

Научная статья

УДК 551.464.3(262.54)

EDN: ННСНМО

Пространственно-временная динамика рН и общей щелочности вод Азовского моря в 1950–2020 годах

В. В. Сорокина ✉, В. В. Кулыгин

Федеральный исследовательский центр Южный научный центр Российской академии наук,
Ростов-на-Дону, Россия
✉ v.sorok@mail.ru

Поступила в редакцию 28.06.2024; одобрена после рецензирования 11.07.2024;
принята к публикации 12.09.2024.

Аннотация

Цель. Проанализирована пространственно-временная динамика рН и общей щелочности вод Азовского моря в 1950–2020 гг.

Методы и результаты. В результате статистического анализа данных из океанографической базы данных Азовского моря Южного научного центра РАН за 1950–2020 гг. определены средние многолетние значения рассматриваемых параметров в Таганрогском заливе, открытой части Азовского моря и Керченском проливе по сезонам. Впервые показаны долгосрочные изменения рН и общей щелочности вод Азовского моря, а также особенности распределения этих параметров в области влияния речного стока.

Выводы. В Таганрогском заливе установлены две зоны пониженных значений общей щелочности морской воды с соленостью в диапазоне 2–4 и 11–13 ‰. В этих зонах при значительном пересыхании вод карбонатом кальция потенциально возможны процессы образования хемогенного кальцита. Одна зона повышенных значений рН морской воды с соленостью 4–6 ‰ совпадает с районом максимальной продуктивности фитопланктона. Отмечено увеличение рН в летнее и осеннее время, что можно объяснить усилением продуцирования органического вещества на фоне уменьшения солености со второй половины 1970-х гг. и ростом температуры воды в 2000-х гг. Для открытой части моря и Керченского пролива характерна общая тенденция к снижению рН, за исключением периода повышенного речного стока. В Азовском море относительно повышенные значения общей щелочности отмечаются в Таганрогском заливе (особенно в районах с соленостью воды 5–8 ‰), убывая в сторону открытого моря и затем возрастают в направлении Керченского пролива. Средняя величина общей щелочности в Таганрогском заливе имела тенденцию к снижению в маловодные периоды 1972–1978 и 2011–2020 гг. на фоне ее общего увеличения за последние семьдесят лет. Заметный рост средней величины щелочности отмечен в период повышения средней температуры воды в Азовском море в начале XXI в.

Ключевые слова: рН, общая щелочность, пространственно-временная динамика, Азовское море, Таганрогский залив, Керченский пролив

Благодарности: публикация подготовлена в рамках реализации ГЗ ЮНЦ РАН, № гр. проекта 123071900007-8; Соглашения № 169-15-2023-002 от 01.03.2023 Федеральной службы по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды по соглашению № 72-223/ВИПГЗ-23 от 03.04.2023 г. между ИО РАН и ЮНЦ РАН в рамках Консорциума-2. Авторы выражают искреннюю признательность рецензенту за полезные замечания.

Для цитирования: Сорокина В. В., Кулыгин В. В. Пространственно-временная динамика рН и общей щелочности вод Азовского моря в 1950–2020 годах // Морской гидрофизический журнал. 2024. Т. 40, № 6. С. 821–837. EDN ННСНМО.

© Сорокина В. В., Кулыгин В. В., 2024

Spatial and Temporal Dynamics of pH and Total Alkalinity of the Sea of Azov Waters in 1950–2020

V. V. Sorokina , V. V. Kulygin

Federal Research Centre the Southern Scientific Centre of Russian Academy of Sciences,
Rostov-on-Don, Russia
 v.sorok@mail.ru

Abstract

Purpose. The purpose of the study consists in analyzing the spatial-temporal dynamics of pH and total alkalinity of the Sea of Azov waters in 1950–2020.

Methods and Results. Statistical analysis of the data on the Sea of Azov for 1950–2020 derived from the oceanographic database of the Southern Scientific Center of RAS made it possible to determine the average long-term values of the parameters under consideration in the Taganrog Bay, the open part of the Sea of Azov and the Kerch Strait by seasons. For the first time, the long-term changes in pH and total alkalinity of the Sea of Azov waters, as well as the distribution features of these parameters in the regions affected by the river runoffs are shown.

Conclusions. Two zones of *Alk* low values of seawater with the salinity ranges 2–4 and 11–13 ‰ were established in the Taganrog Bay. In these regions, under significant supersaturation of water with calcium carbonate the processes of chemogenic calcite formation are potentially possible. One zone of the increased pH values with the salinity range 4–6 ‰ coincides with the area of maximum phytoplankton productivity. In the Taganrog Bay, a pH increase in summer and autumn was noted, that can be explained by the growing production of organic matter against the background of salinity decrease starting from the second half of the 1970s, and by a rise of water temperature in the first decade of the 2000s. The open part of the sea and the Kerch Strait are characterized by a general trend towards a decrease in pH values, except for the period of an intensive river runoff. The general pattern of *Alk* distribution in the Sea of Azov consists in its relatively elevated values in the Taganrog Bay (especially in the regions with salinity range 5–8 ‰) which decrease towards the open sea and then increase towards the Kerch Strait. The average *Alk* value in the Taganrog Bay tended to decrease during the low-water periods (1972–1978 and 2011–2020) against the background of its general increase over the past seventy years. A noticeable growth of the average *Alk* values was noted during the period of increasing average water temperature in the Sea of Azov at the beginning of the 21st century.

Keywords: pH, total alkalinity, spatial-temporal dynamics, Sea of Azov, Taganrog Bay, Kerch Strait

Acknowledgments: The publication was prepared within the framework of state assignment of SSC, RAS, (project state registration No. 123071900007-8), Agreement No. 169-15-2023-002 (dated 01.03.2023) of the Federal service for hydrometeorology and environmental monitoring according to Agreement No. 72-223/VIPGZ-23 (dated 03.04.2023) between the IO, RAS and SSC, RAS within the framework of Consortium-2. The authors are sincerely grateful to the reviewer for the useful comments.

For citation: Sorokina, V.V. and Kulygin, V.V., 2024. Spatial and Temporal Dynamics of pH and Total Alkalinity of the Sea of Azov Waters in 1950–2020. *Physical Oceanography*, 31(6), pp. 772-787.

Введение

Общая щелочность (*Alk*) и pH являются параметрами системы химического равновесия водных объектов, используются в расчетах содержания компонентов карбонатной системы вод, направления обмена CO₂ между морем

и атмосферой и служат показателями происхождения водных масс и фотосинтетических процессов¹ [1–6]. Особый интерес представляют исследования долгосрочных изменений этих характеристик в связи с изменением климата и усилением антропогенной нагрузки на морские экосистемы и океан [7, 8].

В середине XX в. (1953–1959 гг.) выполнены первые систематические экспедиционные наблюдения над рН и *Alk*. Обзор этих наблюдений представлен в работе [9]. Материалы исследований, проведенных Азово-Черноморской научной рыбохозяйственной станцией в 1953, 1955 гг., Гидрометеорологической обсерваторией Черного и Азовского морей (ГМО ЧАМ) и Государственным океанографическим институтом (ГОИН) в 1958 и 1959 гг., обобщены в Гидрометеорологическом справочнике Азовского моря² (1962) и фундаментальной работе «Гидрохимия Азовского моря»³ (1964), в которой, в частности, показаны основные закономерности распределения рН и *Alk*.

В последующий период (с 1960 г. по настоящее время) измерения *Alk* и рН входят в состав стандартной программы наблюдений за пространственно-временной изменчивостью гидрохимических показателей. Программа наблюдений выполняется организациями Гидрометеорологической службы (Госкомгидромет, ныне Росгидромет) и рыболовства (Минрыбхоз, ныне Росрыболовство) в рамках государственной научно-технической программы развития страны [9]. Гидрологические и гидрохимические исследования проводятся под руководством ГОИН и Азовского научно-исследовательского института рыбного хозяйства (Азово-Черноморский филиал ФГБНУ «ВНИРО», АзНИИРХ) на единой методической основе. Программа морских измерений АзНИИРХ включает определение водородного показателя, но не общей щелочности.

В 1991 г. ГОИН провел обобщение материалов экспедиционных наблюдений сезонного и пространственного распределения рН (всего 6320 наблюдений) за период 1960–1985 гг., *Alk* (всего 5000 наблюдений) – за 1960–1981 гг., результаты представлены в проекте «Моря СССР» (том V. Азовское море)⁴. В 1990-х гг. сократились, а в некоторых районах моря прекратились наблюдения за рН и *Alk*.

В 2000-е гг. и по сей день наблюдения за рассматриваемыми параметрами азовских вод ведут подразделения Росгидромета (Донская и Кубанская устьевые гидрометеорологические станции; Севастопольское отделение ГОИН, СО ФГБУ «ГОИН»); Южный научный центр Российской академии наук, ЮНЦ РАН, с 2002 г. по н. в.). В 1997–2008 гг. исследования также выполнял Азовский филиал Мурманского морского биологического института (АзММБИ).

¹ Dickson A. G., Goyet C. Handbook of methods for the analysis of the various parameters of the carbon dioxide system in sea water. Version 2. US, 1994. 198 p. <https://doi.org/10.2172/10107773>

² Гидрометеорологический справочник Азовского моря / Под ред. А. А. Аксенова. Л. : Гидрометеиздат, 1962. 853 с.

³ Цурикова А. П., Шульгина Е. Ф. Гидрохимия Азовского моря. Л. : Гидрометеиздат, 1964. 258 с.

⁴ Гидрометеорология и гидрохимия морей СССР. Т. V. Азовское море / Под ред. Н. П. Гоптарева и др. СПб. : Гидрометеиздат, 1991. 237 с.

Все организации, занимающиеся изучением гидрохимического режима Азовского моря, использовали общепринятую методику гидрохимических определений²⁻⁵, подробно описанную в практических руководствах⁶⁻⁹.

До 1960 г. колориметрическое определение рН с борно-боратными растворами Палича, с индикаторами тимоловым синим и крезоловым красным проводили сразу после подъема батометра на борт судна². Колориметрический метод определения рН предполагает введение температурных и солевых поправок. Точность определения рН этим методом⁷ одним оператором достигает $\pm 0,01-0,02$, а разными – до 0,05 ед. рН. Впоследствии стали использовать потенциометрический метод определения рН с помощью рН-метров разного типа (с набором измерительных электродов)^{7,8}. Абсолютная средняя систематическая погрешность определения рН этим методом⁷ составляет 0,01–0,04 ед. рН. Большинство серийных рН-метров позволяет производить измерения с точностью 0,02 ед. рН⁹.

В справочных изданиях^{2,5}, где обобщены данные за 1953–1980 гг., сказано, что общую щелочность определяли прямым титрованием соляной кислотой, применяли смешанный индикатор и проводили продувание током воздуха, лишённого углекислоты^{6,7}. С 2000-х гг. в исследованиях стали использовать титраторы щелочности, основанные на потенциометрическом методе определения. Титрование проводят автоматически без участия оператора, что ускоряет и повышает точность определения. Суммарная погрешность этого метода в соответствии с РД 52.10.243-92⁸ составляет 4,7 %.

Таким образом, за последние семьдесят лет накоплен большой объем информации о рН и *Alk* вод Азовского моря, полученной в рамках стандартной программы экспедиционных наблюдений Росгидромета и организаций Российской академии наук. При этом последнее обобщение многолетних данных рН и *Alk* (за 1960–1985 гг.) выполнено в работе «Гидрометеорология и гидрохимия морей СССР. Т. V. Азовское море»⁴ (1991). С тех пор прошло довольно много времени; гидрологические, гидрохимические, гидробиологические и седиментационные процессы в Азовском море претерпели существенные изменения под действием климатических флуктуаций и антропогенной деятельности [10–13].

Целью работы является анализ пространственно-временной динамики рН и *Alk* вод Азовского моря (от устья Дона до Керченского пролива включительно) за 1950–2020 гг. на основе собранной в ЮНЦ РАН базы данных гидрологических и гидрохимических показателей.

⁵ Гидрометеорологические условия шельфовой зоны морей СССР. Том 3. Азовское море / Под ред. Б. Х. Глуховского и др. Л. : Гидрометеониздат, 1986. 218 с.

⁶ Руководство по морским гидрохимическим исследованиям для гидрометеорологических обсерваторий и морских гидрометеорологических станций. М. : Гидрометеониздат, 1959. 255 с.

⁷ Руководство по методам химического анализа морских вод. Л. : Гидрометеониздат, 1977. 206 с.

⁸ РД 52.10.243-92 Руководство по химическому анализу морских вод. СПб. : Гидрометеониздат, 1993. 264 с.

⁹ Алекин О. А., Семенов А. Д., Скопинцев Б. А. Руководство по химическому анализу вод суши. Л. : Гидрометеониздат, 1973. 272 с.

Материалы и методы

Основой исследования является океанографическая база данных Азовского моря за 1924–2020 гг. [14, 15]. Прибрежные станции (до глубины 1 м), выполненные ЮНЦ РАН, исключены из анализа.

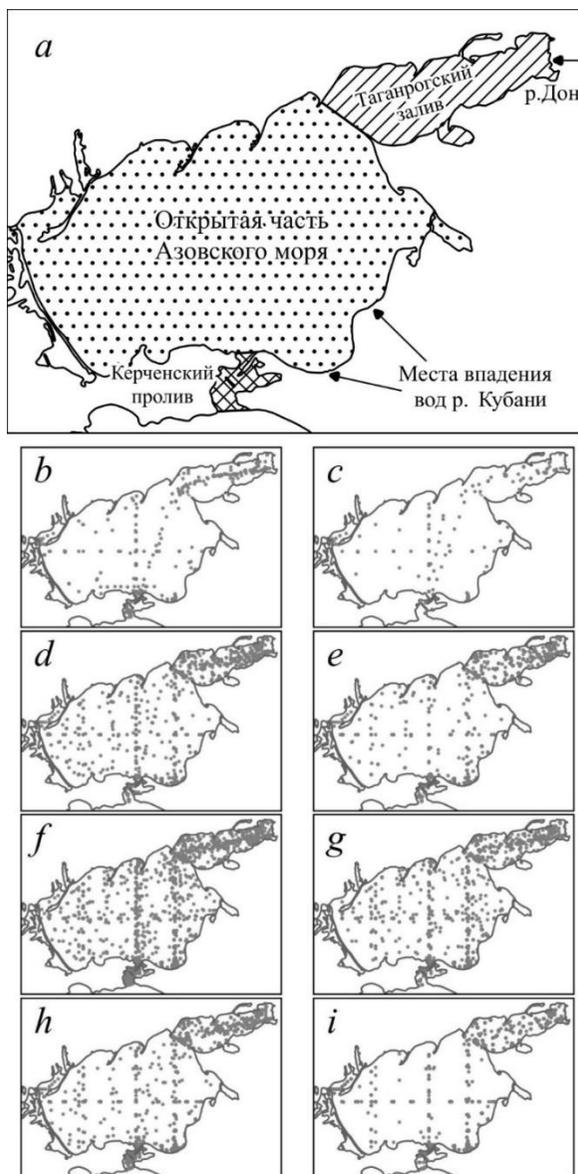


Рис. 1. Район исследования (a) и сезонное распределение количества гидрологических станций измерений рН (b, d, f, h) и Alk (c, e, g, i) зимой (b, c); весной (d, e); летом (f, g); осенью (h, i)

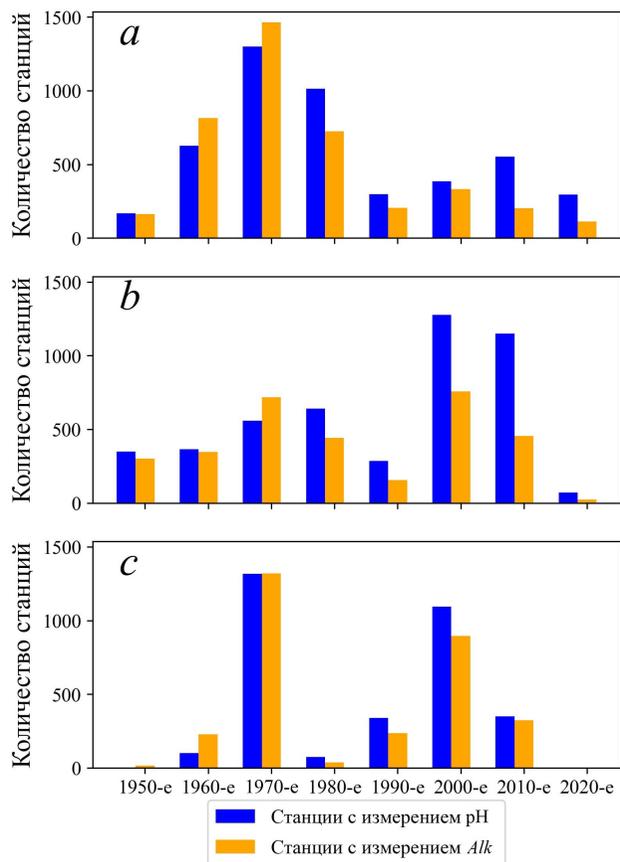
Fig. 1. Study area (a) and seasonal distribution of a number of hydrological stations for measuring рН (b, d, f, h) and Alk (c, e, g, i) in winter (b, c), spring (d, e), summer (f, g) and autumn (h, i)

Общее число океанографических станций в 1950–2020 гг., на которых определялись рН или Alk, составляет более 14 тыс.; количество станций с синхронными измерениями обоих показателей – более 8 тыс. Исследованиями

МОРСКОЙ ГИДРОФИЗИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ том 40 № 6 2024 825

охвачена вся акватория Азовского моря, наиболее детально – Таганрогский залив, а также Керченский пролив (рис. 1).

По количеству станций наиболее обеспеченным данными оказался период 1970-х гг., наименее – 1950-х и 1990-х гг. (рис. 2). В целом по морю в 1960-е и 1970-е гг. преобладает число станций с измерениями *Alk*. В другие десятилетия больше станций с измерениями pH.



Р и с. 2. Количество станций с измерениями pH и *Alk* в Таганрогском заливе (а), собственно Азовском море (b) и Керченском проливе (c) по десятилетиям

F i g. 2. Number of stations for measuring pH and *Alk* in the Taganrog Bay (a), the Azov Sea (b) and the Kerch Strait (c) by decades

Анализ внутригодового распределения количества гидрологических станций с измерениями pH и *Alk* представлен в работе [9]. Не на всех станциях есть распределение исследуемых параметров по вертикали, поэтому в данной работе рассматривали данные о поверхностном слое.

До настоящего времени было проблематично проследить долгосрочные изменения pH и *Alk* в Азовском море. Подготовленная в ЮНЦ РАН база данных гидрохимических показателей позволяет это сделать, основываясь на многочисленных источниках, в том числе на опубликованном анализе многолетних изменений температуры и солености вод Азовского моря [10]. Проведена

дифференциация данных и выявлены тенденции и закономерности как в пространственном (связанном с неоднородностью вод Азовского моря), так и во временном (многолетние и сезонные изменения) распределении данных инструментальных наблюдений за 1950–2020 гг. Средние значения pH и *Alk* рассчитаны для характерных периодов изменения температуры и солености вод Азовского моря, выделенных в работе [10].

Результаты и обсуждение

По степени влияния речных и черноморских вод выделены районы: Таганрогский залив, открытая часть Азовского моря и Керченский пролив (рис. 1, а), для которых рассчитаны средние многолетние значения исследуемых величин.

В Таганрогском заливе значения pH и *Alk* относительно повышены во все сезоны и имеют наибольший диапазон изменений (таблица). Статистически значимых различий в значениях pH по сезонам не наблюдается. Ранее было показано, что для весеннего сезона характерны наиболее высокие значения pH в Таганрогском заливе с понижением в сторону моря⁵, зимой происходит снижение значений pH в Таганрогском заливе и в открытой части моря³. В данной работе обращает на себя внимание повышенный pH в зимнее время в Таганрогском заливе. Такой факт уже был отмечен в литературе³, где авторы связали его с процессами интенсивного развития жизни у кромки льдов.

Характеристики pH и *Alk* в разных районах Азовского моря по сезонам Characteristics of pH and *Alk* in different regions of the Azov Sea by seasons

Район / Region	Зима / Winter	Весна / Spring	Лето / Summer	Осень / Autumn	Среднее за год / Average annual value
<i>pH</i>					
Таганрогский залив / Taganrog Bay	8,55 ± 0,33*	8,55 ± 0,24	8,54 ± 0,24	8,53 ± 0,27	8,54 ± 0,25
Открытая часть моря / Open part of the sea	8,29 ± 0,17	8,33 ± 0,20	8,34 ± 0,22	8,31 ± 0,20	8,33 ± 0,20
Керченский пролив / Kerch Strait	8,24 ± 0,15	8,30 ± 0,16	8,33 ± 0,17	8,38 ± 0,15	8,33 ± 0,16
<i>Alk, ммоль/л / Alk, mmol/l</i>					
Таганрогский залив / Taganrog Bay	3,77 ± 0,84	2,91 ± 0,49	2,88 ± 0,45	2,89 ± 0,46	2,90 ± 0,48
Открытая часть моря / Open part of the sea	2,70 ± 0,50	2,82 ± 0,39	2,69 ± 0,39	2,69 ± 0,35	2,72 ± 0,39
Керченский пролив / Kerch Strait	2,66 ± 0,32	2,84 ± 0,25	2,83 ± 0,28	2,95 ± 0,29	2,87 ± 0,29

* Среднее значение ± среднеквадратичное отклонение.

* Average value ± standard deviation.

Повышенное среднее значение *Alk* в этом же районе зимой обусловлено тем, что большинство определений, участвовавших в осреднении, относятся к периоду 2000–2010 гг. Для этого периода характерны относительно более высокие значения *Alk* во всех районах Азовского моря, хотя зимой значения *Alk* обычно снижаются, что определяется сравнительно малым речным стоком^{3, 5}.

Общая закономерность распределения рН в Азовском море заключается в повышенных его значениях в Таганрогском заливе (в среднем 8,54), особенно в районах с солесностью воды 4–6 ‰, с понижением значений (в среднем до 8,33) в сторону открытой части моря и Керченского пролива (таблица, рис. 3).

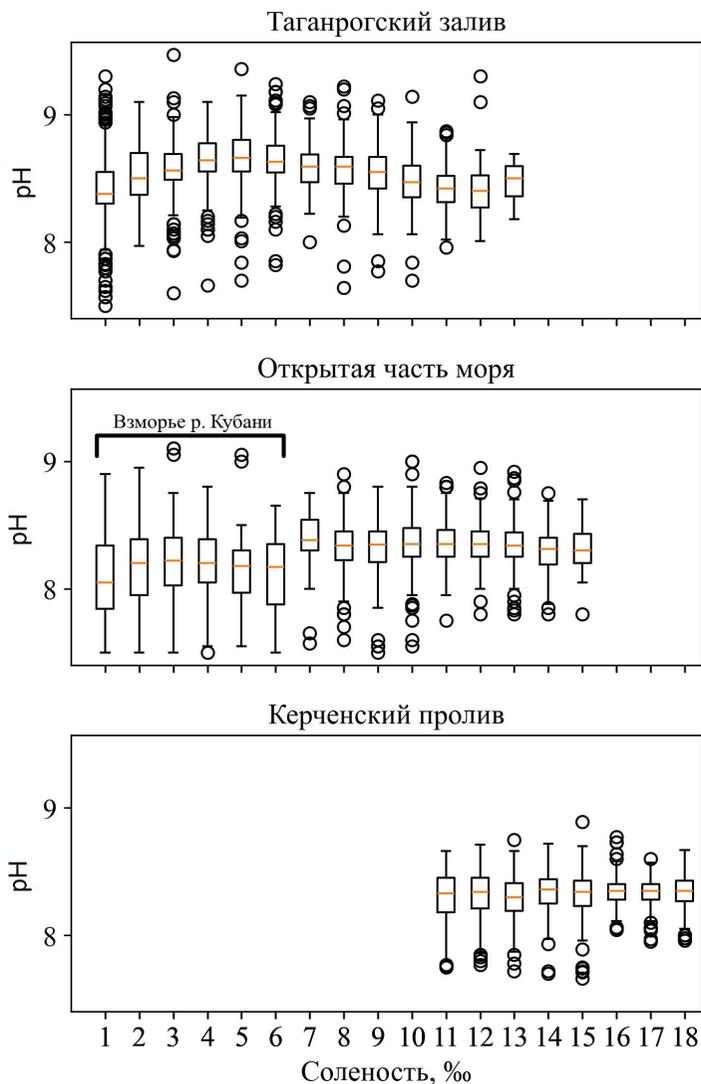


Рис. 3. Диаграмма размаха значений рН в Азовском море и Керченском проливе в зависимости от солесности воды

Fig. 3. Diagram of the range of pH values in the Sea of Azov and the Kerch Strait depending on water salinity

В зонах влияния стока Дона и Кубани отмечается наибольший диапазон изменений pH и Alk , что является отражением особенностей гидрохимического и гидробиологического режимов этих областей. При смешении речных и морских вод с разным ионным составом нарушается карбонатное равновесие, что приводит к изменению значений pH и Alk . Величина показателя pH зависит от отношения $[HCO_3^-]/[CO_2]$: чем оно больше, тем больше водородный показатель. Фотосинтез, при котором потребляется углекислый газ, способствует повышению pH и снижению Alk . Высокие значения pH в Таганрогском заливе (исключая устьевой участок до изогалины 2 ‰) в большей степени связаны с фотосинтезом, протекающим наиболее активно в этом районе по сравнению с другими районами моря [16]. В речном стоке значения pH обычно ниже, чем в водах заливов³, это обуславливает относительно более низкие значения pH вблизи устьев Дона и Кубани.

В открытом море среднепогодные значения pH распределяются сравнительно равномерно как по сезонам, так и в пространстве с незначительным понижением вблизи устья Кубани (на 0,15 относительно среднего pH (8,33) по всему диапазону солености этой части моря) (рис. 3, таблица).

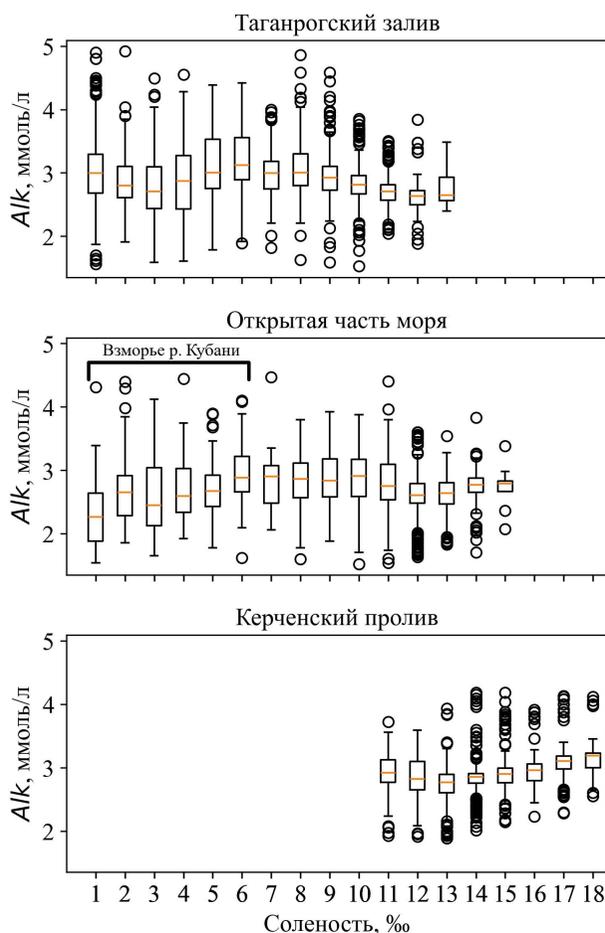


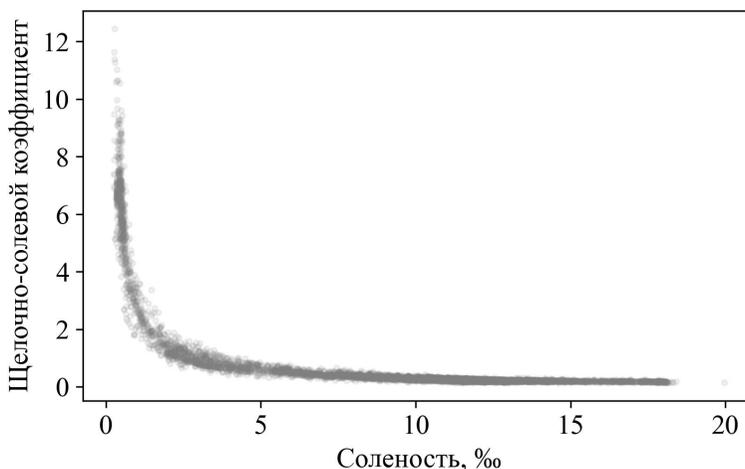
Рис. 4. Диаграмма размаха значений Alk в Азовском море и Керченском проливе в зависимости от солености

Fig. 4. Diagram of the range of Alk values in the Sea of Azov and the Kerch Strait depending on water salinity

В южной части моря вследствие возможного распространения черноморских вод и менее интенсивного развития фитопланктона значения рН могут быть более низкими, чем в северной части моря. Однако при выходе азовских вод через Керченский пролив в Черное море могут наблюдаться высокие значения рН, обусловленные интенсивным фотосинтезом в теплое время года (таблица).

Общая закономерность распределения *Alk* в Азовском море и Керченском проливе заключается в относительно повышенных значениях в Таганрогском заливе (таблица), особенно в районах с соленостью воды в диапазоне 5–8 ‰, с убыванием в сторону открытого моря и затем возрастанием в районе Керченского пролива (рис. 4).

Щелочно-солевой коэффициент иллюстрирует перемешивание разных по генезису водных масс. Он имеет наиболее высокое значение на взморье Дона, что характеризует распресненные речные воды, уменьшаясь экспоненциально в направлении Керченского пролива и Черного моря, отличающихся большей соленостью (рис. 5). Наибольший разброс значений этой величины наблюдается в районах моря с соленостью воды в диапазоне 1–4 ‰.



Р и с. 5. Зависимость щелочно-солевого коэффициента от солености в Азовском море и Керченском проливе

F i g. 5. Dependence of the alkaline-saline coefficient on salinity in the Sea of Azov and the Kerch Strait

В разных районах моря повышение щелочности может быть связано с различными процессами. Так, повышенные значения *Alk* на взморье Дона могут быть обусловлены притоком высокощелочных речных вод (3,5–4 ммоль/л)⁵; вблизи побережья в зимне-весенний период – стоком талых вод, обогащенных карбонатами вследствие размыва известняков; в южной части открытого моря и Керченском проливе – притоком черноморских вод с наиболее высокой соленостью.

В восточной части Таганрогского залива, находящейся под влиянием стока Дона, в связи с разнонаправленными и разновременными физико-химическими и биологическими процессами значения щелочности могут меняться в широких пределах. Изменения зависят главным образом от величины при-

тока донских вод и количества карбонатов, внесенных с рекой, величин насыщения воды ионами кальция и гидрокарбоната (пересыщенности вод этими ионами), а также факторов, приводящих к сдвигу карбонатного равновесия (изменений температуры и активности биоты).

В воде с соленостью 1,5–5 ‰ наиболее интенсивно протекают процессы коагуляции пелитовой составляющей взвеси и образования хемогенного кальцита¹⁰. В предустьевых областях наблюдаются значительный размах сорбционных явлений и два противоположно направленных процесса адсорбции и десорбции [17], что указывает в первую очередь на наличие неуравновешенной физико-химической системы в переходной области.

Анализ значений щелочности в устье Дона и Таганрогском заливе показал разные типы зависимости между Alk и соленостью S в этом районе. Для наиболее распространенного первого типа характерно обращение кривой $Alk = f(S)$ выпуклостью вниз при малых значениях солености. Второй тип характеризуется тем, что кривая $Alk = f(S)$ во всем диапазоне солености Таганрогского залива обращена выпуклостью вверх.

От устья Дона в направлении Таганрогского залива в первом случае значения Alk (3 ммоль/л и более) сначала снижаются, достигая минимума в районе вод с соленостью 2–4 ‰, а далее вновь повышаются в воде Таганрогского залива с соленостью в диапазоне от 5 до 7 ‰ и снова снижаются в направлении открытой части Азовского моря, что иллюстрирует рис. 4, представляющий собой обобщение многолетних данных. Во втором случае (редко) – относительно низкие значения Alk (менее 3 ммоль/л) могут повышаться, достигая в среднем ~ 3 ммоль/л и более в районе вод с соленостью 2,5–7 ‰, затем снова снижаются в направлении центральной части моря (воды с соленостью ~ 11–13 ‰). Кроме этих двух типов можно отметить случаи монотонного снижения щелочности в зависимости от солености на всем протяжении Таганрогского залива.

Наиболее типичную ситуацию снижения значений Alk в приустьевом районе в восточной части Таганрогского залива в водах с соленостью 2–4 ‰ связывают со сдвигом карбонатного равновесия, переходом карбонатов в твердую фазу (взвешенный хемогенный кальцит) из пересыщенных ионами кальция и гидрокарбоната вод^{3, 10} [17]. Помимо приведенной выше причины, такое уменьшение значений Alk в указанном диапазоне солености может быть связано с удалением CO_2 при фотосинтезе (в результате этого процесса уменьшается концентрация гидрокарбонатов и растет рН), с извлечением планктоном карбонатов из воды с частичным переходом карбонатсодержащего детрита в донные осадки (при этом уменьшается щелочно-солевой коэффициент), с увеличением температуры, при котором карбонатное равновесие сдвигается в сторону увеличения концентрации карбонатов и уменьшения концентрации гидрокарбонатов и CO_2 . Все эти факторы следует учитывать при анализе поведения карбонатной системы в Таганрогском заливе, что требует дополнительных исследований (анализа динамики кислорода и продукционных процессов, насыщения воды ионами кальция и гидрокарбонатами и др.).

¹⁰ Цурикова А. П., Цуриков П. Л. О выпадении кальция и изменении солености при смешении вод // Химические процессы в морях и океанах / Отв. ред. С. В. Бруевич. М. : Наука, 1966. С. 12–18.

В работе ¹⁰ авторы показали аналогичные типы зависимости в Таганрогском заливе между концентрациями ионов кальция и хлора. В случае обращения кривой $Ca^{2+} = f(Cl)$ выпуклостью вверх может происходить растворение твердых фаз карбонатов кальция. В работе [17] Ю. П. Хрусталева сообщает, что подобное явление наблюдается редко в Таганрогском заливе, и в основном в его центральной части. В другом типичном случае, при обращении кривой $Ca^{2+} = f(Cl)$ выпуклостью вниз, обычно при малых концентрациях иона хлора, возможно хемогенное выпадение $CaCO_3$. Авторы работы ¹⁰ отметили, что такая зависимость хорошо проявляется в вершине залива при смешении речных и морских вод и подтверждается присутствием игольчатого кальцита хемогенного происхождения. В западной, мористой части Таганрогского залива авторы указанной выше работы отмечали вторую зону выпадения карбоната кальция при смешении таганрогских и азовских вод. Следует иметь в виду, что осаждение карбонатов может привести к снижению щелочности, переносимой в открытую часть моря во время весенней фазы развития продукционных процессов.

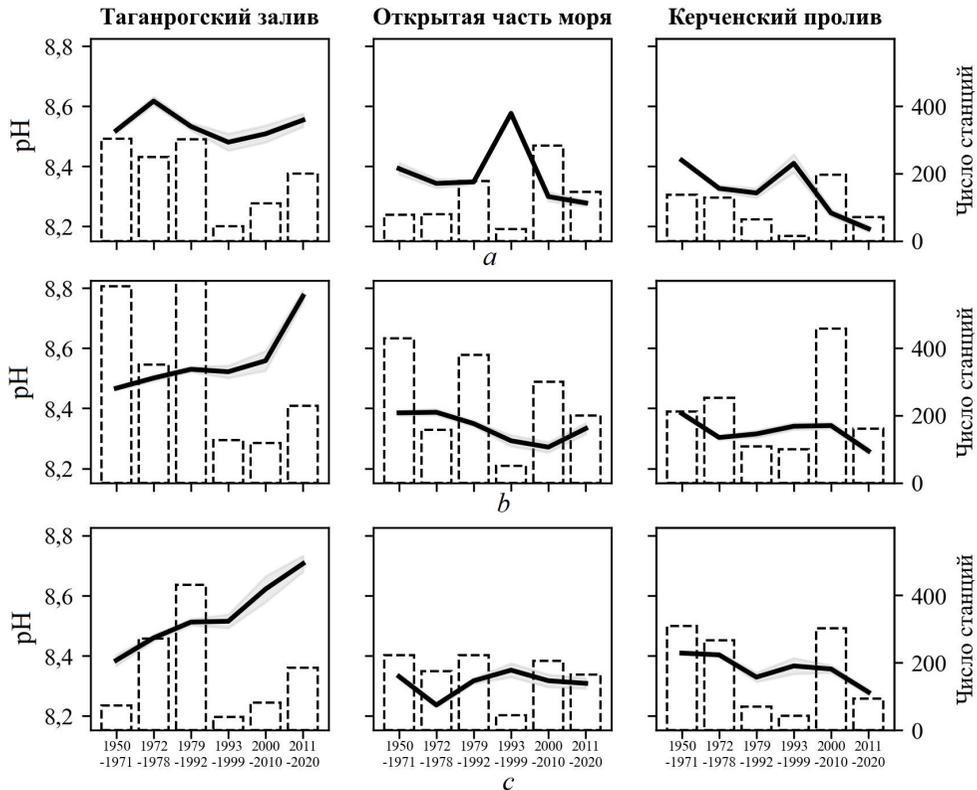
Динамика pH (и других параметров карбонатной системы) в мелководном Азовском море трудно предсказуема из-за влияния множества факторов, включающих как изменения на водосборе (величина атмосферных осадков, выветривание, известкование, объем поступления биогенных и органических веществ), так и сроки и масштабы процессов продукции/окисления органического вещества. Тем не менее, основываясь на большом количестве данных инструментальных наблюдений за длительный период времени, становится возможным проследить основные тенденции и закономерности изменений водородного показателя.

Для pH в Таганрогском заливе за период 1950–2020 гг. характерен рост средних значений в летнее и осеннее время. Весной наиболее высокие значения отмечены в период 1972–1978 гг. (среднее за период – 8,60), характеризовавшийся маловодным режимом и увеличением солёности вод (с 11,5 ‰ в среднем за 1950–1971 гг. до 12,9 ‰ за 1972–1978 гг. [10]), а также в последний период 2011–2020 гг. (среднее за период – 8,57) затяжного маловодья при относительно более высокой температуре воды (рис. 6). Несмотря на маловодный режим двух указанных периодов, в Таганрогском заливе, по всей видимости, процессы фотосинтеза имели большое значение и служили причиной относительного увеличения pH. Напротив, в собственно море в маловодные периоды с увеличением солёности продуцирование органического вещества ослабевало, средние значения pH снижались. Это хорошо видно на примере весны и осени 1972–1978 гг., а также весны 2011–2020 гг. Отсутствие роста pH в летнее время для обоих маловодных периодов и в осеннее время во втором периоде может быть связано со сдвигом максимального пика первичного продуцирования в собственно море на летне-осенний период в последнее время [16], что требует дополнительных исследований.

Значение солёности как фактора, приводящего к снижению величины первичной продукции органического вещества в Азовском море, первоначально было отмечено ¹¹ в 70-х гг. XX в., что впоследствии нашло подтверждение

¹¹ Бронфман А. М., Дубинина В. Г., Макарова Г. Д. Гидрологические и гидрохимические основы продуктивности Азовского моря. М. : Пищевая промышленность, 1979. 288 с.

и в современных исследованиях [18, 19]. В периоды осолонения средний уровень первичной продукции органического вещества фитопланктоном был низким, а наиболее высокая первичная продукция отмечалась в периоды распреснения. Основным объяснением наблюдаемой зависимости является смена таксономических групп фитопланктона в случае сокращения первичной продукции в открытой части моря со снижением биомассы сине-зеленых водорослей [18].



Р и с. 6. Пространственно-временные изменения рН в Азовском море и Керченском проливе по сезонам: *a* – весной; *b* – летом; *c* – осенью

F i g. 6. Spatial-temporal changes in pH in the Sea of Azov and the Kerch Strait by seasons: *a* – spring, *b* – summer and *c* – autumn

Период 1993–1999 гг. характеризовался наибольшим средним речным стоком, относительно более низкой соленостью и температурой воды [10]. В этот период отмечено небольшое увеличение среднего значения рН в собственно море весной (максимально) и осенью (рис. б). Интересен тот факт, что весной в Таганрогском заливе в указанный период средняя величина рН не увеличивалась по сравнению с соседними периодами и, скорее всего, процессы продуцирования органического вещества не имели сильного развития. В это же время в открытом море значения рН были наибольшими по сравнению с другими периодами, что можно объяснить поступлением большего объема вод Таганрогского залива с более высоким рН, а также, возможно, активным фотосинтезом; летом интенсивность продукционных процессов несколько снижалась.

Для Керченского пролива в целом и собственно моря характерны сходные тенденции изменения средней величины рН весной и летом за весь период наблюдений, осенью же наблюдаемые изменения различаются, особенно в последний маловодный период (2007–2020 гг.), что может быть связано с относительно менее активными продукционными процессами в этом районе в результате осолонения.

Для средних значений общей щелочности характерно почти однонаправленное изменение по сезонам в разные периоды в каждом из рассматриваемых районов (рис. 7). В Таганрогском заливе наблюдается снижение средних значений Alk в маловодный период 1972–1978 гг. по сравнению с предшествующими годами и последующий неуклонный рост вплоть до последнего периода 2011–2020 гг., также отличающегося значимым сокращением речного стока (рис. 7). В открытой части Азовского моря, а также в Керченском проливе средние значения щелочности, напротив, увеличились в период осолонения 1972–1978 гг. наиболее значительно осенью и летом, по сравнению с весной, что выглядит закономерно в связи с возможным проникновением более соленых черноморских вод с повышенной щелочностью (в среднем 3,3 ммоль/л в поверхностном (100 м) слое [20, 21]).

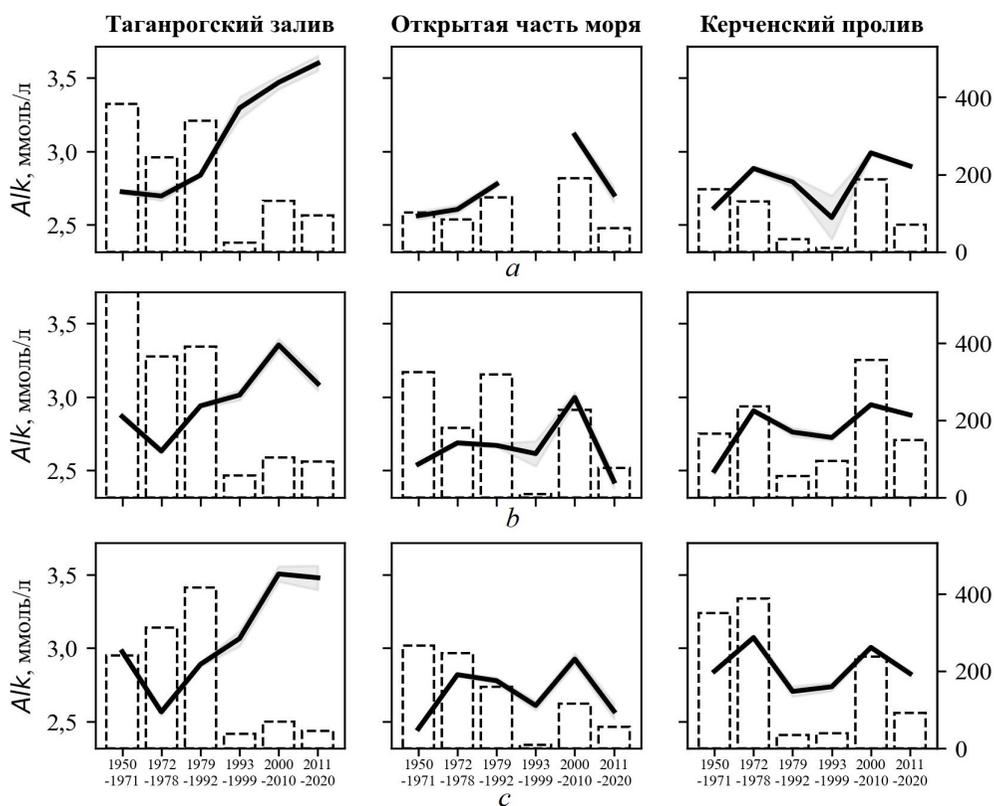


Рис. 7. Пространственно-временные изменения Alk в Азовском море и Керченском проливе по сезонам: *a* – весной; *b* – летом; *c* – осенью

Fig. 7. Spatial-temporal changes in Alk in the Sea of Azov and the Kerch Strait by seasons: *a* – spring, *b* – summer and *c* – autumn

Отмечен существенный рост *Alk* во всех районах моря с начала 2000-х гг., причем соленость моря оставалась в это время относительно низкой (среднее значение по морю – 10,2 ‰), а температура вод повысилась существенно (в среднем более чем на 1 °С) по сравнению с предшествующими периодами. В последний маловодный период 2011–2020 гг., характеризующийся увеличением солености и относительно высокими значениями температуры воды, дальнейшего роста щелочности не наблюдается, наоборот, отмечено снижение ее средних значений во всех районах. Вероятно, существует предел увеличения данного параметра при сложившихся новых условиях. В период пониженного речного стока в Азовское море приток черноморских вод уже не оказывает на среднюю величину *Alk* значимого влияния.

Таким образом, можно констатировать, что в конце XX – начале XXI вв. произошли изменения не только гидрологического режима, отмеченные в работе [10], но и гидрохимического состояния Азовского моря. Причины отмеченных тенденций изменения общей щелочности еще предстоит выяснить, установив связи с такими факторами как речной сток, температура и соленость вод, продукция и деструкция органического вещества, а также всесторонне рассмотрев особенности поведения карбонатной системы Азовского моря.

Выводы

На основе собранной в ЮНЦ РАН базы данных гидрологических и гидрохимических показателей выполнен анализ пространственно-временных изменений рН и *Alk* вод Азовского моря и Керченского пролива за период 1950–2020 гг. Рассчитаны средние значения исследуемых параметров по сезонам для трех районов: Таганрогского залива, открытой части Азовского моря, Керченского пролива.

Общие закономерности распределения исследуемых параметров в Азовском море, в зависимости от солености, заключаются в следующем. В Таганрогском заливе установлены две зоны пониженных значений общей щелочности в водах с соленостью в диапазоне 2–4 и 11–13 ‰. В этих зонах при значительном пересыщении вод карбонатом кальция потенциально возможны процессы образования хемогенного кальцита. Также установлена одна зона повышенного рН в водах с соленостью 4–6 ‰, совпадающая с районом максимальной продуктивности фитопланктона.

Впервые показаны многолетние сезонные изменения рН и *Alk* вод Азовского моря (от устья Дона до Керченского пролива включительно). Анализ выполнен на основе определенных ранее периодов изменения температуры и солености вод Азовского моря, что позволило объяснить наблюдаемые тенденции.

В Таганрогском заливе в поверхностном слое отмечен рост рН в летнее и осеннее время, что можно объяснить увеличением продуцирования органического вещества на фоне уменьшения солености начиная со второй половины 1970-х гг. и ростом температуры воды в первое десятилетие XXI в.

Для открытой части моря (за исключением осеннего периода) и Керченского пролива характерна общая тенденция к снижению рН. На таком фоне можно выделить период 1993–1999 гг., характеризующийся распреснением азовских вод вследствие относительно высокого речного стока, когда наблюдались высокие, по сравнению с предшествующими и последующими периодами, значения рН в весеннее время. Выраженной тенденции изменений средних значений рН осенью в открытом море не наблюдается.

Общая закономерность распределения *Alk* в Азовском море и Керченском проливе заключается в относительно повышенных значениях в Таганрогском заливе, особенно в водах с соленостью 5–8 ‰, с убыванием в сторону открытого моря и затем возрастанием в направлении Керченского пролива.

Средняя величина общей щелочности в Таганрогском заливе имела тенденцию к снижению в маловодные периоды 1972–1978 и 2011–2020 гг. на фоне общего положительного роста. При этом в открытом море и Керченском проливе в первый из указанных периодов значения *Alk* увеличились по сравнению с предшествующим и последующим временем, что, скорее всего, связано с притоком более щелочных черноморских вод, а во второй период положительная тенденция не наблюдалась, так как значения общей щелочности были уже достаточно высоки по сравнению со значениями, наблюдаемыми до 2000-х гг. Значительное увеличение средних значений *Alk* произошло в период роста средней температуры воды в Азовском море в начале XX в. В последний период маловодья рек и увеличения солености Азовского моря (2011–2020 гг.) увеличения общей щелочности, как и pH, в большинстве рассмотренных случаев не наблюдалось.

В целом следует отметить увеличение среднеквадратического отклонения и разброса значений исследуемых параметров начиная с 1990-х гг. Обращает на себя внимание разное поведение рассматриваемых параметров в маловодные периоды 1972–1978 и 2011–2020 гг., которое, скорее всего, объяснимо различиями в средней температуре водной массы и сдвигами в сезонном ходе температур.

В конце XX – начале XXI вв. произошли изменения гидрохимического режима Азовского моря, которые еще предстоит детально изучить. Выполненное исследование является основой для всестороннего анализа карбонатной системы и продукционно-деструкционных процессов Азовского моря.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Millero F. J.* The Marine Inorganic Carbon Cycle // *Chemical Reviews*. 2007. Vol. 107, iss. 2. P. 308–341. <https://doi.org/10.1021/cr0503557>
2. *Cai W.-J., Wang Y.* The chemistry, fluxes, and sources of carbon dioxide in the estuarine waters of the Satilla and Altamaha Rivers, Georgia // *Limnology and Oceanography*. 1998. Vol. 43, iss. 4. P. 657–668. <http://doi.org/10.4319/lo.1998.43.4.0657>
3. The CO₂ system in the Mediterranean Sea: a basin wide perspective / *M. Álvarez [et al.]* // *Ocean Science*. 2014. Vol. 10, iss. 1. P. 69–92. <http://doi.org/10.5194/os-10-69-2014>
4. *Copin-Montégut C.* Alkalinity and carbon budgets in the Mediterranean Sea. // *Global Biogeochemical Cycles*. 1993. Vol. 7, iss. 4. P. 915–925. <http://doi.org/10.1029/93gb01826>
5. *Орехова Н. А., Медведев Е. В., Коновалов С. К.* Характеристики карбонатной системы вод Севастопольской бухты в 2009 – 2015 гг. // *Морской гидрофизический журнал*. 2016. № 3. С. 40–51. EDN WNAFTF. <http://doi.org/10.22449/0233-7584-2016-3-40-51>
6. Гидрохимические особенности акватории Карского моря летом 2015 г. / *П. Н. Маккавеев [и др.]* // *Океанология*. 2017. Т. 57, № 1, С. 57–66. EDN XSMVWN. <http://doi.org/10.7868/soo30157417010087>
7. Relative impacts of global changes and regional watershed changes on the inorganic carbon balance of the Chesapeake Bay / *P. St-Laurent [et al.]* // *Biogeosciences*. 2020. Vol. 17, iss. 14. P. 3779–3796. <https://doi.org/10.5194/bg-17-3779-2020>
8. *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. EDN TOERZP.

9. *Сорокина В. В., Кулыгин В. В.* База данных гидрохимических показателей Азовского моря: Ph и общая щелочность // Экология. Экономика. Информатика. Серия: Системный анализ и моделирование экономических и экологических систем. 2023. Т. 1, № 8. С. 110–115. <https://doi.org/10.23885/2500-395X-2023-1-8-110-115>
10. *Бердников С. В., Дашкевич Л. В., Кулыгин В. В.* Новое состояние гидрологического режима Азовского моря в XXI веке // Доклады Российской академии наук. Науки о Земле. 2022. Т. 503, № 1. С. 65–70. EDN REQVQV. <https://doi.org/10.31857/S2686739722030057>
11. *Сорокина В. В.* Современные проблемы исследования цикла углерода в Азовском море // Экология. Экономика. Информатика. Серия: Системный анализ и моделирование экономических и экологических систем. 2020. Т. 1, № 5. С. 185–191. EDN BDHTQF. <https://doi.org/10.23885/2500-395X-2020-1-5-185-191>
12. *Сорокина В. В., Бердников С. В.* Математическое моделирование терригенного осадконакопления в Азовском море // Океанология. 2008. Т. 48, № 3. С. 456–466. EDN ILAIQB.
13. Азовское море: океанография, физическая география, гидробиология (в научных трудах академика Г. Г. Матишова и сотрудников ЮНЦ РАН). Ростов-на-Дону : Изд-во ЮНЦ РАН, 2020. Том II (2018–2020 гг.). 448 с.
14. Atlas of climatic changes in nine large marine ecosystems of the northern hemisphere (1827–2013). Washington, D.C. : U.S. Government Printing Office, 2014. 131 p. (NOAA Atlas NESDIS ; 78). <http://doi.org/10.7289/V5Q52MK5>
15. *Матишов Г. Г., Степаньян О. В.* НИС «Денеб»: 10 лет морских научных исследований // Морской гидрофизический журнал. 2018. Т. 34, № 6. С. 548–555. EDN YPUYXZ. <https://doi.org/10.22449/0233-7584-2018-6-548-555>
16. Пространственное распределение и сезонная динамика концентрации хлорофилла «a» в Азовском море по данным спутниковых снимков спектрометра MERIS / В. В. Сапрыгин [и др.] // Океанология. 2018. Т. 58, № 5. С. 751–762. EDN XWVHXF. <https://doi.org/10.1134/S0030157418050131>
17. *Хрусталеv Ю. П.* Основные проблемы геохимии седиментогенеза в Азовском море. Апатиты : Изд-во КНЦ РАН, 1999. 247 с.
18. *Косенко Ю. В., Барабашич Т. О., Баскакова Т. Е.* Динамика гидрохимических характеристик Азовского моря в современный период осолонения // Известия вузов. Северо-Кавказский регион. Естественные науки. 2017. № 3–1. С. 76–82. EDN ZOKXLB. <https://doi.org/10.23683/0321-3005-2017-3-1-76-82>
19. Влияние солености воды на развитие придонной гипоксии и уровень первичного продуцирования органического вещества в Таганрогском заливе / Ю. В. Косенко [и др.] // Водные биоресурсы и среда обитания. 2023. Т. 6, № 1. С. 34–47. EDN JIEEVJ. https://doi.org/10.47921/2619-1024_2023_6_1_34
20. *Кондратьев С. И., Медведев Е. В., Коновалов С. К.* Величины общей щелочности и pH в водах Черного моря в 2010 – 2011 годах // Морской гидрофизический журнал. 2017. № 4. С. 36–47. EDN ZMNTUF. <https://doi.org/10.22449/0233-7584-2017-4-36-47>
21. *Goyet C., Bradshaw A. L., Brewer P. G.* The Carbonate System in the Black Sea // Deep Sea Research Part A. Oceanographic Research Papers. 1991. Vol. 38, suppl. 2. P. S1049–S1068. [https://doi.org/10.1016/S0198-0149\(10\)80023-8](https://doi.org/10.1016/S0198-0149(10)80023-8)

Об авторах:

Сорокина Вера Владимировна, старший научный сотрудник, Федеральный исследовательский центр Южный научный центр Российской академии наук (Россия, 344006, Ростов-на-Дону, пр. Чехова, 41), кандидат географических наук, **ORCID ID: 0000-0002-3742-892X**, **Scopus Author ID: 36795587800**, **ResearcherID: E-4729-2014**, **SPIN-код: 3274-5497**, v.sorok@mail.ru

Кулыгин Валерий Валерьевич, ведущий научный сотрудник, Федеральный исследовательский центр Южный научный центр Российской академии наук (Россия, 344006, Ростов-на-Дону, пр. Чехова, 41), кандидат технических наук, **ORCID ID: 0000-0001-9748-6497**, **Scopus Author ID: 24399335100**, **ResearcherID: I-3194-2013**, **SPIN-код: 3657-5016**, kulygin@ssc-ras.ru