

Д.С.Хоружий, С.И.Кондратьев, Е.В.Медведев, С.А.Шутов

Морской гидрофизический институт НАН Украины, г.Севастополь

**ДИНАМИКА ПАРЦИАЛЬНОГО ДАВЛЕНИЯ УГЛЕКИСЛОГО ГАЗА И
КОНЦЕНТРАЦИИ РАСТВОРЕННОГО КИСЛОРОДА
В ШЕЛЬФОВЫХ ВОДАХ ЮЖНОГО БЕРЕГА КРЫМА В 2009 – 2010 гг.**

Представлены результаты экспериментальных исследований, полученные в ходе трех экспедиций на океанографической платформе в 2009 – 2010 г. Сравнение экспериментально полученных значений парциального давления углекислого газа в поверхностных водах шельфа ЮБК и атмосфере указывает на постоянное поступление углекислого газа из водной фазы в атмосферу. О таком же направлении обмена свидетельствует постоянное пересыщение поверхностных вод кислородом, вследствие чего кислород поступает из водной фазы в атмосферу.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: *компоненты карбонатной системы Черного моря, парциальное давление углекислого газа, растворенный кислород.*

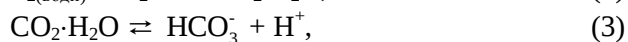
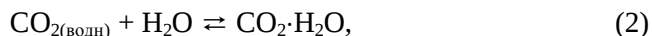
Одной из важнейших, глобальных проблем современной экологии является изучение постепенного увеличения концентрации парниковых газов в атмосфере. В отношении океанологии эта проблема определяется как возможность или невозможность поглощения Мировым океаном выбросов в атмосферу диоксида углерода. Применимо к техническим возможностям отдела биогеохимии моря Морского гидрофизического института (МГИ) НАН Украины, данную проблему следует сформулировать как «изучение процесса обмена атмосферы и шельфовых вод углекислым газом».

Прибрежные и шельфовые воды принято рассматривать как особую систему, отличающуюся по своим свойствам от вод открытой части морей и океанов. Это обусловлено тем, что многие характеристики этих вод формируются под влиянием взаимодействия трех сред – моря, атмосферы и суши. Хотя на долю прибрежных вод приходится незначительная площадь (немногим более 7 % общей площади Мирового океана) и объем (около 0,5 % объема Мирового океана), им принадлежит важная роль в биогеохимических циклах ряда элементов, прежде всего, углерода и кислорода [1]. Этим обусловлен большой интерес к исследованию биогеохимических характеристик прибрежных вод, в том числе изучению динамики компонентов карбонатной системы и растворенного кислорода, на основании которых можно судить об интенсивности протекания биологических процессов в изучаемой акватории.

Многочисленные исследования, выполнявшиеся в различных прибрежных районах Мирового океана, показывают, что состояние компонентов карбонатной системы акватории и направление потоков углекислого газа на границе вода – атмосфера определяется рядом факторов различной природы [1].

Динамика углекислого газа в морских акваториях может быть охарактеризована в рамках описания ряда компонентов карбонатной системы морской воды. В данной работе рассматриваются такие компоненты карбонатной системы, как растворенный углекислый газ, находящийся в динамиче-

ском равновесии с угольной кислотой и продуктами ее диссоциации. Указанные компоненты можно описать, используя уравнения [2 – 4]:



где $\text{CO}_{2(\text{г})}$ и $\text{CO}_{2(\text{водн})}$ – углекислый газ в атмосфере и воде соответственно, $\text{CO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – гидратированная форма углекислого газа, HCO_3^- и CO_3^{2-} – продукты диссоциации гидратированной формы углекислого газа, а также солей угольной кислоты – карбонатов и гидрокарбонатов.

Более широкое понимание термина «карбонатная система» включает также процессы образования и растворения карбонатов и гидрокарбонатов, однако в данной работе мы ограничимся представленными выше четырьмя уравнениями.

Определение концентраций отдельных компонентов карбонатной системы выполняется расчетным путем на основании значений параметров, которые могут быть определены экспериментально. К ним относятся водородный показатель (рН – величина отрицательного десятичного логарифма активности ионов водорода), общая щелочность (*Alk* – сумма акцепторов протонов, содержащихся в морской воде и превышающая точку нейтральности), общая концентрация растворенного неорганического углерода (TCO_2 – то есть сумма концентраций $\text{CO}_{2(\text{водн})}$, гидратированной формы углекислого газа, гидрокарбонатных и карбонатных ионов) и равновесное парциальное давление углекислого газа в морской воде ($p\text{CO}_2$). По известной величине $p\text{CO}_2$ можно рассчитать концентрацию углекислого газа в морской воде [5].

Для расчета могут быть использованы любые два показателя из перечисленных. Алгоритм расчета $p\text{CO}_2$ и концентраций других компонентов карбонатной системы описан рядом авторов [6]. Как правило, для расчета компонентов карбонатной системы в качестве исходных параметров используются результаты измерения рН и *Alk*, поскольку для определения $p\text{CO}_2$ и TCO_2 требуется достаточно сложная аппаратура, не всегда применимая в натурных исследованиях.

Ранее был опубликован ряд работ, посвященных исследованию компонентов карбонатной системы и направления потоков углекислого газа между морем и атмосферой в отдельных регионах бассейна Черного моря [6, 7]. В этих работах представлены результаты обработки большого количества экспериментальных определений рН и *Alk*, выполненных в различных районах Черного моря, на основании полученных данных произведен расчет компонентов карбонатной системы и определено направление потоков углекислого газа между морем и атмосферой.

Главной трудностью, возникающей при расчете концентраций компонентов карбонатной системы вод Черного моря, является отличие черноморских вод и вод океана по солености и концентрации неорганического углерода. Соленость вод Черного моря почти в 1,5 раза ниже, а концентрация неорганического углерода в 1,5 – 2 раза выше аналогичных показателей для океанов [2, 3]. Поскольку величина солености входит в уравнения, ис-

пользуемые для вычисления констант диссоциации угольной кислоты, для корректного использования существующих алгоритмов расчета компонентов карбонатной системы океанических вод, необходимо сопоставить результаты, получаемые расчетным путем, с результатами прямых измерений. Такая работа была начата ранее на основании данных, полученных при исследовании Севастопольской бухты [8].

Для решения такой задачи применительно к шельфовой зоне Черного моря требуется, прежде всего, размещение достаточно сложной измерительной аппаратуры в стационарных условиях, для чего как нельзя лучше подходит океанографическая платформа Экспериментального отделения МГИ в пгт.Кацивели.

Отделом биогеохимии моря совместно с отделом гидрофизики шельфа МГИ в течение 2009 – 2010 гг. были организованы четыре экспедиции на океанографической платформе. В настоящей работе обобщены результаты первых трех экспедиций, касающиеся определения парциального давления углекислого газа и растворенного кислорода. Некоторые результаты первой экспедиции были опубликованы ранее [9].

Принципиальным отличием выполненных исследований от работ, проводившихся ранее, стало прямое определение $p\text{CO}_2$ в морской воде и в атмосфере методом инфракрасной спектроскопии. Прямое измерение $p\text{CO}_2$ является наиболее перспективным методом и обладает рядом преимуществ по сравнению с применявшимся ранее косвенным методом, основанным на расчете $p\text{CO}_2$ по данным рН-метрии и величине общей щелочности.

Район исследований. Исследования выполнялись на стационарной гидрографической платформе, расположенной в районе пгт.Кацивели. Платформа находится в море на расстоянии 430 м от берега. Глубина моря в точке, где производился отбор проб, составляет 27 м.

Преимуществом выбранного района исследований является его удаленность от крупных промышленных стоков. Вследствие этого акватория данного региона может рассматриваться как минимально измененная под влиянием техногенной деятельности. Интенсивные вдольбереговые течения обеспечивают высокую интенсивность водообмена в районе исследований. Особенностью данного района является периодическое возникновение апвеллингов – подъемов к поверхности глубинных холодных вод, обогащенных биогенными элементами. Следствием такого явления является резкое понижение температуры вод у поверхности и изменение их химического состава.

Материалы и методы исследований. В ходе экспедиций 2009 – 2010 гг. выполнялись измерения $p\text{CO}_2$ в морской воде и в приземном слое атмосферы, концентрации O_2 в морской воде, а также исследования гидрологических параметров – солёности и температуры.

Отбор проб морской воды из поверхностного слоя, с горизонтов 0; 0,5 и 5,0 м, проводили 3 – 4 раза в сутки с помощью погружного электрического насоса, крепившегося к пенопластовому поплавку или к нижней палубе платформы. Для измерения парциального давления углекислого газа в атмосфере и морской воде использовали приборный комплекс AS-C3 на базе инфракрасного анализатора LI-7000 DP, позволяющего определять значения $p\text{CO}_2$, методики определения приведены в [10, 11]. Относительная ошибка определе-

ния $p\text{CO}_2$ не превышала 1 % [10]. Одновременно с отбором проб прибором ГАП-16 проводили *CTD*-зондирования, по данным которых были получены профили температуры и солёности морской воды от поверхности до дна.

Определение концентрации растворенного O_2 выполняли по методу Винклера, на основании известных величин температуры и солености вод рассчитывали процент насыщения вод кислородом.

Полученные результаты и их обсуждение. В табл.1 приведены средние, минимальные и максимальные значения парциального давления $p\text{CO}_2$ в воде и в атмосфере для каждой съемки. Результаты измерения $p\text{CO}_2$ в морской воде и атмосфере, растворенного O_2 , а также температурные характеристики вод в период исследований представлены также на рис.1 – 3.

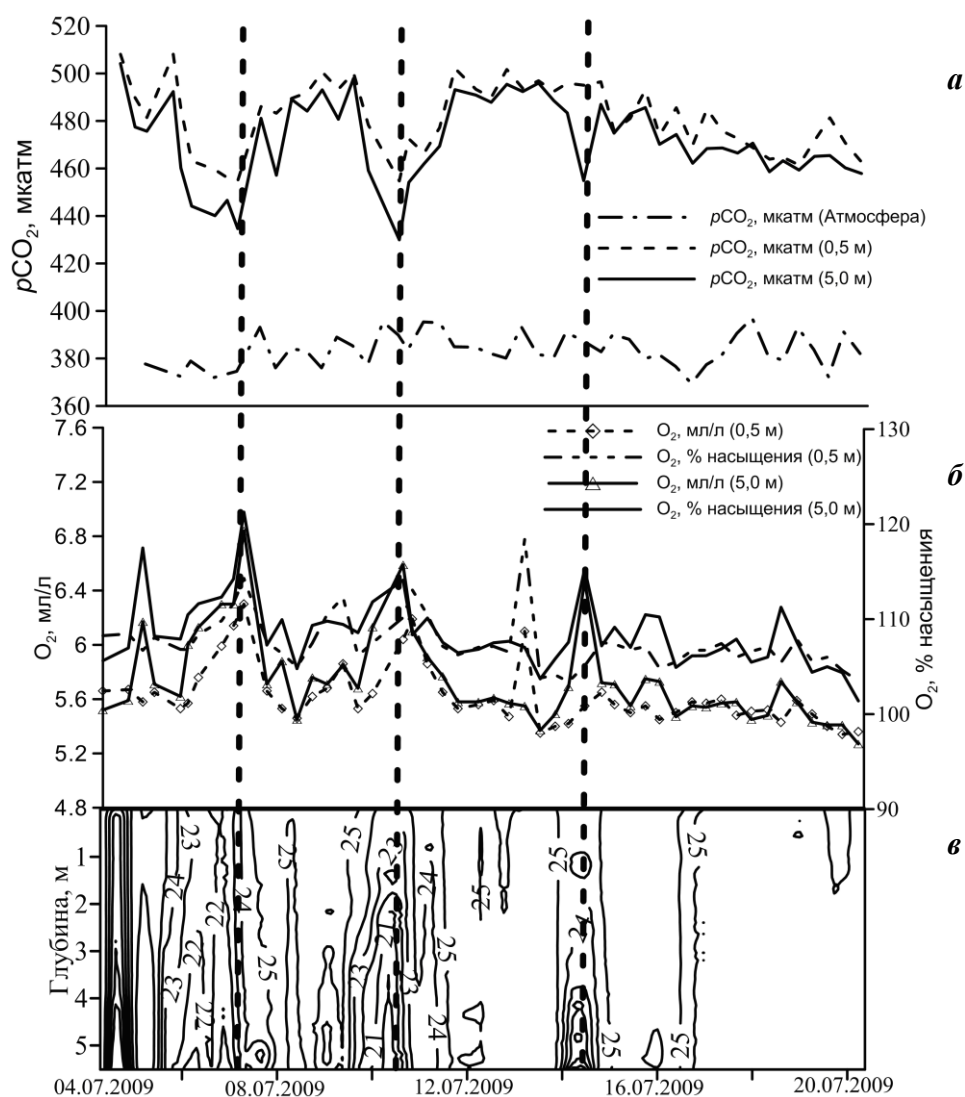
В период июльской экспедиции 2009 г. (рис.1) наблюдался даунвеллинг, вследствие которого температура поверхностных вод в течение всего периода наблюдений была высокой и изменялась незначительно. Амплитуда колебаний величины $p\text{CO}_2$ для горизонта 5,0 м была больше, чем в поверхностном слое, что обусловлено более значительными перепадами температуры на пятиметровой глубине, чем у поверхности. Величина $p\text{CO}_2$ на глубине 5,0 м была статистически ниже, чем в приповерхностном слое.

Понижение температуры воды на 2 – 4 °С в июле 2009 г. наблюдалось в трех случаях (пунктирные линии на рис.1), в каждом из которых происходило уменьшение значений величины $p\text{CO}_2$ и увеличение концентрации O_2 . Во всех случаях перепад носил более выраженный характер для горизонта 5,0 м. Таким образом, изменения парциального давления углекислого газа и концентрации растворенного кислорода при понижении температуры носили противоположно направленный характер. Выполненный корреляционный анализ не выявил достоверных зависимостей между $p\text{CO}_2$, O_2 и температурой – коэффициент корреляции Пирсона (r), рассчитанный для каждой пары массивов, был близок к нулю.

На графике насыщения воды кислородом, кроме максимумов, связанных с понижением температуры воды, присутствует ряд пиков, наблюдавшихся при относительно постоянной температуре воды. Некоторым из этих пиков соответствуют понижения $p\text{CO}_2$. Таким образом, можно предполагать, что

Т а б л и ц а 1. Парциальное давление углекислого газа в воде и атмосфере по данным трех экспедиций.

время съемки	горизонт	$p\text{CO}_2$ в воде, мкатм			$p\text{CO}_2$ в атмосфере, мкатм		
		среднее	<i>max</i>	<i>min</i>	среднее	<i>max</i>	<i>min</i>
июль 2009 г.	0	–	–	–			
	0,5	481,6	508,1	454,8	388,7	402,3	374,4
	5,0	472,0	504,2	429,9			
май 2010 г.	0	437,0	462,0	401,9			
	0,5	434,3	463,2	400,4	392,2	406,5	379,7
	5,0	426,2	453,4	400,4			
июль 2010 г.	0	450,7	479,6	440,5			
	0,5	449,9	471,6	438,0	383,0	396,3	373,9
	5,0	448,5	459,7	438,3			

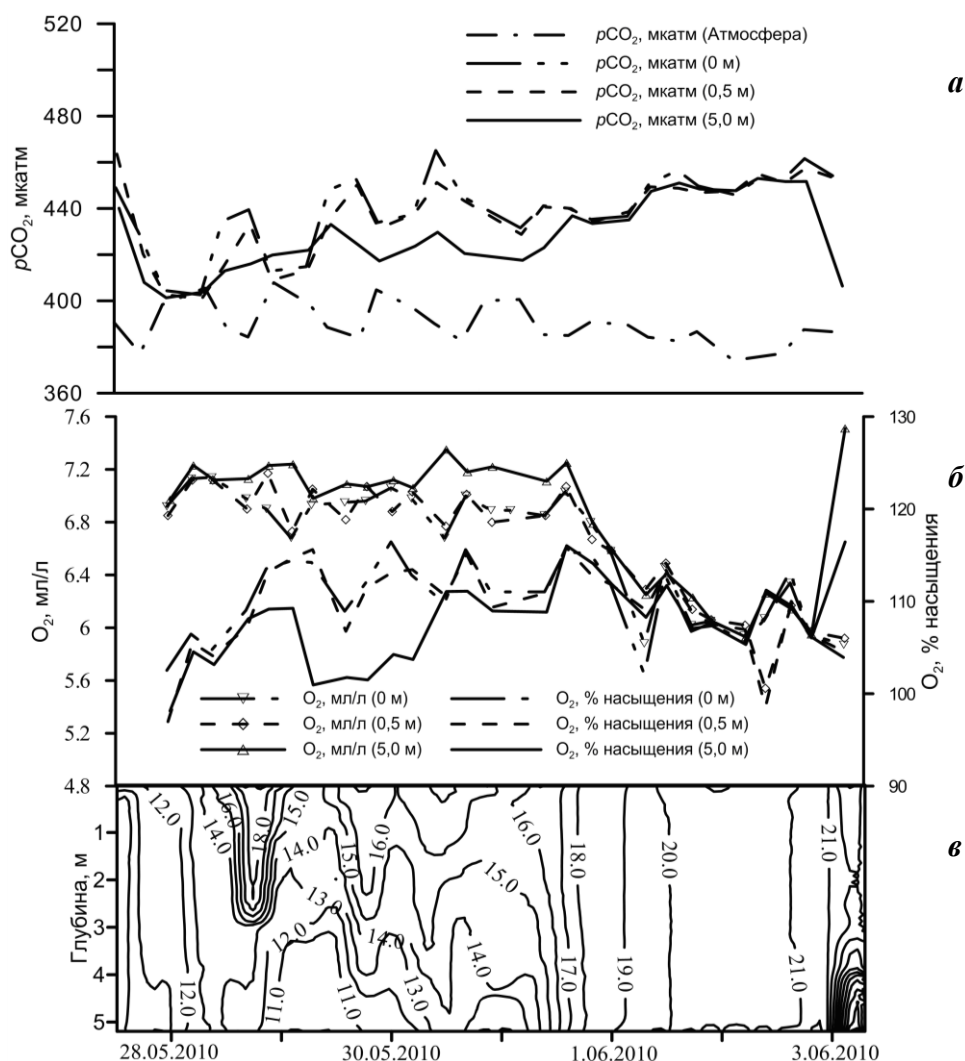


Р и с . 1 . Динамика $p\text{CO}_2$, концентрации растворенного O_2 и температурная характеристика вод в июле 2009 г.

динамика O_2 и $p\text{CO}_2$ определяется не только гидрологическими факторами.

Для поверхностных вод в июле 2009 г. был характерен интенсивный фотосинтез, что подтверждается высокой концентрацией растворенного кислорода – во всех случаях она превышала значение 100 % насыщения. Расхождения между величинами насыщения, полученными для горизонтов 0,5 и 5,0 м, были невелики.

Результаты майской экспедиции 2010 г. (рис.2) представляют особый интерес, поскольку в период наблюдений были зафиксированы существенные изменения значений $p\text{CO}_2$ и концентрации растворенного O_2 , вызванные заключительной фазой апвеллинга в начале съемки. Амплитуда колебаний температуры морской воды на поверхности достигала 9 °С, а значительный вертикальный градиент температуры можно было наблюдать даже в верхнем



Р и с . 2 . Динамика $p\text{CO}_2$, концентрации растворенного O_2 и температурная характеристика вод в мае 2010 г.

нем пятиметровом слое, где разность температуры между горизонтами 0 м и 5,0 м достигала 7°C .

Характер изменений величины $p\text{CO}_2$ зависел от температуры воды, причем эта зависимость была более выражена для горизонта 5,0 м. Рассчитанный коэффициент корреляции Пирсона (r) между $p\text{CO}_2$ и температурой для горизонта 5,0 м достигал 0,79, тогда как для горизонтов 0 и 0,5 м его значения были равны 0,66 и 0,53 соответственно. Это указывает на усиление влияния температуры на величину $p\text{CO}_2$ с глубиной.

В противоположность этой зависимости, между парциальным давлением углекислого газа и концентрацией растворенного кислорода в мае 2010 г. была обнаружена отрицательная корреляционная связь. Она также была наиболее ярко выражена на глубине 5,0 м, для которой величина коэффициента корреляции Пирсона достигала $-0,88$, тогда как для горизонтов 0 и

0,5 м коэффициент корреляции составил – 0,56 и – 0,65 соответственно.

Зависимость содержания растворенного кислорода от температуры воды также носила обратный характер, однако, в отличие от $p\text{CO}_2$, значения коэффициента корреляции были близки на всех горизонтах и находились в пределах – 0,80 – – 0,87. Такая зависимость отражается и на рис.2, где минимумам температуры соответствует максимальное содержание кислорода. Это показывает, что в период майских исследований температура воды играла более важную роль в определении концентрации растворенного кислорода, чем в июле.

Динамика степени насыщения воды кислородом носила более сложный характер. В начале съемки, когда температура воды во всем исследуемом слое была в пределах 11,5 – 12,2 °С, степень насыщения воды кислородом не превышала 106,5 % для поверхностного горизонта и 104,5 % – для горизонта 5 м. С ростом температуры увеличивалась и степень насыщения вод кислородом, причем это увеличение было более выражено для поверхностного 0 – 0,5 м слоя, температура которого возрастала быстрее.

По мере прогрева воды и выравнивания температуры во всем исследуемом 5 м слое степень насыщенности также стала одинаковой для всех трех горизонтов. Следует отметить, что для горизонтов 0,5 и 5,0 м было зафиксировано несколько случаев, когда величина насыщения была менее 100 %.

Для горизонта 0 м значение насыщения воды кислородом в среднем составляло 110 % (от 102,1 до 116,4 %). На глубине 0,5 м среднее значение было 109,4 % (от 97 до 115,8 %). Для горизонта 5,0 м значение насыщения колебалось от 98,1 до 116,4 % при средней величине 107,8 %.

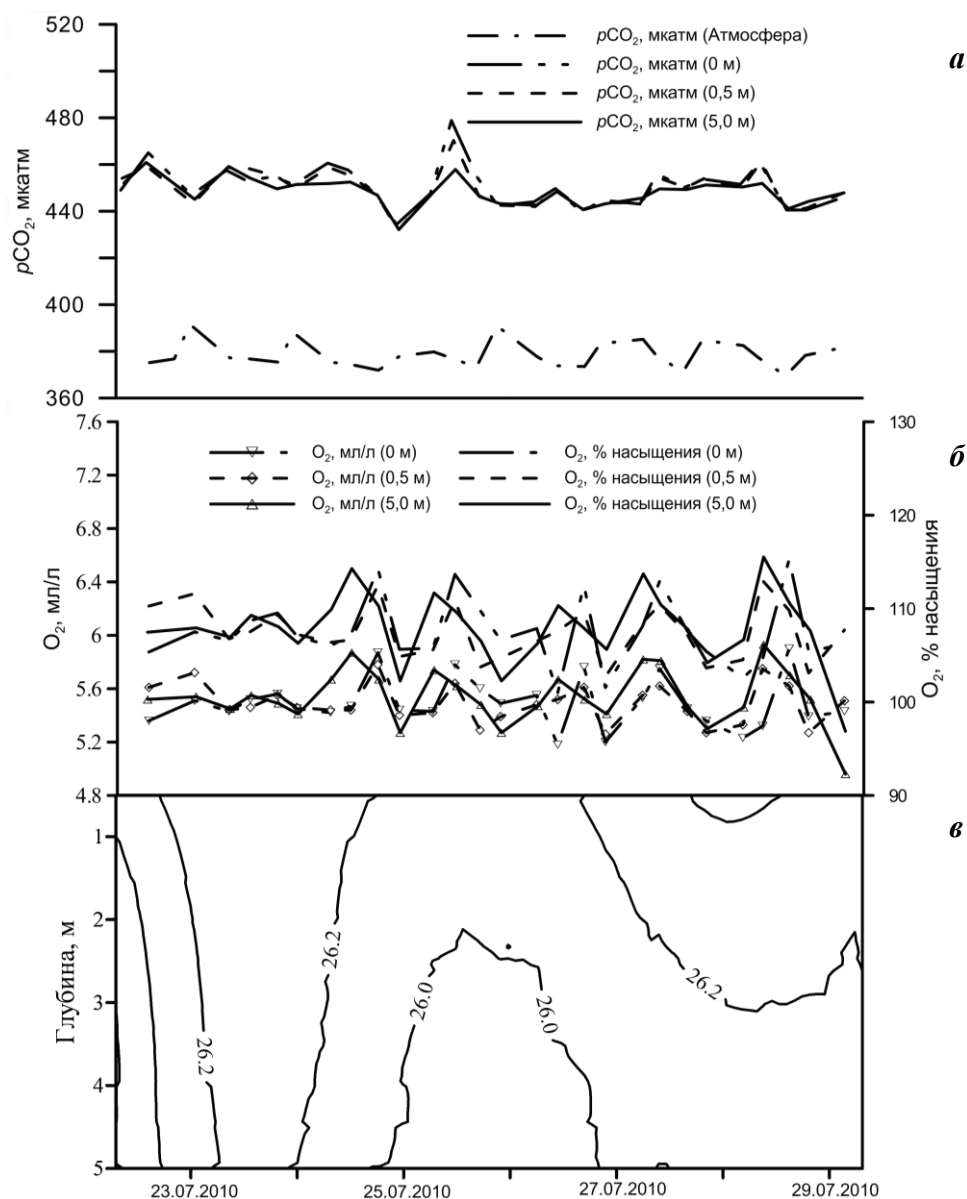
Результаты, полученные в ходе июльской экспедиции 2010 г., представлены на рис.3.

Как и в июле 2009 г., корреляционных связей между $p\text{CO}_2$, O_2 и температурой выявлено не было, поскольку во время съемки температура исследуемого слоя была стабильной и почти не изменялась – амплитуда ее изменений не превышала 1°С.

Практически постоянная температура верхнего пятиметрового слоя вод привела к тому, что значение $p\text{CO}_2$ в морской воде для разных горизонтов изменялось несущественно, а ее вертикальный градиент не превышал погрешности метода измерения. Узкий диапазон изменений исследуемых величин может быть причиной того, что корреляционный анализ оказывается неприменим в данном случае и для установления существования зависимости требуется другой статистический метод.

Концентрация растворенного кислорода в период съемки изменялась незначительно. Значение степени насыщения воды кислородом было почти одинаковым для всех трех горизонтов и в среднем составляло 107,5 – 108 %. Минимальные значения отличались несколько больше и составляли для горизонтов 0; 0,5 и 5,0 м соответственно 101,0; 102,7 и 96,9 %. Максимальные показатели для горизонтов 0 и 5,0 м были почти одинаковыми (115,3 и 115,5 % соответственно), для горизонта 0,5 м – несколько ниже (113,0 %).

Для качественной оценки направленности потока углекислого газа на границе фаз вода – атмосфера было выполнено сравнение полученных величин парциального давления CO_2 для морской воды и атмосферы (рис.4).



Р и с . 3 . Динамика $p\text{CO}_2$, концентрации растворенного O_2 и температурная характеристика вод в июле 2010 г.

Как видно, во всех случаях среднее значение равновесного парциального давления углекислого газа в морской воде было выше соответствующего показателя для атмосферы. Следовательно, в течение проведенных исследований шельфовая зона моря являлась источником углекислого газа, а не поглотителем.

В июле 2009 г. $p\text{CO}_2$ для горизонта 0,5 м превышала $p\text{CO}_2$ в атмосфере в среднем на 23,6 %, а для горизонта 5,0 м – на 21,1 %. В мае 2010 г. $p\text{CO}_2$ для воды в большинстве случаев также была выше $p\text{CO}_2$ в атмосфере, хотя разница значений между ними была меньше. Так, для горизонтов 0; 0,5 и 5 м

$p\text{CO}_2$ в воде была больше $p\text{CO}_2$ в атмосфере в среднем на 11,4; 10,7 и 8,7 % соответственно. Наибольшие значения разности $p\text{CO}_2$ в мае 2010 г. приходились на период, когда температура воды достигала максимальных значений, то есть при прогреве вод поток углекислого газа из воды в атмосферу должен был увеличиться. Следует отметить, что в мае 2010 г было зафиксировано несколько случаев, когда $p\text{CO}_2$ в воде была ниже, чем в атмосфере.

В июле 2010 г. значение $p\text{CO}_2$ для горизонтов 0; 0,5 и 5,0 м во всех случаях было больше соответствующего значения $p\text{CO}_2$ в атмосфере в среднем на 17,7; 17,5 и 17,1 % соответственно.

Максимальная амплитуда относительных разностей в этом случае была ниже, чем в июле 2009 г., что объясняется узким диапазоном изменений температуры воды.

Закключение. Явление перенасыщения морской воды углекислым газом было описано ранее для отдельных акваторий Средиземного моря, в частности, оно характерно для ультраолиготрофных акваторий Эгейского моря [12]. Однако, по опубликованным данным, перенасыщение морской воды углекислым газом в большей мере приурочено к зимнему сезону, когда температура воды и продолжительность светового дня достигают минимальных значений. В период весеннего цветения фитопланктона картина меняется на противоположную: $p\text{CO}_2$ в морской воде становится ниже, чем в атмосфере.

Направленность потоков углекислого газа из водной фазы в атмосферу в летний период было описано для шельфовых вод Черного моря в предыдущих работах. Таким образом, полученные в ходе данной работы результаты прямых измерений $p\text{CO}_2$ согласуются с данными, полученными ранее расчетным путем [6, 7],

Результаты, полученные в ходе экспедиционных исследований в прибрежной зоне в районе Южного берега Крыма, указывают на сложный характер динамики парциального давления углекислого газа.

Для получения целостной картины сезонной динамики компонентов карбонатной системы прибрежных вод Черного моря необходимо продолжение начатых исследований, в результате чего должен быть получен годовой ход $p\text{CO}_2$ и других элементов карбонатной системы.

Выводы. Результаты, полученные в ходе экспедиционных исследований, представляют большой интерес, так как свидетельствуют о региональных особенностях сезонной динамики парциального давления углекислого газа в прибрежных водах Черного моря, отличающейся от опубликованных данных для других акваторий.

Полученные данные показывают наличие зависимости между $p\text{CO}_2$, O_2 и температурным режимом исследуемой акватории в весенний период и отсутствие такой зависимости в летний период. Таким образом, температура воды является важным, но не единственным фактором, определяющим значение $p\text{CO}_2$, на что указывает отсутствие корреляционной зависимости между $p\text{CO}_2$ и температурой в летний период.

Особенностью прибрежных районов Черного моря является регулярное развитие апвеллингов, вызывающих резкое понижение температуры воды и, как следствие, уменьшение $p\text{CO}_2$.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *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.
2. *D.O.E.* Handbook of methods for analysis of the various parameters of the carbon dioxide system in sea water / Eds by Dickson A.G., Goyet C.– Ver.2.– ORNL/CDIAC-74.– 1994.
3. *Guide to best practices for ocean CO₂ measurements* / Eds by Dickson A.G., Sabine C.L., Christian J.R.– PICES Special Publication, 2007.– 3.– 191 p.
4. *Millero F.J.* The marine inorganic carbon cycle // *Chem. Rev.*– 2007.– v.107, № 2.– P.308-341.
5. *Zeebe R.E., Wolf-Gladrow D.* CO₂ in seawater: equilibrium, kinetics, isotopes.– Elsevier, 2001.– 346 p.
6. *Жоров В.А., Абакумова Т.Н., Совга Е.Е., Ляшенко С.В.* Об обмене CO₂ между морем и атмосферой в некоторых районах Черного моря // *Океанология.*– 1981.– т.XXI, вып.1.– С.55-62.
7. *Жоров В.А., Совга Е.Е., Абакумова Т.Н.* Геохимические особенности распределения CO₂ в некоторых районах Черного моря // *Геохимия.*– 1979.– № 9.– С.1392-1403.
8. *Хоружий Д.С., Овсяный Е.И., Коновалов С.К.* Сопоставление результатов определения карбонатной системы и общей щелочности морской воды по данным различных аналитических методов // *Морской гидрофизический журнал (в печати)*
9. *Хоружий Д.С.* Опыт прямого определения парциального давления углекислого газа (pCO₂) и концентрации растворенного неорганического углерода (TCO₂) в прибрежных водах Черного моря летом 2009 г. // *Экологическая безопасность прибрежной и шельфовой зон и комплексное использование ресурсов шельфа.*– Севастополь: ЭКОСИ-Гидрофизика, 2009.– вып.20.– С.195-203.
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. *Krasakopoulou E., Rapsomanikis S., Papadopoulos A., Papathanassiou E.* Partial pressure and air – sea CO₂ flux in the Aegean Sea during February 2006 // *Continental shelf research.*– 2009.– v.29, № 11-12.– P.1477-1488.

Материал поступил в редакцию 12.10.2010 г.