  $p\text{CO}_2$  в воде и усилению эвазии  $\text{CO}_2$  в атмосферу [15, 19].

Вторая составляющая биохимического механизма представлена биологическим «насосом»:



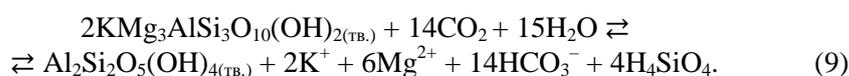
Фотосинтезирующие организмы, осуществляющие ассимиляцию углекислого газа в ходе образования органических веществ, обеспечивают смещение равновесия вправо. Высвобождение  $\text{CO}_2$  и смещение равновесия влево происходит в результате процессов биологического окисления.

Сложность однозначной трактовки влияния живых организмов на величину  $p\text{CO}_2$  можно наблюдать на примере кокколитофорид, которые в настоящее время являются одним из массовых видов фитопланктона в Черном море. Как фотосинтезирующие организмы эти микроводоросли поглощают свободный  $\text{CO}_2$  из морской воды, тем самым понижая его равновесное парциальное давление. Одновременно в процессе деления и роста этих микроводорослей происходит образование  $\text{CaCO}_3$ , составляющего основу экзоскелета их клеток. В результате  $p\text{CO}_2$  в воде повышается согласно уравнению (6).

Превалирование в экосистеме в данный момент времени тех или иных процессов как биогенной, так и абиогенной природы, вызывающих смещение равновесий в системах (6) и (7), может приводить как к повышению, так и к понижению равновесного  $p\text{CO}_2$  в поверхностном слое воды.

Рост  $p\text{CO}_2$  наблюдается в условиях, когда карбонатный «насос» обеспечивает образование  $\text{CaCO}_3$ , а биологический – окисление органического вещества.

Еще одним источником неопределенности при оценке ожидаемой концентрации  $\text{CO}_2$  является то обстоятельство, что на смещение равновесия между компонентами карбонатной системы наряду с  $\text{CaCO}_3$  влияют и другие минералы, присутствующие в составе донных отложений и взвеси, поступающей с терригенным стоком. В частности, взаимодействие с глинистыми породами описывают следующие уравнения [19]:



В результате протекания прямой реакции (8) каолин образуется из полевого шпата, а в реакции (9) – из биотита. В обоих случаях протекание прямой реакции сопровождается поглощением  $\text{CO}_2$ , что приводит к снижению его концентрации в воде. Вследствие связывания свободного  $\text{CO}_2$  происходит понижение его равновесного парциального давления в приповерхностном слое воды.

Зависимость формирования гидрохимического состава прибрежных вод от перечисленных процессов более выражена, чем для открытых акваторий. Во-первых, малая глубина и интенсивное вертикальное перемешивание в районе исследований усиливают влияние донных отложений на состав вод не только придонного слоя, но и всей водной толщи. Во-вторых, на равновесия между компонентами карбонатной системы оказывает воздействие поступление взвешенного вещества, обусловленное как терригенным стоком, так и прибойной деятельностью.

**Выводы.** Результаты прямых измерений  $p\text{CO}_2$  и  $T\text{CO}_2$  в теплое время года подтвердили существовавшие ранее представления о черноморских водах как об источнике поступления  $\text{CO}_2$  в атмосферу.

Данные осенних наблюдений свидетельствуют о том, что в холодное время года в прибрежных водах Черного моря равновесное парциальное давление  $\text{CO}_2$  становится ниже, чем в атмосфере, вследствие чего наблюдается инвазия  $\text{CO}_2$  из атмосферы в воду.

Можно предположить, что в холодное время года происходит более активное связывание углекислого газа и его трансформация в другие формы неорганического углерода. Возможной причиной этого является рост поступления взвешенных веществ в акваторию вследствие более частых штормов и увеличения объема терригенного стока.

В большинстве случаев температура воды не может рассматриваться как основной фактор, влияющий на величину  $p\text{CO}_2$  в прибрежных водах.

Для количественной оценки влияния биоты на изменение  $p\text{CO}_2$  и  $T\text{CO}_2$  необходимы дальнейшие комплексные исследования данного вопроса.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Borges A.V.* Present Day Carbon Dioxide Fluxes in the Coastal Ocean and Possible Feedbacks Under Global Change / *Oceans and the Atmospheric Carbon Content.* – Springer Science+Business Media B.V., 2011. – P. 47 – 77.
2. *Borges A.V.* Do we have enough pieces of the jigsaw to integrate  $\text{CO}_2$  fluxes in the coastal ocean? // *Estuar.* – February 2005. – 28, № 1. – P. 3–27. – doi: 10.1007/BF02732750.
3. *Biogeochemical Processes at the Land-Sea Boundary* / Eds. P. Lasserre, J.-M. Martin. – Elsevier, 1986. – 214 p.
4. *Жоров В.А., Абакумова Т.Н., Совга Е.Е. и др.* Об обмене  $\text{CO}_2$  между морем и атмосферой в некоторых районах Черного моря // *Океанология.* – 1981. – XXI. – Вып. 1. – С. 55 – 62.
5. *Жоров В.А., Совга Е.Е., Абакумова Т.Н.* Геохимические особенности распределения  $\text{CO}_2$  в некоторых районах Черного моря // *Геохимия.* – 1979. – № 9. – С. 1392 – 1403.
6. *Скопинцев Б.А.* Формирование современного химического состава вод Черного моря. – Л.: Гидрометеониздат, 1975. – 336 с.
7. *Маккавеев П.Н., Бубнов П.В.* Особенности вертикального распределения компонентов карбонатной системы в аэробной зоне Черного моря // *Океанология.* – 1993. – 33, № 3. – С. 354 – 359.
8. *Хоружий Д.С., Коновалов С.К.* Суточный ход и межсуточные изменения содержания углекислого газа и растворенного неорганического углерода в прибрежных водах Черного моря // *Морской гидрофизический журнал.* – 2014. – № 1. – С. 28 – 43.
9. *Хоружий Д.С.* Опыт прямого определения парциального давления углекислого газа ( $p\text{CO}_2$ ) и концентрации растворенного неорганического углерода ( $T\text{CO}_2$ ) в прибрежных водах Черного моря летом 2009 г. // *Экологическая безопасность прибрежной и шельфовой зон и комплексное использование ресурсов шельфа.* – Севастополь: ЭКОСИ-Гидрофизика, 2009. – Вып. 20. – С. 195 – 203.
10. *Хоружий Д.С., Кондратьев С.И., Медведев Е.В., Шутов С.А.* Динамика парциального давления углекислого газа и концентрации растворенного кислорода в шельфовых водах Южного берега Крыма в 2009 – 2010 гг. // Там же. – Севастополь: ЭКОСИ-Гидрофизика, 2010. – Вып. 21. – С. 136 – 145.
11. *LI-7000  $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$  Analyzer Instruction Manual.* – LI-COR, Inc., 2004. – 222 p.
12. *AS-C3 DIC Analyzer Instruction Manual.* – Apollo SciTech, Inc., 2004. – 20 p.
13. *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: ЭКОСИ-Гидрофизика, 2010. – Вып. 23. – С. 260 – 272.
14. *Zeebe R.E., Wolf-Gladrow D.*  $\text{CO}_2$  in seawater: equilibrium, kinetics, isotopes. – Elsevier, 2001. – 346 p.
15. *Coto B., Martos C., Peña J.L. et al.* Effects in the solubility of  $\text{CaCO}_3$ : Experimental study and model description // *Fluid Phase Equilib.* – June 2012. – 324. – P. 1 – 7. – doi: 10.1016/j.fluid.2012.03.020.
16. *Strong A.L., Cullen J.J., Chisholm S.W.* Ocean fertilization: Science, policy, and commerce // *Oceanogr.* – 2009. – 22, № 3. – P. 236 – 261. – doi:10.5670/oceanog.2009.83.

17. Силкин В.А., Паутова Л.А., Лифанчук А.В. Физиологические механизмы регуляции структуры морских фитопланктонных сообществ // Физиология растений. – 2013. – 60, № 4. – С. 574 – 581.
18. Milliman J.D. Production and accumulation of calcium carbonate in the Ocean: Budget of a non-steady state // Glob. Biogeochem. Cycles. – 1993. – 7, issue 4. – P. 927 – 957. – doi: 10.1029/93GB02524.
19. Emerson St., Hedges J. Chemical Oceanography and the Marine Carbon Cycle. – Cambridge University Press, 2008. – 453 p.

## **Variability of the equilibrium partial pressure of carbon dioxide ( $p\text{CO}_2$ ) and the concentration of dissolved inorganic carbon ( $\text{TCO}_2$ ) in the Black Sea coastal waters in 2010 – 2014**

**D.S. Khoruzhii**

*Marine Hydrophysical Institute, Russian Academy of Sciences, Sevastopol, Russia*  
*e-mail: khoruzhiy@mhi-ras.ru*

It is shown that the highest variability of  $p\text{CO}_2$  and  $\text{TCO}_2$  on a small time scale is observed during the seawater spring warming resulted from the upwelling impact. The diurnal variations of the both values (in course of the analogous period) demonstrate no pronounced tendencies; they are characterized by significant inter-annual variability. In course of summer and autumn-winter hydrological seasons, the diurnal variation of  $p\text{CO}_2$  and  $\text{TCO}_2$  is insignificant. The minimum values of  $\text{TCO}_2$  are observed in summer and autumn-winter, whereas the maximum ones – in spring during upwelling. The  $p\text{CO}_2$  value in seawater achieves its maximum in late spring and minimum – in late autumn – early winter hydrological season. During the cold season, the lower  $p\text{CO}_2$  is characteristic of seawater and the higher one – of the atmosphere. Complex character of  $p\text{CO}_2$  temporal variability testifies to heterogeneity and different intensity of the factors influencing this value in different seasons.

**Keywords:** equilibrium partial pressure of carbon dioxide ( $p\text{CO}_2$ ), total dissolved inorganic carbon ( $\text{TCO}_2$ ), diurnal variation of  $p\text{CO}_2$  and  $\text{TCO}_2$ , inter-diurnal changes of  $p\text{CO}_2$  and  $\text{TCO}_2$ , seasonal variations of  $p\text{CO}_2$  and  $\text{TCO}_2$ , Black Sea coastal waters, upwelling.