

УДК 551.464

Д.С.Хоружий

*Морской гидрофизический институт НАН Украины, г.Севастополь***ВНУТРИГОДОВАЯ ДИНАМИКА РАСТВОРЕННОГО НЕОРГАНИЧЕСКОГО  
УГЛЕРОДА ( $TCO_2$ ) В ВОДАХ СЕВАСТОПОЛЬСКОЙ БУХТЫ  
В 2009 – 2011 Г. ПО ДАННЫМ ПРЯМЫХ ИЗМЕРЕНИЙ**

Рассмотрены результаты прямых измерений концентрации  $TCO_2$  в водах Севастопольской бухты, выполненных методом инфракрасной спектроскопии в ходе шести гидрохимических съемок в 2009 – 2011 гг. Сравниваются особенности вертикального и пространственного распределения  $TCO_2$  в ходе съемок, выполненных в различные сезоны. Отмечены сезонные особенности распределения  $TCO_2$  в поверхностном и придонном слоях вод бухты.

Результаты выполненных измерений свидетельствуют о малой ширине диапазона, в котором лежат средние концентрации  $TCO_2$  в водах бухты. Наблюдавшиеся в отдельных случаях повышенные значения этого показателя носили локальный характер и на средних концентрациях  $TCO_2$  в акватории бухты не отражались. Сравнение экспериментально определенных значений  $TCO_2$  с расчетными величинами указывает на возможность их совместного использования при анализе долгосрочных тенденций в динамике концентрации  $TCO_2$ .

**КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА:** *растворенный неорганический углерод, концентрация неорганического углерода, распределение неорганического углерода в акватории, Севастопольская бухта.*

Интерес к определению концентрации растворенного неорганического углерода ( $TCO_2$ ) в морской воде обусловлен ключевой ролью, которую играет этот элемент в биогеохимических процессах, протекающих в морской среде. Неорганический углерод в морской воде представлен гидрокарбонат- и карбонат-ионами ( $HCO_3^-$  и  $CO_3^{2-}$  соответственно), растворенным и гидратированным углекислым газом (соответственно,  $CO_2$  и  $CO_2 \cdot H_2O$ ).

Концентрация карбонатного и гидрокарбонатного ионов, на долю которых приходится основная часть растворенного неорганического углерода, является основным фактором, определяющим буферную емкость морской воды, от которой зависит протекание важнейших биологических процессов и стабильность экосистемы в целом.

Концентрация  $TCO_2$  зависит от ряда факторов различной природы, действие которых может приводить к ее повышению или снижению. В числе источников поступления неорганического углерода в морскую среду обычно рассматривают поглощение углекислого газа ( $CO_2$ ) из атмосферы, поступление соединений углерода при растворении карбонатов донных отложений, с поверхностным и субмаринным стоком, а также образование  $CO_2$  в результате деструкции органических соединений, содержащихся в воде и донных осадках. Удаление неорганического углерода происходит в результате фотосинтеза, потока в атмосферу, а также в ходе образования нерастворимых карбонатов с их последующим захоронением в донных отложениях [1].

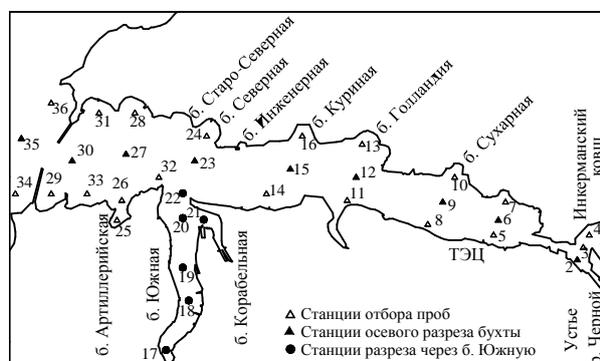
© Д.С.Хоружий, 2012

Многофакторная зависимость  $TCO_2$  обуславливает сложность однозначной интерпретации данного показателя при оценке экологического состояния акватории. Вместе с тем, концентрация  $TCO_2$  является важным критерием, используемым при расчете ряда гидрохимических показателей, служащих для оценки текущего состояния акватории и тенденций ее изменения. Основными из них являются концентрации компонентов карбонатной системы морской воды – растворенного углекислого газа и продуктов его взаимодействия с водой – ионов  $CO_3^{2-}$  и  $HCO_3^-$ . Для расчета концентраций этих компонентов используются показатели, которые могут быть определены непосредственно. К ним относятся водородный показатель и общая щелочность морской воды, концентрация  $TCO_2$  и равновесное парциальное давление  $CO_2$ . Расчету концентраций компонентов карбонатной системы в водах Севастопольской бухты посвящен ряд работ [2 – 5]. Сравнительный анализ результатов расчета при использовании различных исходных показателей был выполнен в [6].

Сравнение расчетных данных и результатов прямых измерений показало, что косвенное определение концентрации растворенного неорганического углерода является сложной задачей. Как правило, в качестве исходных параметров для расчетного определения  $TCO_2$  используют общую щелочность и водородный показатель. Определение обеих исходных величин сопряжено с существенной методической погрешностью, что приводит к искажению рассчитываемой концентрации  $TCO_2$  [6]. Прямые измерения концентрации  $TCO_2$ , результаты которых приводятся в данной статье, обеспечивают получение более надежных данных вследствие уменьшения числа источников неопределенности.

Целью данной работы является представление результатов прямого количественного определения концентрации  $TCO_2$  и анализ сезонного хода этого показателя в водах Севастопольской бухты.

**Район и методы исследований.** В работе представлены результаты, полученные в ходе 6 плановых гидрохимических съемок бухты в 2009 – 2011 гг. Пробы для анализа отбирались с двух горизонтов – поверхностного и придонного на 36 станциях, расположение которых показано на рис.1. В общей сложности в рамках исследований было обработано 426 проб морской воды.



Р и с . 1 . Расположение станций отбора проб в акватории Севастопольской бухты.

Для определения концентрации  $TCO_2$  пробы воды отбирали в стеклянные склянки с притертыми пробками. Анализ выполняли в день отбора без консервации и предварительной фильтрации проб. Для расчета концентраций, выраженных в мкмоль/кг, были использованы результаты определения температуры и солености морской воды, которые выполнялись одновременно с отбором проб.

Для выполнения измерений использовался анализатор растворенного неорганического углерода *AS-C3* фирмы *Apollo SciTech* (США) на базе инфракрасного анализатора *LI-7000 DP* фирмы *LI-COR* (США). Подготовка приборного комплекса к работе и методика выполнения измерений описана в [7].

Оценка воспроизводимости метода была выполнена с использованием модельного раствора, а также натуральной морской воды. В обоих случаях величина воспроизводимости достигала 0,1 %. Для оценки точности метода был использован модельный раствор с концентрацией  $TCO_2$  3000 мкмоль/дм<sup>3</sup>. Данное значение лежит в том же диапазоне, что и концентрации  $TCO_2$  в водах бухты. Погрешность экспериментального определения концентрации  $TCO_2$  в модельном растворе составила 0,13 %, что согласуется со значениями, приводимыми в литературе [8].

Гидрологические особенности Севастопольской бухты детально описаны в работе [9]. Так как исследования выполнялись в разные сезоны, температура вод бухты варьировала в широком диапазоне. Средние значения температуры лежали в диапазоне от 6,8 до 21,3 °С.

В большинстве случаев воды бухты в момент проведения съемок были однородны по температуре. Исключением стала съемка в июне 2009 г., во время которой наблюдался сезонный термоклин, и среднее значение разности температур поверхностного и придонного слоя достигало 4,0 °С. В остальных случаях эта величина не превышала 1,1 °С.

Величина солености вод бухты в значительной степени зависит от объема речного и терригенного стока, количества атмосферных осадков, интенсивности испарения, а также скорости водообмена с прилегающими районами моря. Следствием поступления пресных вод является возникновение локальных областей, где соленость вод оказывается существенно ниже, чем в остальной акватории бухты. Распресненные области наиболее характерны для приустьевой области р. Черной, а также кутовой части б.Южной. Интенсивность распреснения вод в этих областях непостоянна в течение года: минимальные значения солености были зафиксированы в зимний период, на который приходится до 80 % годового объема стока р.Черной [9].

Естественно, что влияние речного и поверхностного стока более выражено для поверхностного слоя вод бухты. Следствием этого является более значительное снижение солености в поверхностном слое по сравнению с придонным в зонах влияния поверхностного стока. Для этих областей характерна максимальная разность между значениями солености поверхностного и придонного слоев. Особенностью зон влияния поверхностного стока является их пространственная ограниченность. Например, в приустьевой области р.Черной выраженное влияние можно проследить лишь непосред-

ственно в устье реки и на ст.2. Сходная картина наблюдалась в кутовой части б.Южной, куда поступает сток с поверхности. Как правило, его влияние проявляется лишь на ст.17, расположенной непосредственно в куте бухты.

В ряде случаев влияние речного стока не прослеживалось вследствие интенсивного нагонного течения, обусловленного действием ветра и обеспечивающего поступление в устьевую область р.Черной морской воды.

**Результаты и их обсуждение.** Поступление неорганических соединений углерода в воды Севастопольской бухты происходит за счет речного и поверхностного стока, минерализации органического вещества в воде и донных отложениях бухты, инвазии углекислого газа из атмосферы. Свой вклад вносят и антропогенные источники, в частности, выпуски сточных вод [10]. Удаление неорганического углерода происходит в результате ассимиляции  $\text{CO}_2$  фотосинтезирующими гидробионтами, эвазии  $\text{CO}_2$  в атмосферу, образования и последующего захоронения в донных отложениях нерастворимых карбонатов, а также водообмена между бухтой и прилегающей акваторией моря.

Поскольку съемки проводились в разные сезоны и при различных метеоусловиях, эффекты отдельных факторов, разнонаправлено влияющих на концентрацию  $\text{TCSO}_2$  и определяющих характер его пространственного распределения, были непостоянными.

Средняя концентрация  $\text{TCSO}_2$  в водах бухты за время наблюдений изменялась в узком диапазоне: средние значения для отдельных съемок отличались от среднего значения, полученного для всего массива измерений, не более чем на 1,2 %. В то же время пространственное распределение  $\text{TCSO}_2$  в акватории бухты варьировало от съемки к съемке.

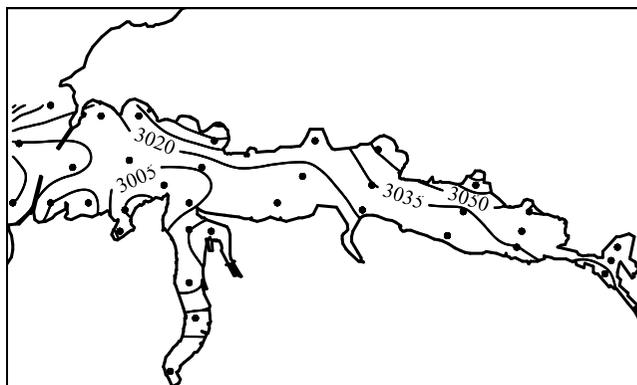
На основании результатов измерений концентрации  $\text{TCSO}_2$  были построены карты пространственного распределения  $\text{TCSO}_2$  в акватории бухты.

На рис.2 приведены такие карты для поверхностного и придонного слоев вод бухты в марте 2009 г. Пространственное распределение  $\text{TCSO}_2$  имело ряд особенностей, позволяющих выявить источники его поступления и тенденции в изменении концентрации  $\text{TCSO}_2$  в акватории бухты. Влияние стока р.Черной, являющейся важным поставщиком растворенного неорганического углерода в акваторию бухты, во время данной съемки отчасти было нивелировано нагонным течением, под действием которого в устье реки поступала морская вода с более низкой концентрацией  $\text{TCSO}_2$ . Наличие такого течения в момент съемки подтверждается высоким значением солёности в устье реки.

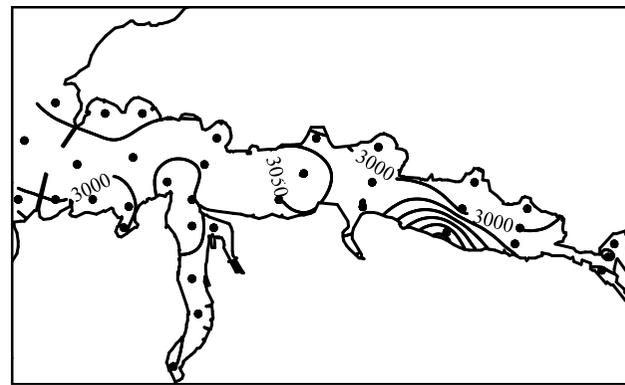
Для станций, расположенных в осевой части бухты (станции разреза), как в поверхностном, так и в придонном слое, наблюдалась тенденция к уменьшению концентрации  $\text{TCSO}_2$  по направлению к выходу из бухты. Снижение концентрации не было равномерным: на некоторых участках отмечалось ее возрастание.

В поверхностном слое в устье р.Черной (ст.1) концентрация  $\text{TCSO}_2$  была максимальной для всей акватории (3067 мкмоль/кг); на ст.35, расположенной за молом, она составляла 3026 мкмоль/кг. Между ст.1 и 6 концентрация уменьшалась на 42 мкмоль/кг (до 3025 мкмоль/кг), после чего до ст.15 наблюдалось ее повышение до 3049 мкмоль/кг. Далее, до ст.35 шло ее постепенное снижение. Общее уменьшение концентрации  $\text{TCSO}_2$  в поверхностном слое от устья р.Черной до выхода из бухты составило 42 мкмоль/кг.

Минимальная концентрация  $TCO_2$  в поверхностном слое (2991 мкмоль/кг) была зафиксирована на ст.26.



Р и с . 2 . Распределение  $TCO_2$  в поверхностном (а) и придонном (б) слое акватории Севастопольской бухты в марте 2009 г.



Р и с . 3 . Распределение  $TCO_2$  в поверхностном (а) и придонном (б) слое акватории Севастопольской бухты в июне 2009 г.

В придонном слое в устье р.Черной (ст.1) концентрация  $TCO_2$  составляла 3041 мкмоль/кг, после чего понижалась на 8 мкмоль/кг на ст.2 и вновь возрастала на ст.6, достигая максимальной для станций разреза концентрации (3050 мкмоль/кг). От ст.6 начиналось постепенное уменьшение концентрации по направлению к выходу из бухты. Разность между концентрациями в придонном слое на ст.1 и 35 составила 37 мкмоль/кг.

Максимальная концентрация  $TCO_2$  в придонном слое зафиксирована на ст.10 (3075 мкмоль/кг), а минимальная, как и в поверхностном слое – на ст.26 (2990 мкмоль/кг).

Сходная картина наблюдалась и в б.Южной. В ее кутовой части (ст.17), концентрация  $TCO_2$  в поверхностном слое составила 3063 мкмоль/кг, а на выходе из бухты (ст.22) 3013 мкмоль/кг.

Повышенное содержание  $TCO_2$  в кутовой части б.Южной наблюдалось не только в ходе этой, но и в ряде съемок, рассматриваемых далее. Причиной этого является поступление в данную область большого количества вод терригенного стока, формирование которого происходит на территориях, подверженных интенсивной антропогенной нагрузке. Вследствие этого воды, поступающие в акваторию бухты, содержат значительное количество органических веществ. Ограниченный водообмен между кутовой частью б.Южной и остальной акваторией приводит к тому, что значительная часть поступивших органических веществ накапливается и окисляется на ограниченном участке акватории, результатом чего является повышение концентрации  $TCO_2$  в поверхностном слое.

В придонном слое концентрации  $TCO_2$  в кутовой части б.Южной и на выходе из бухты составляли 3046 и 3000 мкмоль/кг соответственно. Общее снижение концентрации от кутовой части к выходу из бухты незначительно отличалось в поверхностном и придонном слоях и составило 50 и 46 мкмоль/кг соответственно.

В большинстве случаев концентрация  $TCO_2$  в поверхностном слое была выше, чем в придонном. Как правило, разность между концентрациями лежала в диапазоне от 5 до 30 мкмоль/кг и только на двух станциях (ст.15 и 19) превышала этот диапазон.

На семи станциях наблюдалась обратная картина: концентрация в придонном слое была выше, чем в поверхностном. На одной из этих станций (ст.5) разница между поверхностным и придонным слоями не превышала ошибки метода измерения. Наиболее высокая разность между концентрациями  $TCO_2$  в придонном и поверхностном слоях была отмечена на ст.10 и 6 (35 и 25 мкмоль/кг соответственно). На ст.24 и 29 концентрация  $TCO_2$  в придонном слое была выше, чем в поверхностном на 5 мкмоль/кг, на ст.33 – на 9 мкмоль/кг.

Разность между средними концентрациями  $TCO_2$  в поверхностном и придонном слое вод бухты составила 9 мкмоль/кг.

Относительно равномерное вертикальное распределение  $TCO_2$  в акватории бухты, наблюдавшееся во время этой съемки, может объясняться малым объемом поступления вод терригенного стока и интенсивным вертикальным перемешиванием вод, обеспечивающим интенсивную вентиляцию придонного слоя и препятствующим образованию застойных зон.

Скорость процессов окисления органических веществ, служащих одним из источников поступления минеральных соединений углерода в воды бухты, была малой вследствие низкой температуры воды во время съемки (8,2°C).

Распределение  $TCO_2$  в июне 2009 г. представлено на рис.3. По сравнению с мартом 2009 г., в ходе этой съемки изменился характер как пространственного, так и вертикального распределения  $TCO_2$  в акватории бухты. В частности, в поверхностном слое не прослеживалось наблюдавшейся в марте тенденции к снижению концентрации от устья р.Черной к выходу из бухты. В отличие от марта, в июне 2009 г. на 31 станции концентрация в поверхностном слое была ниже, чем в придонном.

Снижение концентрации  $TCO_2$  наблюдалось для акватории бухты в целом, но более выраженным оно было для поверхностного слоя. Средняя концентрация  $TCO_2$  в поверхностном слое уменьшилась на 52 мкмоль/кг по сравнению с результатами, полученными в ходе мартовской съемки, и составила 2981 мкмоль/кг, что явилось минимальным показателем за весь период наблюдений. Причиной этого наряду с характерной для летних месяцев интенсивной ассимиляцией  $CO_2$  в ходе фотосинтеза, является сокращение речного и терригенного стока, обеспечивающего поступление в воды бухты больших количеств  $TCO_2$ . В опубликованных ранее работах также отмечалось снижение концентрации в летние месяцы [4].

В придонном слое средняя концентрация  $TCO_2$  была ниже, чем в марте всего на 12 мкмоль/кг и составляла 3012 мкмоль/кг.

На станциях разреза наиболее высокие концентрации  $TCO_2$  в поверхностном слое были зафиксированы в устьевой части р.Черной и на ст.35, расположенной за молом (3004 и 3012 мкмоль/кг соответственно). На большинстве станций разреза в акватории бухты концентрации  $TCO_2$  не превышали 2984 мкмоль/кг. Исключением стала ст.15, на которой концентрация  $TCO_2$  достигала 3003 мкмоль/кг. Минимальная концентрация, как для станций разреза, так и для акватории в целом, была зафиксирована на ст.12 (2950 мкмоль/кг). Максимальная концентрация в поверхностном слое бухты (3025 мкмоль/кг) была зафиксирована на ст.14.

В поверхностном слое б.Южной сохранилась отмеченная в марте тенденция уменьшения концентрации  $TCO_2$  от вершинной части бухты к выходу из нее: в кутовой части концентрация составляла 3025 мкмоль/кг, на выходе 2962 мкмоль/кг.

В придонном слое концентрация  $TCO_2$  варьировала в широком диапазоне. Области с максимальными концентрациями не были пространственно приурочены к известным природным источникам поступления  $TCO_2$ . Например, в устье р.Черной концентрация составляла 2976 мкмоль/кг, что было ниже среднего значения для акватории на 42 мкмоль/кг. Концентрация  $TCO_2$  в придонном слое на станциях разреза возрастала по направлению к выходу из бухты, но этот рост не был равномерным. Максимальная концентрация была зафиксирована на ст.15 (3100 мкмоль/кг). После этого наблюдалось ее резкое снижение: на ст.23 концентрация составляла 3046 мкмоль/кг, а на ст.27 3018 мкмоль/кг. После этого концентрация несколько возрастала, достигая на ст.35 значения 3026 мкмоль/кг.

В придонном слое б.Южной, в отличие от поверхностного, наблюдалось повышение концентрации  $TCO_2$  по направлению от кутовой части к

выходу из бухты. На ст.1 концентрация составляла 3005 мкмоль/кг, а на выходе из бухты 3053 мкмоль/кг. Максимальной была концентрация на ст.20 3087 мкмоль/кг.

Максимальная концентрация  $TCO_2$  в придонном слое была зафиксирована на ст.8 (3234 мкмоль/кг).

Существенно возросла и абсолютная разность между поверхностным и придонным слоями. В общей сложности на 15 станциях разность между концентрациями в придонном и поверхностном слое превышала 30 мкмоль/кг, а в 9 случаях разность превышала 60 мкмоль/кг. Максимальной была разность на ст.8 (255 мкмоль/кг).

Карты распределения  $TCO_2$  в сентябре 2009 г. приведены на рис.4. Во время этой съемки в поверхностном слое бухты прослеживалось влияние стока р.Черной на распределение  $TCO_2$ . В устье реки, на ст.1 была зафиксирована максимальная концентрация  $TCO_2$  в поверхностном слое (3099 мкмоль/кг). На станциях разреза наблюдалось снижение концентрации  $TCO_2$  по направлению к выходу из бухты. Наиболее быстро шло снижение между ст.1 и 9 (на 90 мкмоль/кг). На ст.12 концентрации  $TCO_2$  возрастала на 21 мкмоль/кг по сравнению со ст.9, после чего вновь продолжала снижаться. Общее снижение концентрации  $TCO_2$  от ст.1 до ст.35, расположенной за молом, составило 135 мкмоль/кг.

Тенденция к снижению концентрации  $TCO_2$  по направлению к выходу из бухты была характерна не только для станций разреза. Более высокие концентрации  $TCO_2$ , превышавшие среднее значение, были зафиксированы на всех станциях, расположенных между устьем р.Черной и б.Голландия, тогда как на станциях, расположенных ближе к выходу из бухты, концентрации были ниже средней.

Изменение концентрации  $TCO_2$  в поверхностном слое б.Южной носило сходный характер: в кутовой части бухты, на ст.17, концентрация была максимальной (3026 мкмоль/кг), а по направлению к выходу из бухты она постепенно снижалась, достигая 2977 мкмоль/кг на ст.22. Общее снижение концентрации в этом случае составило 49 мкмоль/кг.

В придонном слое распределение  $TCO_2$  носило сложный характер. В устье р.Черной концентрация  $TCO_2$  составляла 3092 мкмоль/кг, что было выше средней на 70 мкмоль/кг. На ст.2 концентрация падала до 3030 мкмоль/кг, на ст.6 повышалась до 3052 мкмоль/кг. На ст.9 концентрация понижалась до 3019 мкмоль/кг, на ст.12 увеличивалась до 3030 мкмоль/кг. Далее наблюдалось уменьшение концентрации  $TCO_2$ . Ее общее снижение от устья р.Черной до ст.35 составило 122 мкмоль/кг.

На станциях, расположенных между б.Южной и выходом из бухты, концентрации  $TCO_2$  в придонном слое были ниже средней и лежали в диапазоне от 2984 до 2968 мкмоль/кг. Исключением стала ст.25, расположенная в б.Артиллерийской, где была зафиксирована более высокая концентрация  $TCO_2$  (3001 мкмоль/кг).

В кутовой части б.Южной в придонном слое концентрация  $TCO_2$  была ниже среднего значения для акватории на 19 мкмоль/кг и составляла 3003 мкмоль/кг. На ст.18 и 19 концентрация повышалась, достигая 3032 и 3049 мкмоль/кг соответственно. Далее по направлению к выходу из бухты

наблюдалось снижение концентрации: на ст.21 она составляла 2990 мкмоль/кг, на ст.22 2979 мкмоль/кг.

Максимальная концентрация  $TCO_2$  в сентябре 2009 г., как и в июне 2009 г., была зафиксирована на ст.8, но абсолютное ее значение было еще выше (3450 мкмоль/кг), что на 14,2 % превысило среднюю концентрацию в придонном слое.

Как в июне, так и в сентябре, накопление  $TCO_2$  в придонном слое сопровождалось изменением ряда гидрохимических характеристик воды на ст.8. Так, в июне 2009 г. значение рН в придонном слое на ст.8 составляло 7,927 при среднем значении для придонного слоя 8,244. В сентябре разность рН оказалась еще больше – при среднем значении 8,385, на ст.8 рН составил 7,855. Одновременно на этой станции наблюдалось возрастание дефицита кислорода. В июне 2009 г. относительная концентрация кислорода составляла 34 % насыщения, а в сентябре кислород в воде полностью отсутствовал.

Более высокие концентрации  $TCO_2$  в придонном слое по сравнению с поверхностным слоем в летние месяцы отмечались в ряде предыдущих работ [4, 5]. В числе причин этого явления указывалась сезонная стратификация вод, уменьшающая вертикальное перемешивание и способствующая формированию застойных зон в придонном слое [4]. Еще одним фактором, способным приводить к повышению концентрации  $TCO_2$ , является интенсивная хозяйственная деятельность в акватории бухты [5].

По результатам сентябрьской съемки разность между концентрациями  $TCO_2$  в поверхностном и придонном слоях в 11 случаях была менее 0,1 % от значения определяемой величины, то есть, не превышала погрешности измерения. Из станций, на которых концентрация в поверхностном слое была выше, чем в придонном, наибольшей была разность на ст.2 (48 мкмоль/кг), на ст.17 разность составила 22 мкмоль/кг, на ст.24 9 мкмоль/кг. В остальных случаях разность была ниже.

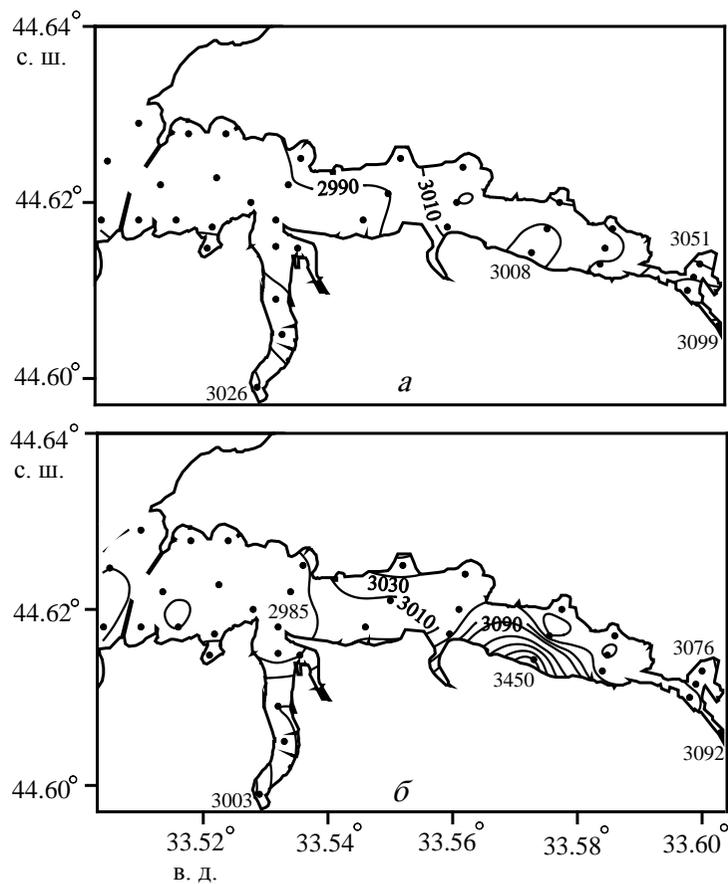
Для случаев, когда концентрация  $TCO_2$  в придонном слое была выше, чем в поверхностном, максимальной была разность на ст.8 (442 мкмоль/кг). В остальных случаях разность была существенно ниже: на ст.16 она составила 71 мкмоль/кг, на ст.6, 4 и 11 37, 26 и 25 мкмоль/кг соответственно.

В б.Южной наиболее высокие значения разности были зафиксированы на ст.19 (54 мкмоль/кг) и ст.18 (33 мкмоль/кг). В обоих случаях выше была концентрация в придонном слое.

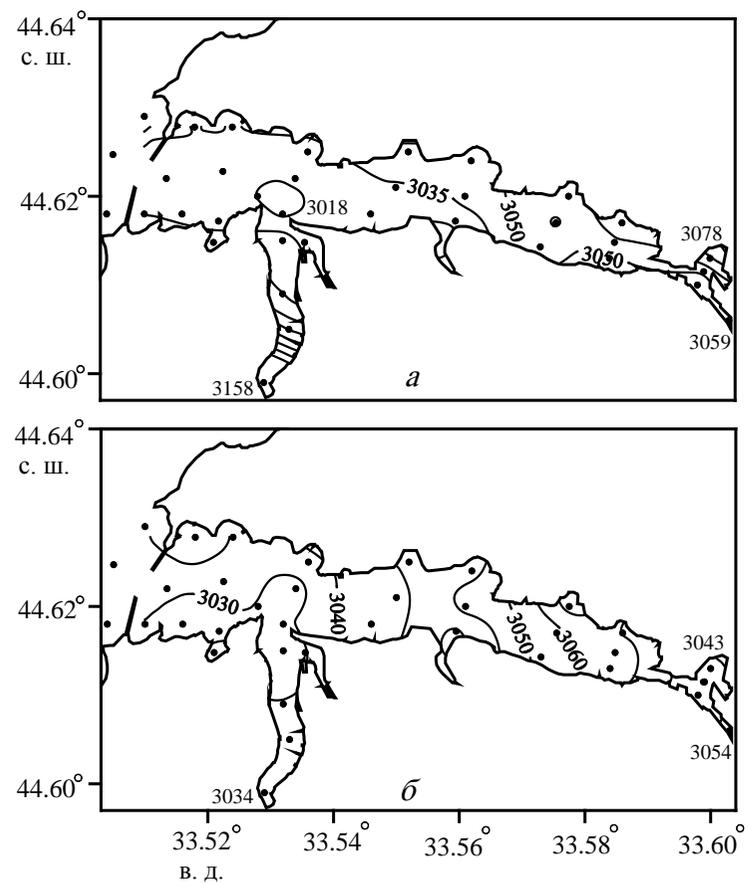
На рис.5 представлены результаты февральской съемки 2010 г.

Концентрации  $TCO_2$ , превышавшие среднюю концентрацию в поверхностном слое, были зафиксированы на станциях, расположенных в вершинной части бухты. В отличие от сентябрьской съемки, концентрация в устье р.Черной (3059 мкмоль/кг) не была максимальной, уменьшение концентрации по направлению к выходу из бухты шло неравномерно. После уменьшения на 18 мкмоль/кг между ст.1 и 2, она возрастала на 20 мкмоль/кг на ст.6 и достигала максимального значения на ст.9 (3066 мкмоль/кг). Еще выше была концентрация в Инкерманском ковше: на ст.4 она составляла 3078 мкмоль/кг.

Повышенные концентрации  $TCO_2$  отмечались до б.Сухарной, после чего начиналось снижение, более выраженное в осевой части бухты. Так, между



Р и с . 4 . Распределение  $TCO_2$  в поверхностном (а) и придонном (б) слое акватории Севастопольской бухты в сентябре 2009 г.



Р и с . 5 . Распределение  $TCO_2$  в поверхностном (а) и придонном (б) слое акватории Севастопольской бухты в феврале 2010 г.

ст.9 и 12 концентрация снижалась на 24 мкмоль/кг, затем скорость снижения концентрации уменьшалась – до ст.15 она понизилась на 9 мкмоль/кг, к ст.9 – еще на 10 мкмоль/кг. Дальнейшие колебания концентрации до выхода из бухты не превышали погрешности метода измерения (0,1 %). Общее уменьшение концентрации  $TCO_2$  от устья р.Черной до выхода из бухты составило 37 мкмоль/кг.

В б.Южной разность концентраций  $TCO_2$  в поверхностном слое между кутовой частью и расположенной на выходе из бухты ст.22 была значительно больше и составила 140 мкмоль/кг. Максимальная концентрация как для б.Южной, так и для акватории в целом была зафиксирована на ст.17 (3158 мкмоль/кг).

В направлении выхода из б.Южной происходило быстрое снижение концентрации  $TCO_2$ : на ст.18 она была ниже на 78 мкмоль/кг (3080 мкмоль/кг), на ст.19 она уменьшилась до 3050 мкмоль/кг, на ст.22 составила 3018 мкмоль/кг.

Распределение  $TCO_2$  в придонном слое было сходно с наблюдавшимся для поверхностного слоя. Более высокие концентрации  $TCO_2$ , превышавшие среднее значение для акватории, а также более сложный характер распределения  $TCO_2$  были характерны для участка акватории бухты между устьем р.Черной и б.Голландия. Концентрация  $TCO_2$  в придонном слое, составлявшая в устье р.Черной 3054 мкмоль/кг, понижалась на 10 мкмоль/кг на ст.2, а затем повышалась на 22 мкмоль/кг на ст.6. Далее вдоль оси бухты наблюдалось понижение концентрации до 3028 мкмоль/кг (ст.23), после чего концентрация возросла до 3035 мкмоль/кг (ст.27) и далее не изменялась: на ст.30 она была ниже на 1 мкмоль/кг, что не превышает погрешности метода измерения. Общее уменьшение концентрации  $TCO_2$  на станциях разреза составило 30 мкмоль/кг.

Максимальная концентрация в придонном слое была зафиксирована на ст.10, расположенной в б.Сухарной (3073 мкмоль/кг), минимальная – у Павловского мыса, на ст.32 (3021 мкмоль/кг).

В б.Южной концентрация  $TCO_2$  в придонном слое незначительно уменьшалась от кутовой части к выходу из бухты: общее снижение концентрации составило 9 мкмоль/кг, причем во всех случаях концентрации были ниже средней для акватории.

Абсолютная разность между концентрациями в поверхностном и придонном слое была максимальной в кутовой части б.Южной (124 мкмоль/кг). По направлению к выходу из бухты происходило уменьшение этой разности: на ст.18 она составляла 43 мкмоль/кг, на ст.19 20 мкмоль/кг, на выходе из бухты (ст.22) концентрация в поверхностном слое была на 6 мкмоль/кг ниже, чем в придонном.

Для остальной акватории наибольшая разность была зафиксирована в Инкерманском ковше на ст.4, где концентрация  $TCO_2$  в поверхностном слое была на 35 мкмоль/кг выше, чем в придонном. Для станций, расположенных в акватории бухты, разность была существенно ниже: на ст.7 она составляла 15 мкмоль/кг, в остальных случаях была менее 10 мкмоль/кг.

В 15 случаях концентрация в придонном слое была выше, чем в поверхностном, но в двух из этих случаев разность не превышала погрешности измерения. Максимальной была разность на ст.14, где концентрация в

придонном слое на 21 мкмоль/кг превышала концентрацию в поверхностном. На ст.5 разность составила 17 мкмоль/кг, на ст.10 14 мкмоль/кг, а в остальных случаях разность была еще ниже. В целом для акватории наблюдалось уменьшение величины разности от вершинной части по направлению к выходу из бухты.

В апреле 2010 г. (рис.6) влияние речного и поверхностного стока прослеживалось и в акватории Севастопольской бухты, и в б.Южной.

В приустьевой области р.Черной концентрация  $TCO_2$  в поверхностном слое составляла 3131 мкмоль/кг, превышая среднее значение для акватории на 81 мкмоль/кг. По направлению к выходу из бухты концентрация  $TCO_2$  уменьшалась, но эта тенденция не была постоянной: между ст.1 и 9 концентрация уменьшалась на 97 мкмоль/кг, после чего на ст.12 возросла на 31 мкмоль/кг. Дальнейшее снижение концентрации также не было равномерным: на ст.30 наблюдалось ее повышение на 15 мкмоль/кг по сравнению с предыдущей ст.27.

Общее снижение концентрации  $TCO_2$  в поверхностном слое на станциях разреза между устьем р.Черной и находящейся за молом ст.35 составило 134 мкмоль/кг.

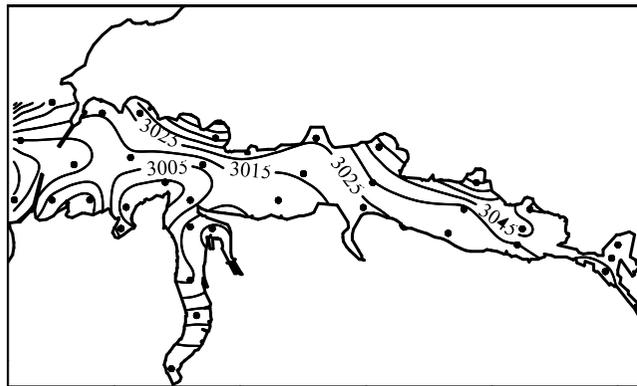
В кутовой части б.Южной была зафиксирована максимальная концентрация  $TCO_2$  в поверхностном слое для этой съемки. Уменьшение концентрации  $TCO_2$  от кутовой части к выходу из бухты шло неравномерно. Общее снижение концентрации от кутовой части б.Южной до выхода из нее составило 120 мкмоль/кг, причем наиболее резкое уменьшение концентрации  $TCO_2$  (на 98 мкмоль/кг) наблюдалось между ст.17 и 18. За исключением ст.17, концентрация  $TCO_2$  в поверхностном слое в б.Южной была ниже, чем в среднем для акватории.

Концентрация  $TCO_2$  в придонном слое также уменьшалась по направлению от устья р.Черной к выходу из бухты, но разность концентраций между ст.1 и 35 в этом случае была меньше, чем в поверхностном слое и составила 97 мкмоль/кг.

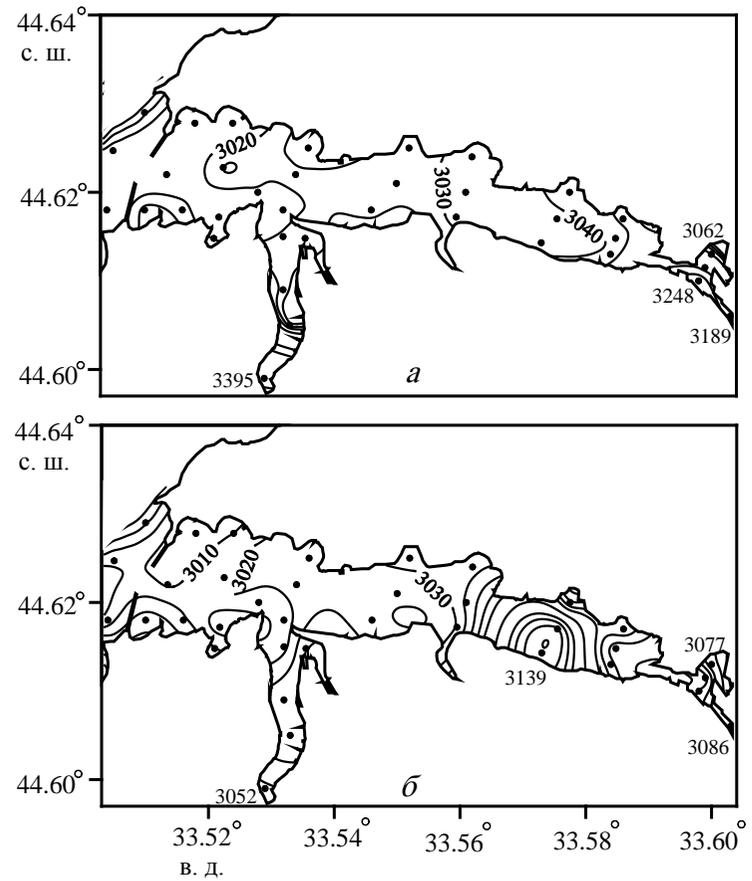
В устье р.Черной концентрация составляла 3094 мкмоль/кг, к ст.6 она понижалась до 3049 мкмоль/кг и почти не изменялась до ст.9 (3051 мкмоль/кг). Далее, на ст.12 было отмечено повышение концентрации на 30 мкмоль/кг, после чего наблюдалось ее дальнейшее снижение до ст.27, где концентрация составила 3013 мкмоль/кг. На ст.30 концентрация  $TCO_2$  в придонном слое возросла на 52 мкмоль/кг, на ст.35, расположенной за молом, уменьшалась на 68 мкмоль/кг.

В б.Южной концентрация  $TCO_2$  в придонном слое также изменялась неравномерно. На ст.17 она составляла 3051 мкмоль/кг, затем повышалась до 3066 мкмоль/кг на ст.18. На ст.19 концентрация уменьшалась до 3013 мкмоль/кг, после чего вновь возросла до 3053 мкмоль/кг на ст.20. На выходе из бухты она снизилась до 3004 мкмоль/кг, что на 45 мкмоль/кг ниже средней концентрации для всей акватории.

В характере пространственного изменения разности между концентрациями в поверхностном и придонном слое во время этой съемки сложно выделить общую тенденцию. Более высокие концентрации в поверхностном слое отмечались как на станциях в вершинной части, так и у выхода из бухты.



Р и с . 6 . Распределение  $TCO_2$  в поверхностном (а) и придонном (б) слое акватории Севастопольской бухты в апреле 2010 г.



Р и с . 7 . Распределение  $TCO_2$  в поверхностном (а) и придонном (б) слое акватории Севастопольской бухты в феврале 2011 г.

Максимальной была разность в кутовой части б.Южной, где концентрация в поверхностном слое превышала концентрацию в придонном слое на 92 мкмоль/кг. В устье р.Черной разность была меньше и составляла 37 мкмоль/кг. Более высокие концентрации в поверхностном слое, превышавшие на 30 мкмоль/кг и более концентрацию в придонном слое, наблюдались на ст.5 и 7 в вершинной части бухты, а также на ст.19 в б.Южной. На ст.14 превышение составило 23 мкмоль/кг, на ст.22 19 мкмоль/кг, а в остальных случаях разность была еще меньше.

Более высокие концентрации в придонном слое были зафиксированы на ст.30, 16 и 10, где они превышали концентрацию в поверхностном слое, соответственно, на 38; 33 и 25 мкмоль/кг.

В феврале 2011 г. (рис.7) повышенные концентрации  $TCO_2$  наблюдались в приустьевой части (ст.1 и 2), а также в кутовой части б.Южной (ст.17). В обоих случаях области с более высокими концентрациями были локализованы и ограничивались одной (в б.Южной) или двумя (в приустьевой области) станциями.

Как и в большинстве предыдущих съемок, концентрация  $TCO_2$  уменьшалась по направлению к выходу из бухты. На ст.1 концентрация составляла 3189 мкмоль/кг, но максимальная концентрация в поверхностном слое для станций разреза была зафиксирована не в самом устье, а на ст.2, где она составила 3248 мкмоль/кг. Далее, на ст.6, концентрация  $TCO_2$  уменьшалась на 200 мкмоль/кг, до 3048 мкмоль/кг. Дальнейшее снижение концентрации до выхода из бухты шло плавно и на участке между ст.6 и 35 составило всего 36 мкмоль/кг. Уменьшение концентрации между устьем р.Черной и выходом из бухты составило 177 мкмоль/кг.

Сходная картина наблюдалась и в б.Южной, в кутовой части которой была зафиксирована максимальная концентрация  $TCO_2$  в поверхностном слое, превышавшая среднее значение на 343 мкмоль/кг. На следующей станции (ст.18) концентрация резко уменьшалась на 368 мкмоль/кг, а на остальной части акватории б.Южной изменялась незначительно: между ст.18 и 22 она уменьшилась всего на 12 мкмоль/кг.

В придонном слое характер изменения концентрации в основном совпадал с тенденцией, наблюдавшейся для поверхностного слоя. Уменьшение концентрации вдоль разреза от устья р.Черной до выхода из бухты составило 73 мкмоль/кг. Особенностью данной съемки стало появление в придонном слое областей с повышенной концентрацией  $TCO_2$ , не наблюдавшихся в ходе предыдущих съемок в холодное время года. Максимальная концентрация (3139 мкмоль/кг) была зафиксирована на ст.8. Это значение было на 53 мкмоль/кг выше, чем в устье р.Черной и на 100 мкмоль/кг выше, чем в среднем для акватории. Несколько ниже (3131 мкмоль/кг) была концентрация на ст.9.

В б.Южной концентрация  $TCO_2$  в придонном слое понижалась от кутовой части, где она составляла 3052 мкмоль/кг к выходу из бухты. Разность концентраций между ст.17 и 22 составила 37 мкмоль/кг.

Разность между концентрациями  $TCO_2$  в поверхностном и придонном слое на большей части акватории не превышала 10 мкмоль/кг. Исключениями стали ст.17, где концентрация в поверхностном слое была на 343 мкмоль/кг

выше, чем в придонном, а также 3 станции, расположенные в приустьевой области и в Инкерманском ковше. Так, на ст.1 разность составляла 103 мкмоль/кг, на ст.2 197 мкмоль/кг и на ст.3 92 мкмоль/кг. Более высокие концентрации в придонном слое в сравнении с поверхностным зафиксированы на ст.8 и 9. Разность составляла 103 и 94 мкмоль/кг соответственно.

Обобщенные статистические характеристики полученных данных представлены в табл. Для оценки полученных результатов были использованы абсолютные (дисперсия, стандартное отклонение) и относительные (коэффициент вариации, коэффициент осцилляции) статистические показатели.

Относительный разброс концентрации  $TCO_2$  оценивался с использованием коэффициента вариации ( $v$ ), позволяющего оценить однородность массивов данных. Этот коэффициент показывает, какую долю среднего значения величины составляет ее средний разброс.

Расчет коэффициента вариации производился по уравнению 1 [11]:

$$v = \frac{\sigma}{\bar{x}} \cdot 100\% , \quad (1)$$

где  $\sigma$  – среднее квадратическое отклонение,  $\bar{x}$  – среднее значение.

В качестве критерия количественной оценки равномерности распределения был выбран коэффициент осцилляции ( $\rho$ ), позволяющий оценить максимальный разброс полученных данных относительно среднего и показывающий отношение размаха вариации к средней величине. Этот показатель выражает относительную вариацию крайних значений признака вокруг средней величины. Расчет его выполнялся по уравнению [11]:

$$\rho = \frac{R}{\bar{x}} \cdot 100\% , \quad (2)$$

где  $R$  – размах вариации, определяемый как разность между максимальной и минимальной величиной в выборке анализируемых значений,  $\bar{x}$  – среднее значение.

Характер изменений концентрации  $TCO_2$  во времени был различен для поверхностного и придонного слоя. Статистический анализ полученных массивов данных указывает на различную природу процессов, влияющих на концентрацию  $TCO_2$  в поверхностном и придонном горизонтах.

Наибольшее значение коэффициента вариации для вод поверхностного слоя было отмечено в феврале 2011 г. Для результатов предыдущих съемок данный показатель был значительно ниже.

Для вод придонного слоя максимальное значение коэффициента вариации было зафиксировано сентябре 2009 г. Несколько ниже этот показатель был в июне 2009 г.

Как для массива в целом, так и для отдельных выборок значение коэффициента вариации не превышало 2,7 %, что указывает на однородность полученного массива данных.

Коэффициент осцилляции концентрации  $TCO_2$  в поверхностном слое достигал максимума в феврале 2011 г., превышая значения, полученные в результате предыдущих съемок в 2,8 – 5,1 раза.

Для вод придонного слоя максимальные значения этого показателя были зафиксированы в июне и сентябре 2009 г.

Т а б л и ц а . Результаты измерений концентрации растворенного неорганического углерода в водах Севастопольской бухты в 2009 – 2011 гг.

дата	горизонт	концентрация, мкмоль/кг			размах вариации	стандарт- ное отклонение	дис- персия	коэффици- ент вариации, %	коэффициент осцилляции, %	
		среднее	минимум	максимум					горизонт	массив
март 2009 г.	поверхность	3032,6	2991,4	3067,2	75,8	16,37	268,1	0,54	2,50	2,80
	дно	3024,3	2990,0	3074,7	84,7	18,84	354,8	0,62	2,80	
апрель 2009 г.	поверхность	2981,1	2950,4	3025,0	74,6	19,33	373,7	0,65	2,50	9,47
	дно	3018,3	2959,0	3234,4	275,4	50,08	2508,2	1,66	9,12	
сентябрь 2009 г.	поверхность	3003,2	2965,3	3098,6	133,2	33,15	1098,7	1,10	4,44	16,08
	дно	3021,8	2968,2	3449,6	481,4	81,59	6657,1	2,70	15,93	
февраль 2010 г.	поверхность	3045,5	3018,3	3158,4	140,1	26,61	708,2	0,87	4,60	4,60
	дно	3039,9	3021,1	3072,7	51,5	13,36	178,4	0,44	1,70	
апрель 2010 г.	поверхность	3049,7	2999,2	3142,8	143,6	32,84	1078,8	1,08	4,71	4,97
	дно	3047,6	2991,4	3094,3	102,8	30,37	922,6	1,00	3,37	
февраль 2011 г.	поверхность	3051,7	3002,9	3395,0	392,1	77,23	5964,7	2,53	12,85	12,94
	дно	3038,5	3001,0	3139,4	138,4	30,68	941,6	1,01	4,55	
массив	поверхность	3027,0	2950,4	3395,0	444,6	47,59	2264,5	1,57	14,69	
	дно	3031,6	2959,0	3449,6	490,6	45,00	2024,8	1,48	16,18	
	массив	3029,3	2950,4	3449,6	499,2	46,31	2144,9	1,53	–	

**Заключение.** Результаты измерений показывают, что концентрации растворенного неорганического углерода в водах бухты лежат в узком диапазоне.

Данные, полученные в результате прямых измерений, в основном согласуются с ранее опубликованными расчетными значениями [4], что позволяет использовать их для оценки долговременных тенденций в динамике концентрации  $TCO_2$  в водах бухты. Вместе с тем, между результатами измерений и расчетов есть определенные различия. В частности, абсолютные значения концентрации  $TCO_2$  в водах бухты в летние месяцы оказались выше расчетных показателей, приводимых в [4], а разность между средними концентрациями  $TCO_2$  в придонном слое в теплое и холодное время года оказалась ниже расчетных значений.

Малая продолжительность периода наблюдений не позволяет пока сделать однозначный вывод о том, являются ли указанные отличия следствием методической погрешности, или отражают реальную картину изменения концентрации  $TCO_2$  в водах бухты со временем.

На основании экспериментальных данных можно сделать вывод о том, что распределение  $TCO_2$  в акватории бухты изменяется в зависимости от сезона и находится под влиянием биологических процессов, характера течений, объемов речного и терригенного стока, интенсивности вертикального перемешивания вод бухты. Наличие в придонном слое областей с повышенной концентрацией  $TCO_2$ , которые были обнаружены в ходе нескольких съемок, позволяет предполагать, что действие локальных источников может носить аккумулятивный характер, а оказываемое ими влияние – возрастать со временем.

Для оценки вклада отдельных источников в формирование общего баланса неорганического углерода в водах бухты требуются дополнительные исследования, в частности, количественная оценка поступления терригенного и речного стока в акваторию бухты, а также интенсивности протекания биологических процессов.

Работа выполнена в рамках национального проекта «Морские исследования» и международного проекта НАНУ-РФФИ «Взаимодействие» № 05-05-10 (У) и 10-05-90401 (Р).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Millero F.J.* The marine inorganic carbon cycle // *Chemical Reviews*.– 2007.– v.107, № 2.– P.308-341.
2. *Игнатьева О.Г.* Состояние компонентов карбонатной системы вод Севастопольской бухты по данным экспедиционных исследований 2006 – 2007 гг. // *Морской экологический журнал*.– 2009.– т. VII, № 2.– С.37-48.
3. *Игнатьева О.Г., Овсяный Е.И., Романов А.С., Коновалов С.К., Орехова Н.А.* Оценка состояния карбонатной системы вод и изменения содержания органического углерода в донных осадках Севастопольской бухты по данным наблюдений за 1998 – 2005 годы // *Морской гидрофизический журнал*.– 2008.– № 2.– С.57-67.
4. *Игнатьева О.Г., Романов А.С., Овсяный Е.И., Коновалов С.К.* Сезонная динамика компонентов карбонатной системы в Севастопольской бухте (1998 – 2001 гг.) // *Экологическая безопасность прибрежной и шельфовой зон и комплексное использование ресурсов шельфа*.– Севастополь: ЭКОСИ-Гидрофизика, 2004.– вып.10.– С.130-140.

5. *Куфтаркова Е.А.* Сезонный карбонатный цикл изменений компонентов карбонатной системы в Севастопольской бухте // Экология моря.– 1980.– вып.1.– С.41-47.
6. *Хоружий Д.С., Овсяный Е.И., Коновалов С.К.* Сопоставление результатов расчета компонентов карбонатной системы морской воды при использовании различных исходных параметров // Морской гидрофизический журнал.– 2011.– № 3.– С.33-47.
7. *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.
8. *Guide to best practices for ocean CO<sub>2</sub> measurements / Eds by Dickson A.G., Sabine C.L., Christian J.R.*– PICES Special Publication 3.– 2007.– 191 p.
9. *Иванов В.А., Овсяный Е.И., Репетин Л.Н. и др.* Гидролого-гидрохимический режим Севастопольской бухты и его изменения под воздействием климатических и антропогенных факторов / Препринт МГИ НАН Украины.– Севастополь, 2006.– 90 с.
10. *Овсяный Е.И., Романов А.С., Миньковская Р.Я. и др.* Основные источники загрязнения морской среды Севастопольского региона // Экологическая безопасность прибрежной и шельфовой зон и комплексное использование ресурсов шельфа.– Севастополь: ЭКОСИ-Гидрофизика, 2001.– вып.2.– С.138-152.
11. *Елисеева И.И., Юзбашев М.М.* Общая теория статистики.– М.: Финансы и статистика, 2005.– 656 с.

Материал поступил в редакцию 13.06.2011 г.

**АНОТАЦІЯ** Розглянуто результати прямих вимірювань концентрації  $TCO_2$  у водах Севастопольської бухти, виконаних методом інфрачервоної спектроскопії в ході шести гідрохімічних зйомок в 2009 – 2011 рр. Порівнюються особливості вертикального та просторового розподілу  $TCO_2$  в ході зйомок, виконаних у різні сезони. Відмічені сезонні особливості розподілу  $TCO_2$  в поверхневих і придонному шарах вод бухти.

Результати виконаних вимірювань свідчать про малу ширину діапазону зона, в якому лежать середні концентрації  $TCO_2$  у водах бухти. Спостерігалися в окремих випадках підвищені значення цього показника носили локальний характер і на середніх концентраціях  $TCO_2$  в акваторії бухти не відбивалися. Порівняння експериментально визначених значень  $TCO_2$  з розрахунковими величинами вказує на можливість їх спільного використання при аналізі довгострокових тенденцій у динаміці концентрації  $TCO_2$ .

**ABSTRACT** The results of direct measurements of the concentration of  $TCO_2$  in the Sevastopol Bay waters, made by infrared spectroscopy during six hydro-chemical surveys in 2009 – 2011 are given. The peculiarities of vertical and spatial  $TCO_2$  distribution are compared for the different seasons. The seasonal features of  $TCO_2$  distribution in the surface and bottom layers of the bay waters are marked.

The results of measurements are indicated the small range, which are located the average concentrations of  $TCO_2$  in the bay waters. The higher values of this index, observed in some cases, have local character and have not influenced on average concentrations of  $TCO_2$  in the bay waters. A comparison of the experimentally determined  $TCO_2$  values with calculated ones indicates on the possibility of its joint using to analysis long-term trends in the dynamics of  $TCO_2$  concentration.