

НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК УКРАИНЫ
МОРСКОЙ ГИДРОФИЗИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

**Мониторинг прибрежной зоны на
Черноморском экспериментальном
подспутниковом полигоне**

Под редакцией академика НАН Украины В.А. Иванова,
доктора физ.-мат. наук В.А. Дулова

СЕВАСТОПОЛЬ
НЦП «ЭКОСИ-ГИДРОФИЗИКА»
2014

Мониторинг прибрежной зоны на Черноморском экспериментальном подспутниковом полигоне / под ред. В.А. Иванова, В.А. Дулова; НАН Украины, Морской гидрофизический институт. – Севастополь, 2014. – С. 526, ил. 359, табл. 83, библи. 544.

Монография посвящена выборочным исследованиям, выполненным в рамках научно-технологического проекта «Мониторинговые исследования состояния прибрежной экосистемы при использовании Черноморского экспериментального подспутникового полигона», и объединенным общей направленностью на развитие технологий мониторинга и оценки современного состояния морской среды. Основное внимание уделено концепции подспутникового полигона, недавно возникшим техническим средствам и технологиям мониторинга морской среды, а также оценкам современного состояния морской среды на Черноморском подспутниковом полигоне и в Черноморском регионе. Представленные материалы характеризуют возможности Морского гидрофизического института и Черноморского экспериментального подспутникового полигона в области исследования и мониторинга морской среды. Монография рассчитана на широкий круг специалистов, аспирантов и студентов в областях океанологии, рационального природопользования, дистанционного зондирования океана из космоса.

Моніторинг прибережної зони на Чорноморському експериментальному підспутниковому полігоні / за ред. В.О. Іванова, В.О. Дулова; НАН України, Морський гідрофізичний інститут. – Севастополь, 2014. – С. 526, рис. 359, табл. 83, біблі. 544.

Монографія присвячена вибірковим дослідженням, які виконані у рамках науково-технічного проекту «Моніторингові дослідження стану прибережної екосистеми при використанні Чорноморського експериментального підспутникового полігону», та які об'єднані загальною спрямованістю на розвиток технологій моніторингу та оцінки сучасного стану морського середовища. Основна увага приділена концепції підспутникового полігону, технічним засобам, які виникли нещодавно, і технологіям моніторингу морського середовища, а також оцінкам сучасного стану морського середовища на Чорноморському підспутниковому полігоні і в Чорноморському регіоні. Представлені матеріали характеризують можливості Морського гідрофізичного інституту і Чорноморського експериментального підспутникового полігону в області дослідження та моніторингу морського середовища. Монографія розрахована на широке коло фахівців, аспірантів і студентів в областях океанології, раціонального природокористування, дистанційного зондування океану з космосу.

Monitoring of the coastal zone in the Black Sea experimental sub-satellite testing area / Eds. Academician of NASU V.A. Ivanov and Dr. Sci. V.A. Dulov; NAS of Ukraine, Marine Hydrophysical Institute. – Sevastopol, 2014. – 526 p., 355 fig., 83 tables, 542 references.

The monograph is dedicated to selected studies carried out within the scientific-technological project «Monitoring research of the coastal ecosystem state using the Black Sea experimental sub-satellite testing area» and united by a common orientation on development of technologies for monitoring and evaluation of the contemporary state of marine environment. The focus of the paper lies in the concept of sub-satellite testing area, latest technical equipment and technologies for marine environmental monitoring, as well as assessment of contemporary state of marine environment of the Black Sea sub-satellite testing area and Black Sea region. The presented results of studies demonstrate the capabilities of Marine Hydrophysical Institute and the Black Sea experimental sub-satellite testing area in researching and monitoring marine environment. The monograph is meant for a wide range of specialists, post-graduates and students majoring in marine science, environmental management, remote sensing of the ocean from space.

Рецензенты:

член-корреспондент РАН, доктор географических наук С.Д. Добролюбов (географический факультет Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова)
профессор, доктор физико-математических наук В.Б. Залесный (Институт вычислительной математики РАН)

Печатается по решению Ученого совета МГИ НАН Украины, протокол № 1 от 24.01.2013

4.2 ОБЩИЙ НЕОРГАНИЧЕСКИЙ УГЛЕРОД, КАРБОНАТНАЯ СИСТЕМА И ПОТОКИ УГЛЕКИСЛОГО ГАЗА В ПРИБРЕЖНОЙ ЗОНЕ ЮЖНОГО БЕРЕГА КРЫМА: МОНИТОРИНГ, ХАРАКТЕРИСТИКА, ДИНАМИКА.

Коновалов С.К., Кондратьев С.И., Хоружий Д.С., Медведев Е.В., Моисеенко О.Г.

Морской гидрофизический институт, Севастополь

Исследование процессов газообмена на границе океан-атмосфера является одной из наиболее важных задач современной химической океанографии. Интерес к переносу углекислого газа (CO_2) между атмосферой и океаном обусловлен в первую очередь той ролью, которую играет CO_2 , как основной парниковый газ антропогенного происхождения, в глобальных процессах, влияющих на формирование климата и изменение фундаментальных характеристик морской среды. Океан является важным звеном в процессах поглощения углекислого газа антропогенного происхождения из атмосферы, а депонирование и трансформация дополнительного углекислого газа приводит к существенным изменениям характеристик морской среды, экосистемы моря в целом.

Равновесное парциальное давление CO_2 в морской воде, определяющее направление и величину потока углекислого газа на границе вода-атмосфера, зависит, в первую очередь, от состояния карбонатной системы. Актуальность исследования карбонатной системы морской воды при изучении гидрохимических характеристик акваторий обусловлена двумя обстоятельствами. Во-первых, карбонатная система является важнейшей из буферных систем, определяющих кислотно-основной баланс морской воды. Во-вторых, информация о состоянии карбонатной системы позволяет оценивать направления потока углекислого газа на границе раздела океана и атмосферы [36, 40].

Состояние карбонатной системы в свою очередь в значительной степени зависит как от общего содержания неорганического углерода, щелочности и pH, так и от гидрологических характеристик воды, прежде всего, от температуры, которая влияет на константы диссоциации угольной кислоты, а также определяет растворимость CO_2 в морской воде. Изучение характеристик неорганической составляющей цикла углерода (карбонатной системы) в Черном море выполнялось до недавнего времени [2, 3, 5 – 7, 9 – 11, 21] лишь по косвенным данным, расчетам с использованием величин щелочности и pH, которые в свою очередь зависят от способа их измерения и точности оценки необходимых констант. Это определяет существенную неоднозначность таких результатов, определяет необходимость и практическую значимость получения и анализа результатов прямого определения равновесного парциального давления углекислого газа и растворенного неорганического углерода.

Изучению карбонатной системы морской воды посвящено значительное число исследований, большинство которых проводилось в открытой части акваторий морей и океанов [35, 39 – 41]. Было показано, что для открытых акваторий направление переноса CO_2 является относительно стабильным показателем, определяемым главным образом

географической широтой рассматриваемой акватории, тогда как в случае прибрежных вод направление и величина потока CO_2 может существенно варьировать в пределах одного бассейна в течение сезона. Ключевая роль в поглощении CO_2 из атмосферы отводится шельфовым водам северной части Атлантического океана [29, 42].

До недавнего времени исследованиям прибрежных районов уделялось меньше внимания, так как их площадь невелика в сравнении с площадью открытых акваторий. Площадь прибрежных районов незначительно превышает 7% от общей площади поверхности океана [34]. Исследованию специфических особенностей прибрежных вод и их роли в процессах переноса неорганического углерода между атмосферой, сушей и океаном посвящен ряд работ [23, 27, 34]. Вследствие интенсивного взаимодействия между морской водой, донными отложениями, атмосферой и берегом, биогеохимические процессы в этих регионах существенно отличаются от типичных для открытых акваторий. Наряду с этим, 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. Вследствие более интенсивного протекания биогеохимических процессов в этих областях, их вклад в глобальный цикл углерода оказывается более значительным. По существующим оценкам сток атмосферного CO_2 в прибрежной зоне достигает 21% от суммарной величины для океана в целом [25, 27]. С другой стороны, прибрежные районы, подверженные значительному береговому стоку, являются источником углекислого газа для атмосферы вследствие трансформации карбонатной системы вод суши [33]. Вследствие этого при выполнении количественных оценок потоков углерода необходимо учитывать особый характер процессов с участием неорганического углерода в прибрежных водах.

В прибрежных водах Черного моря регулярные прямые измерения равновесного парциального давления углекислого газа ($p\text{CO}_2$) и суммарного растворенного неорганического углерода (TCO_2) были начаты в отделе биогеохимии моря МГИ НАНУ сравнительно недавно – в 2009 г. Гидрохимические характеристики вод Черного моря отличаются от вод океанов. В частности, соленость черноморских вод почти в 2 раза ниже, чем океанических вод, тогда как содержание растворенного неорганического углерода в водах Черного моря примерно в 1,5 раза превышает соответствующую величину для вод океанов [4]. Некоторые результаты предыдущих исследований опубликованы в работах [5 – 7, 9 – 11].

При изучении динамики обмена углекислого газа между морской водой и атмосферой большой интерес представляет установление временных масштабов наблюдаемых изменений от внутрисуточного до сезонного [28], что связано со значительной пространственно-временной изменчивостью биологических и физических процессов, влияющих на состояние карбонатной системы морской прибрежной среды. Это дает возможность оценить вклад различных факторов, влияющих на карбонатную систему, а также направление и величину потока CO_2 . По этой причине актуальной является задача получения экспериментальных данных о содержании и распределении в морской воде неорганических со-

ставляющих цикла углерода (общий неорганический углерод, равновесное парциальное давление CO_2), а также величины щелочности и pH с целью анализа карбонатной системы и изменений равновесного парциального давления углекислого газа в поверхностном слое морской воды в сравнении с динамикой парциального давления углекислого газа в приводном слое атмосферы.

1. Экспедиционные исследования (мониторинг) в прибрежной зоне южного берега Крыма.

В процессе мониторинга выполнялись наблюдения за содержанием и вертикальным распределением кислорода и элементов неорганической части цикла углерода (величина pH, щелочность, суммарное содержание неорганического углерода и равновесное парциальное давление углекислого газа – $p\text{CO}_2$) в воде и парциальное давление углекислого газа ($p\text{CO}_2$) в приводном слое атмосферы. Кроме того, получались данные о термохалинной структуре вод, а также скорости и направлении ветра в приводном слое атмосферы.

Гидролого-гидрохимические наблюдения выполнялись в периоды с 22 мая по 1 июня, с 24 июля по 9 августа, со 2 по 12 октября и с 22 ноября по 3 декабря 2012 года, а также с 15 мая по 3 июня, с 3 по 12 сентября, с 26 ноября по 5 декабря 2013 года. В процессе выполнения экспедиционных гидролого-гидрохимических наблюдений выполнялся отбор проб с трех поверхностных горизонтов 0, 0.5 и 5.0 метров от двух до четырех раз в сутки. Анализ проб воды выполнялся непосредственно после отбора или в процессе отбора проб воды в лаборатории, развернутой на стационарной океанографической платформе (СОП) Экспериментально отделения Морского гидрофизического института (ЭО МГИ) НАН Украины, п. Кацивели.

Экспериментальные исследования 22 мая – 1 июня 2012 г. Вертикальное распределение температуры в период проведения экспедиционных исследований характеризовалось тем (рис. 1), что в начале съемки поверхностный пятиметровый слой вод был прогрет до 19.6°C . В слое от 6 до 10 метров наблюдался резкий термоклин, а ниже 10-метровой глубины температура воды была менее 9°C . Начавшийся 25 мая мощный апвеллинг привел к понижению температуры поверхностных вод почти до 8°C (глубже 15 метров температура была ниже 7.5°C), после чего происходил постепенный прогрев поверхностных вод, который был прерван 30 мая началом следующего апвеллинга.

Изменения в вертикальном распределении диоксида углерода в верхнем пятиметровом слое вод соотносились с динамикой температуры под влиянием процессов апвеллинга следующим образом (рис. 2). Первоначально $p\text{CO}_2$ на горизонтах 0 и 0.5 м было более чем на 50 мкاتم выше, чем на глубине 5 м, и более чем на 100 мкاتم превышало парциальное давление CO_2 в приводном слое атмосферы.

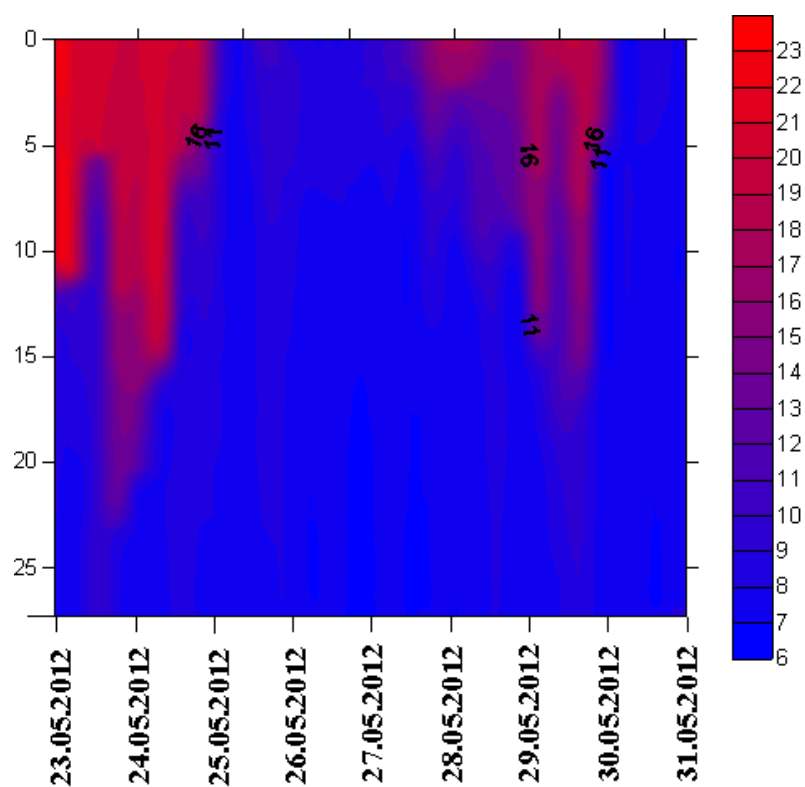


Рис. 1 Вертикальное распределение температуры вод в мае 2012 г.

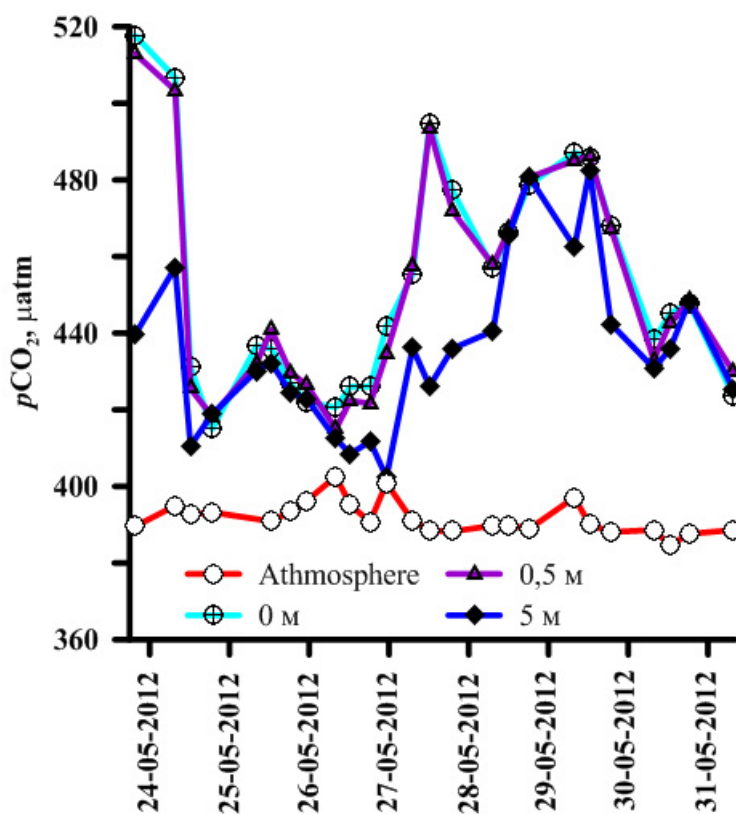


Рис. 2 Парциальное давление CO_2 в атмосфере и поверхностных водах в мае 2012 г.

С развитием апвеллинга, подъемом к поверхности холодных вод, наблюдаемая разность $p\text{CO}_2$ в приповерхностном горизонте и на глубине 5 м в течение следующих двух суток уменьшилась и не превышала 10 мкатм. Повышение температуры воды, начавшееся 27 мая и продолжавшееся в течение следующих трех суток, сопровождалось увеличением $p\text{CO}_2$ и температуры, первоначально на горизонтах 0 и 0,5 м, а затем и на горизонте 5 м.

Начавшийся 30 мая апвеллинг снова привел к быстрому уменьшению $p\text{CO}_2$ прежде всего на глубине 5 м, затем в приповерхностном слое воды, после чего значения $p\text{CO}_2$ верхнем 10-метровом слое вод стали одинаковыми (разность полученных значений не превышала погрешности метода определения). Как видно из рисунка, в продолжение всего периода исследований в мае 2012 г поток CO_2 был направлен из водной фазы в атмосферу.

Изменение содержания растворенного кислорода и насыщения поверхностного слоя вод кислородом в районе океанографической платформы в мае 2012 г представлено на рис. 3. Развитие апвеллинга привело к увеличению содержания растворенного кислорода с 6 мл/л до величины 7.3-7.4 мл/л, которая оставалась практически неизменной в течение 3-х суток и постепенно стала уменьшаться до 6.2 мл/л по мере прогрева вод. Последовавшая после 30 мая вторая волна охлаждения поверхностных вод вновь привела к увеличению содержания кислорода до 7.3 мл/л.

Заметных различий в содержании и насыщении вод кислородом на горизонтах 0 и 0.5 м зафиксировано не было, тогда как на горизонте 5 м содержание кислорода было как правило выше, а степень насыщения вод кислородом ниже, чем на поверхности. Следует отметить очень высокую степень насыщения вод кислородом на горизонте 5 м, почти 130%, наблюдавшуюся в первый день съемки, когда температура вод на 5 м была около 19⁰С. Пришедшие в результате апвеллинга холодные глубинные воды содержали кислорода больше, но были насыщены кислородом менее, чем на 100%, поскольку из-за уменьшения температуры существенно увеличивается растворимость кислорода в морской воде. Степень насыщения кислородом вод верхнего пятиметрового слоя в период практически всей съемки была выше 100%, то есть в весенний период поток кислорода был направлен из моря в атмосферу.

Изменение величин общей щелочности на трех исследованных горизонтах представлено на рис. 4. На первых двух станциях, при примерно одинаковой температуре воды, щелочность поверхностного слоя вод была заметно ниже, чем на глубине 5 м.

Подъем холодных глубинных вод в результате апвеллинга в начале съемки привел к тому, что щелочность на всех горизонтах увеличилась и стала практически одинаковой, причем для горизонта 5 м увеличение щелочности составило почти 40 мкмоль/л. Дальнейший постепенный прогрев вод в середине съемки сопровождался уменьшением общей щелочности с 3285 до 3230 мкмоль/л, тогда как вторая волна апвеллинга вновь привела к увеличению щелочности до 3285 мкмоль/л.

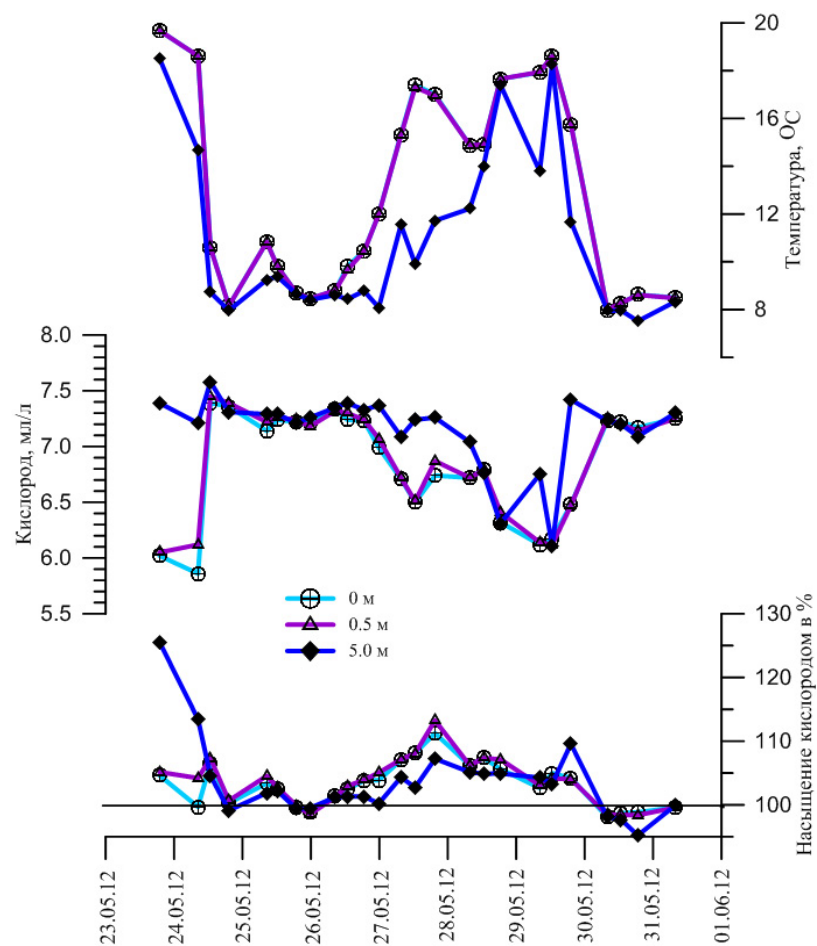


Рис. 3 Температура, содержание растворенного кислорода и насыщение кислородом поверхностных вод в мае 2012 г.

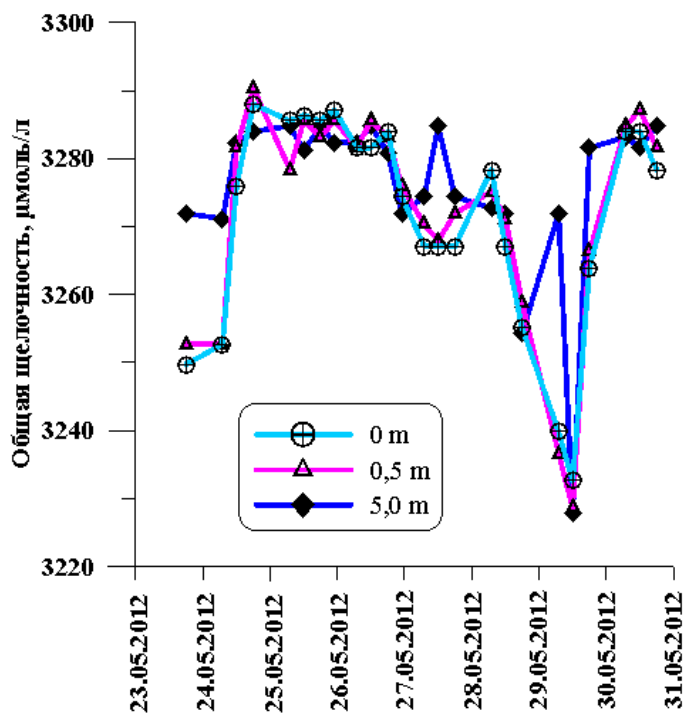


Рис. 4 Величина общей щелочности поверхностных вод в мае 2012 г.

Экспериментальные исследования с 24 июля по 9 августа 2012 г. Вертикальное распределение температуры по всей толще вод в период проведения экспедиционных исследований на СОП, представлено на рис. 5. Сезонный термоклин залегал на глубине 15 – 25 м, поэтому изменения температуры в придонном слое воды ниже термоклина не сказались на поверхностном слое, температура которого плавно возрастала от 24⁰С до 27⁰С.

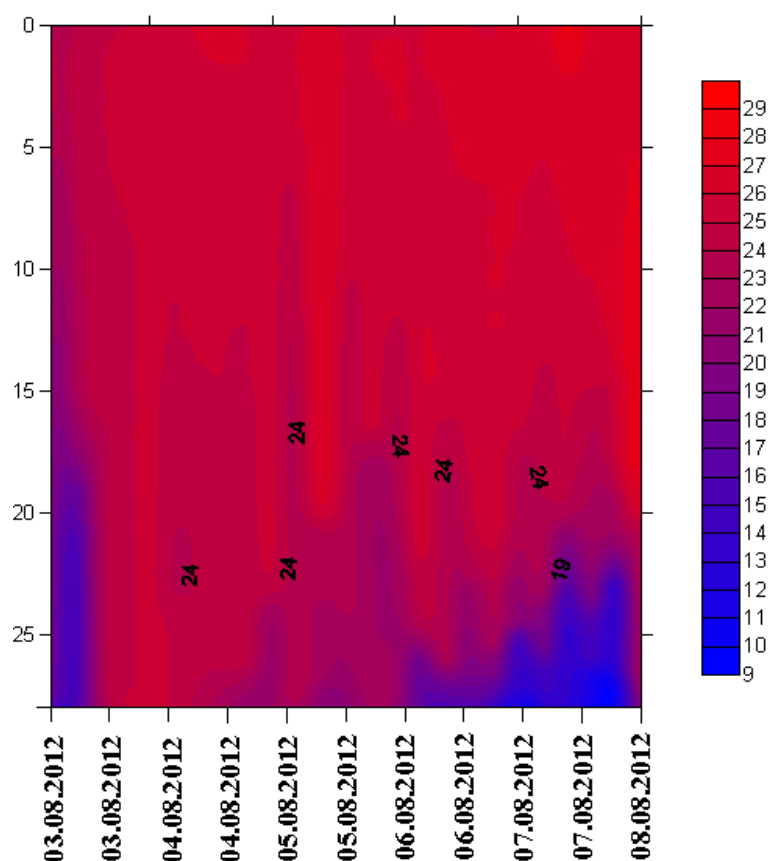


Рис. 5 Вертикальное распределение температуры вод в августе 2012 г.

Изменение содержания растворенного кислорода и насыщения вод кислородом представлено на рис. 6. Незначительное повышение температуры от 24⁰С до 26⁰С не оказало заметного влияния на содержание кислорода, которое изменялось в пределах 5.3-5.7 мл/л. Степень насыщения вод кислородом на протяжении всей съемки превышала 100%, колеблясь возле среднего значения 105-107%, что указывает на то, что поток кислорода был направлен из моря в атмосферу.

Изменение величины щелочности представлено на рис. 7. В то время, как температура поверхностных вод повышалась от 24⁰С до 27⁰С, величина общей щелочности постепенно снизилась от 3230 мкмоль/л до 3200 мкмоль/л.

Экспериментальные исследования 2 – 12 октября 2012 г. Вертикальное распределение температуры в период проведения экспедиционных исследований представлено на рис. 8. Изменения положения сезонного термоклина и его характеристик не повлияли на однородное распределение температуры в верхнем пятиметровом слое.

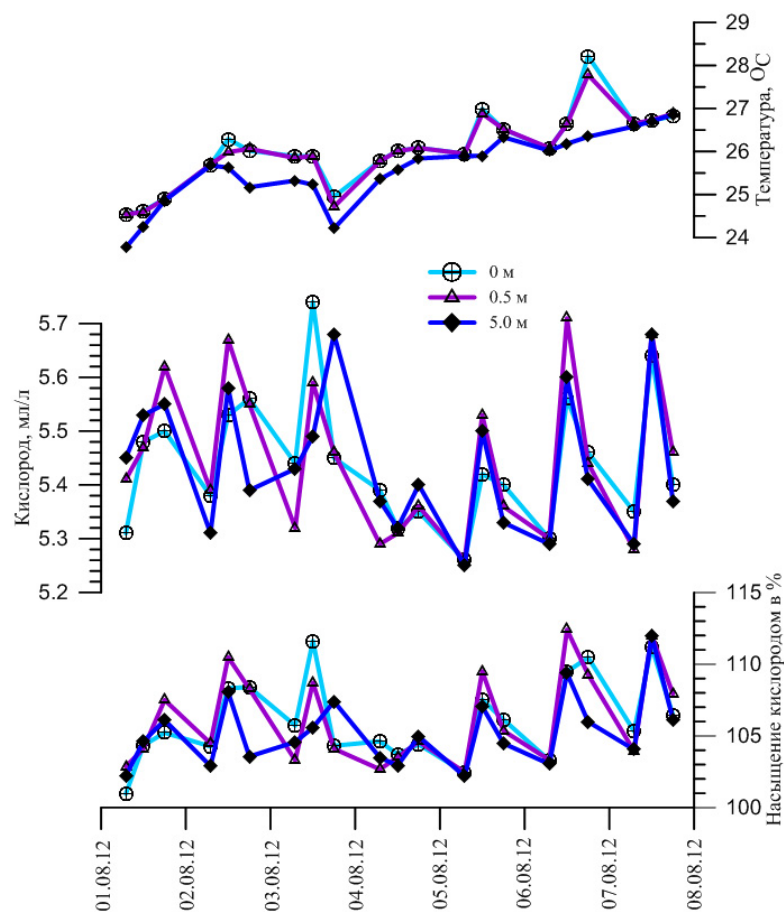


Рис. 6 Температура, содержание растворенного кислорода и насыщение кислородом поверхностных вод в августе 2012 г.

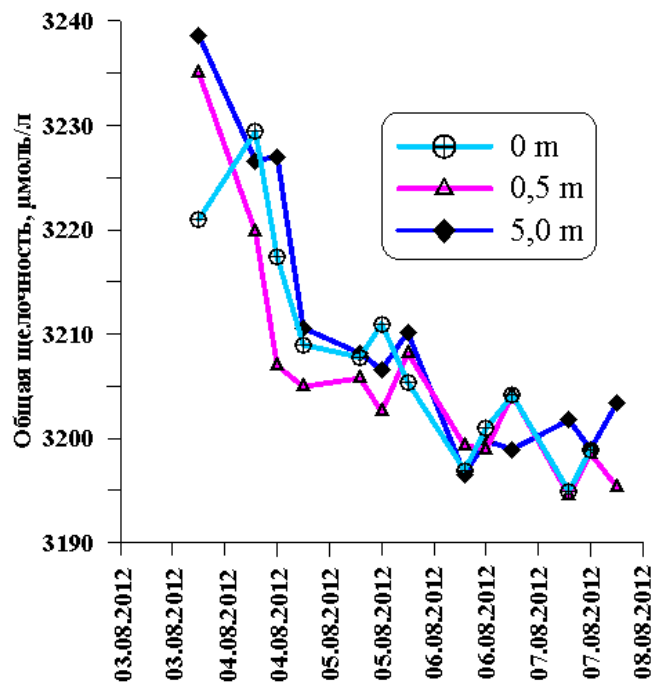


Рис. 7 Величина общей щелочности поверхностных вод в августе 2012 г.

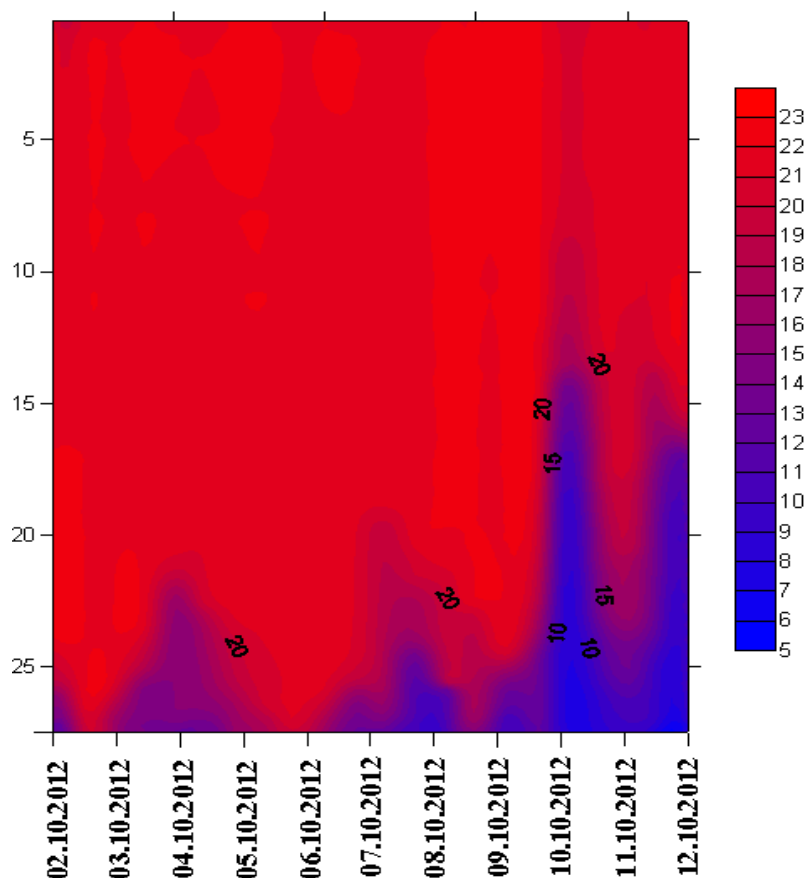


Рис. 8 Вертикальное распределение температуры вод в октябре 2012 г.

Содержание диоксида углерода в верхнем пятиметровом слое вод представлено на рис. 9. В продолжение периода исследований до 9 октября разность $p\text{CO}_2$ в поверхностном слое вод на 15-20 мкاتم превышала парциальное давление CO_2 в атмосфере, то есть поток CO_2 был направлен из водной фазы в атмосферу. Однако после 9 октября вертикальная динамика вод и снижение температуры воды привели к тому, что равновесное парциальное давление CO_2 в поверхностном слое вод снизилось и стало меньше $p\text{CO}_2$ в приводном слое атмосферы, определяя поток CO_2 из атмосферы в воду.

Вертикальное распределение кислорода (рис. 10), отличалось от такового для весенней и летней съемок более высоким содержанием и насыщением кислорода на поверхности, чем на горизонтах 0.5 и тем более 5.0 м. Насыщение вод кислородом на поверхности было почти всегда чуть выше 100%, чего нельзя сказать о горизонте 0.5 м, где насыщение колебалось в пределах 1% около 100%; и тем более о горизонте 5 м, насыщение вод которого кислородом периодически было менее 100%.

Направление потока кислорода на границе раздела вода-атмосфера в октябре изменялось в течение суток. В дневное время поток был направлен в атмосферу, однако в ночное время суток направление потока могло измениться, в зависимости от суточного хода температуры и интенсивности биолого-химических процессов продукции и потребления кислорода.

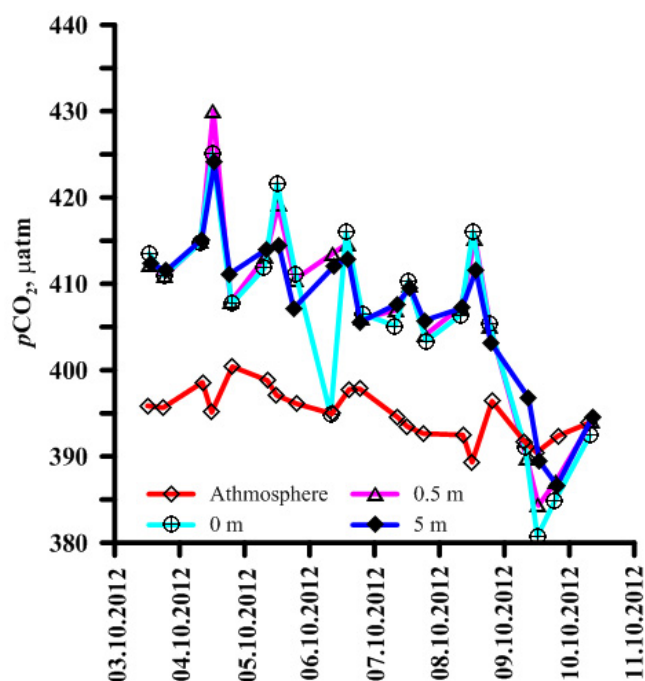


Рис. 9 Парциальное давление CO_2 в атмосфере и поверхностных водах в октябре 2012 г.

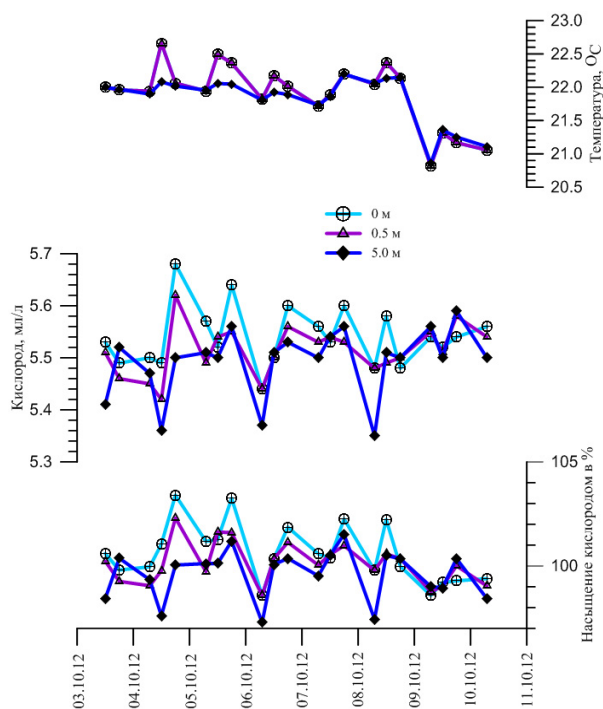


Рис. 10 Температура, содержание растворенного кислорода и насыщение кислородом поверхностных вод в октябре 2012 г.

По мере постепенного охлаждения поверхностного слоя вод величина щелочности постепенно возросла от 3285 мкмоль/л до 3310 мкмоль/л (рис. 11).

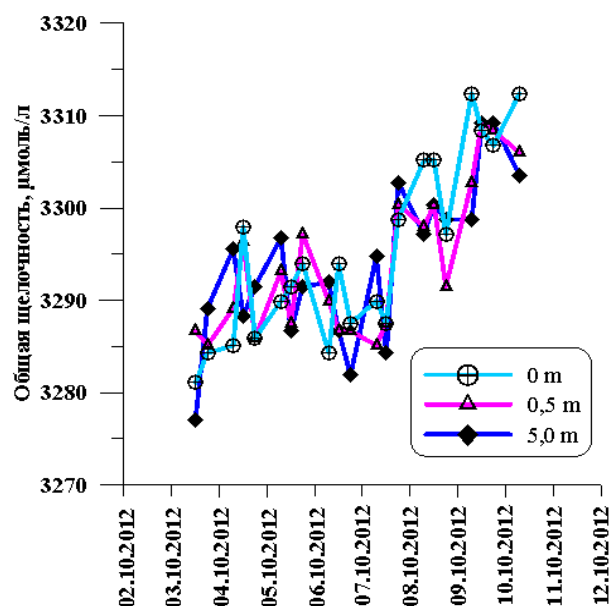


Рис. 11 Величина общей щелочности поверхностных вод в октябре 2012 г.

Экспериментальные исследования с 22 ноября по 3 декабря 2012 г. Вертикальное распределение температуры воды было практически однородным, а величина температуры изменялась незначительно в период проведения экспедиционных исследований (рис. 12).

На рис. 13 представлено изменение парциального давления диоксида углерода в атмосфере и поверхностном слое вод на стационарной океанографической платформе в ноябре 2012 г. В этот период, в отличие от всех предыдущих экспедиций этого года, поток диоксида углерода был направлен устойчиво из атмосферы в море, поскольку содержание диоксида углерода в атмосфере было примерно на 50 мкатм выше равновесного парциального давления CO_2 в поверхностном слое воды.

Изменение содержания растворенного кислорода и насыщения вод кислородом в районе океанографической платформы в ноябре-декабре 2012 г представлено на рис. 14. Незначительные изменения температуры не оказывали заметного влияния на содержание кислорода, которое изменялось в пределах 6.0-6.3 мл/л. В отличие от других сезонов этого года, степень насыщения вод кислородом на протяжении всей съемки была заметно ниже 100%, колеблясь возле среднего значения 95%. Таким образом, поток кислорода, как и диоксида углерода, был направлен из атмосферы в море.

Экспериментальные исследования 15 мая – 3 июня 2013 г. Вертикальное распределение температуры вод под СОП в период проведения экспедиционных исследований представлено на рис. 15. Аналогично результатам майских исследований 2012 года, в наблюдавшийся в начале съемки прогретый до 19-20⁰С верхний 10-метровый слой вод многократно проникали более холодные воды из нижних горизонтов, которые в некоторых случаях достигали поверхности моря.

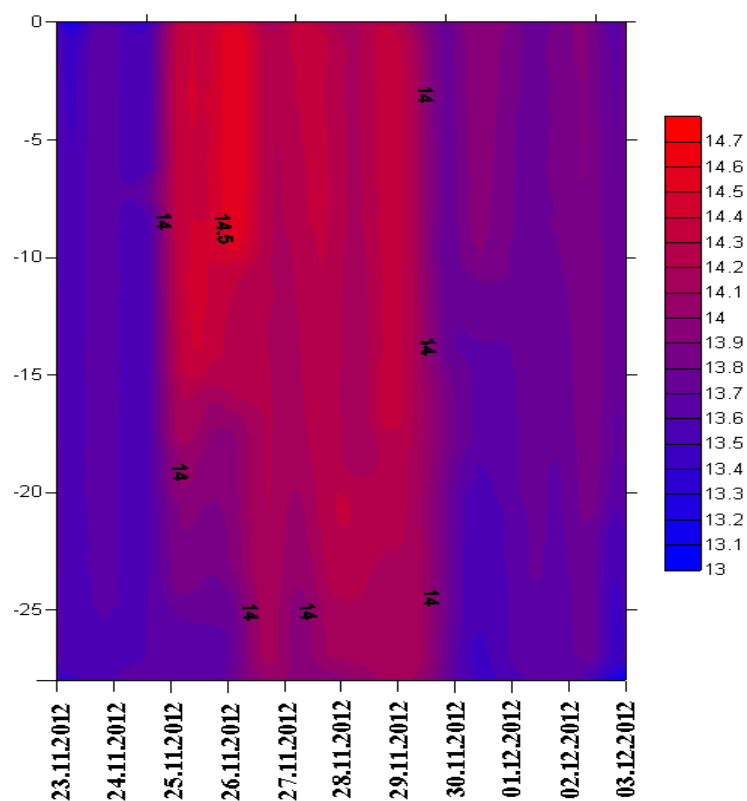


Рис. 12 Вертикальное распределение температуры вод в ноябре 2012 г.

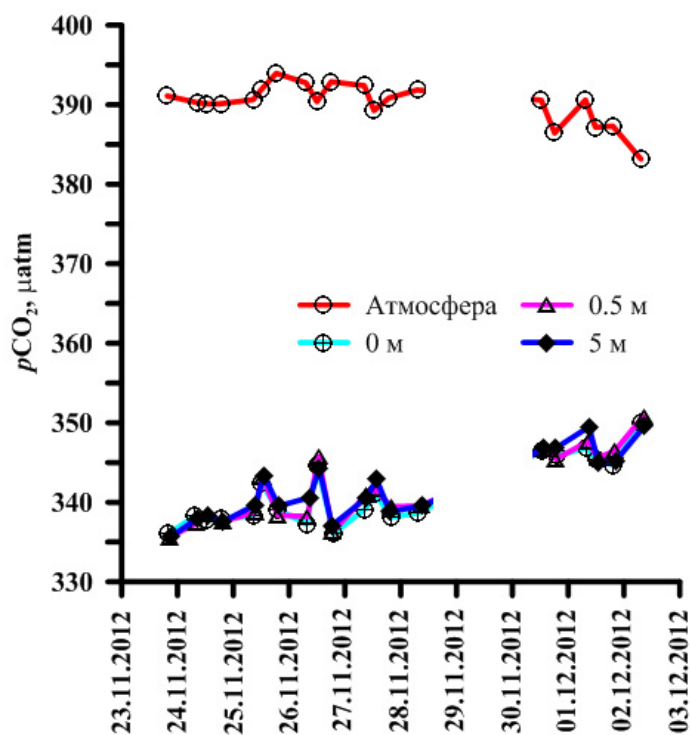


Рис. 13 Парциальное давление CO_2 в атмосфере и поверхностных водах в ноябре-декабре 2012 г.

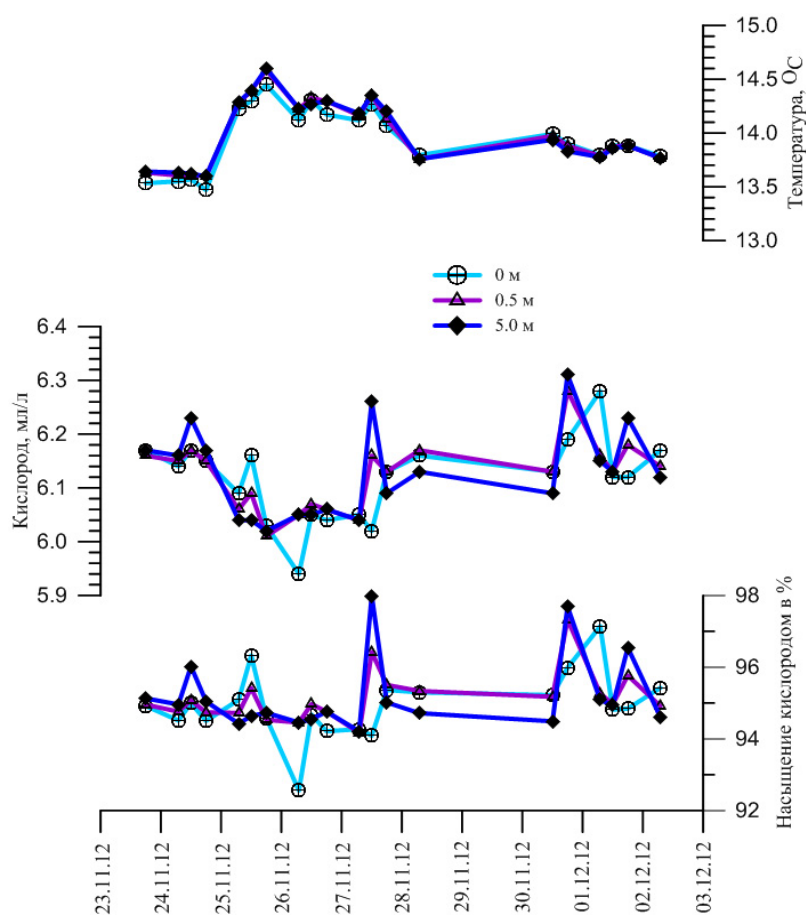


Рис. 14 Температура, содержание растворенного кислорода и насыщение кислородом поверхностных вод в ноябре-декабре 2012 г.

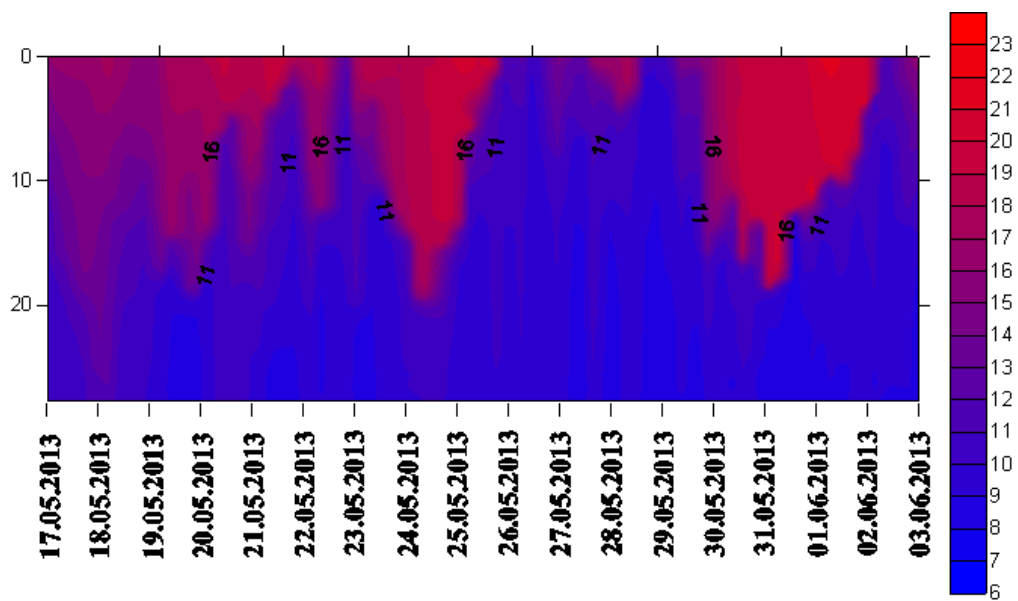


Рис. 15 Вертикальное распределение температуры вод в мае - июне 2013 г.

На рис. 16 представлено изменение парциального давления диоксида углерода в атмосфере и верхнем пятиметровом слое вод. Как и в период майских наблюдений 2012 года парциальное давление диоксида углерода в поверхностных водах было заметно выше, чем в атмосфере, даже в моменты максимальной интенсивности апвеллинга, подъема холодных вод к поверхности моря. Таким образом, поток диоксида углерода был направлен из водной фазы в атмосферу.

В начале съемки парциальное давление диоксида углерода на пятиметровом горизонте было заметно ниже, чем на поверхности, для некоторых станций различие достигало 50 мкатм. Затем в период апвеллинга PCO_2 поверхностных вод значительно уменьшилось и сравнялось с величиной на горизонте 5 м, достигнув значения около 420 мкатм. Последовавший после 23 мая прогрев вод одновременно увеличил парциальное давление диоксида углерода на всех изученных горизонтах, которое на поверхности превышало 540 мкатм. Затем, вследствие развития апвеллинга и поднятия к поверхности холодных вод, PCO_2 во всем пятиметровом слое резко упало до 420 мкатм и по мере прогрева поверхностных вод постепенно начало увеличиваться, выйдя на уровень около 500 мкатм. В завершающий день экспедиции усиление апвеллинга вновь привело к уменьшению равновесного парциального давления диоксида углерода в верхнем пятиметровом слое вод до минимальной величины около 415 мкатм.

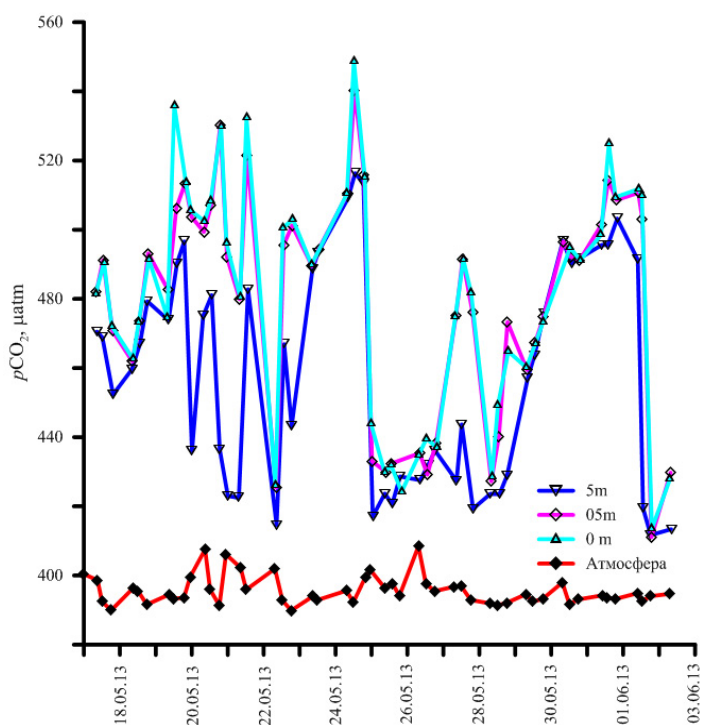


Рис. 16 Парциальное давление CO_2 в атмосфере и поверхностных водах в мае – июне 2013 г.

Изменения содержания общего неорганического углерода и равновесного парциального давления CO_2 были связаны обратной зависимостью (рис. 17). В начале съемки TCO_2 на пятиметровой глубине было выше, чем на поверхности, повышалось в периоды

апвеллингов и уменьшилось 30 мая – 1 июня, когда поверхность полигона заняли воды, прогретые до 20⁰С.

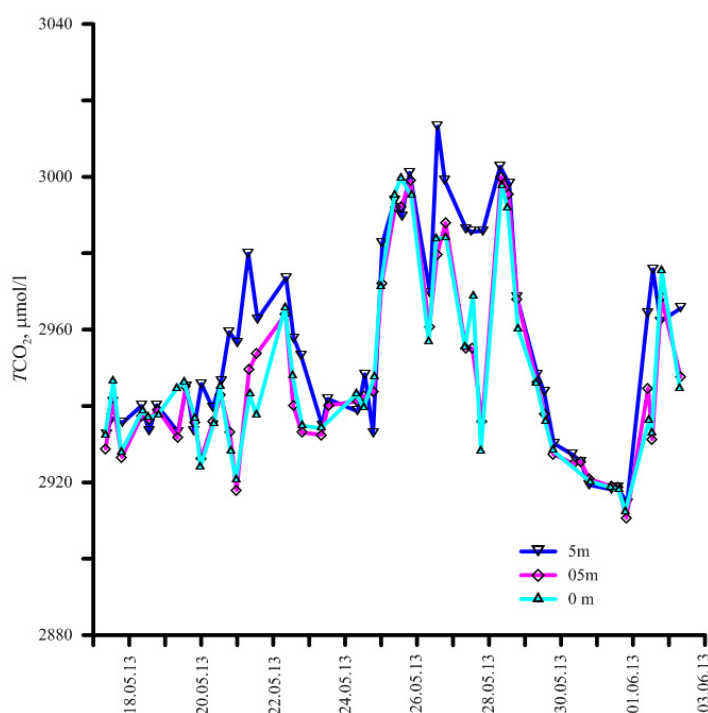


Рис. 17 Содержание общего неорганического углерода в поверхностных водах в мае – июне 2013 г.

Изменение величины общей щелочности в мае - июне 2013 г представлено на рис. 18. В начале съемки щелочность в верхнем 5-ти метровом слое находилась на уровне 3.29 – 3.30 мМ, увеличиваясь до величины 3.36 мМ во время апвеллинга 26-27 мая, после понижения температуры поверхностных вод до 10⁰С, и снижаясь до значения 3.28 мМ в период 30 мая - 1 июня, когда весь поверхностный пятиметровый слой занимали воды с температурой выше 20⁰С. Изменение содержания и степени насыщения вод кислородом в мае-июне 2013 г представлено на рис. 19. В начале съемки содержание кислорода, находившееся в пределах 6-7 мл/л, в прогретом поверхностном полуметровом слое вод было несколько ниже, чем на горизонте 5 метров. В те же периоды, когда температура на горизонте 5 метров не отличалась от поверхностной, содержание кислорода во всем верхнем пятиметровом слое вод было примерно одинаково.

Степень насыщения пятиметрового слоя вод в течение большей части периода наблюдений была выше 100%, на уровне 105-110%, следовательно поток кислорода был направлен из моря в атмосферу. Однако в период 26-28 мая, когда весь верхний пятиметровый слой занимали воды с температурой около 11⁰С, степень их насыщения в некоторые моменты опускалась ниже 100%.

Экспериментальные исследования с 3 по 12 сентября 2013 г. Вертикальное распределение температуры воды в период проведения экспедиционных исследований представлено на рис. 20. Достаточно однородное распределение температуры в прогретом до

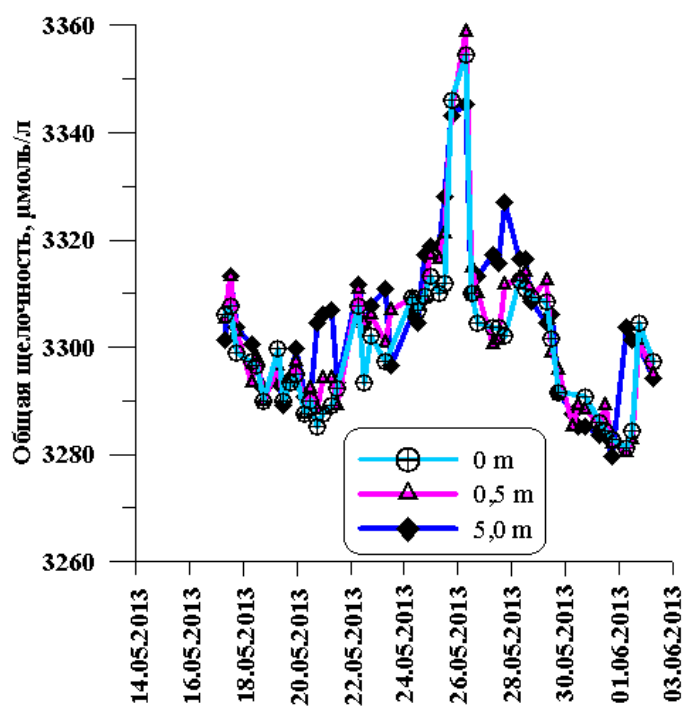


Рис. 18 Величина общей щелочности в поверхностных водах в мае - июне 2013 г.

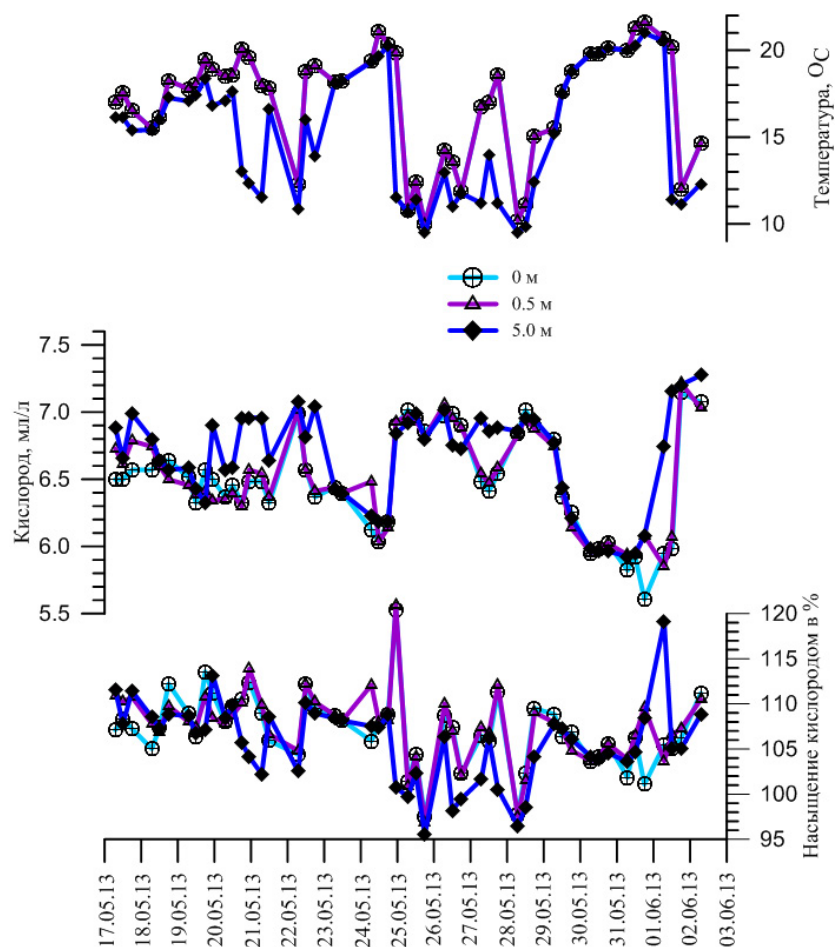


Рис. 19 Температура, содержание растворенного кислорода и насыщение кислородом поверхностных вод в мае – июне 2013 г.

21-22⁰ С верхнем пятиметровом слое было нарушено в результате апвеллинга в период 6-8 сентября, когда температура вод на поверхности понизилась до 10⁰С. После завершения апвеллинга поверхностный слой вновь заняли более теплые воды с температурой 20-21⁰ С.

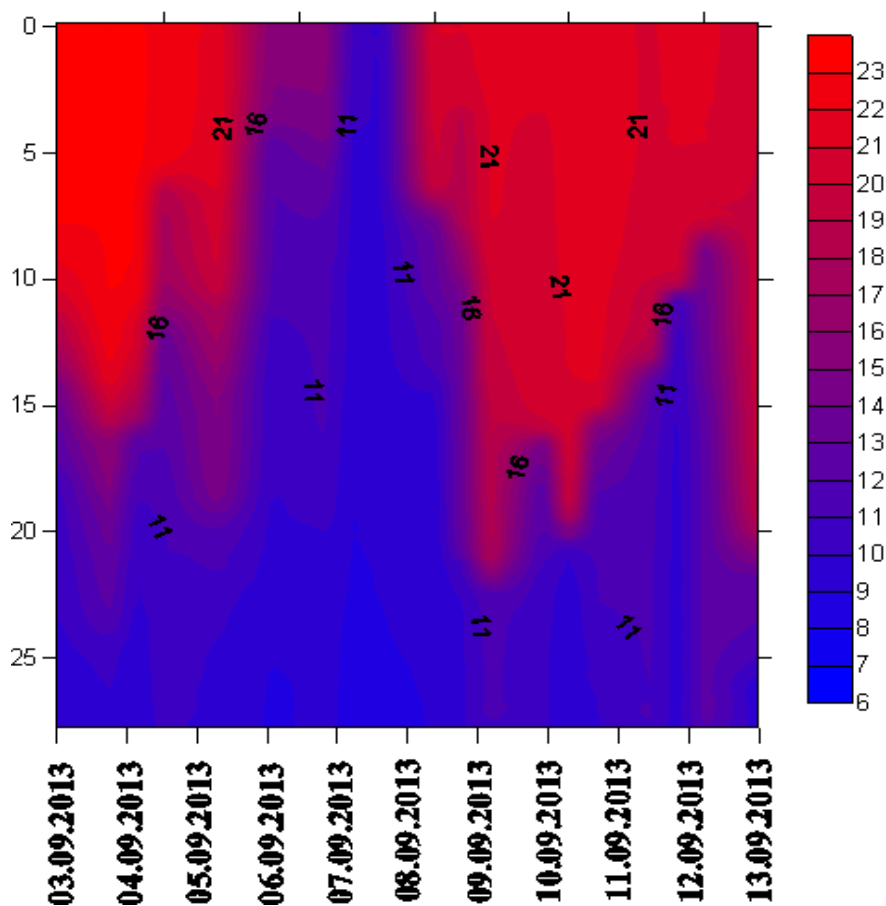


Рис. 20 Вертикальное распределение температуры вод в сентябре 2013 г.

Изменение парциального давления диоксида углерода в верхнем пятиметровом слое вод и в атмосфере над поверхностью моря в сентябре 2013 г представлено на рис. 21. В начале съемки, когда верхний пятиметровый слой вод был прогрет до 21-22⁰С, $p\text{CO}_2$ в поверхностном слое вод на 30-40 мкатм превышало парциальное давление CO_2 в атмосфере, то есть поток CO_2 был направлен из воды в атмосферу. В период апвеллинга 6-8 сентября направление потока осталось тем же, но разность $p\text{CO}_2$ снизилась до 15 мкатм. Эта величина сохранилась и в дальнейшем, когда поверхностные воды прогрелись до 20-21⁰ С.

Содержание общего неорганического углерода в верхнем пятиметровом слое вод представлено на рис. 22. В начале съемки концентрация общего неорганического углерода в прогретых поверхностных водах находилась на уровне 2880 мкМ, охлаждение поверхностных вод в результате апвеллинга 6-8 сентября сопровождалось увеличением TCO_2 до

максимального значения 3000 мкМ, а во время последующего прогрева поверхностного слоя величина TCO_2 снизилась до 2890 мкМ.

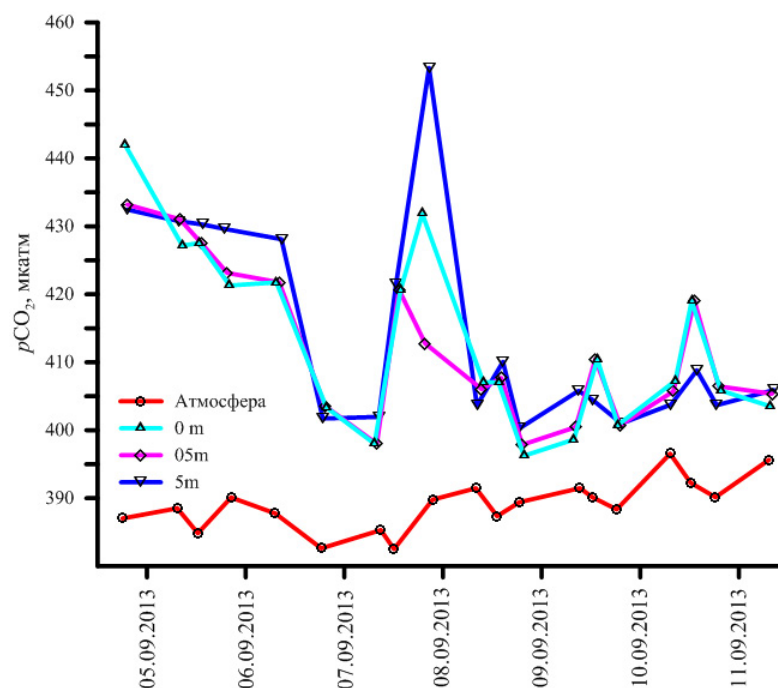


Рис. 21 Парциальное давление CO_2 в атмосфере и поверхностных водах в сентябре 2013 г.

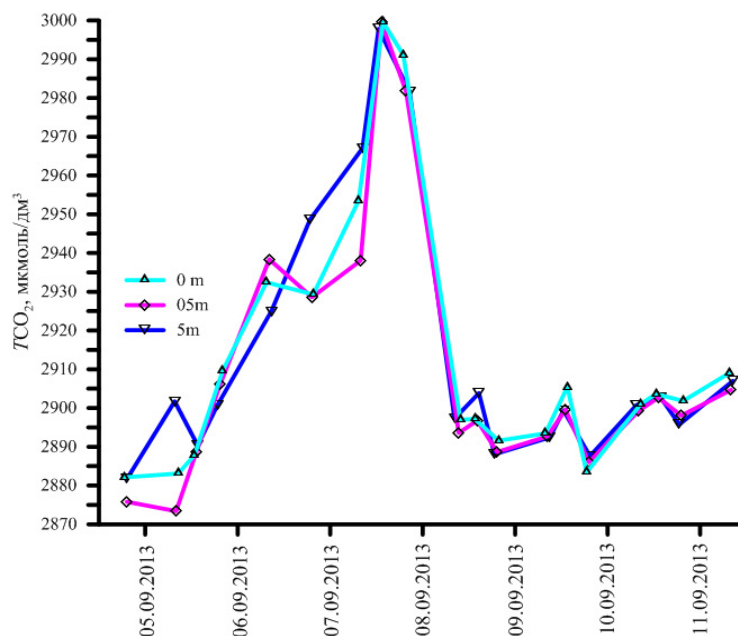


Рис. 22 Содержание общего неорганического углерода в поверхностных водах в сентябре 2013 г.

В начале съемки наблюдались максимальные величины общей щелочности от 3295 до 3305 мкмоль/л, после чего произошло резкое уменьшение до величины 3275 мкмоль/л (рис. 23). Затем наблюдалось плавное увеличение общей щелочности до значения 3290

мкмоль/л, причем мощный апвеллинг 6-7 сентября, заметно изменивший содержание кислорода в верхнем поверхностном слое, на величину общей щелочности практически никак не повлиял.

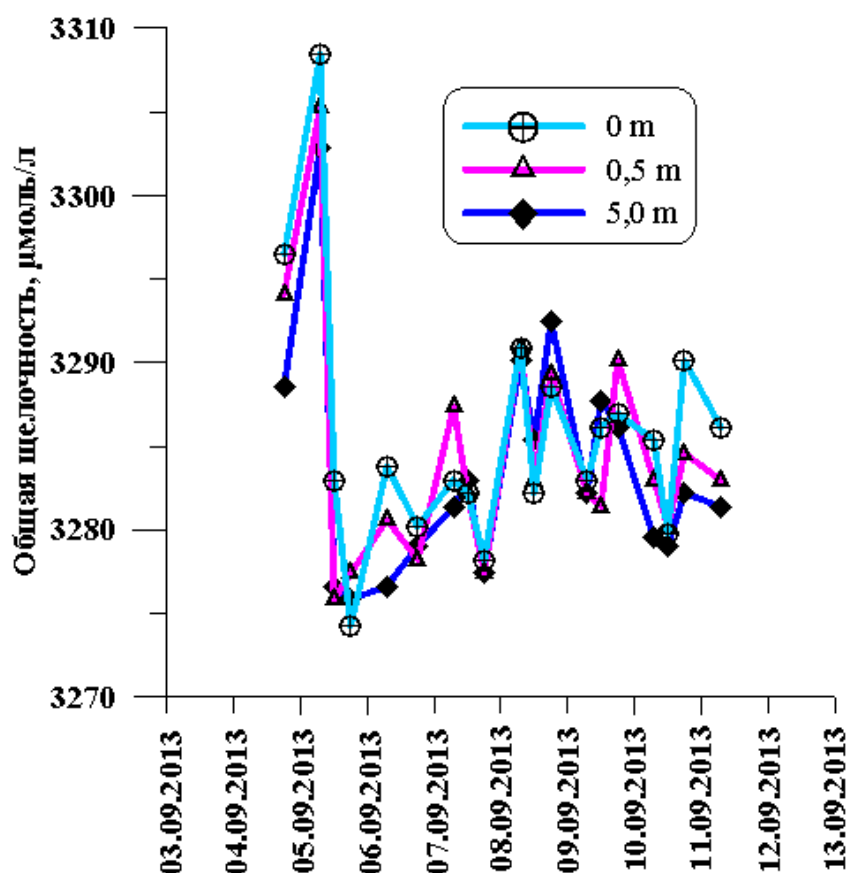


Рис. 23 Величина общей щелочности в поверхностных водах в сентябре 2013 г.

Содержание кислорода в верхнем пятиметровом слое вод, по мере постепенного понижения температуры воды от 22°C до 20°C , медленно увеличивалось от 5.3 мл/л до 5.7 мл/л, сохраняя практически неизменную степень насыщения вод кислородом на уровне 100 – 101% (рис. 24). При этом заметных различий в содержании кислорода и степени насыщения вод для трех изученных горизонтов отмечено не было.

На фоне этих плавных изменений резко выделяется период 6-8 сентября, когда температура вод сначала понизилась до $13\text{--}15^{\circ}\text{C}$. При этом содержание кислорода увеличилось до 7.5 мл/л, а степень насыщения вод кислородом увеличилась до 115 – 120%. При дальнейшем понижении температуры вод почти до 10°C содержание кислорода в них уменьшилось до 7 мл/л, а степень насыщения понизилась до 100%.

Следует предположить, что во время начавшегося 6 сентября апвеллинга к поверхности поднялся слой подповерхностного максимума содержания кислорода, периодически наблюдающийся в водах Черного моря в весенне-осенний период. Далее этот слой был замещен более холодными водами, расположенными ниже слоя подповерхностного максимума.

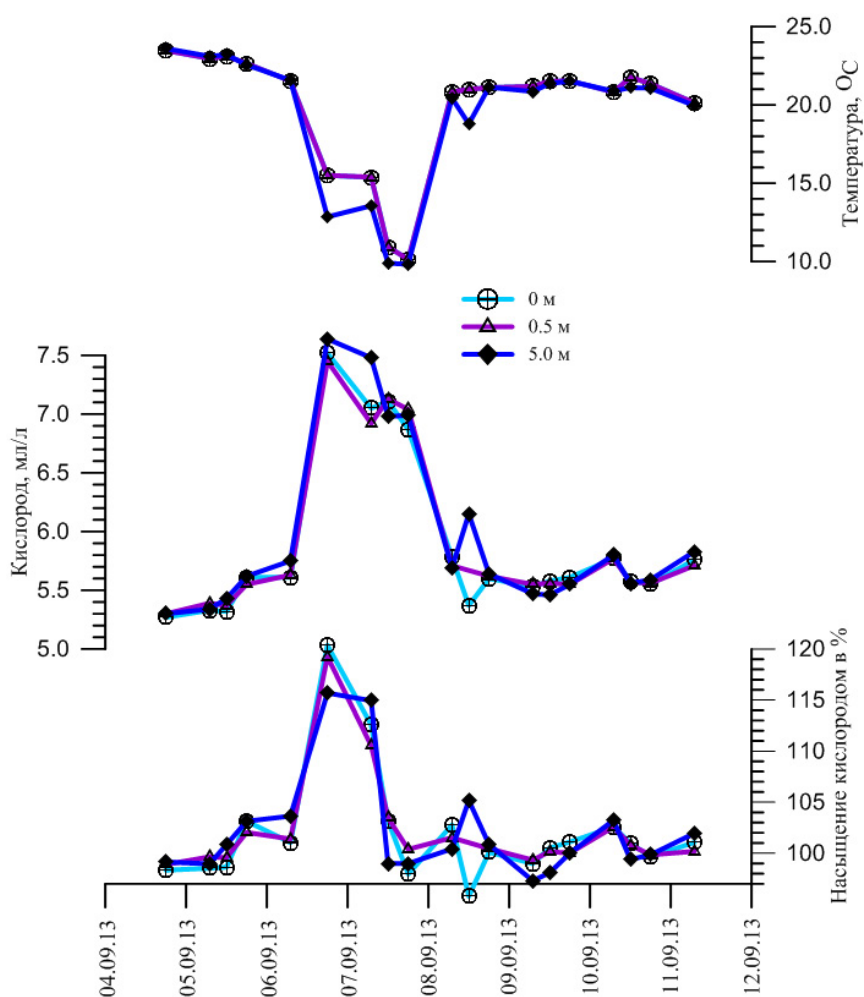


Рис. 24 Температура, содержание растворенного кислорода и насыщение кислородом поверхностных вод в сентябре 2013 г.

В общем следует заключить, что в начале сентября 2013 г поток кислорода на поверхности моря был направлен в атмосферу, но по сравнению с маем 2013 г мощность этого потока была невелика, увеличиваясь лишь в начале развития апвеллинга, когда на поверхность поднялись воды слоя подповерхностного максимума кислорода.

2. Характеристики карбонатной системы в прибрежной зоне южного берега Крыма.

Карбонатная система. Карбонатная система представляет собой сумму неорганических форм углерода. Она является важнейшей составляющей общего бюджета и круговорота углерода в морской среде – одного из основных природных циклов круговорота веществ. В морской воде растворенный неорганический углерод представлен тремя различными формами: свободный диоксид углерода – $\text{CO}_2(aq)$, бикарбонат HCO_3^- и карбонат-ион CO_3^{2-} . Кроме того, в воде могут присутствовать взвешенные формы карбонатов, прежде всего кальция и магния – CaCO_3 , MgCO_3 , $\text{Ca}_x\text{Mg}_{(1-x)}\text{CO}_3$.

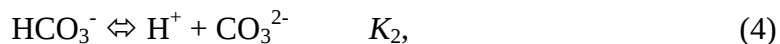
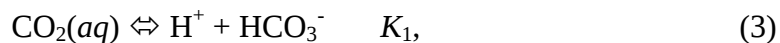
Карбонатная система регулируется совокупностью равновесий [43]:



где равновесная концентрация CO_2 в воде определяется в соответствии с законом Генри

$$[\text{CO}_2] = K_0(T, S) p\text{CO}_2, \quad (2)$$

а K_0 является коэффициентом растворимости CO_2 в морской воде;



где K_1 и K_2 – константы равновесия, часто называемые в литературе как первая и вторая константы диссоциации соответственно.



где Me^{2+} – ионы металлов, например Ca^{2+} и Mg^{2+} , а K_{sp} – величина произведения растворимости.

Для описания карбонатной системы в морской воде стехиометрические константы равновесия определяются как соотношение концентраций

$$K_1^* = ([\text{HCO}_3^-] / [\text{CO}_2])[\text{H}^+], \quad (6)$$

$$K_2^* = ([\text{CO}_3^{2-}] / [\text{HCO}_3^-])[\text{H}^+], \quad (7)$$

а величина произведения растворимости определяет образование и растворение взвешенной формы карбонатов кальция и магния

$$K_{sp} = [\text{Me}^{2+}] [\text{CO}_3^{2-}]. \quad (8)$$

Поскольку используются эффективные (кажущиеся) константы вместо термодинамических, необходимо учитывать влияние солености, давления, температуры, практической шкалы водородного показателя (сами константы отмечаются звездочками).

Суммарное содержание растворенных форм CO_2 , HCO_3^- и CO_3^{2-} называют общим растворенным неорганическим углеродом ($T\text{CO}_2$) [25]:

$$T\text{CO}_2 = [\text{CO}_2] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}]. \quad (9)$$

Еще одним важным количественным параметром для описания карбонатной системы является карбонатная щелочность (Alk), которая тесно связана с кислотно-основным равновесием в морской воде:

$$Alk = 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-]. \quad (10)$$

Состояние карбонатной системы может быть рассчитано по уравнениям (11 – 14):

$$[\text{HCO}_3^-] = \text{Alk} / ((1 + 2K_2^*) / [\text{H}^+]), \quad (11)$$

$$[\text{CO}_3^{2-}] = \text{Alk} / ((2 + [\text{H}^+]) / K_2^*), \quad (12)$$

$$[\text{CO}_2] = (\text{Alk} [\text{H}^+]) / (K_1^*(1 + 2K_2^* / [\text{H}^+])), \quad (13)$$

$$p\text{CO}_2 = [\text{CO}_2] / K_0. \quad (14)$$

В Черном море, как и в большинстве районов Мирового океана, до настоящего времени расчет карбонатной системы производился на основании определений водородного показателя (рН) и общей щелочности (*TAlk*). Прямые измерения парциального давления CO_2 и TCO_2 в открытой части Черного моря выполнялись только в ходе экспедиции 2001 г. [30].

Расчет карбонатной системы в прибрежной зоне южного берега Крыма. На основании выполненных в 2009 – 2013 гг. измерений были рассчитаны характеристики карбонатной системы. Для определения концентраций CO_2 , HCO_3^- , CO_3^{2-} , а также состояния насыщения воды карбонатом кальция как функции солёности, температуры и давления используются стехиометрические константы угольной кислоты, константа растворимости углекислого газа в воде, а также произведение растворимости карбоната кальция. При расчете констант угольной кислоты учитываются температура и солёность морской воды, что обеспечивает их корректность применительно к условиям измерений [25, 43, 39]. В Черном море, как и в большинстве районов Мирового океана, до настоящего времени расчёт карбонатной системы производился на основании определений водородного показателя (рН) и общей щелочности морской воды (*TAlk*). Прямые измерения парциального давления CO_2 и TCO_2 в водах открытой части Черного моря выполнялись только в ходе экспедиции 2001 г [29].

Для более точного определения концентрации растворенного углекислого газа была использована его фугитивность – функция давления и температуры, которая позволяет использовать уравнения, выведенные для идеального газа, при расчетах для реальных газов. Фугитивность растворенного в морской воде углекислого газа определяли по уравнению (15) [43]:

$$f\text{CO}_2 = p\text{CO}_2 \exp\left(p \frac{B + 2\delta}{RT}\right), \quad (15)$$

где p – общее давление в системе, R – универсальная газовая постоянная, T – абсолютная температура, B и δ – коэффициенты, рассчитанные по уравнениям (16) и (17) [43]:

$$B = (-1636,75 + 12,0408 \cdot T - 3,27957 \cdot 10^{-2} \cdot T^2 + 3,16528 \cdot 10^{-5} \cdot T^3) \cdot 10^{-6}, \quad (16)$$

$$\delta = (57,7 - 0,118 \cdot T) \cdot 10^{-6}. \quad (17)$$

Согласно закону Генри, в состоянии равновесия концентрация растворенного углекислого газа в воде пропорциональна его фугитивности (fCO_2). Расчет концентрации растворенного углекислого газа производили по уравнению (18) [43]:

$$[CO_2] = K_0 fCO_2, \quad (18)$$

где fCO_2 – фугитивность CO_2 , K_0 – константа Генри.

Для расчета константы Генри было использовано уравнение (19), предложенное в работе [37]:

$$\ln K_0 = \frac{9345,17}{T} - 60,2409 + 23,3585 \ln \left(\frac{T}{100} \right) + \\ + S \left[0,023517 - 0,00023656T + 0,0047036 \left(\frac{T}{100} \right)^2 \right] \quad (19)$$

Для расчета констант угольной кислоты, были использованы уравнения, предложенные *Millero* [37, 38]. Предлагаемые коэффициенты получены в результате работы с натуральной морской водой и применимы в диапазоне солёности 1 – 50 и температуры 0 – 50°C. Стехиометрические константы, используемые для последующего расчета компонентов карбонатной системы, описываются уравнениями (20) и (21) [35]:

$$K_{1H_2CO_3}^* = \frac{[HCO_3^-] \times [H^+]}{[H_2CO_3]} = \frac{K_1 \gamma(CO_2) a(H_2O)}{\gamma(H^+) \gamma(HCO_3^-)}, \quad (20)$$

$$K_{2H_2CO_3}^* = \frac{[CO_3^{2-}] \times [H^+]}{[HCO_3^-]} = \frac{K_2 \gamma(HCO_3^-)}{\gamma(H^+) \gamma(CO_3^{2-})}. \quad (21)$$

Для введения поправки, учитывающей влияние температуры, используется уравнение (22) [35]:

$$pK_i^* - pK_i^\circ = A_i + B_i/T + C_i \ln T, \quad (22)$$

где pK_i° – значения констант для пресной воды. Для их расчета использовали уравнения (23) и (24) [37]:

$$pK_1^\circ = -126,34048 + 6320,813/T + 19,568224 \ln T, \quad (23)$$

$$pK_2^\circ = -90,1833 + 5143,692/T + 14,613358 \ln T. \quad (24)$$

Значения уточняющих параметров A_i , B_i и C_i для расчета стехиометрических констант pK_1^* и pK_2^* рассчитывались по уравнениям (25) и (26) соответственно [35]:

$$A_1 = 13,491\sqrt{S} + 0,0331S - (5,33 \times 10^{-5})S^2,$$

$$B_1 = -530,123\sqrt{S} - 6,103S, \quad C_1 = -2,06950\sqrt{S}, \quad (25)$$

$$A_2 = 21,0894\sqrt{S} + 0,1248S - (3,687 \times 10^{-4})S^2,$$

$$B_2 = -772,483\sqrt{S} - 20,051S, \quad C_2 = -3,3336\sqrt{S}. \quad (26)$$

Концентрация растворенного неорганического углерода (TCO_2) связана с концентрацией растворенного углекислого газа, стехиометрическими константами угольной кислоты и концентрацией ионов водорода уравнением (27) [37]:

$$[TCO_2] = [CO_2] \times \left(1 + \frac{K_1^*}{[H^+]} + \frac{K_1^* K_2^*}{[H^+]^2} \right). \quad (27)$$

Решая это уравнение относительно концентрации ионов водорода, можно использовать полученное значение для определения концентраций ионов HCO_3^- и CO_3^{2-} по уравнениям (28) [43]:

$$[HCO_3^-] = \frac{[TCO_2] K_1^* [H^+]}{[H^+]^2 + K_1^* [H^+] + K_1^* K_2^*}, \quad [CO_3^{2-}] = \frac{[TCO_2] K_1^* K_2^*}{[H^+]^2 + K_1^* [H^+] + K_1^* K_2^*}. \quad (28)$$

Данные о концентрациях продуктов диссоциации угольной кислоты, рассчитанных на основании экспериментальных данных 2009 – 2013 гг., представлены в табл. 1. Результаты, приведенные в таблице, свидетельствуют о том, что наибольшая амплитуда колебаний значений фугитивности CO_2 наблюдалась в мае под влиянием интенсивного апвеллинга – подъема холодных вод более глубоких слоев к поверхности.

Направление и величина потока углекислого газа на морской поверхности определяется знаком и величиной градиента (ΔpCO_2) между атмосферой и поверхностным слоем морской воды. Полученные данные (табл. 1) показывают, что поток CO_2 был всегда направлен из воды в атмосферу в весенне-летний период, но ΔpCO_2 уменьшался пропорционально интенсивности апвеллинга, поскольку при этом увеличивалось равновесное парциальное давление CO_2 в поверхностном слое вод. Повышение равновесного pCO_2 в морской воде приводит к уменьшению градиента (ΔpCO_2), и, при прочих равных условиях, к снижению скорости потока CO_2 из атмосферы в морскую воду. Согласно результатам измерений, несмотря на вызванные апвеллингом существенные колебания равновесной fCO_2

в морской воде, эта величина в весенне-летний период оставалась выше, чем $p\text{CO}_2$ в атмосфере. В осенне-зимний период наблюдалась обратная картина. Поток CO_2 был направлен из атмосферы в воду, а величина градиента ($\Delta p\text{CO}_2$) в среднем увеличивалась от осеннего к зимнему периоду. Учитывая, что и интенсивность ветрового воздействия также увеличивается при переходе от осеннего к зимнему периоду, можно ожидать, что воды в прибрежной зоне южного берега Крыма устойчиво поглощают CO_2 из атмосферы только в зимний период.

Табл. 1 Результаты расчета компонентов карбонатной системы в поверхностном слое воды и парциальное давление углекислого газа в атмосфере

		$[\text{CO}_2]$, мкмоль/кг	HCO_3^- , мкмоль/кг	CO_3^{2-} , мкмоль/кг	$f \text{CO}_2$, мкатм	$p\text{CO}_2$, мкатм (атмосфера)
Май	Минимум	12,4	2573,2	201,7	402,6	384,6
	Максимум	18,2	2795,5	293,9	465,1	402,6
	Среднее	15,5	2704,5	238,9	438,4	391,7
Октябрь	Минимум	8,8	2418,6	349,3	380,7	389,3
	Максимум	10,1	2489,6	381,3	425,1	400,4
	Среднее	9,4	2458,1	368,4	406,2	395,0
Ноябрь	Минимум	9,9	2541,4	304,0	336,0	383,2
	Максимум	11,4	2612,4	335,9	350,1	393,9
	Среднее	10,6	2573,9	320,1	341,2	390,2

Суточный ход и синоптические изменения содержания углекислого газа и растворенного неорганического углерода в прибрежных водах Черного моря. На рис. 25 показан ход температуры во время разных съемок. На графиках видно, что для майской съемки 2010 г. были характерны значительные перепады температуры воды в результате интенсивного прогрева прибрежных вод и резкого охлаждения в периоды апвеллинга. Эволюция полей температуры поверхности моря в мае 2010 г. представлена на рис. 26. Перед началом апвеллинга (рис. 26а) температура поверхностных вод достигала 17-18°C, после чего произошло ее понижение до 11 – 12°C (рис. 26б и 26в), а затем наблюдалось повышение температуры (рис. 26г). В июле 2010 г. (рис. 25б, д, з, л) наблюдались незначительные колебания температуры при отсутствии выраженных тенденций в ее суточном

ходе. Диапазон изменений температуры для поверхностных горизонтов составлял 1 °С при среднем значении 26,3 °С.

Во время майской съемки 2011 г. (рис. 25*в, е, и, м*) в отсутствие апвеллинга температура постепенно повышалась. Температура воды в поверхностном слое (горизонты 0 м и 0,5 м) за время съемки увеличилась на 2,6 °С. Наряду с повышением температуры воды, в весенний период характерна интенсификация процесса фотосинтеза вследствие увеличения продолжительности светового дня. Вертикальное перемешивание вод, важной составляющей которого являются апвеллинги, обеспечивает перенос неорганического углерода из глубинных слоев в поверхностный, где происходит его ассимиляция. Одним из следствий такого перераспределения является изменение значений $p\text{CO}_2$.

Данные, представленные на рис. 27, свидетельствуют, что в мае 2010 и 2011 гг. для обоих горизонтов приповерхностного слоя на суточном масштабе была характерна тенденция к повышению $p\text{CO}_2$. Однако характер этого повышения был различным. В мае 2010 г., в условиях 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 результатами измерений $p\text{CO}_2$, составляли соответственно 59 и 49 мкатм. Для данных, полученных в дневное и вечернее время, эти величины были ниже и составляли 30 и 33 мкатм соответственно. Наиболее устойчивое повышение $p\text{CO}_2$ в воде, по сравнению с атмосферой, наблюдалось на суточном масштабе в ночное время суток. Другой особенностью данных, полученных в ночное время, явилась наименьшая разность между горизонтами 0 м и 0,5 м, которая не превышала погрешности метода измерений.

В мае 2011 г. характер изменения $p\text{CO}_2$ на суточном масштабе был сходен для данных, выполненных в разное время суток. 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. 27). Аналогичные результаты получены и в 2012 году.

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

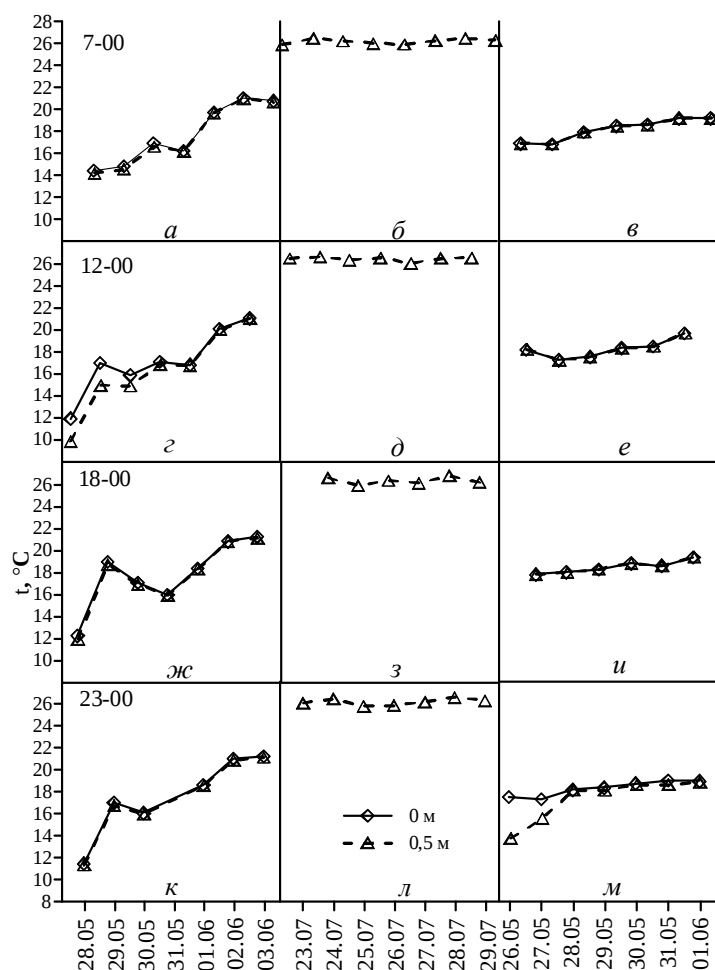


Рис. 25. Температура воды в различное время суток в районе океанографической платформы ЭО МГИ НАНУ (Кацивели) за время съемок: а, г, ж, к – май 2010 г., б, д, з, л – июль 2010 г., в, е, и, м – май 2011 г.

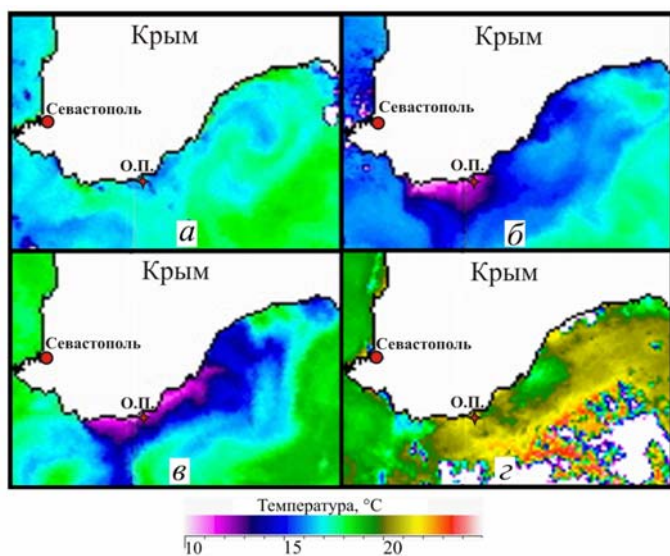


Рис. 26 Температура поверхности моря в районе СОП в мае 2010 г.: а – 17 мая, б – 19 мая, в – 26 мая, г – 28 мая. (Данные взяты на сайте отдела дистанционных методов исследований МГИ [32])

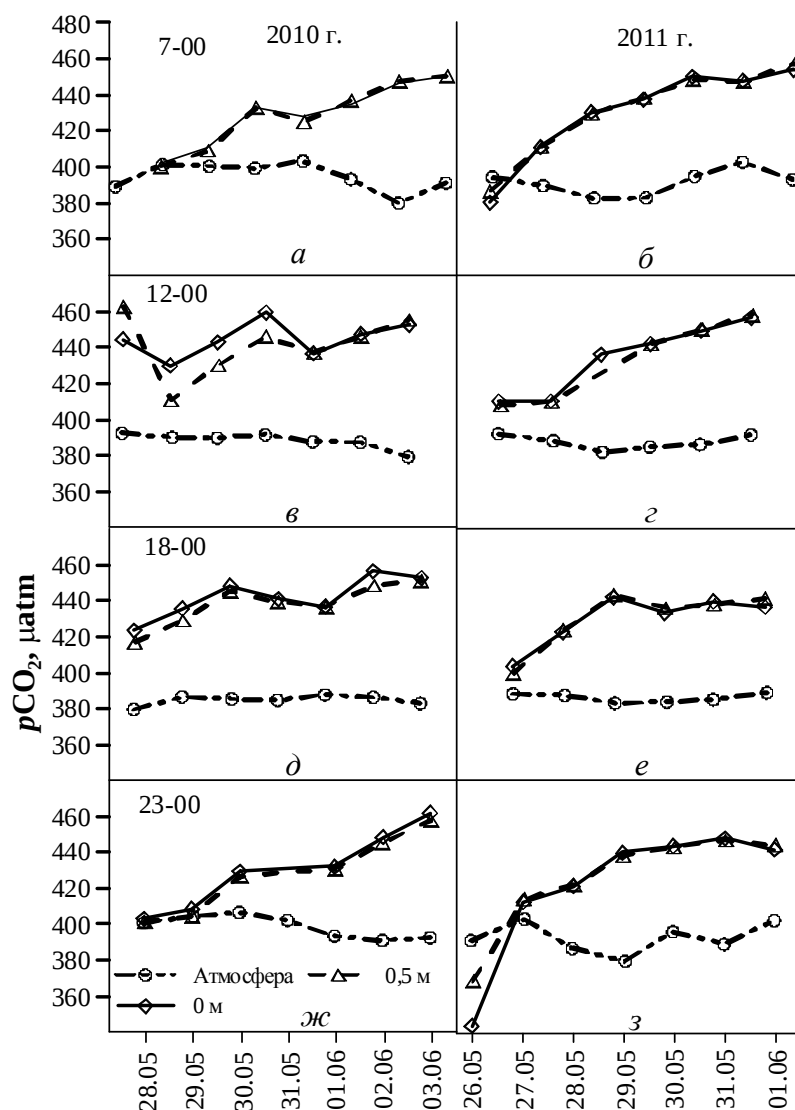


Рис. 27 Величина $p\text{CO}_2$ в районе СОП во время весенних экспедиций 2010 и 2011 гг.

Такой характер изменения значений $p\text{CO}_2$ показывает, что температура воды является одним из основных факторов, влияющих на величину $p\text{CO}_2$. Вместе с тем, температура не является единственным определяющим фактором. Это подтверждается тем фактом, что при более низкой температуре воды, наблюдавшейся во время майской съемки 2010 г., значения $p\text{CO}_2$ в морской воде достигали тех же значений, что и при более высокой температуре в мае 2011 г.

Изменение концентрации растворенного неорганического углерода (TCO_2) на суточном масштабе в различное время суток в мае 2010 и 2011 г. представлено на рис. 28. Тенденции изменения концентрации TCO_2 в ходе этих съемок были различны. В мае 2010 г. наблюдалась устойчивая тенденция к снижению концентрации TCO_2 на разных горизонтах. За время наблюдений его концентрация на горизонтах 0 м и 0,5 м уменьшилась на 6,4 % от начальной величины. В мае 2011 г. наблюдались существенные колебания величины TCO_2 на разных горизонтах, а диапазон изменений концентрации был значительно

уже. Максимальная разница между концентрациями на горизонте 0 м составляла 2,8 %, на горизонте 0,5 м – 2,4 % от соответствующих максимальных значений.

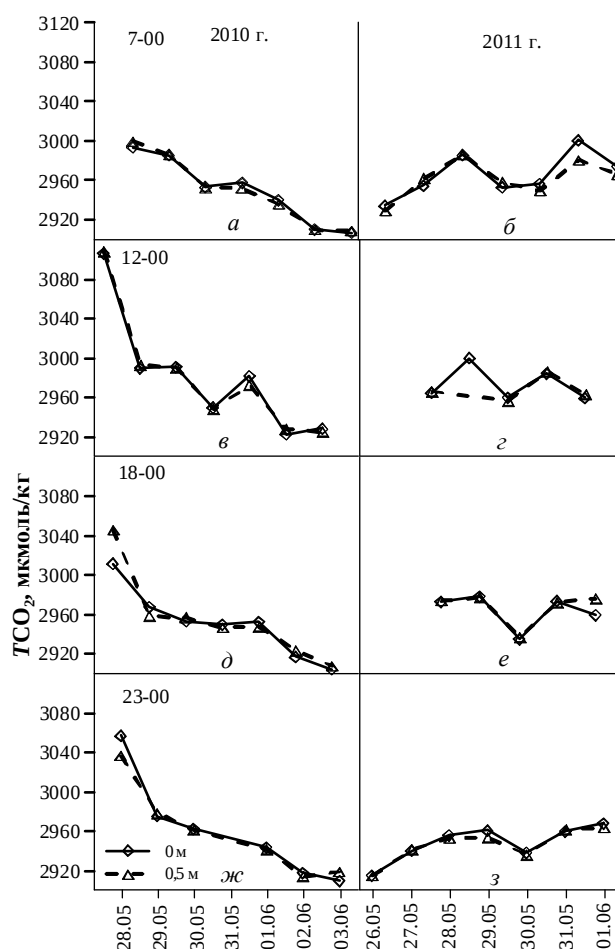


Рис. 28 Концентрация растворенного неорганического углерода (TCO_2) в районе СОП во время весенних экспедиций 2010 и 2011 гг.

Для оценки диапазонов изменения измеряемых показателей во время различных съемок, были рассчитаны относительные разности между максимальными и минимальными значениями pCO_2 и TCO_2 , выраженные в процентах по отношению к их средним значениям для соответствующих горизонтов (табл. 2 и 3).

Табл. 2 Диапазоны относительных изменений pCO_2 в поверхностном слое в разное время суток в мае 2010 – 2011 гг.

	Май 2010				Май 2011			
	7-00	12-00	18-00	23-00	7-00	12-00	18-00	23-00
0 м	11.3	6.7	7.4	13.7	17.2	10.7	9,0	24,7
0,5 м	11.7	11.9	7.8	13.2	16.4	11.6	10.1	18.3

Табл. 3 Диапазоны относительных изменений TCO_2 в поверхностном слое в разное время суток в мае 2010 – 2011 гг.

	Май 2010				Май 2011			
	7-00	12-00	18-00	23-00	7-00	12-00	18-00	23-00
0 м	2.9	6.2	3.6	5.0	2.2	1.4	1.5	1.8
0,5 м	3.2	6.2	4.7	4.2	1.9	1.0	1.4	1.7

Приведенные значения показывают, что в целом для значений pCO_2 характерна большая вариабельность, чем для TCO_2 . При этом диапазон значений pCO_2 в условиях апвеллинга был несколько уже, чем при его отсутствии. Наибольшая амплитуда изменений pCO_2 была отмечена для ночных и утренних съемок. В характере изменений величины TCO_2 прослеживается другая закономерность – в условиях апвеллинга диапазон изменений этой величины был шире, чем в мае 2011 г., когда полученные результаты были более однородными.

Иная картина наблюдалась в июле 2010 г. (рис. 29). Во время этой съемки вследствие даунвеллинга температура воды колебалась в очень узких пределах. Равновесное парциальное давление углекислого газа в морской воде в течение всей съемки было значительно выше, чем в атмосфере (рис. 29а, в, д, ж). Суточный ход pCO_2 в большинстве случаев характеризовался повышенными значениями в дневное время. Максимальное значение pCO_2 (480 мкатм) также было зафиксировано в дневное время. Минимальные значения pCO_2 фиксировались в ночное время. Аналогичные данные получены и в 2012 году.

Динамика изменений концентрации TCO_2 (рис. 29б, г, е, з) в течение съемки характеризуется отдельными повышениями, которые скорее характеризуют межсуточные изменения, а не суточный ход. Такой характер изменения концентрации TCO_2 может указывать на то, что его причиной является изменение химического состава вод на суточном масштабе, а не локальные процессы внутрисуточных изменений.

Представленные в табл. 4 характеристики диапазонов изменений pCO_2 и TCO_2 во время июльской съемки 2010 г. показывают, что интервал этих изменений для парциального давления был уже, чем во время обеих майских съемок. Диапазон относительных изменений концентрации TCO_2 был шире, чем в мае 2011 г., но уже, чем в мае 2010 г. Абсолютные значения концентраций были ниже, чем во время майских съемок.

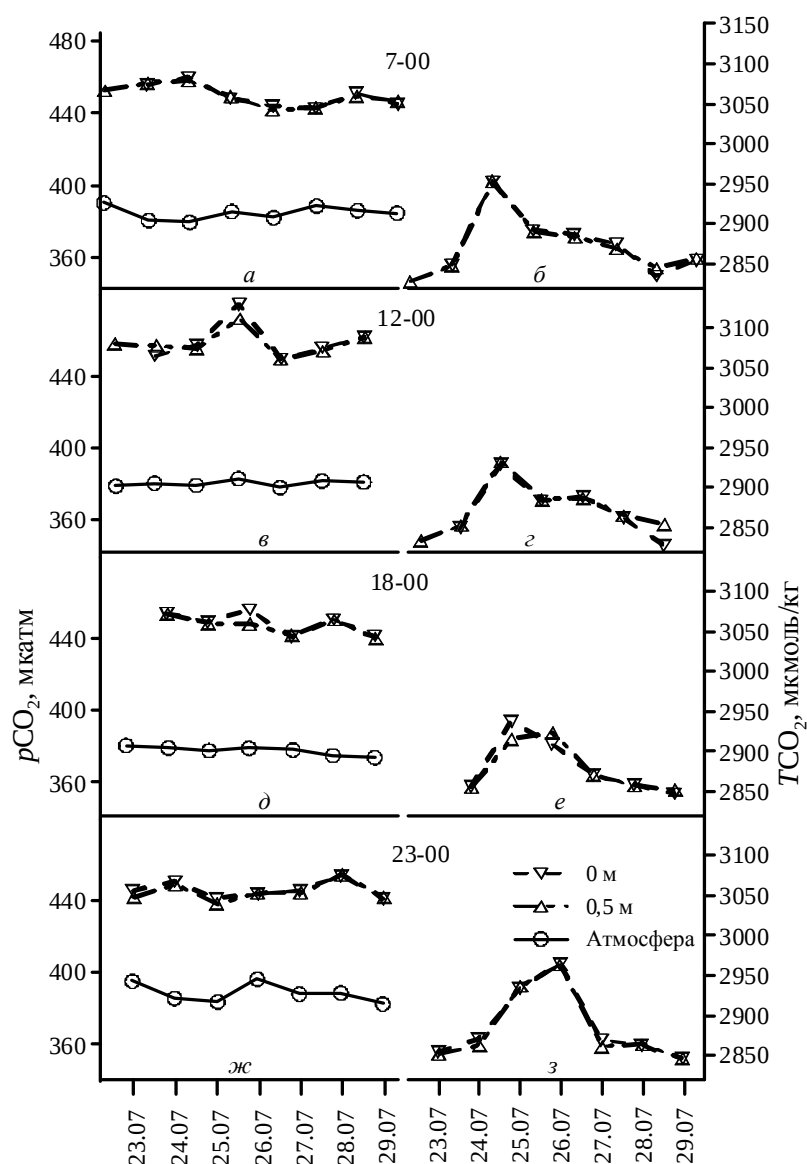


Рис. 29 Величина $p\text{CO}_2$ в морской воде и атмосфере и TCO_2 в морской воде в июле 2010 г.

Для оценки скорости повышения $p\text{CO}_2$ в поверхностном слое и направления потока CO_2 на рис. 30 представлены графики разности между $p\text{CO}_2$ в воде и в атмосфере. Ход этих графиков показывает, что как в условиях апвеллинга, так и в его отсутствие, для периода весеннего прогрева вод характерна тенденция возрастания градиента $p\text{CO}_2$ ($\Delta p\text{CO}_2$) между водой и атмосферой. Если первоначальные значения в ходе обеих майских съемок были близких к равновесным, а в мае 2011 г. наблюдалась инвазия CO_2 из атмосферы, то в дальнейшем, вследствие повышения $\Delta p\text{CO}_2$ устанавливалось сравнительно стабильное состояние эвазии, при котором углекислый газ выделяется в атмосферу.

Табл. 4 Диапазоны относительных изменений $p\text{CO}_2$ и TCO_2 в поверхностном слое в разное время суток в июле 2010 г.

	$p\text{CO}_2$				TCO_2			
	7-00	12-00	18-00	23-00	7-00	12-00	18-00	23-00
0 м	3,7	3,5	3,3	6,3	4,0	4,2	4,1	3,5
0,5 м	4,8	2,5	3,3	3,0	3,4	2,7	3,1	2,5

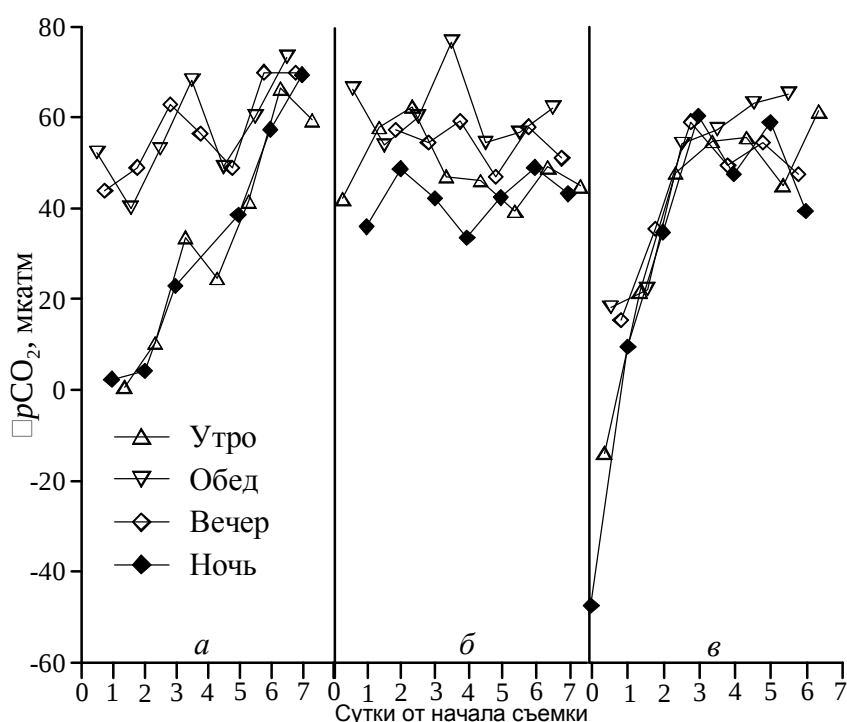


Рис. 30 Величина разности $p\text{CO}_2$ между поверхностным слоем (0 м) и атмосферой в районе СОП в мае 2010 (а), июле 2010 (б) и мае 2011 (в) годов.

Такое же состояние было характерно для летней съемки 2010 г. В условиях апвеллинга (рис. 30а) для кривых, описывающих изменение $\Delta p\text{CO}_2$, более выражен суточный ход.

В мае 2011 г. (рис. 30в) повышение $\Delta p\text{CO}_2$ в течение первых трех суток наблюдений повышалось сравнительно равномерно для различных сроков. В дальнейшем для дневного времени рост продолжился, но скорость его 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 в течение синоптического интервала не прослеживалось – для всех временных выборок отмечались разнонаправленные колебания. Значения, полученные в дневное время, во всех случаях были выше, чем в ночное время

суток. Результаты, полученные в утреннее и вечернее время, как правило, занимали промежуточное положение между этими граничными значениями.

Полученные экспериментальные данные указывают на тесную связь между равновесным парциальным давлением углекислого газа в поверхностном слое вод и их гидрологическими характеристиками. Значительное снижение температуры воды, характерное в условиях апвеллинга, приводит к уменьшению абсолютных значений $p\text{CO}_2$, а также влияет на суточный ход этого показателя. Для летнего периода характерны высокие значения $p\text{CO}_2$ в поверхностном слое морской воды, превышающие соответствующие значения в атмосфере. В зимний период 2012 года наблюдалась устойчивая инвазия углекислого газа из атмосферы в морскую воду.

Потоки диоксида углерода между морем и атмосферой. Для количественной оценки потока CO_2 было использовано полуэмпирическое уравнение (29) предложенное Ю.И. Ляхиным [8].

$$F_{\text{CO}_2} = n_v \cdot \alpha'_{u,\varepsilon} \cdot \Delta p\text{CO}_2, \quad (29)$$

где α'_u - коэффициент инвазии при $\Delta P_{\text{CO}_2} = P_{\text{CO}_2}(\text{воздух}) - P_{\text{CO}_2}(\text{вода}) > 0$, α'_ε - коэффициент эвазии при $\Delta P_{\text{CO}_2} = P_{\text{CO}_2}(\text{воздух}) - P_{\text{CO}_2}(\text{вода}) < 0$, n_v – интегральный коэффициент, отражающий состояние поверхности моря (волны, пена, брызги) и показывающий во сколько раз увеличивается скорость газового обмена при различных скоростях ветра над поверхностью моря по сравнению с идеальным штилем. Методика расчета $\alpha'_{u,\varepsilon}$ и n_v приводится в работе [8].

В табл. 5 приведена интегральная оценка потоков CO_2 между морем и атмосферой в течение трех исследованных периодов 2012 года, а на рис. 31 – 33 более детальные изменения потоков во время съемок.

Табл. 5 Потоки CO_2 между морем и атмосферой в 2012 году.

Величина потока CO_2 , моль $\text{CO}_2/\text{м}^2 \times \text{сутки}$	Май	Октябрь	Ноябрь
Минимум	0,52	-2,73	-7,28
Максимум	7,39	2,94	-0,82
Среднее	2,33	0,46	-2,55

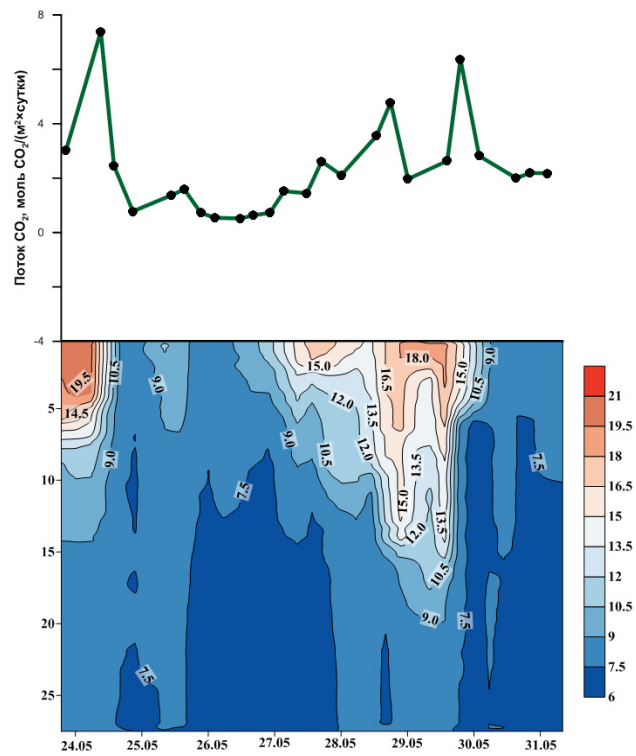


Рис. 31 Величина потока CO₂ на морской поверхности (сверху) и температура воды (внизу) в мае 2012 г.

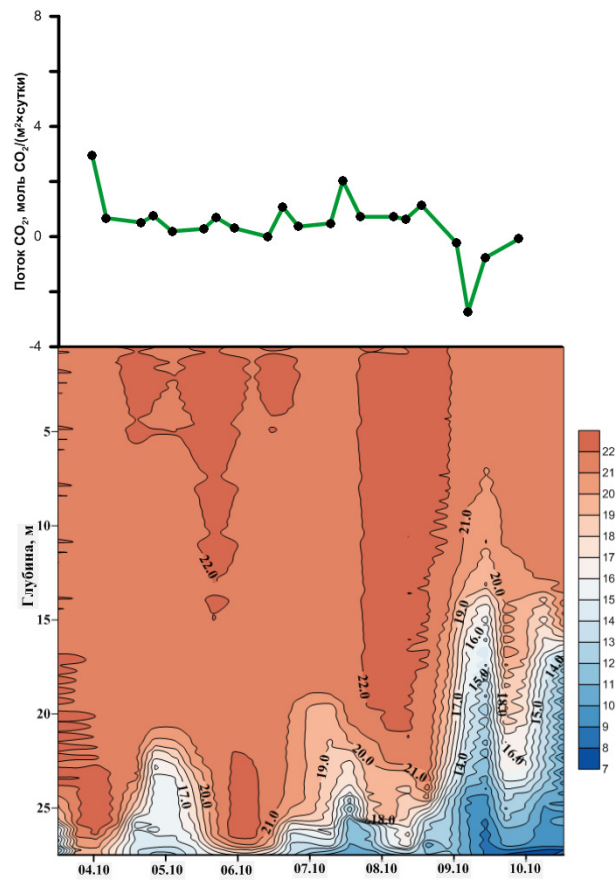


Рис. 32 Величина потока CO₂ на морской поверхности (сверху) и температура воды (внизу) в мае 2012 г.

(внизу) в октябре 2012 г.

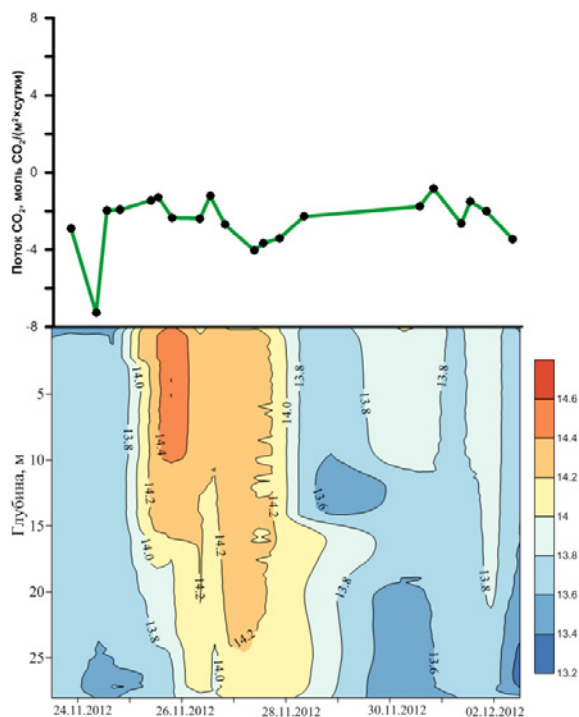


Рис. 33 Величина потока CO_2 на морской поверхности (сверху) и температура воды (внизу) в ноябре 2012 г.

Как следует из рис. 31, весной в течение всей съемки наблюдалась эвазия CO_2 , причем величина потока не имела ярко выраженной зависимости от времени суток. Осенью (рис. 32) преобладал процесс слабой эвазии с переходом в инвазию в периоды развития апвеллинга и/или охлаждения поверхностных вод. Каких-либо суточных закономерностей в изменении величины и направлении потока отмечено не было.

Процесс устойчивой инвазии наблюдался в течение съемки, проводившейся в конце ноября (рис. 33). Для этой съемки наблюдалась достаточно большая амплитуда значений и средняя величина интенсивности потока, но направление потока не изменялось, и происходило поглощение CO_2 морской водой.

Таким образом, в результате выполненных исследований впервые показано, что сезонные изменения направления и величины потока CO_2 на поверхности моря в прибрежной зоне южного берега Крыма характеризуются поступлением CO_2 в атмосферу в весенне-летний период и поглощением CO_2 из атмосферы в осенне-зимний период.

Литература

1. Жоров В.А., Абакумова Т.Н., Совга Е.Е., Ляшенко С.В. Об обмене CO_2 между морем и атмосферой в некоторых районах Черного моря. // Океанология. – 1981. – Т. 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. *Иванов В.А., Белокопытов В.Н.* Океанография Черного моря. – НАНУ Украины, Морской гидрофизический институт. – Севастополь – 2011 – С. 212.
5. *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. – 2004. – вып. 10. – С. 130 – 140.
6. *Игнатьева О.Г.* Состояние компонентов карбонатной системы вод Севастопольской бухты по данным экспедиционных исследований 2006-2007 гг. // Морской экологический журнал. – 8. – (2). – с. 37 – 48.
7. *Игнатьева О.Г., Овсяный Е.И., Романов А.С. и др.* 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. – 2007. – № 2. – С. 57 – 68.
8. *Ляхин Ю.И., Александров В.П., Пальшин Н.И.* Расчет баланса обмена CO_2 между океаном и атмосферой по акватории Атлантического, Индийского и Тихого океанов. // Исследование и освоение мирового океана. – Л.: Ленинградский гидрометеорологический институт. 1978, Вып.65. С.48 – 60.
9. *Моисеенко О.Г., Коновалов С.К., Козловская О.Н.* Многолетние и сезонные изменения состояния карбонатной системы аэробной зоны глубоководной части Черного моря. // Морской гидрофизический журнал. – 2010. – № 6 – С.52 – 63.
10. *Моисеенко О.Г., Орехова Н.А.* Исследование механизма многолетней эволюции цикла углерода в экосистеме Севастопольской бухты. // Морской гидрофизический журнал. – 2011 – № 2 – С.72 – 82.
11. *Моисеенко О.Г., Орехова Н.А.* Цикл углерода экосистемы Днепровско-Бугского лимана в 2007 году // Морской гидрофизический журнал. – 2014. – № 1. – С. 13 – 27.
12. *Хоружий Д.С., Кондратьев С.И., Медведев Е.В., Шутов С.А.* Динамика парциального давления углекислого газа и концентрации растворенного кислорода в шельфовых водах Южного берега Крыма в 2009 – 2010 г. / Экологическая безопасность прибрежной и шельфовой зон и комплексное использование ресурсов шельфа. – Севастополь, 2010. – вып. 21. - С. 136 – 145.
13. *Хоружий Д.С., Коновалов С.К.* Суточный ход и межсуточные изменения содержания углекислого газа и растворенного неорганического углерода в прибрежных водах Черного моря. // Морской гидрофизический журнал. – В печати.
14. *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, 2009. – вып. 20. – С. 195 – 203.
15. *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, 2010. – вып. 23. – С. 260 – 272.
 16. *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, 2010. – вып. 23. – С. 260 – 272.
 17. *Abril G., Commarieu M.-V., Maro D., et al.* A massive dissolved inorganic carbon release at spring tide in a highly turbid estuary // *Geoph. Res. Let.*– 2004.– v.31.– L09316, doi:10.1029/2004GL019714.
 18. *Abril G., Commarieu M.V., Sottolichio A., Bretel P., Guerin F.* Turbidity limits gas exchange in a large macrotidal estuary // *Estuar., coast. shelf scien.*– 2009.– 83(3)– P.342-348.
 19. Science+Business Media B.V. 2011. P. 47 – 79.
 20. *Alvarez M., Fernandez E., Perez F.F.* Air-sea CO₂ fluxes in a coastal embayment affected by upwelling: physical versus biological control. // *Oceanologica Acta.* – Vol. 22 – № 5. – 1999. – p. 499-515.
 21. *Biogeochemical processes at the land-sea boundary / Eds. P. Lasserre, J.-M. Martin.* – Elsevier, 1986. – 214 p.
 22. *Borges A.V., Frankignoulle M.* Daily and seasonal variations of the partial pressure of CO₂ in surface seawater along Belgian and southern Dutch coastal areas // *J. Mar. Sys.*– 1999.– 19.– P.251-266.
 23. *Borges A.V., Gypens N.* Carbonate chemistry in the coastal zone responds more strongly to eutrophication than ocean acidification // *Limnology and Oceanography.*– 2009. *in press*
 24. *Borges A.* Do We Have Enough Pieces of the Jigsaw to Integrate CO₂ Fluxes in the Coastal Ocean? // *Estuaries.* – Vol. 28. – No. 1. – February 2005. – p. 3–27
 25. *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.
 26. *Bozec Y., Merlivat L., Beaumont L., et al.* High frequency monitoring of pCO₂ and related parameters using a CARIOCA sensor in a temperate coastal ecosystem (2003-2009) / *OceanObs09.*– Venice, Italy, 21-25 September 2009.
 27. *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 Research Part II.* – Apr. 2009. – 56 (8). – P. 578 – 590.

28. Edson J. B., DeGrandpre M. D., Frew N., McGillis W.R. Investigations of Air-Sea Gas Exchange in the CoOP Coastal Air-Sea Chemical Exchange Project. // *Oceanography*. – 2008. – 21, – № 4. – P. 34 – 45.
29. Frankignoulle M., Borges A. European continental shelf as significant sink for atmospheric carbon dioxide. // *Global Biogeochemical Cycles*. – Vol. 15. – Issue 3. – September 2001 – p. 569–576.
30. Gernot F.E., Hiscock W.T., Luether G.W., et al Detailed measurements of carbon dioxide distributions in the Black sea: indication of horizontal mixing processes in the suboxic zone and unexpected surface layer carbon deficit / *Oceanography of the Eastern Mediterranean and Black Sea*.– METU Cultural and Convention Center Ankara, 2002.– P.310.
31. Guide to best practices for ocean CO₂ measurements / Eds by Dickson A.G., Sabine C.L., Christian J.R.– PICES Special Publication, 2007.– 191 p.
32. <http://dvs.net.ua>
33. Kempe S. Coastal seas: A net source or sink of atmospheric carbon dioxide? – LOICZ, 1995. – Texel, the Nederland.
34. Lasserre P., Martin J.-M. (Eds.). Biogeochemical processes at the land-sea boundary. – Elsevier. – 1986. – 214 P.
35. Lee K., Wanninkhof R., Feely R.A., et al. Global distribution of total inorganic carbon in surface water // *Proc. 2nd Intern. Symp. CO₂ in the oceans*.– Tsukuba, 1999.– P.493-496.
36. Millero F.J. Physicochemical controls on seawater // *Treatise on Geochemistry*.– Elsevier, 2003.– v.6.– P.1-21.
37. Millero F.J. The Marine Inorganic Carbon Cycle. // *Chemical Reviews*. – 2007. – Vol. 107. – № 2. – P. 308 – 341.
38. Millero F.J., Grahama T.B., Huang F., Bustos-Serrano H., Pierrot D. Dissociation constants of carbonic acid in seawater as a function of salinity and temperature // *Mar. Chem.*– 2006.– v.100, iss.1-2.– P.80-94.
39. Millero F. J., Morse J., Chen C.-T. Carbonate system in the western Mediterranean Sea // *Deep-Sea Res. Part A. Oceanogr. Res. Papers*.– 1979.– 26(12).– P.1395-1404.
40. Takahashi T., Sutherland S.C., Sweeney C., et al. Global sea-air CO₂ flux based on climatological surface ocean pCO₂, and seasonal biological and temperature effects // *Deep-Sea Res.*– 2002.– II 49.– P.1601-1622.
41. Takahashi T., Olafsson J., Goddard J.G., et al. Seasonal variation of CO₂ and nutrients in the high-latitude surface oceans: a comparative study // *Global Biogeochemical Cycles*.– 1993.– v.7, № 4.– P.843-878.
42. Thomas, H., et al. Rapid decline of the CO₂ buffering capacity in the North Sea and implications for the North Atlantic Ocean. // *Global Biogeochem. Cycles*. –21. – GB4001. – doi:10.1029/2006GB002825
43. Zeebe R.E., Wolf-Gladrow D. CO₂ in seawater: equilibrium, kinetics, isotopes. – Elsevier Oceanogr. Ser. – 2001. – 65. – 346 p.

Наукове видання

**Моніторинг прибережної зони на Чорноморському
експериментальному підсупутниковому полігоні**

**За редакцією академіка НАН України Іванова Віталія Олександровича,
доктора фіз.-мат. наук Дулова Володимира Олександровича**

Російською мовою

Научное издание

**Мониторинг прибрежной зоны на Черноморском
экспериментальном подспутниковом полигоне**

**Под редакцией академика НАН Украины Иванова Виталия Александровича,
доктора физ.-мат. наук Дулова Владимира Александровича**

На русском языке

Підписано до друку 25.04.2014

Тираж 300 прим.

Замовлення № 25

Видруковано НВЦ «ЕКОСІ-Гідрофізика»

99011, м. Севастополь, вул. Леніна, 28.

Свідоцтво про державну реєстрацію

Серія ДК, № 914 від 16.02.02