

АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ НАБЛЮДЕНИЙ И МЕТОДЫ РАСЧЕТА ГИДРОФИЗИЧЕСКИХ ПОЛЕЙ ОКЕАНА

УДК 551.46 (262.5)

Величины общей щелочности и рН в водах Черного моря в 2010 – 2011 годах

© 2017 С. И. Кондратьев*, Е. В. Медведев, С. К. Коновалов

Морской гидрофизический институт РАН, Севастополь, Россия

**E-mail: skondratt@mail.ru*

Поступила в редакцию 08.09.2016 г.

Представлены результаты анализа распределения общей щелочности TA и рН в водах Черного моря, включая приустьевый район Дуная, по данным экспедиционных исследований в 2010 – 2011 гг., а также изменений в вертикальном распределении TA с 1988 г. Показано, что на TA поверхностных вод прибрежных и шельфовых районов заметное влияние оказывает речной сток. В аэробной зоне моря TA практически не изменяется с глубиной и не зависит от рН. В анаэробной зоне она слабо зависит от величины рН, при этом линейно зависит от концентрации сероводорода. Сравнение с данными, полученными в 1988 г., показывает, что за последние 20 лет не произошло заметных изменений в величине TA в аэробной и анаэробной зонах Черного моря, тогда как на верхней границе сероводородной зоны она возросла на 0,04 мг-экв/л.

Ключевые слова: общая щелочность, рН, аэробные и анаэробные воды, шельфовые и глубоководные районы Черного моря.

DOI: 10.22449/0233-7584-2017-4-36-47

Введение. За все время гидрохимических исследований Мирового океана было предложено несколько десятков определений термина «щелочность морской воды» [1]. Это объясняется тем, что данный параметр является сложной функцией содержания нескольких компонентов, которые в большинстве своем не консервативны, т. е. их относительное содержание (отношение к величине солености) изменяется различным образом для разных компонентов. Вместе с тем важность данного параметра для оценки состояния морской среды определяет постоянное внимание к нему со стороны океанологов, изучающих как распределение этого показателя, так и его природу. Более того, в последнее десятилетие данный параметр приобрел особую значимость в связи с его огромной ролью в регулировании процессов, определяющих потоки CO_2 на границе между атмосферой и океаном, а также цикл углерода в морской среде.

Согласно [2], под щелочностью морской воды понимается величина, характеризующая преобладание «основной эффективности» над «кислотной эффективностью». Если рассматривать баланс зарядов, то в морской воде сумма анионов слабых кислот (угольная, борная, фосфорная, кремниевая и др.) в основном уравнивает избыток консервативных катионов ($[Na^+] + [K^+] + 2[Ca^{2+}] + 2[Mg^{2+}]$) над анионами ($[Cl^-] + 2[SO_4^{2-}]$) и составляет щелочной резерв, или щелочность.

Для простой системы, состоящей из воды и продуктов диссоциации угольной кислоты и ее солей, величина щелочности (карбонатной) равна

$[\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}]$, т. е. эквивалентна количеству сильной кислоты, которое нужно добавить, чтобы полностью нейтрализовать щелочной потенциал раствора, превратив все формы угольной кислоты в свободную углекислоту.

Наиболее точное на сегодняшний день определение титруемой, или общей, щелочности (*Total Alkalinity* – *TA*) морской воды дано в [3]: «Величина общей щелочности натуральной воды определяется как количество грамм-ионов H^+ , которое эквивалентно избытку акцепторов протонов (оснований, образованных слабыми кислотами с константами диссоциации $K \leq 10^{-4.5}$ при 25°C и нулевой ионной силе раствора) над донорами протонов (кислотами с $K > 10^{-4.5}$ при 25°C и нулевой ионной силе раствора) в расчете на один килограмм анализируемой пробы».

В соответствии с методиками, принятыми для анализа вод Черного моря [4], под щелочностью подразумевают количество (мкг-экв) соляной кислоты, требующееся для того, чтобы изменить рН морской воды от наблюдаемых значений 8,2 – 8,6 до величины 5,4, при которой анионы всех слабых кислот, за исключением промежуточных форм диссоциации фосфорной кислоты ($[\text{H}_2\text{PO}_4^-]$), будут связаны ионами H^+ в недиссоциированные формы кислот. Результаты международной интеркалибрации [3] показали, что при использовании данного метода отличие от стандарта не превышает 1 мкг-экв/л.

Выражение для общей щелочности *TA* Черного моря может быть представлено уравнением

$$TA = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{B}(\text{OH})_4^-] + [\text{HPO}_4^{2-}] + 2[\text{PO}_4^{3-}] + [\text{H}_3\text{SiO}_4^-] + [\text{HS}^-] + 2[\text{S}^{2-}] + [\text{NH}_3] + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+] - [\text{H}_3\text{PO}_4] - [\text{HSO}_4^-] - [\text{HF}], \quad (1)$$

из которого видно, что в *TA* присутствуют карбонатные (сумма карбонатных и гидрокарбонатных ионов) и некарбонатные составляющие. В аэробных водах Мирового океана карбонатная щелочность составляет 96 – 99% всего щелочного резерва [1]. Для вод открытого океана при диапазоне рН 7,5 – 8,2 *TA* определяется практически карбонатной $[\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}]$ и боратной $[\text{B}(\text{OH})_4^-]$ щелочностью. В анаэробной зоне Черного моря из некарбонатных составляющих наибольший вес имеет сульфидная щелочность $[\text{HS}^-] + 2[\text{S}^{2-}]$, которая возрастает с глубиной. На глубине 2000 м сульфидная щелочность черноморской воды составляет около 6% общей и превышает боратную щелочность в несколько раз [5]. Роль других некарбонатных составляющих незначительна.

Важно отметить, что величина *TA* обладает свойством консервативности, т. е. при смешении двух объемов воды массами M_1 и M_2 и значениями TA_1 и TA_2 общая щелочность в результирующей водной массе будет равна $TA = (M_1 \cdot TA_1 + M_2 \cdot TA_2) / (M_1 + M_2)$, таким же свойством обладает и величина содержания общего неорганического углерода. В отличие от общей щелочности соотношения ее отдельных компонентов свойством консервативности не обладают и могут изменяться с пропорциональным изменением содержания основных и кислотных компонентов. Именно по этой причине величины общей щелочности, рН и общего неорганического углерода являются базовыми для последующих расчетов состояния неорганического цикла углерода. Вместе с тем изучению общей щелочности вод Черного моря не уделялось систематического внимания, из выполненных в 80-х годах работ следует упомянуть [6 – 11].

В последние годы, однако, заметно возрос интерес к этой проблеме, что связано, прежде всего, с изучением карбонатной системы океана, которая регулирует и отражает следующие особенности: протекание процессов обмена диоксидом углерода между водами океана и атмосферой; изменение кислотно-основного равновесия в морской среде в сторону уменьшения pH; перенос и накопление неорганического углерода в более глубоких слоях морских вод. Прикладные аспекты проблемы заключаются в том, как долго океан будет сохранять способность к поглощению диоксида углерода, количество которого в атмосфере за последние 50 лет увеличилось с 280 до 390 мкاتم, (т. е. возросло в 1,4 раза и продолжает увеличиваться в результате сжигания топлива [12]), и к каким изменениям в гидрохимической структуре и экологическим последствиям это приведет.

Вопросы внутригодовых и многолетних изменений карбонатной системы аэробной зоны Черного моря за период 1932 – 1993 гг. были рассмотрены в работе [13], где показаны изменения в распределении pH и в состоянии карбонатной системы, прежде всего, – в содержании свободного диоксида углерода CO₂. Внутригодовые изменения в состоянии карбонатной системы объяснены, в первую очередь, влиянием сезонного хода температуры на растворимость CO₂ (аналогично температурной зависимости растворимости кислорода [14] и других газов) и сезонными изменениями интенсивности продукционных и деструкционных процессов, регулирующих направление перехода между неорганическим углеродом CO₂ и углеродом органического вещества. Многолетние изменения в состоянии карбонатной системы объяснены процессами увеличения парциального давления CO₂ в атмосфере, приводящими к росту его содержания в поверхностных водах моря, а также более интенсивным вертикальным переносом углерода. При этом неорганический углерод CO₂ в поверхностном слое вод переходит во взвешенное органическое вещество (ВОВ), постепенно оседающее в более глубокие слои и окисляющееся с выделением CO₂:



В результате этих процессов закономерно увеличивается содержание свободного диоксида углерода CO₂ и общего неорганического углерода, а также уменьшается величина pH. Вместе с тем *TA* остается неизменной, поскольку поступление и удаление CO₂ на нее непосредственно не влияют (уравнение (1)). В качестве доказательства этого утверждения в работе [13] обсуждалось постоянство величины щелочности, а вопросы формирования и многолетних изменений ее распределения в водах Черного моря в указанной работе и в других публикациях не рассматривались.

Именно по этой причине целью данной работы является анализ особенностей распределения общей щелочности в водах Черного моря в современный период, а также процессов, определяющих ее формирование и пространственно-временные изменения.

Материалы и методы. Исследование состояния величин pH и *TA* в водах Черного моря проводилось Морским гидрофизическим институтом в октябре 2010 г. и в августе 2011 г. (67-й и 69-й рейсы НИС «Профессор Водя-

ницкий»). Для гидрохимических наблюдений использовалась сетка станций, представленная на рис. 1.

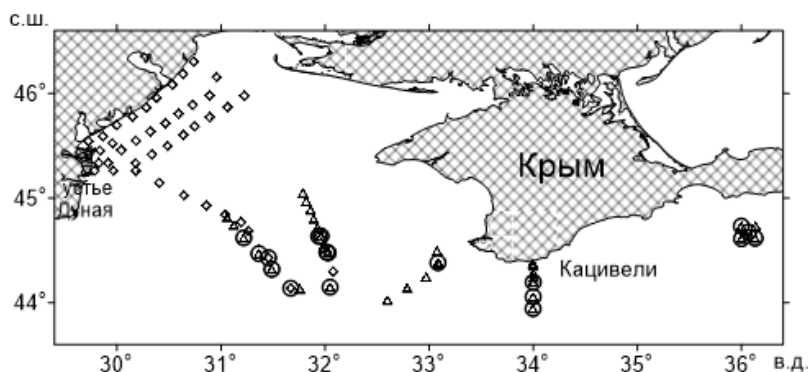


Рис. 1. Схема станций в 67-м (◇) и 69-м (Δ) рейсах НИС «Профессор Водяницкий»: ○ – станции, на которых определяли величину TA и содержание сероводорода

Отбор проб проводили с помощью 12 пластиковых батометров зондирующего комплекса *Sea-Bird 911 plus* (производство компании *Sea-Bird Electronics*). На каждом горизонте отбирались две пробы в герметичную стеклянную склянку со шлифом для двух параллельных анализов, в которых определение щелочности проводили методом потенциметрического титрования 0,02 М соляной кислотой до величины $pH = 5,4$, согласно методике [4].

Определение TA в сероводородных водах проводили непосредственно на НИС немедленно после отбора серии проб, максимальное время хранения пробы до анализа не превышало четырех часов. Всего в августе 2011 г. было выполнено 121 параллельное определение в аэробной зоне (до изопикнической поверхности $\sigma_t = 16,0 \text{ кг/м}^3$) и 54 определения в анаэробной зоне (глубже $\sigma_t = 16,0 \text{ кг/м}^3$), среднее расхождение в объемах соляной кислоты между двумя титрованиями 0,005 мл для аэробной зоны и 0,003 мл – для анаэробной, что составляет от определяемых величин 0,2 и 0,1% соответственно.

Результаты и обсуждение. Вертикальное распределение TA в толще вод Черного моря. Рассмотрение особенностей пространственного распределения TA в исследованных районах Черного моря удобнее начать с ее вертикальных профилей во всей толще вод в шкале глубин и шкале относительной плотности. На рис. 2 для сравнения приведены данные 1988 г. (в шкале плотности) [7].

На представленных вертикальных профилях можно выделить четыре зоны, отличающиеся по наклонам относительно шкал: аэробную, простирающуюся от поверхности до изопикны $\sigma_t = 15,8 \text{ кг/м}^3$; анаэробную, располагающуюся ниже изопикны $\sigma_t = 16,3 \text{ кг/м}^3$; переходную между изопикнами $\sigma_t = 15,8$ и $\sigma_t = 16,3 \text{ кг/м}^3$; глубоководную с глубинами более 1800 м.

Аэробная зона. Как видно из рис. 2, в аэробной зоне наблюдается практически однородное распределение общей щелочности по вертикали. Статистический анализ (таблица) подтвердил очень небольшие отклонения полученных нами и в [7] величин TA от среднеарифметической до изопикны

$\sigma_t = 15,8 \text{ кг/м}^3$ (глубины около 100 м). Из рассмотренного массива, однако, был исключен поверхностный горизонт 1 м в связи с относительно высокой изменчивостью TA в поверхностных водах (см. далее).

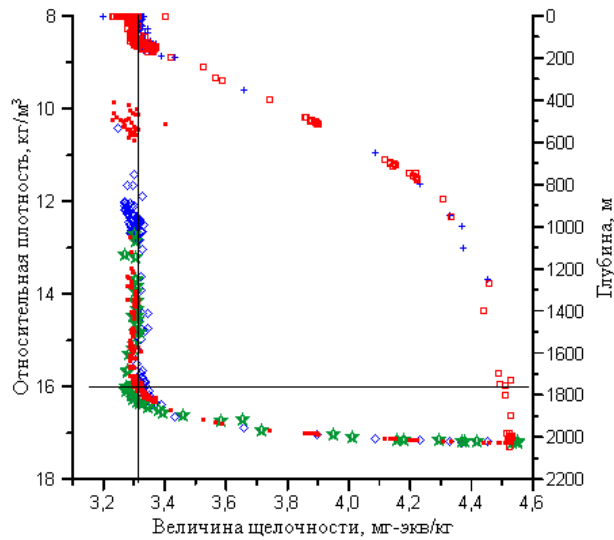


Рис. 2. Вертикальные профили TA относительно глубины (+ – 2010 г., ○ – 2011 г.) и плотности (◇ – 2010 г., ● – 2011 г., ★ – данные [7])

Средняя величина общей щелочности (мг-экв/л) в верхней (примерно 100-метровой) аэробной зоне Черного моря

Дата	Количество определений	Среднее арифметическое	Стандартное отклонение σ
Июнь 1988 г. [7]	23	3,300	0,013
Октябрь 2010 г.	48	3,308	0,017
Август 2011 г.	53	3,296	0,009

Согласно таблице, разность между средними величинами TA 3,308 мг-экв/л в октябре 2010 г. и 3,296 мг-экв/л в августе 2011 г. составляет 0,012 мг-экв/л, или 0,4%. Как следует из рис. 2, различия в величине TA в указанные сезоны 2010 и 2011 гг. не ограничиваются только поверхностным слоем, а наблюдаются во всей толще вод до анаэробной зоны. Однако за время между съемками вряд ли могли произойти изменения в TA во всей аэробной зоне. Это дает основание заключить, что разность между найденными величинами в 0,4% следует принять за аналитическую ошибку использованной методики. Возникновение такой ошибки вызвано, вероятнее всего, ошибками при калибровке раствора соляной кислоты по карбонату натрия, поскольку ошибка отдельного титрования не превышала 0,2% (см. выше).

В величину ошибки использованной методики 0,4% входит и различие между данными, полученными нами в 2010 – 2011 гг. и в [7] в 1988 г. На основании этого следует полагать, что изменений в величине TA в аэробной зоне моря за период 1988 – 2011 гг. не произошло.

Как следует из рис. 2, однородность распределения TA в аэробной зоне не изменяется в такой важной для гидрохимии точке, как начало оксиклина на изопикнической поверхности $\sigma_t = 14,0 - 14,2 \text{ кг/м}^3$ (в зависимости от особенностей формирования холодного промежуточного слоя), ниже которой нарушается однородность вертикальных профилей многих гидрохимических характеристик (соединения азота, кремнекислота) [15]. Если принять во внимание, что величина TA определяется на 96 – 99% карбонатной щелочностью (см. выше), то можно сделать вывод, что в аэробной зоне Черного моря процессы образования и растворения карбонатов находятся в равновесии.

Для вод океана основным источником карбонатов является речной сток, щелочность которого выше щелочности океанических вод. Для Черного моря, щелочность вод которого примерно в полтора раза выше щелочности вод океана, картина несколько иная. В зависимости от сезона щелочность вод Дуная, приносящего в море около 80% речного стока, может быть меньше или больше щелочности поверхностных вод моря, т. е. речной сток в весенне-летний период уменьшает, а в осенне-зимний – повышает щелочность поверхностных вод [8].

Переходная зона в интервале изопикн $\sigma_t = 15,8 - 16,3 \text{ кг/м}^3$. Особый интерес вызывают изменения TA по мере перехода аэробных условий в анаэробные. При этом на вертикальных профилях многих гидрохимических компонентов в шкале плотности возникают такие характерные особенности, как, например, появление минимума и максимума фосфатов на $\sigma_t = 15,9$ и $\sigma_t = 16,2 \text{ кг/м}^3$ или возникновение S-образного фрагмента на профиле рН в интервале изопикн $\sigma_t = 15,5 - 16,5 \text{ кг/м}^3$ [15]. Полученные в августе 2011 г. данные о вертикальном распределении рН подтвердили существование S-образного фрагмента в шкале плотности (рис. 3). Для другого компонента карбонатной системы – общего углерода C_{tot} , по данным [16], на вертикальном профиле возникают один или два минимума – в интервалах $\sigma_t = 15,8 - 16,0$ и $\sigma_t = 16,2 - 16,6 \text{ кг/м}^3$, тогда как на вертикальном распределении TA экстремумов обнаружено не было (рис. 2).

На верхней границе сероводородной зоны должен происходить перелом на вертикальном профиле TA за счет того, что к этой величине, кроме названных выше составляющих, добавляется слагаемое, определяемое содержанием сульфидных (S^{2-}) и гидросульфидных (HS^-) ионов. Момент перехода от аэробной зоны к анаэробной на профиле TA весьма интересен с точки зрения того, за счет каких процессов происходит ее увеличение. Как видно на рис. 2, в 2010 – 2011 гг. между изопикнами $\sigma_t = 15,8 - 16,3 \text{ кг/м}^3$ наблюдается плавный переход от однородного распределения к монотонному возрастанию без появления экстремумов, хотя в 1988 г., по данным [7], в этом интервале изопикн имелся небольшой минимум. Более важным моментом является увеличение TA в этой переходной зоне в 1998 – 2011 гг. примерно на 0,04 мг-экв/л, что больше определенной выше ошибки методики 0,4%. Причиной такого увеличения является, вероятнее всего, уменьшение рН в переходной зоне за минувшие 20 лет [13], в результате чего равновесие карбонатной системы сместилось влево:



что привело к частичному растворению карбоната кальция для компенсации убыли карбонатных ионов. Причина же уменьшения рН связана, по данным [13], с возрастанием содержания органического вещества на границе сероводородной зоны.

Сероводородная зона. Так же как и в аэробной зоне, в анаэробной ниже $\sigma_t = 16,3 \text{ кг/м}^3$ величина TA в 1988 – 2011 гг. осталась неизменной. Интересно отметить, что в аэробной зоне по мере уменьшения с глубиной рН от 8,4 до 7,8 величина TA остается практически неизменной (рис. 2), тогда как в сероводородной зоне ситуация совершенно иная – значение рН по мере увеличения глубины до 2000 м изменяется всего на 0,2 (рис. 3), а для TA наблюдается монотонное повышение (рис. 2).

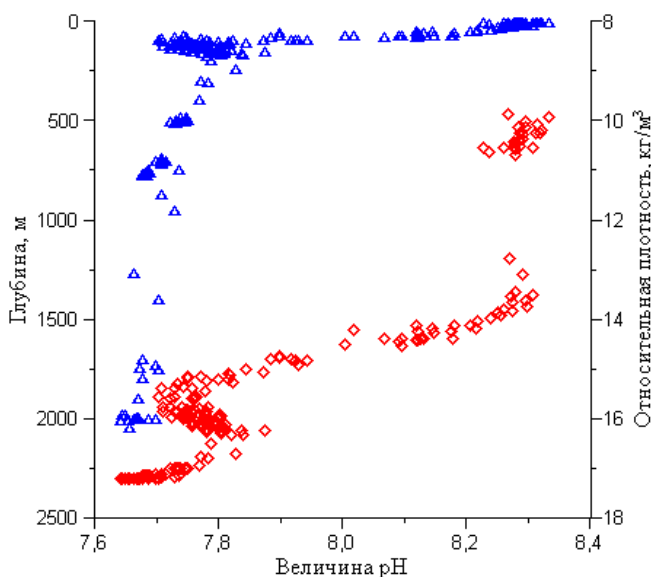


Рис. 3. Вертикальные профили величины рН в шкалах глубин (Δ) и относительной плотности (\diamond)

Как и следовало ожидать, добавление к TA сульфидного компонента привело к ее линейной зависимости от концентрации сероводорода (рис. 4). Были получены два уравнения линейной зависимости:

для октября 2010 г.

$$TA, \text{ мг-экв/л} = 3,325 + 3,275 \cdot 10^{-3} [\text{H}_2\text{S}], \text{ мкМ (количество точек 29),}$$

для августа 2011 г.

$$TA, \text{ мг-экв/л} = 3,318 + 3,260 \cdot 10^{-3} [\text{H}_2\text{S}], \text{ мкМ (количество точек 99)}$$

с высокими коэффициентами детерминации 0,9991 и 0,9994 соответственно, где $[\text{H}_2\text{S}]$ – концентрация сероводорода. Принимая во внимание, что исследования проводились в одном и том же районе Черного моря, а за время между экспедициями не могло произойти значительных изменений в величине TA в сероводородной зоне и на ее верхней границе (эта величина определяется свободным членом линейных уравнений), следует заключить, что линейные уравнения должны были быть совершенно одинаковыми.

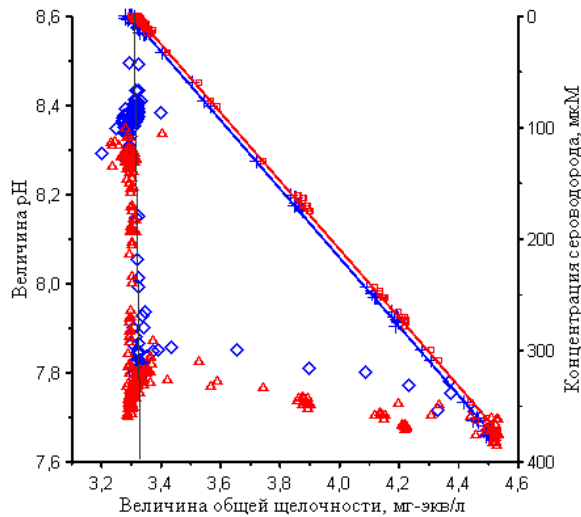


Рис. 4. Линейная зависимость величины TA от концентрации сероводорода (+ – 2011 г., \circ – 2010 г.) и величины рН (\diamond – 2010 г., Δ – 2011 г.)

Высокие коэффициенты детерминации в двух уравнениях свидетельствуют о высокой точности отдельных титрований в каждой из экспедиций. Различия в величине свободных членов 3,325 и 3,318 мг-экв/л и коэффициентов при концентрации сероводорода 3,275 и 3,260 составляют соответственно 0,2 и 0,5%, последнее значение следует считать реальной ошибкой проведенных измерений в сероводородной зоне, возникшей, как отмечено выше, вследствие проблемы калибровки соляной кислоты.

Глубоководная часть анаэробной зоны. На вертикальных профилях многих гидрохимических характеристик в Черном море ниже глубины 1700 – 1800 м наблюдается однородное распределение, вызванное однородностью распределения гидрологических параметров, возникшей вследствие термальной активности донного ложа [5]. Полученные в августе 2011 г. данные о TA (в 2010 г. глубина отбора проб не превышала 1300 м) показывают, что глубже горизонта 1700 м ее значения не изменяются и равны 4,521 мг-экв/л (18 определений, СКО = 0,012 мг-экв/л).

Общая щелочность черноморских вод в районе Крыма и устья Дуная. При рассмотрении пространственного распределения TA в поверхностных водах Черного моря следует выявить сначала ее зависимость от солености. Как видно из рис. 5, во время обеих съемок TA увеличивалась при увеличении солености, причем в октябре 2010 г. эта зависимость была более ярко выражена, так как работы велись в приустьевом районе Дуная. Следовательно, TA дунайских вод была меньше, чем черноморских, возможность такой ситуации подтверждена данными работы [8].

Распределение TA в поверхностных и придонных водах в районе между устьями Дуная и Днестра оказалось сходным (рис. 6). Это было вызвано тем, что съемка района проходила в период нагона, в результате которого практически всю толщу полигона занимали черноморские воды, пришедшие из открытой части шельфа. Изогалина 17‰, принимаемая за границу трансформи-

рованного стока Дуная на северо-западном шельфе, в поверхностных водах проходила вдоль береговой черты на расстоянии не более двух-трех миль от берега и отодвигалась на расстояние до 10 миль только напротив Днестровского лимана и дельты Дуная. Влияния стока Дуная на придонные воды полигона практически не ощущалось. Влияние стока Днестра понижало соленость придонных вод только на небольшой прибрежной акватории в районе лимана ($< 17\text{‰}$) [17].

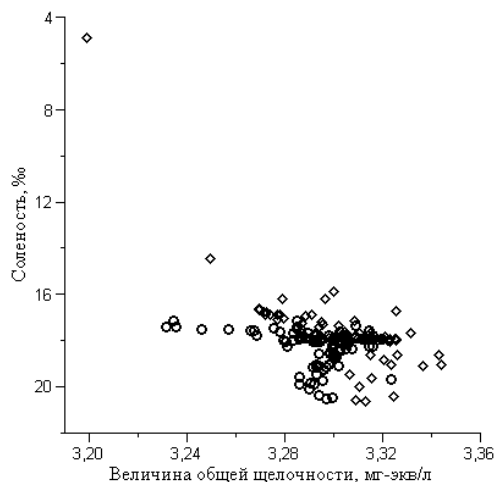


Рис. 5. Зависимость TA от солености в верхней 100-метровой толще вод Черного моря в октябре 2010 г. (\diamond) и в августе 2011 г. (\circ)

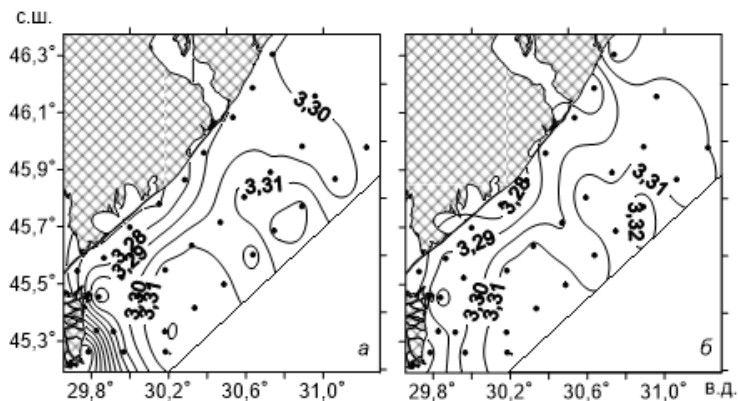


Рис. 6. Распределение TA (мг-экв/л) на поверхностном – a и придонном (до глубины 50 м) – b горизонтах в октябре 2010 г.

Этим обстоятельством и объясняются одинаковые пространственные распределения TA в поверхностных и придонных водах, что подтверждает сделанный ранее вывод о ее однородном вертикальном распределении в аэробной зоне. На рис. 6, a , b отмечено постепенное уменьшение TA по мере приближения к берегу, при этом положение изолиний в интервале 3,29 – 3,32 мг-экв/л почти совпадает. Только в непосредственной близости от дель-

ты Дуная величина TA поверхностных вод становится менее 3,28 мг-экв/л и достигает минимума 3,20 мг-экв/л на расстоянии двух миль от устья Дуная.

Пространственное распределение TA в поверхностных водах вблизи побережья Крыма в августе 2011 г. показано на рис. 7. Видно, что она монотонно увеличивается в западном направлении, от 3,22 мг-экв/л возле Феодосийского залива до максимального значения 3,29 мг-экв/л на 32° в. д. Западнее этого меридиана TA поверхностных вод уменьшается до 3,27 мг-экв/л на границе полигона. Причины таких изменений связаны с влиянием речного стока на состав морских вод: в восточную часть полигона через Керченский пролив поступали менее соленые воды Азовского моря, в западную – сток Дуная [18].

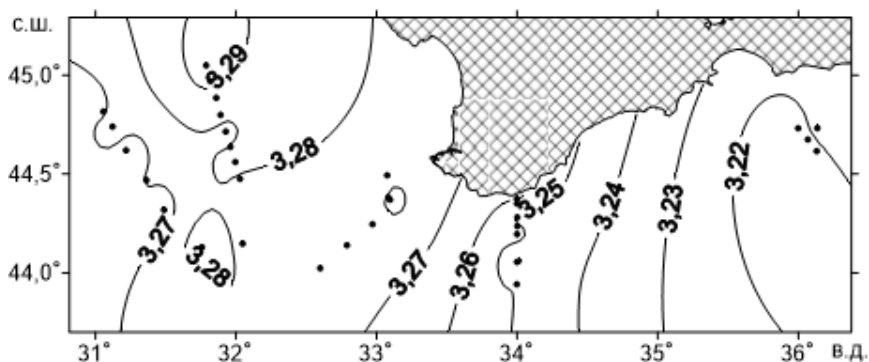


Рис. 7. Распределение TA (мг-экв/л) на поверхностном (1 м) горизонте в августе 2011 г.

Для оценки влияния осеннего и летнего сезонов на величину TA поверхностных вод можно сравнить полученные в октябре 2010 г. и в августе 2011 г. данные двух станций с одинаковыми координатами – 44°30' с. ш., 32° в. д. Соленость поверхностных вод в двух съемках отличалась незначительно (17,94 – 18,00‰ в 2010 г. и 17,91 – 17,93‰ в 2011 г.), т. е. в обоих случаях мы имели дело с черноморскими водами, а не с частично трансформированным пресноводным стоком. При незначительных отличиях в солености величина TA на поверхности осенью была выше: 3,315 – 3,318 мг-экв/л в октябре по сравнению с 3,275 – 3,280 мг-экв/л в августе, что превышает ошибку методики в 0,4%. Следовательно, ослабление фотосинтеза и соответственно – расхода растворенного неорганического углерода в осенний период привело к увеличению TA .

Закключение. Полученные по данным экспедиционных исследований Морского гидрофизического института в 2010 – 2011 гг. результаты по распределению общей щелочности и рН в водах Черного моря показали:

- в аэробной и анаэробной зонах моря с 1988 г. практически не произошло изменений в вертикальном распределении TA ;
- в переходной зоне в интервале изопикн $\sigma_t = 15,8 – 16,3$ кг/м³ в 1988 – 2011 гг. произошло увеличение TA примерно на 0,04 мг-экв/л;
- для анаэробной зоны выявлена линейная зависимость TA от концентрации сероводорода;

– на распределение *TA* в поверхностных водах прибрежных и шельфовых районов от устья Дуная до Феодосийского залива заметное влияние оказывает речной сток.

Работа выполнена в рамках государственного задания по теме № 0827-2014-0010 «Комплексные междисциплинарные исследования океанологических процессов, определяющих функционирование и эволюцию экосистем Черного и Азовского морей, на основе современных методов контроля состояния морской среды и гидр-технологий».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Zeebe R.E., Wolf-Gladrow D.* CO₂ in Seawater: Equilibrium, Kinetics, Isotopes. – Elsevier Oceanogr. Ser. – 2001. – 65. – 346 p. – URL: http://www.libramar.net/news/co2_in_seawater_equilibrium_kinetics_isotopes/2017-06-17-2690 (дата обращения: 21.07.2017).
2. *Бруевич С.В.* Щелочной резерв вод и грунтовых растворов морей и океанов // Тр. ИОАН СССР. – М.: Наука, 1973. – Т. 63. – С. 18 – 56.
3. *Павлова Г.Ю., Тищенко П.Я., Волкова Т.И. и др.* Интеркалибрация метода Бруевича для определения общей щелочности в морской воде // Океанология. – 2008. – 48, № 3. – С. 477 – 483.
4. *Методы гидрохимических исследований океана* / Под ред. О.К. Бордовского, В.Н. Иваненкова. – М.: Наука, 1978. – 271 с.
5. *Скопинцев Б.А.* Формирование современного химического состава вод Черного моря. – Л.: Гидрометеиздат, 1975. – 336 с.
6. *Жоров В.А., Совга Е.Е., Абакумова Т.Н.* Геохимические особенности распределения CO₂ в поверхностных водах некоторых районов Черного моря // Геохимия. – 1979. – № 9. – С. 1392 – 1402.
7. *Goyet C., Bradshaw A.L., Brewer P.G.* The carbonate system in the Black Sea // Deep-Sea Res. Part A. – 1991. – 38, Suppl. 2. – P. S1049 – S1068. – doi:10.1016/S0198-0149(10)80023-8
8. *Рождественский А.В.* Гидрохимическая характеристика прибрежного черноморского района Шкорпиловцы в сравнении с данными мониторинга Варненского залива // Труды на института по океанология. – Варна: БАН, 1992. – Т. 1. – С. 27 – 33. – URL: <http://www.io-bas.bg/downloads/oc1-04.pdf> (дата обращения: 21.07.2017).
9. *Маккавеев П.Н., Бубнов П.В.* Особенности вертикального распределения компонентов карбонатной системы в аэробной зоне Черного моря // Океанология. – 1993. – 33, № 3. – С. 354 – 359.
10. *Маккавеев П.Н.* Растворенный неорганический углерод и общая щелочность в анаэробных водах Черного моря // Там же. – 1995. – 35, № 4. – С. 537 – 543.
11. *Волков И.И., Дирсен Д., Розанов А.Г.* Проблема щелочности вод и анаэробная минерализация органического вещества в Черном море // Геохимия. – 1998. – № 1. – С. 78 – 87.
12. *Schulz K.G., Barcelos e Ramos J., Zeebe R.E. et al.* CO₂ perturbation experiments: similarities and differences between dissolved inorganic carbon and total alkalinity manipulations // Biogeosci. – 2009. – 6, Iss. 10. – P. 2145 – 2153. – doi:10.5194/bg-6-2145-2009
13. *Моисеенко О.Г., Коновалов С.К., Козловская О.Н.* Внутригодовые и многолетние изменения карбонатной системы аэробной зоны Черного моря // Морской гидрофизический журнал. – 2010. – № 6. – С. 42 – 57.

14. Хоружий Д.С., Кондратьев С.И., Медведев Е.В., Шутков С.А. Динамика парциального давления углекислого газа и концентрации растворенного кислорода в шельфовых водах Южного берега Крыма в 2009 – 2010 гг. // Экологическая безопасность прибрежной и шельфовой зон и комплексное использование ресурсов шельфа. – Севастополь: ЭКОСИ-Гидрофизика, 2010. – Вып. 21. – С. 136 – 145.
15. Еремеева Л.В., Романов А.С., Овсяный Е.И. и др. Гидрохимические исследования в 33-м рейсе научно-исследовательского судна «Профессор Колесников». – Севастополь, 1995. – 43 с. (Препринт / НАН Украины. МГИ).
16. Makkaveev P.N., Nalbandov Yu.R., Vlasova E.S. The Distribution of Dissolved Inorganic Carbon in the Zone of Contact of Aerobic and Anaerobic Waters of the Black Sea // *Oceanol.* – 2005. – 45, Suppl. 1. – P. S85 – S92. – URL: https://www.researchgate.net/publication/259772615_Distribution_of_dissolved_inorganic_carbon_in_the_contact_zone_of_aerobic_and_anaerobic_waters_of_the_Black_Sea (дата обращения: 21.07.2017).
17. Кондратьев С.И. Особенности пространственного распределения кислорода в водах приустьевоего взморья Дуная в 1997 – 2010 годах // *Морской гидрофизический журнал.* – 2014. – № 3. – С. 60 – 76.
18. Отчет по 69-му рейсу НИС «Профессор Водяницкий». – Севастополь: МГИ НАН Украины, 2011. – 284 с.

Total alkalinity and pH in the Black Sea waters in 2010 – 2011

S. I. Kondratyev*, E. V. Medvedev, S. K. Kononov

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

**e-mail: skondratt@mail.ru*

Based on the data of the expeditionary researches of Marine Hydrophysical Institute in 2010-2011, the total alkalinity *TA* and pH distributions in the Black Sea waters including the Danube estuary region and the changes in the *TA* vertical distribution since 1988 are analyzed. It is shown that the coastal and deep-sea water *TA* is strongly influenced by the river flow. In the Black Sea aerobic zone, *TA* does not change virtually with depth and does not depend on pH. In the anaerobic zone, it weakly depends on pH, but its dependence on the hydrogen sulphide concentration is of a linear character. Comparison with the data obtained in 1988 shows that in course of the last 20 years no noticeable changes in the *TA* values in the Black Sea aerobic and anaerobic zones took place, whereas on the sulfide zone upper boundary the total alkalinity increased by 0.04 mg-eq·l⁻¹.

Keywords: total alkalinity, pH, aerobic and anaerobic waters, the Black Sea coastal and deep-sea areas.