

Суточный ход и межсуточные изменения содержания углекислого газа и растворенного неорганического углерода в прибрежных водах Черного моря

На основании натурных исследований, выполненных в мае и июле 2010 г., а также в мае 2011 г., анализируются закономерности суточного хода и межсуточных изменений равновесного парциального давления углекислого газа ($p\text{CO}_2$) и концентрации суммарного растворенного неорганического углерода (TCO_2) в поверхностном слое прибрежных вод Черного моря. Обсуждается влияние гидрологических характеристик вод (температуры) и биологических процессов, а также динамики вод на суточный ход и межсуточные изменения $p\text{CO}_2$, TCO_2 , а также разности $p\text{CO}_2$ в поверхностном слое воды и приземном слое атмосферы. Показано, что температура воды является основным фактором, влияющим на величину $p\text{CO}_2$, в период апвеллинга и летнего прогрева вод, тогда как в период весеннего прогрева вод в отсутствие апвеллинга можно предполагать преобладающее влияние первично-продукционных процессов.

Ключевые слова: равновесное парциальное давление углекислого газа ($p\text{CO}_2$), суммарный растворенный неорганический углерод (TCO_2), суточный ход, межсуточные изменения, поверхностный слой, прибрежные воды Черного моря, апвеллинг.

Введение

Интерес к исследованиям переноса углекислого газа (CO_2) между атмосферой и океаном обусловлен в первую очередь той ролью, которую играет CO_2 в глобальных процессах, влияющих на формирование климата и изменение фундаментальных характеристик морской среды. Океан является важным звеном в процессах поглощения из атмосферы углекислого газа антропогенного происхождения, а депонирование и трансформация дополнительного углекислого газа приводит к существенным изменениям характеристик морской среды. Изучение характеристик неорганической составляющей цикла углерода в Черном море выполнялось до недавнего времени [1 – 5] лишь по косвенным данным (величина щелочности и pH, а также кажущиеся константы диссоциации угольной кислоты), которые в свою очередь зависят от способа измерения характеристик морской воды и оценки необходимых констант. Это является причиной существенной противоречивости таких результатов и обуславливает необходимость прямого определения равновесного парциального давления углекислого газа и концентрации растворенного неорганического углерода, что соответствует общемировой тенденции и основным требованиям при выполнении океанографических программ в области мониторинга и изучения цикла углерода в водах Мирового океана.

В прибрежных водах Черного моря регулярные прямые измерения $p\text{CO}_2$ и TCO_2 были начаты сравнительно недавно – с 2009 г. сотрудниками отдела биогеохимии моря Морского гидрофизического института НАН Украины [6, 7]. В частности, на основании результатов измерений TCO_2 и pH выполнялся

расчет карбонатной системы [6] с использованием уравнений и кажущихся констант, рекомендованных F.J. Millero [8]. Вопросы динамики карбонатной системы на различных масштабах времени и влияния различных факторов на эту динамику не рассматривались.

В изучении динамики обмена углекислого газа между морской водой и атмосферой большой интерес представляет установление ее временных масштабов, что позволяет оценить и сопоставить вклад различных факторов, влияющих на карбонатную систему, а также направление и величину потока CO_2 .

В настоящей работе анализируются суточный ход и межсуточные изменения равновесного парциального давления углекислого газа в поверхностном слое морской воды в сравнении с динамикой парциального давления углекислого газа в приводном слое атмосферы на основании экспедиционных данных, полученных в ходе трех экспедиций в весенне-летний период 2010 и 2011 гг. в прибрежных водах Черного моря.

Метод исследования

Прямые измерения $p\text{CO}_2$ в морской воде и приводном слое атмосферы выполнялись методом инфракрасной спектроскопии с помощью газоанализатора LI-7000, входящего в состав приборного комплекса AS-C3. Детальное описание метода дано в работе [9].

В основе метода измерения концентрации CO_2 в газовой фазе лежит способность молекул углекислого газа поглощать излучение с длиной волны 4,255 мкм. Содержание CO_2 в анализируемой газовой смеси пропорционально степени ослабления излучения с соответствующей длиной волны при прохождении через измерительную кювету газоанализатора. Получаемый сигнал сравнивается с сигналом детектора кюветы сравнения, через которую пропускается чистый газ-носитель (аргон). Для компенсации влияния паров воды на результаты измерений обе кюветы снабжены детекторами, измеряющими интенсивность излучения с длиной волны 2,595 мкм, что соответствует максимуму в спектре поглощения воды. Результаты этих измерений учитываются программой расчета в качестве поправки при определении концентрации CO_2 . Перед каждым измерением выполнялась калибровка газоанализатора по чистому газу-носителю в соответствии с инструкцией фирмы-производителя [10].

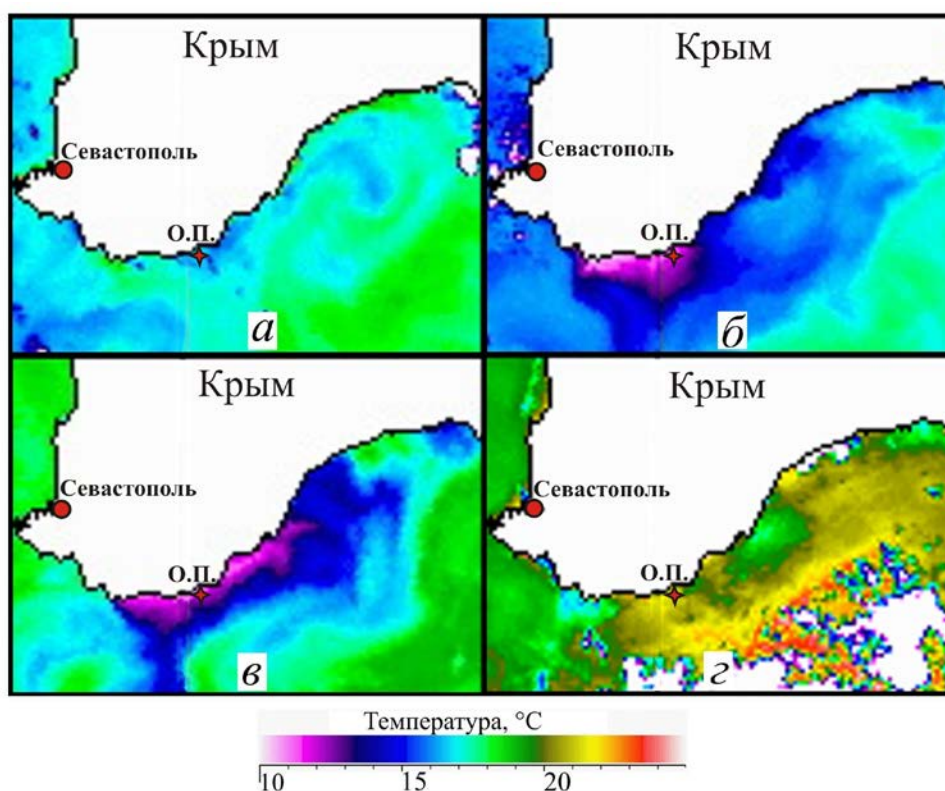
Для измерения концентрации растворенного неорганического углерода к аликвоте пробы морской воды добавлялся избыток 10%-ного раствора ортофосфорной кислоты и хлорида натрия. В результате протекающей реакции все неорганические формы углерода, присутствующие в морской воде, переводили в форму углекислого газа, который с током газа-носителя попадал в измерительную ячейку газоанализатора. Для градуировки приборного комплекса перед началом каждой экспедиции использовался раствор карбоната натрия с концентрацией 4000 мкмоль/дм³.

Согласно технической документации, относительная погрешность измерения $p\text{CO}_2$ не превышает 1% от измеряемого значения [10]. Воспроизводимость при измерениях $T\text{CO}_2$ достигает 0,1% [11].

Отбор воды производился с трех горизонтов – 0; 0,5 и 5 м. Одновременно с отбором проводилось гидрологическое зондирование, результаты которого (температура и соленость воды) использовались в ходе последующих расчетов.

Результаты и их обсуждение

В течение 2009 – 2011 гг. было проведено 6 экспедиций в район океанографической платформы (рис. 1). В ходе каждой выполнялись прямые измерения парциального давления углекислого газа в атмосфере и равновесного парциального давления CO_2 в воде, а также регистрировались гидрологические характеристики. В настоящей работе использовались данные трех экспедиций. Две из них проводились во время весеннего прогрева вод, 27 мая – 3 июня 2010 г. и 25 мая – 1 июня 2011 г. Кроме того, первая экспедиция проходила в период ослабления апвеллинга. Еще одна экспедиция была выполнена в летний период, 22 – 29 июля 2010 г. Продолжительность каждой из экспедиций позволяет рассматривать динамику $p\text{CO}_2$ и $T\text{CO}_2$ на межсуточном масштабе, а регулярное выполнение нескольких измерений в течение суток дает возможность оценить суточный ход $p\text{CO}_2$ и $T\text{CO}_2$.



Р и с. 1. Изменение температуры поверхностных вод в районе океанографической платформы ЭО МГИ НАН Украины (пос. Кацивели) у берегов Крыма в мае 2010 г.: а – 17 мая; б – 19 мая; в – 26 мая; г – 28 мая

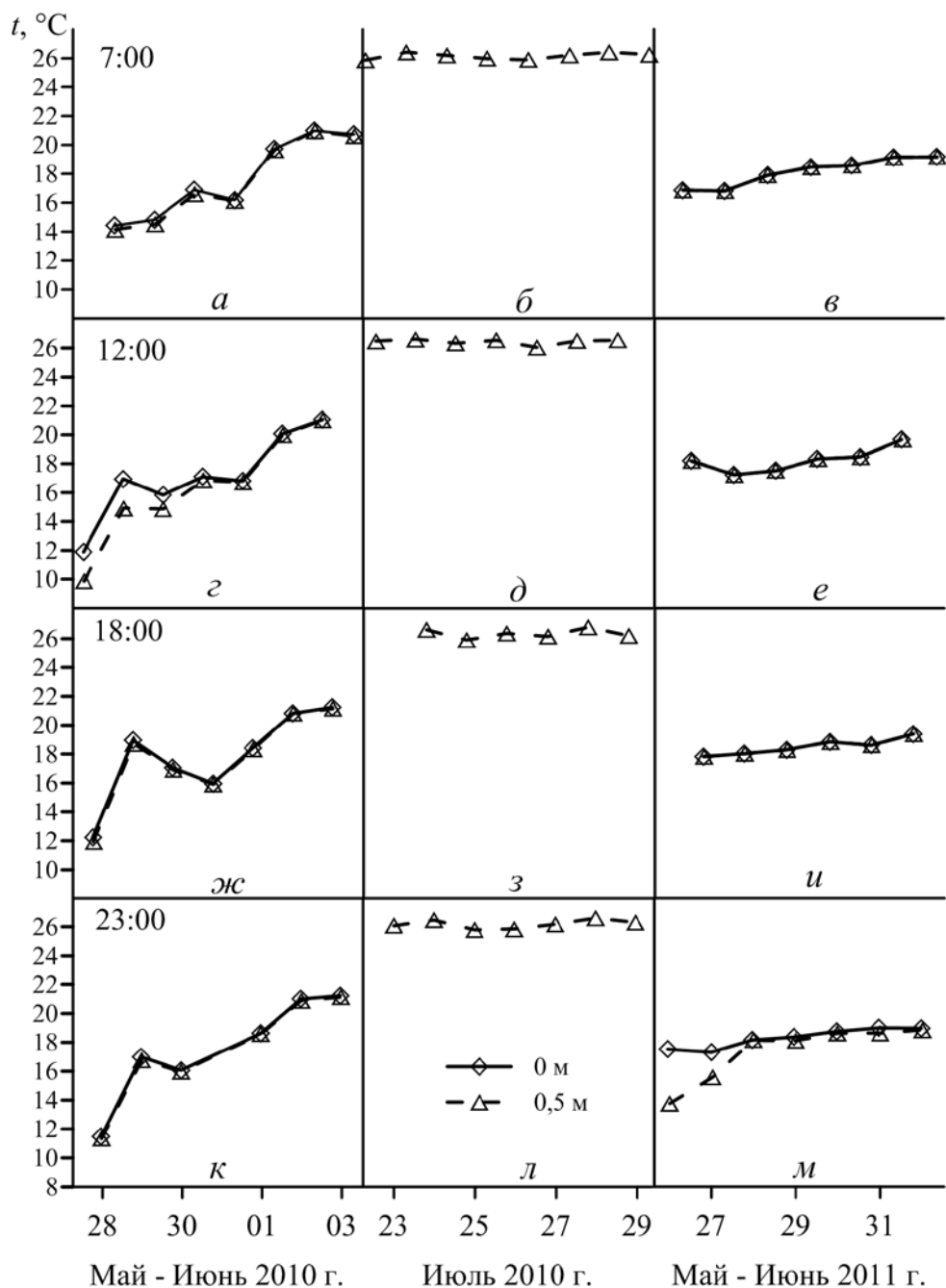
Исследованию специфических особенностей прибрежных вод и их роли в процессах переноса неорганического углерода между атмосферой, сушей и океаном посвящен ряд работ [12 – 14]. Вследствие взаимодействия между морской водой, донными отложениями, атмосферой и берегом интенсивность и соотношение биогеохимических процессов в этих регионах существенно отличаются от типичных характеристик для открытых акваторий.

Площадь прибрежных районов незначительно превышает 7% от общей площади поверхности океана [12]. Однако вследствие более интенсивного протекания биогеохимических процессов в этих областях их вклад в глобальный цикл углерода оказывается значительным. По существующим оценкам, сток атмосферного CO_2 , приходящийся на эти области, достигает 21% от суммарной величины для океана в целом [13, 14]. С другой стороны, прибрежные районы, подверженные значительному береговому стоку, являются источником углекислого газа для атмосферы в результате трансформации карбонатной системы вод суши [15]. Вследствие этого при выполнении количественных оценок потоков углерода необходимо учитывать особый характер процессов с участием неорганического углерода в прибрежных водах. Кроме того, прибрежные районы подвергаются наиболее интенсивной антропогенной нагрузке (поступление хозяйственно-бытовых и промышленных стоков и т. д.), влияющей на процессы транспорта биогенных элементов, прежде всего углерода. Именно по этим причинам важным аспектом исследований цикла углерода в прибрежной морской среде является выяснение характера изменений на масштабах времени от внутрисуточного до синоптического [16], что связано со значительной пространственно-временной изменчивостью биологических и физических процессов, влияющих на состояние карбонатной системы морской прибрежной среды.

Равновесное парциальное давление CO_2 зависит, в первую очередь, от его концентрации, определяемой общим содержанием в воде неорганического углерода и состоянием карбонатной системы, которое, в свою очередь, в значительной степени зависит от гидрологических характеристик воды, прежде всего от температуры, которая при прочих равных условиях влияет на равновесное состояние карбонатной системы, а также определяет растворимость CO_2 в морской воде. В связи с этим на рис. 2 в хронологическом порядке показан ход температуры во время разных съемок. На графиках видно, что для майской экспедиции 2010 г. были характерны значительные перепады температуры воды. Причиной этой особенности стал апвеллинг – подъем к поверхности холодных вод с глубины, развитие которого наблюдалось в районе исследований непосредственно перед измерениями, а ослабление – в их период.

Эволюция апвеллинга в районе исследований в момент съемки в мае 2010 г. представлена изменением поля поверхностной температуры (рис. 1). Соответствующие карты, полученные на основании спутниковых данных, приведены на сайте отдела дистанционных методов исследований МГИ НАН Украины [17].

Перед началом апвеллинга (рис. 1, *a*) температура поверхностных вод достигала 17 – 18°C, затем произошло ее понижение до 11 – 12°C (рис. 1, *б*). Подобные значения температуры фиксировались и в первые дни съемки (рис. 1, *в*), а затем наблюдалось ее повышение (рис. 1, *г*).



Р и с. 2. Ход температуры воды в различное время суток в районе океанографической платформы у берегов Крыма: *а, г, ж, к* – май 2010 г.; *б, д, з, л* – июль 2010 г.; *в, е, и, м* – май 2011 г.

Повышение температуры за период съемки для поверхностного слоя (горизонт 0 м) составило 9,3°C, для горизонта 0,5 м – 11,3°C. Разность температур между горизонтами 0 и 0,5 м в некоторых случаях достигала 2°C, но

обычно была существенно ниже и в среднем составляла $0,3^{\circ}\text{C}$. В условиях ослабления апвеллинга в течение съемки наблюдалось повышение температуры, ход которого характеризовался неравномерностью (рис. 2, а, г, ж, к). В течение первых суток температура колебалась в пределах 2°C , а за вторые сутки произошло ее быстрое повышение более чем на 7°C . Следующие двое суток температура снова колебалась в относительно узком диапазоне, не превышавшем 2°C , после чего начался ее устойчивый рост. За последующие двое суток температура воды повысилась на 5°C . Затем в приповерхностном слое наступила стабилизация, и в течение следующих суток диапазон изменения температуры был менее $0,3^{\circ}\text{C}$. Учитывая тот факт, что измерения проводились в одной точке, такие особенности хода температуры объясняются не столько неравномерностью прогрева вод, сколько наложением эффекта прогрева и динамики вод в условиях ослабления апвеллинга. В связи с этим суточный ход температуры также характеризовался значительной вариабельностью. В течение первых четырех суток температура воды достигала максимума в вечернее время, а в ночное время отмечалось ее снижение. В течение следующих двух суток температура воды повышалась постоянно, ее понижения зафиксировано не было. В ходе последних, седьмых суток съемки колебания температуры были незначительны и не превышали $0,3^{\circ}\text{C}$.

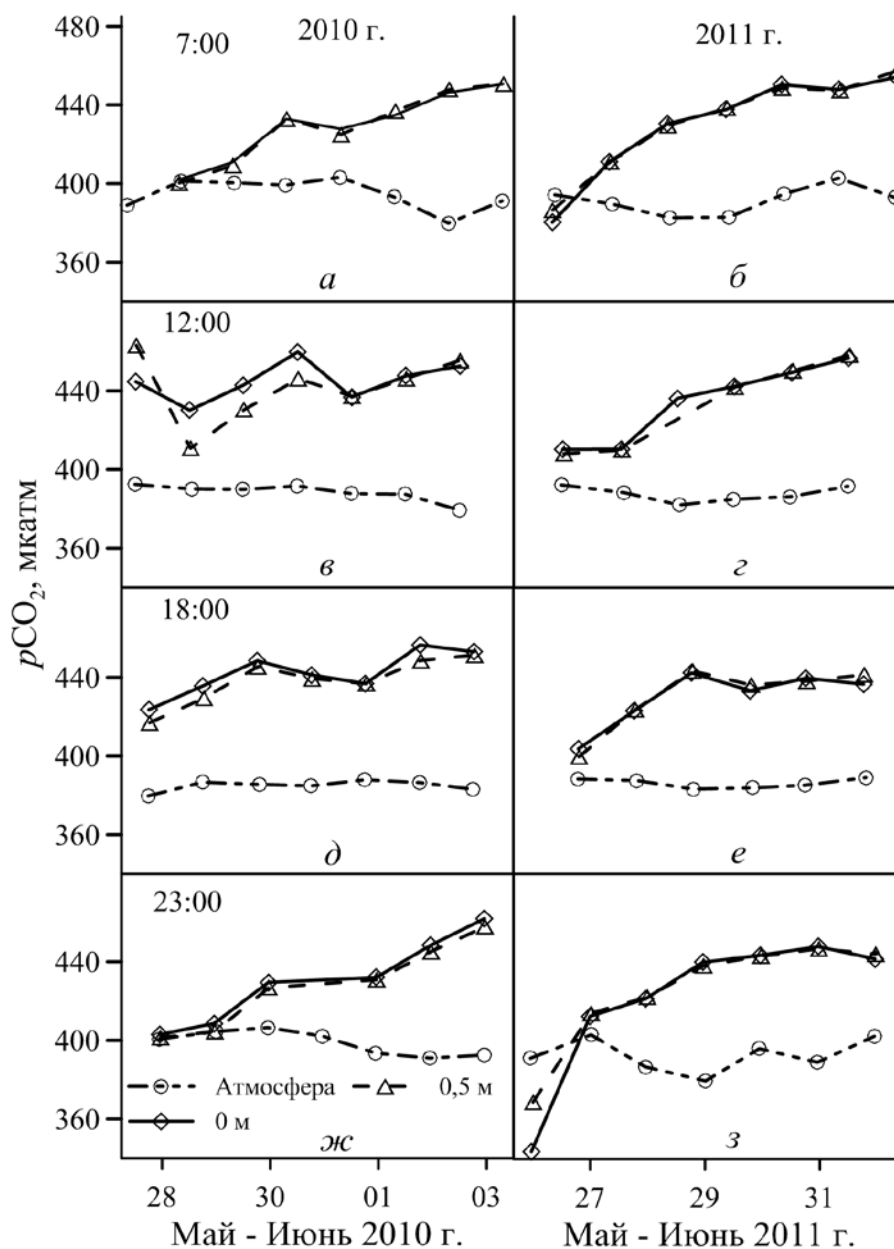
В июле 2010 г. (рис. 2, б, д, з, л) наблюдались незначительные колебания температуры на межсуточном масштабе при отсутствии выраженных тенденций в ее суточном ходе. Диапазон изменений температуры для поверхностных горизонтов составлял 1°C – от $25,8^{\circ}\text{C}$ до $26,8^{\circ}\text{C}$ при среднем значении $26,3^{\circ}\text{C}$.

Во время майской съемки 2011 г. (рис. 2, в, е, и, м) температура постепенно повышалась, что соответствует общим представлениям о прогреве вод в весенний период. Это повышение прослеживается только на межсуточном масштабе, тогда как значимых отличий между результатами измерений, выполненных в разное время суток, отмечено не было. Скорость повышения температуры воды была значительно ниже, чем в аналогичный период предыдущего года – в поверхностном слое (горизонты 0 и 0,5 м) за время съемки она увеличилась на $2,6^{\circ}\text{C}$.

Для анализа суточного хода и межсуточных изменений $p\text{CO}_2$ в морской воде и атмосфере были сделаны соответствующие выборки данных, полученных в ходе весенних съемок на разных горизонтах (рис. 3). Сравнение суточного хода $p\text{CO}_2$ по данным этих съемок позволяет выделить общие черты, характерные для периода весеннего прогрева вод.

Наблюдаемые в это время изменения затрагивают различные характеристики прибрежных вод, которые влияют на содержание неорганического углерода в морской воде и соотношение между его различными формами. Основными факторами являются изменение $T\text{CO}_2$, протекание интенсивных биологических и биогеохимических процессов, изменение температуры воды, обмен CO_2 между водой и атмосферой. В отсутствие существенных изменений в $T\text{CO}_2$ и при относительном постоянстве интенсивности биологических и биогеохимических процессов температура является основным фактором, определяющим изменения карбонатной системы [8]. По этой причине

важен анализ степени влияния различных факторов на наблюдаемые изменения неорганической составляющей цикла углерода.



Р и с. 3. Изменение $p\text{CO}_2$ в районе океанографической платформы во время весенних экспедиций 2010 и 2011 гг.

Наряду с повышением температуры воды для весеннего периода характерна интенсификация процесса фотосинтеза вследствие увеличения продолжительности светового дня. В период развития апвеллинга обеспечивается

перенос неорганического углерода из глубинных вод в поверхностный слой, где происходит его ассимиляция, особенно на этапе ослабления апвеллинга, когда уменьшается вертикальный перенос вод и увеличивается температура поверхностного слоя. Однако увеличение температуры приводит к обратному результату – увеличению $p\text{CO}_2$ в связи с изменением констант диссоциации угольной кислоты. Одним из следствий такого перераспределения является неоднозначность изменений значений $p\text{CO}_2$.

Данные, представленные на рис. 3, свидетельствуют, что в мае 2010 и 2011 гг. на горизонтах 0 и 0,5 м на межсуточном масштабе прослеживалась тенденция к повышению $p\text{CO}_2$. Однако характер этого повышения был различным. В мае 2010 г., в период ослабления апвеллинга, наблюдались значительные колебания межсуточных значений $p\text{CO}_2$, более выраженные в ночное и утреннее время. Амплитуды внутрисуточных изменений $p\text{CO}_2$ за время наблюдений, определяемые по разности между максимальным и минимальным значениями $p\text{CO}_2$, составляли 59 и 49 мклатм соответственно. Для данных, полученных в дневное и вечернее время, эти величины были ниже и составляли 30 и 33 мклатм соответственно. Наиболее устойчивое повышение $p\text{CO}_2$ в воде наблюдалось на межсуточном масштабе в ночное время. Другой особенностью данных, полученных в ночное время, являлась наименьшая разность $p\text{CO}_2$ между горизонтами 0 и 0,5 м, которая не превышала погрешности метода измерений. В мае 2011 г. характер изменения $p\text{CO}_2$ в разное время суток и на межсуточном масштабе был сходен. Вместе с тем можно отметить более быстрый рост $p\text{CO}_2$ в ночное и утреннее время по сравнению с результатами, полученными в дневное и вечернее время. В начале съемки значения равновесного парциального давления CO_2 в морской воде в это время суток были ниже, а в конце съемки выше, чем $p\text{CO}_2$ в атмосфере (рис. 3).

Повышение равновесного парциального давления CO_2 в морской воде на межсуточном масштабе не было равномерным и изменялось как в течение суток, так и по глубине. Наибольшим за время наблюдений оказалось повышение $p\text{CO}_2$ на горизонте 0 м в ночное время, оно составило 104,3 мклатм. В поверхностном слое (0 м) равновесное парциальное давление изменялось в пределах 343,8 – 456,8 мклатм при среднем значении 438,8 мклатм. Тенденция к росту $p\text{CO}_2$ отмечалась во всех случаях, но была более выражена в ночное время. На горизонте 0,5 м повышение в ночное время было ниже и составляло 74,2 мклатм. Во время утренних съемок разность между величинами приращения была меньше, 70,9 – 80,4 мклатм, в дневное время она составляла 46,8 мклатм для 0 м и 24,6 мклатм для 0,5 м. Таким образом, наибольшие колебания были характерны для поверхностного горизонта 0 м.

Общий характер изменений равновесного парциального давления CO_2 в морской воде на межсуточном масштабе был сходен для разных горизонтов: во всех случаях в начальный период наблюдений $p\text{CO}_2$ возрастало быстрее, чем на заключительном этапе съемки. Согласно данным, полученным в вечернее и ночное время, после интенсивного повышения в течение первых трех суток наблюдений наступала стабилизация $p\text{CO}_2$ и его дальнейшие изменения становились незначительными – в пределах 1%, что не превышает погрешности метода измерения. Согласно данным, полученным в утреннее и

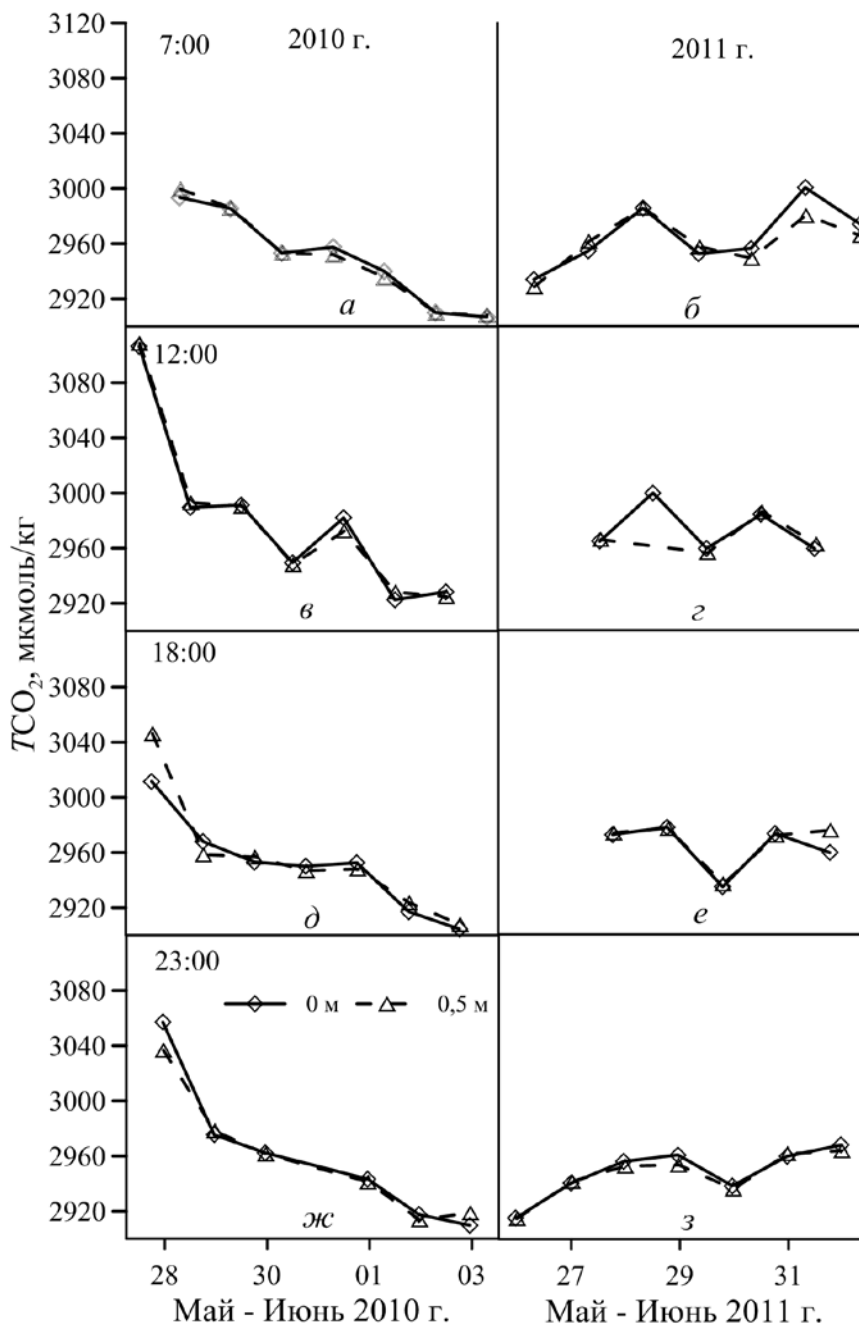
дневное время, происходил медленный рост $p\text{CO}_2$, который продолжался и в последующие дни.

Суточный ход характеризовался уменьшением разности между дневными и ночными значениями $p\text{CO}_2$ от ~ 60 мкратм в начале экспедиции в мае 2010 г. до -10 мкратм в конце экспедиции. В мае 2011 г. характер изменений был обратным: разность между дневными и ночными значениями $p\text{CO}_2$ увеличивалась от -10 мкратм в начале до 10 мкратм в конце экспедиции. Сопоставление этих данных с ходом температуры (рис. 2) показывает, что в мае 2011 г. наблюдалось постепенное уменьшение роли первично-продукционных и увеличение роли физических (температура) факторов. Положительные значения разности между дневными и ночными измерениями $p\text{CO}_2$ свидетельствуют, что дневной прогрев вод приводит к увеличению $p\text{CO}_2$, тогда как отрицательные значения указывают на преимущественное изъятие CO_2 в первично-продукционных процессах в дневное время, которое не может быть скомпенсировано увеличением $p\text{CO}_2$ в результате диссоциации производных угольной кислоты под влиянием дневного прогрева вод. В мае 2010 г. такая картина осложнялась влиянием апвеллинга на стадии его ослабления. Резкое падение температуры воды в период, предшествующий экспедиционным исследованиям, и ее существенный рост в период исследований определили преимущественное, но ослабевающее влияние физических факторов на $p\text{CO}_2$ в поверхностном слое. При этом разность между дневными и ночными значениями $p\text{CO}_2$ была закономерно максимальной в начале экспедиционных исследований и снижалась по мере ослабления апвеллинга и прогрева вод. На этом фоне увеличивалась роль первично-продукционных процессов, интенсивность которых возросла в результате поступления биогенных элементов в период апвеллинга. Как результат, влияние биологических факторов к концу экспедиционных исследований стало преобладающим. Можно предполагать, что дальнейшая эволюция карбонатной системы в отсутствие апвеллинга протекала по сценарию 2011 г. Это объясняет совпадение характеристик карбонатной системы в конце экспедиции в мае 2010 г. и в начале исследований в мае 2011 г.

Изменение концентрации $T\text{CO}_2$ на межсуточном масштабе в различное время суток в мае 2010 и 2011 гг. представлено на рис. 4. Характер изменения концентрации $T\text{CO}_2$ в ходе этих съемок был различен. В мае 2010 г. наблюдалась устойчивая тенденция к снижению концентрации $T\text{CO}_2$ на разных горизонтах. За время наблюдений на горизонтах 0 и 0,5 м она уменьшилась на 6,4% от начальной величины. В мае 2011 г. происходили несущественные колебания концентрации $T\text{CO}_2$ на разных горизонтах, а диапазон ее изменений был значительно уже. Максимальная разность между концентрациями на горизонте 0 м составляла 2,8%, на горизонте 0,5 м – 2,4% от соответствующих максимальных значений.

Для оценки диапазонов изменения измеряемых показателей во время различных съемок были рассчитаны относительные разности между максимальными и минимальными значениями $p\text{CO}_2$ и $T\text{CO}_2$, выраженные в процентах по отношению к их средним значениям для соответствующих горизонтов. В табл. 1 приведены значения для $p\text{CO}_2$, в табл. 2 – для $T\text{CO}_2$ по результатам майских съемок 2010 и 2011 гг. Приведенные значения показывают, что в це-

лом для $p\text{CO}_2$ характерна бóльшая вариабельность, чем для $T\text{CO}_2$. Интересным представляется факт, что диапазон изменения значений $p\text{CO}_2$ в период ослабления апвеллинга был несколько меньше, чем при его отсутствии. Наибольшая амплитуда изменений $p\text{CO}_2$ была отмечена во время ночных и утренних съемок.



Р и с. 4. Изменение $T\text{CO}_2$ в районе океанографической платформы во время весенних экспедиций 2010 и 2011 гг.

Т а б л и ц а 1

**Диапазоны относительных изменений $p\text{CO}_2$ ($\Delta'p\text{CO}_2, \%$),
амплитуда изменений ($\Delta t, ^\circ\text{C}$) и средние значения температуры ($t_{\text{cp}}, ^\circ\text{C}$)
в разное время суток в мае 2010 и 2011 гг.**

Глубина, м	Характеристики	Май 2010 г.				Май 2011 г.			
		7:00	12:00	18:00	23:00	7:00	12:00	18:00	23:00
0	$\Delta'p\text{CO}_2$	11,3	6,7	7,4	13,7	17,2	10,7	9,0	24,7
	Δt	6,6	9,1	9,0	9,8	2,1	2,2	1,4	1,5
	t_{cp}	17,7	17,1	17,8	17,6	17,1	17,2	17,5	17,3
0,5	$\Delta'p\text{CO}_2$	11,7	11,9	7,8	13,2	16,4	11,6	10,1	18,3
	Δt	6,8	11,2	9,2	9,8	2,1	2,2	1,4	1,5
	t_{cp}	17,5	16,3	17,7	17,4	17,1	17,2	17,5	17,3

Т а б л и ц а 2

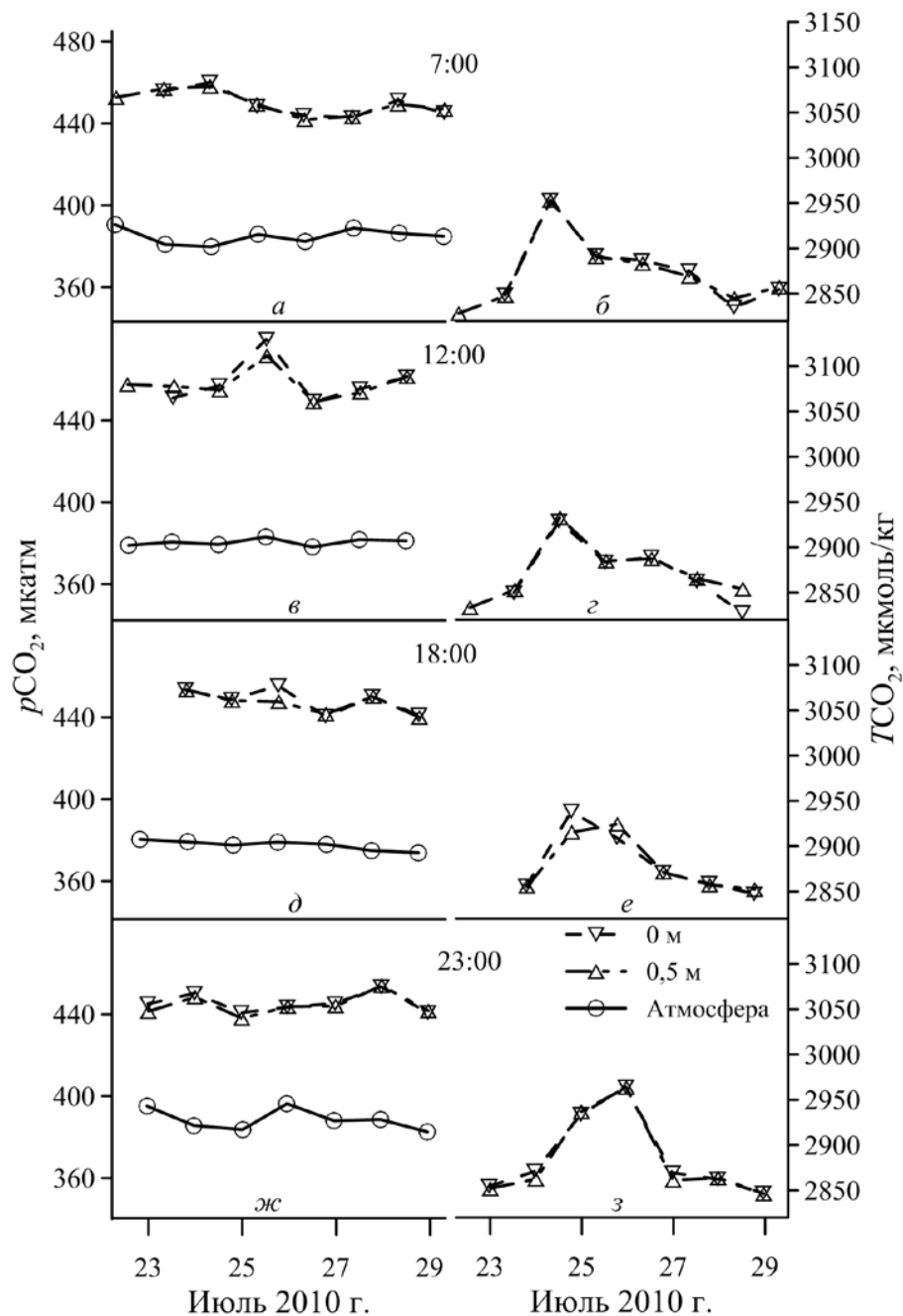
**Диапазоны относительных изменений $T\text{CO}_2$ ($\Delta'T\text{CO}_2, \%$)
и температурные характеристики ($^\circ\text{C}$) в разное время суток
в мае 2010 и 2011 гг.**

Глубина, м	Характеристики	Май 2010 г.				Май 2011 г.			
		7:00	12:00	18:00	23:00	7:00	12:00	18:00	23:00
0	$\Delta'T\text{CO}_2$	2,9	6,2	3,6	5,0	2,2	1,4	1,5	1,8
	Δt	6,6	9,1	9,0	9,8	2,1	2,2	1,4	1,5
	t_{cp}	17,7	17,1	17,8	17,6	17,1	17,2	17,5	17,3
0,5	$\Delta'T\text{CO}_2$	3,2	6,2	4,7	4,2	1,9	1,0	1,4	1,7
	Δt	6,8	11,2	9,2	9,8	2,1	2,2	1,4	1,5
	t_{cp}	17,5	16,3	17,7	17,4	17,1	17,2	17,5	17,3

В характере изменений $T\text{CO}_2$ прослеживается другая закономерность: в период ослабления апвеллинга диапазон изменений этой величины был шире, чем в мае 2011 г., когда полученные результаты были более однородными.

Иная ситуация наблюдалась в июле 2010 г. (рис. 5). Съёмка проводилась во время даунвеллинга, поэтому температура воды колебалась в очень узких пределах. Равновесное парциальное давление углекислого газа в морской воде в течение всей съёмки было значительно выше, чем в атмосфере (рис. 5, а, в, д, ж). Суточный ход $p\text{CO}_2$ в дневное время характеризовался повышенными значениями. Максимальное значение $p\text{CO}_2$ (480 мкатм) также зафиксировано в дневное время, минимальные – в ночное. Разность между значениями $p\text{CO}_2$ в дневное и ночное время была всегда положительной и колебалась в период экспедиции в диапазоне 5 – 40 мкатм. Какого-либо статистически значимого тренда не наблюдалось. Такой характер изменений $p\text{CO}_2$ указывает на то, что температура являлась основным фактором, определяющим суточный ход этого параметра. В условиях относительно низкой интенсивности первично-продукционных процессов, которые поддерживаются в летнее время в значительной степени процессами регенерации и рециркуляции биоге-

ных элементов и углерода в фотическом слое вод, суточный ход температуры становится основным фактором, определяющим увеличение $p\text{CO}_2$ при дневном прогреве вод и уменьшение этой величины в ночное время.



Р и с. 5. Изменение $p\text{CO}_2$ в морской воде и в атмосфере и TCO_2 в морской воде в районе океанографической платформы в июле 2010 г.

Динамика изменений концентрации $T\text{CO}_2$ (рис. 5, б, з, е, з) является более инертной характеристикой карбонатной системы. В течение съемки отмечаются отдельные повышения концентрации $T\text{CO}_2$, которые скорее характеризуют межсуточные изменения в результате динамики вод, а не суточный ход под влиянием изменений температуры и интенсивности биологических процессов. Так, повышение концентрации $T\text{CO}_2$ было отмечено утром 24 июля. Повышенные концентрации отмечались в дальнейшем в течение полутора суток, до ночной съемки 25 июля, после чего произошло их быстрое снижение. Такой характер изменения концентрации $T\text{CO}_2$ может быть связан с изменением химического состава вод на межсуточном масштабе, а не с локальными процессами внутрисуточных изменений.

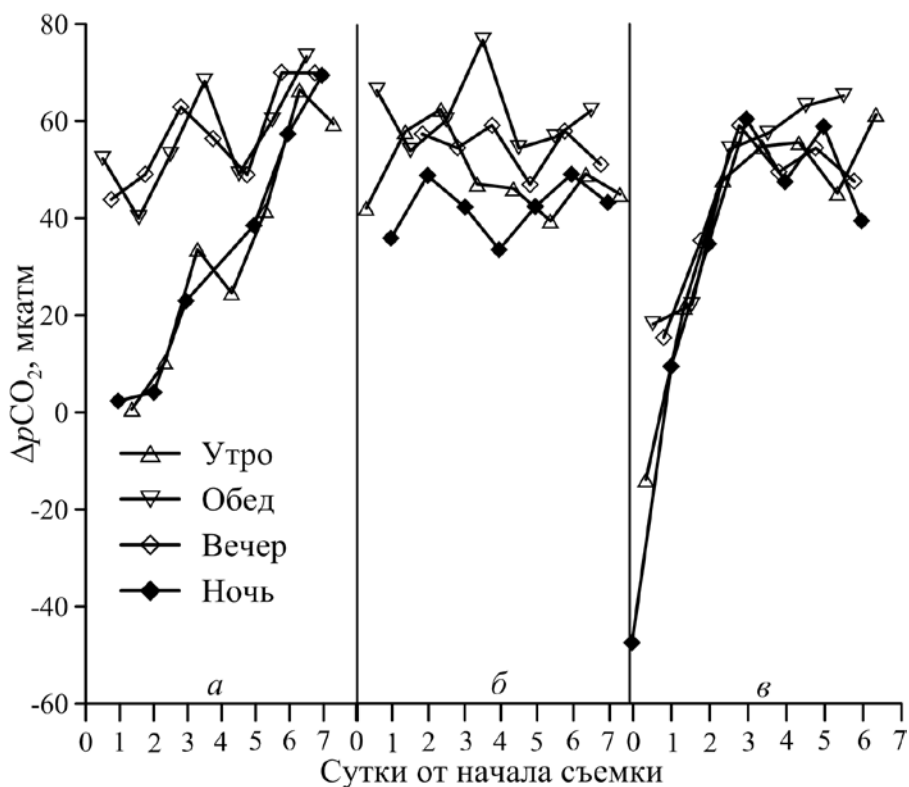
Представленные в табл. 3 характеристики диапазонов изменений $p\text{CO}_2$ и $T\text{CO}_2$ во время июльской съемки 2010 г. показывают, что интервал этих изменений для парциального давления был меньше, чем во время обеих майских съемок. Диапазон относительных изменений концентрации $T\text{CO}_2$ был больше, чем в мае 2011 г., но меньше, чем в мае 2010 г. Абсолютные значения концентраций были ниже, чем во время майских съемок. Возможной причиной этого является интенсивная ассимиляция, вследствие которой происходит понижение концентрации растворенного неорганического углерода в поверхностных водах.

Т а б л и ц а 3

Диапазоны $\Delta'p\text{CO}_2$ и $\Delta'T\text{CO}_2$ (%) и температурные характеристики ($^{\circ}\text{C}$) в разное время суток в июле 2010 г.

Глубина, м	Характеристики	$p\text{CO}_2$				$T\text{CO}_2$			
		7:00	12:00	18:00	23:00	7:00	12:00	18:00	23:00
0	Δ'	3,7	3,5	3,3	6,3	4,0	4,2	4,1	3,5
	Δt	0,5	0,6	0,9	0,8	0,5	0,6	0,9	0,8
	t_{cp}	26,2	26,4	26,4	26,2	26,2	26,4	26,4	26,2
0,5	Δ'	4,8	2,5	3,3	3,0	3,4	2,7	3,1	2,5
	Δt	0,5	0,6	0,9	0,8	0,5	0,6	0,9	0,8
	t_{cp}	26,2	26,4	26,4	26,2	26,2	26,4	26,4	26,2

Для оценки скорости изменения равновесного $p\text{CO}_2$ в поверхностном слое и направления потока CO_2 на рис. 6 представлены графики разности между $p\text{CO}_2$ в воде и атмосфере. Ход этих графиков показывает, что как во время ослабления апвеллинга, так и в его отсутствие для периода весеннего прогрева вод характерна тенденция к увеличению градиента $p\text{CO}_2$ ($\Delta p\text{CO}_2$) между водой и атмосферой. Если первоначальные значения в ходе обеих майских съемок были близки к равновесным, а в мае 2011 г. наблюдалась инвазия CO_2 из атмосферы, подтверждающая ведущую роль первично-продукционных процессов в ассимилировании CO_2 , то в дальнейшем вследствие повышения $\Delta p\text{CO}_2$ устанавливалось сравнительно стабильное состояние эвазии, при котором углекислый газ выделяется в атмосферу. Такое же состояние было характерно и для летней съемки 2010 г.



Р и с. 6. Графики изменения разности $p\text{CO}_2$ в поверхностном слое (0 м) и в атмосфере в районе океанографической платформы в мае 2010 г. (а), июле 2010 г. (б) и в мае 2011 г. (в)

В мае 2011 г. (рис. 6, в) $\Delta p\text{CO}_2$ в течение первых трех суток наблюдений увеличивался сравнительно равномерно. В дальнейшем в дневное время его рост продолжился, но скорость значительно уменьшилась. Для данных, полученных в другое время суток, были характерны флуктуации, в ходе которых периоды роста сменялись периодами понижения.

В июле 2010 г. устойчивых изменений на межсуточном масштабе не прослеживалось – для всех временных выборок отмечались разнонаправленные колебания. Значения, полученные в дневное время, во всех случаях были выше, чем в ночное. Результаты утренних и вечерних съемок, как правило, занимали промежуточное положение между этими граничными значениями.

Выводы

Полученные экспериментальные данные позволили проследить суточный ход и межсуточные изменения содержания углекислого газа и растворенного неорганического углерода в прибрежных водах Южного берега Крыма в условиях повышения температуры поверхностного слоя вод в весенний период, а также стабильно высоких температур в летний период. В один из экспедиционных периодов весенний прогрев вод характеризовался существенным повышением температур при ослаблении апвеллинга. Было показано, что характеристики суточного хода и межсуточных изменений компонентов

карбонатной системы, в первую очередь равновесного парциального давления углекислого газа в поверхностном слое, в значительной степени определяются гидрологическими характеристиками (температурой) и интенсивностью первично-продукционных процессов. Значительное снижение температуры воды, характерное в период развития апвеллинга, приводит к уменьшению абсолютных значений $p\text{CO}_2$, а интенсивный прогрев вод в период ослабления апвеллинга – к их увеличению вследствие преобладающего влияния температуры. Суточный ход $p\text{CO}_2$ в период ослабления апвеллинга характеризуется максимальными величинами в дневное время. Аналогичный суточный ход $p\text{CO}_2$ характерен и для летнего периода, когда первично-продукционные процессы поддерживаются в значительной степени за счет процессов регенерации биогенных элементов и суточный ход температур поверхностного слоя с дневным максимумом определяет максимальные величины $p\text{CO}_2$ в дневное время. Для летнего периода характерны высокие значения $p\text{CO}_2$ в поверхностном слое морской воды, превышающие соответствующие значения в атмосфере, т. е. наблюдается эвазия углекислого газа из морской среды в атмосферу. Весной, в период интенсивных первично-продукционных процессов и на заключительном этапе ослабления апвеллинга биологические процессы превалируют над физическими, что приводит к инвазии углекислого газа из атмосферы в морскую воду.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Жоров В.А., Абакумова Т.Н., Совга Е.Е. и др. Об обмене CO_2 между морем и атмосферой в некоторых районах Черного моря // *Океанология*. – 1981. – XXI, вып. 1. – С. 55 – 62.
2. Жоров В.А., Совга Е.Е., Абакумова Т.Н. Геохимические особенности распределения CO_2 в некоторых районах Черного моря // *Геохимия*. – 1979. – № 9. – С. 1392 – 1403.
3. Земляной А.Д., Батраков Г.Ф., Еремеев В.Н. Оценка скорости обмена CO_2 между атмосферой и черноморскими водами по радиоуглеродным данным // *Комплексные океанографические исследования Черного моря*. – Севастополь: МГИ АН Украины, 1984. – С. 120 – 125.
4. Игнатъева 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: МГИ НАН Украины, 2004. – Вып. 10. – С. 130 – 140.
5. Игнатъева О.Г. Состояние компонентов карбонатной системы вод Севастопольской бухты по данным экспедиционных исследований 2006 – 2007 гг. // *Морской экологический журнал*. – 2009. – VIII, № 2. – С. 37 – 48.
6. Хоружий Д.С. Опыт прямого определения парциального давления углекислого газа ($p\text{CO}_2$) и концентрации растворенного неорганического углерода (TCO_2) в прибрежных водах Черного моря летом 2009 г. // *Экологическая безопасность прибрежной и шельфовой зон и комплексное использование ресурсов шельфа*. – Севастополь: МГИ НАН Украины, 2009. – Вып. 20. – С. 195 – 203.
7. 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. // *Там же*. – Севастополь: МГИ НАН Украины, 2010. – Вып. 21. – С. 136 – 145.
8. Millero F.J. The Marine Inorganic Carbon Cycle // *Chem. Rev.* – 2007. – 107, № 2. – P. 308 – 341.

9. Хоружий Д.С. Использование приборного комплекса AS-C3 для определения парциального давления углекислого газа и концентрации неорганического углерода в морской воде // Экологическая безопасность прибрежной и шельфовой зон и комплексное использование ресурсов шельфа. – Севастополь: МГИ НАН Украины, 2010. – Вып. 23. – С. 260 – 272.
10. LI-7000 CO₂/H₂O Analyzer Instruction Manual. – LI-COR, Inc., 2004. – 222 p.
11. AS-C3 DIC Analyzer Instruction Manual. – Apollo SciTech, Inc., 2004. – 20 p.
12. Biogeochemical processes at the land-sea boundary / Eds. P. Lasserre, J.-M. Martin. – Elsevier, 1986. – 214 p.
13. Borges A.V. Present Day Carbon Dioxide Fluxes in the Coastal Ocean and Possible Feedbacks Under Global Change // Oceans and the Atmospheric Carbon Content. – Springer Science+Business Media B.V., 2011. – P. 47 – 79.
14. Chen C.T.A., Borges A.V. Reconciling opposing views on carbon cycling in the coastal ocean: Continental shelves as sinks and near-shore ecosystems as sources of atmospheric CO₂ // Deep-Sea Res. Part II. – Apr. 2009. – 56 (8). – P. 578 – 590.
15. Kempe S. Coastal Seas: A Net Source or Sink of Atmospheric Carbon Dioxide? – Texel, the Nederland: LOICZ, 1995. – 27 p.
16. Edson J.B., DeGrandpre M.D., Frew N. et al. Investigations of air-sea gas exchange in the CoOP Coastal Air-Sea Chemical Exchange Project // Oceanogr. – 2008. – 21, № 4. – P. 34 – 45.
17. <http://dvs.net.ua>.

Морской гидрофизический институт НАН Украины,
Севастополь
E-mail: khoruzhiy@mail.ru,
sergey_konovalov@yahoo.com

Материал поступил
в редакцию 10.04.12
После доработки 27.06.12

АНОТАЦІЯ На підставі натурних досліджень, виконаних в травні та липні 2010 р., а також в травні 2011 р., аналізуються закономірності добового ходу та міждобових змін рівноважного парціального тиску вуглекислого газу ($p\text{CO}_2$) та концентрації сумарного розчиненого неорганічного вуглецю (TCO_2) в поверхневому шарі прибережних вод Чорного моря. Обговорюється вплив гідрологічних характеристик вод (температури) та біологічних процесів, а також динаміки вод на добовий хід і міждобові зміни $p\text{CO}_2$, TCO_2 , а також різниці $p\text{CO}_2$ в поверхневому шарі води та приводному шарі атмосфери. Показано, що температура води є основним чинником, що впливає на величину $p\text{CO}_2$, в період апвелінгу та літнього прогрівання вод, тоді як в період весняного прогрівання вод у відсутність апвелінгу можна припускати переважаючий вплив первинно-продукційних процесів.

Ключові слова: рівноважний парціальний тиск вуглекислого газу ($p\text{CO}_2$), сумарний розчинений неорганічний вуглець (TCO_2), добовий хід, міждобові зміни, поверхневий шар, прибережні води Чорного моря, апвелінг.

ABSTRACT Regularities of diurnal and inter-diurnal variations of carbonic acid ($p\text{CO}_2$) equilibrium partial pressure and concentration of total dissolved inorganic carbon (TCO_2) in the surface layer of the Black Sea coastal waters are analyzed based on *in situ* research in May and July, 2010, and in May, 2011. Influence of water hydrological characteristics (temperature), biological processes and water dynamics upon the diurnal and inter-diurnal variations of $p\text{CO}_2$, TCO_2 and differences of $p\text{CO}_2$ in the water surface layer and the atmospheric near-surface layer is discussed. It is shown that the water temperature is a basic factor influencing the value of $p\text{CO}_2$ during the periods of upwelling and water heating in summer, whereas during water heating in spring when upwelling is absent, influence of primary-production processes can be assumed to be dominating.

Keywords: equilibrium partial pressure of carbonic acid ($p\text{CO}_2$), total dissolved inorganic carbon (TCO_2), diurnal variation, inter-diurnal changes, surface layer, Black Sea coastal waters, upwelling.