



О. Г. Игнатъева, канд. техн. наук., с. н. с.

Морской гидрофизический институт Национальной академии наук Украины, Севастополь, Украина

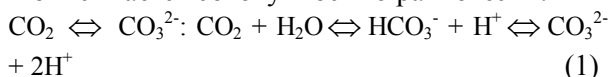
**СОСТОЯНИЕ КОМПОНЕНТОВ
КАРБОНАТНОЙ СИСТЕМЫ ВОД СЕВАСТОПОЛЬСКОЙ БУХТЫ
ПО ДАННЫМ ЭКСПЕДИЦИОННЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ 2006 – 2007 ГГ.**

Исследовано состояние карбонатной системы морских вод в поверхностном и придонном слоях Севастопольской бухты, а также за её пределами. Определены направление, интенсивность потока углекислого газа и основные источники CO_2 в Севастопольской бухте. Дана сравнительная оценка различных районов бухты в соответствии с наблюдаемыми в них изменениями соотношений компонентов цикла углерода.

Ключевые слова: цикл углерода, карбонатная система морских вод, Севастопольская бухта, Чёрное море

Циклические процессы переноса вещества в биосфере являются одним из факторов, определяющих её устойчивость [2]. Одним из важнейших в биологическом отношении круговоротов и в то же время одним из наиболее подверженных антропогенному воздействию является цикл углерода.

Круговорот углерода в гидросфере представляет собой совокупность сложных биогеохимических процессов [2, 12]. Образование углекислого газа регулируется поступлением кислорода в верхние слои воды из атмосферы и глубинных слоев морских вод. Растворённый в воде углекислый газ, находящийся в равновесии с угольной кислотой и продуктами её диссоциации, представляет собой карбонатную систему, которая является основной буферной системой морских вод, обеспечивая необходимое для существования морских экосистем постоянство pH. Состояние карбонатной системы является характеристикой влияния человеческой деятельности на бюджет, круговорот углерода, определяет величину pH и описывается совокупностью равновесий:



Нарушение равновесия между взаимосвязанными природными процессами, прежде всего, характерно для прибрежной зоны, где антропогенное влияние наиболее велико. Объектом настоящих исследований была выбрана Севастопольская бухта, испытывающая существенное антропогенное воздействие. Бухта представляет собой полузамкнутую акваторию эстуарного типа. Длина от входа до вершины бухты составляет около 7 км при максимальной ширине около 1 км и средней глубине 12 м. Площадь поверхности бухты 7.96 км² [8].

Ранее [1, 3 – 5] описывались результаты исследований сезонной динамики компонентов карбонатной системы и потоков CO_2 на границе вода – атмосфера.. В работе [3] предложена концептуальная модель абиотической составляющей цикла углерода экосистемы Севастопольской бухты. Целью данной работы являлось продолжение начатых ранее исследований: расчёт и анализ современного состояния карбонатной системы морских вод в Севастопольской бухте и за её границей, сравнительная оценка различных биогеохимических провинций Севастопольской бухты, на основе

пространственного распределения компонентов карбонатной системы вод.

Материал и методы. В работе использованы и обобщены данные натурных измерений в Севастопольской бухте, полученные в

результате экспедиций по схеме из 36 станций (рис. 1). Пробы воды отбирались в октябре 2006 г., феврале и июне 2007 г. на всех станциях, отмеченных на схеме.

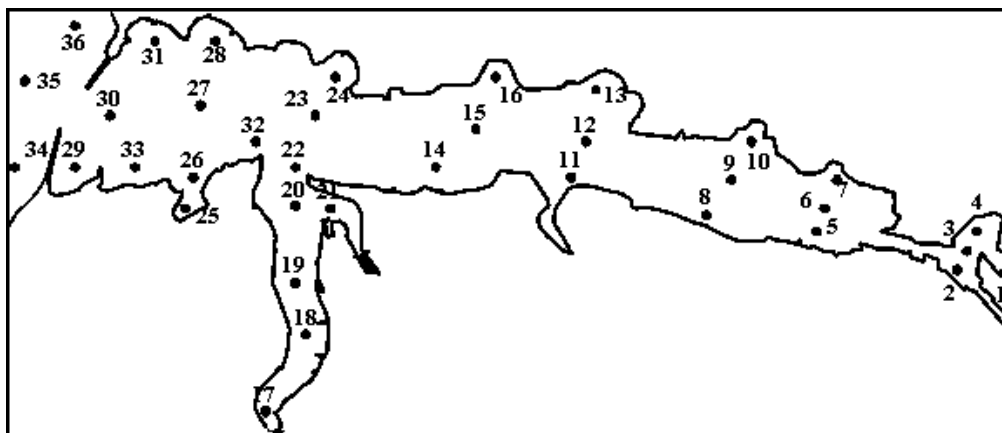


Рис. 1 Схема станций натурных измерений в Севастопольской бухте в 2006 – 2007 гг.
Fig. 1 Scheme of study sites in the Sevastopol Bay in 2006 – 2007

В пробах воды, отобранных из поверхностного (0 – 1 м) и придонного слоёв STD-зондом «ШИК-1», оснащённым кассетой из шести пластмассовых батометров, определяли температуру, солёность, величину рН, общую щёлочность. Химический анализ проб проводили в соответствии с руководством [7].

Расчётным путём определены концентрация диоксида углерода (CO_2) и его парциальное давление ($p\text{CO}_2$), концентрации карбонатных (CO_3^{2-}) и гидрокарбонатных (HCO_3^-) ионов. В качестве исходных данных для расчёта элементов карбонатной системы служили общая щёлочность и рН, которые измерялись в день отбора проб. Общая щёлочность определялась методом прямого титрования 50 мл морской воды 0,02н раствором соляной кислоты [7] с применением высокоточной поршневой бюретки *Dosimat-765* (фирма Metrohm, Швейцария). Величину рН определяли с помощью иономера И-130М с использованием буферных растворов шкалы *NBS* [9]. Для расчёта элементов карбонатной системы использовались также константы угольной кислоты, рекомендованные отделом морских наук ЮНЕСКО [13]. При этом предполагалось, что бор является консервативным элементом, а его содержание пропорционально солёности. Поэтому содержание бора рассчитывалось по со-

лёности [12]. Зависимость констант диссоциации борной и угольной кислот от давления, а также влияние диссоциации воды, фосфорной и серной кислот, также как плавиковой и других кислот, присутствующих в морской воде в малых концентрациях [12], на величину щёлочности не учитывались.

Результаты. Исследование современного состояния совокупности карбонатных равновесий в водах Севастопольской бухты сводится к анализу содержания каждого компонента карбонатной системы: растворённого диоксида углерода, гидрокарбонатного иона, карбонатного иона, равновесного парциального давления углекислого газа, общего растворённого неорганического углерода.

Изменение концентрации растворённого диоксида углерода иллюстрирует табл. 1.

Концентрация растворённого диоксида углерода в октябре 2006 г. в поверхностном слое вод изменялась в пределах от 7.9 (ст. 16) до 11.5 мкмоль/л (ст. 1). Для придонного слоя значение концентрации растворённого CO_2 в пределах бухты были выше, чем в поверхностном слое (табл. 1). Максимальное значение в придонном слое вод бухты было обнаружено в районе Инкермана на ст. 4 (15.6 мкмоль/л), а минимальное – на ст. 24 (8.4 мкмоль/л). В феврале 2007 г. значения концентрации

растворённого CO_2 были значительно выше осенних значений. Максимальные значения, как для поверхностного, так и для придонного слоя вод, зарегистрированы в устьевой части бухты (ст. 1) и были равны соответственно 22.1 и 18.2 мкмоль/л, минимальные значения – на ст. 14: 14.5 и 14.6 мкмоль/л соответственно. Результаты экспедиции в июне 2007 г. продемонстрировали резкое отличие содержания и распределения растворённого диоксида углерода в поверхностном слое вод от таковых в придонном слое вод бухты. В поверхностном

слое концентрация растворённого диоксида углерода изменялась от 7.4 (ст. 17) до 12.0 мкмоль/л (ст. 1). В придонном слое вод значения этого показателя в бухте были значительно выше его значений в поверхностном слое (табл. 1). Максимальные значения концентраций отмечены на ст. 12 (23.3 мкмоль/л) и ст. 16 (25.2 мкмоль/л) в Центральной части бухты, минимальные – на ст. 28 (7.8 мкмоль/л) и ст. 31 (7.9 мкмоль/л) в западной части бухты, практически у её выхода.

Табл. 1 Средняя концентрация растворённого диоксида углерода в различных районах Севастопольской бухты, мкмоль/л

Table 1 Mean concentration of the dissolved carbon dioxide in different provinces of the Sevastopol Bay, $\mu\text{mol/kg}$

Районы Севастопольской бухты	Октябрь 2006 г.		Февраль 2007 г.		Июнь 2007 г.	
	поверх- ностный слой	придонный слой	поверх- ностный слой	придонный слой	поверх- ностный слой	придонный слой
р. Чёрная, ст. 1	11.5	11.4	22.1	18.2	12.0	10.5
Восточная часть ст. 2 – 7	9.7	12.0	17.2	16.9	9.3	12.0
Центральная часть ст. 8 – 16	9.0	10.7	15.7	15.4	9.8	18.5
Южная бухта ст. 17 – 22 ст.	9.7	12.4	17.7	17.2	7.9	13.1
Артиллерийская бухта, ст. 25 – 26	9.7	9.7	15.4	15.7	10.6	10.1
Западная часть ст. 23, 24, 27 – 32	9.3	10.0	16.7	16.5	8.3	11.9
Севастопольская бухта, ст. 1 – 33	9.5	11.0	16.8	16.5	9.0	13.9
За бухтой ст. 34 – 36	9.7	9.5	16.8	16.9	8.1	9.4

Межсезонные изменения и пространственное распределение концентрации гидрокарбонатного иона в водах Севастопольской бухты происходило аналогично изменению и распределению концентрации растворённого диоксида углерода (табл. 2). В октябре 2006 г. концентрация HCO_3^- в поверхностном слое изменялась незначительно – от 2527 (ст. 1) до 2484 мкмоль/л (ст. 16). Повышенными значениями характеризуются районы бухты, находящиеся под влиянием пресноводных стоков: Артиллерийская и Южная бухты (табл. 2), в которые поступает большое количество муниципальных стоков, и восточная часть, которая находится под влиянием вод р. Чёрной. В

придонном слое вод определены более высокие концентрации гидрокарбонатного иона, чем в поверхностном слое вод. Концентрации HCO_3^- изменялись в пределах от 2500 (ст. 31) до 2768 мкмоль/л (ст. 3), также имело место резкое отличие в величине средних концентраций в пределах бухты и за её пределами (табл. 2). Самые высокие концентрации HCO_3^- зарегистрированы в ходе зимней экспедиции. В поверхностном слое они менялись от 2777 (ст.14) до 3073 мкмоль/л (ст. 1), а в придонном – от 2765 (ст. 14) до 2863 мкмоль/л (ст. 28). Как зону повышенных концентраций HCO_3^- , можно выделить бухту Южную, а также восточную часть бухты и ст. 1 (табл. 2). Концентрация

НСО³⁻ в июле 2007 г. изменялась в интервале от 2418 (ст. 29) до 2685 мкмоль/л (ст. 1) в поверхностном слое и от 2445 (ст. 28) до 2983 мкмоль/л (ст. 16) в придонном слое. Максимальные концентрации НСО₃⁻ в поверхностном

слое вод зарегистрированы на ст. 1 и в Артиллерийской бухте, а в придонном слое зонами повышенных концентраций можно назвать центральную часть бухты и Южную бухту (табл. 2).

Табл. 2 Средняя концентрация гидрокарбонатного иона в различных районах Севастопольской бухты, мкмоль/л

Table 2 Mean concentration of bicarbonate ion in different provinces of the Sevastopol Bay, μmol/kg

Районы Севастопольской бухты	Октябрь 2006 г.		Февраль 2007 г.		Июнь 2007 г.	
	поверх- ностный слой	придон- ный слой	поверх- ностный слой	придон- ный слой	поверх- ностный слой	придон- ный слой
р. Чёрная, ст. 1	2627	2619	3073	2860	2685	2591
Восточная часть ст. 2 – 7	2552	2642	2860	2830	2525	2640
Центральная часть ст. 8 – 16	2521	2608	2810	2789	2555	2843
Южная бухта ст. 17 – 22 ст.	2558	2673	2854	2828	2458	2705
Артиллерийская бухта ст. 25 – 26	2547	2559	2802	2804	2602	2579
Западная часть ст. 23, 24, 27 – 32	2529	2566	2829	2816	2473	2640
Севастопольская бухта ст. 1 – 33	2542	2612	2841	2814	2514	2706
За бухтой, ст. 34 – 36	2539	2530	2823	2818	2459	2534

Карбонатному иону свойственен противоположенный характер сезонных изменений по сравнению с диоксидом углерода и

гидрокарбонатным карбонатным ионом (табл. 3).

Табл. 3 Средняя концентрация карбонатного иона в различных районах Севастопольской бухты, мкмоль/л
Table 3 Mean concentration of carbonate ion in different provinces of the Sevastopol Bay, μmol/kg

Районы Севастопольской бухты	Октябрь 2006 г.		Февраль 2007 г.		Июнь 2007 г.	
	поверх- ностный слой	придон- ный слой	поверх- ностный слой	придон- ный слой	поверх- ностный слой	придон- ный слой
р. Чёрная, ст. 1	327	330	198	209	324	365
Восточная часть ст. 2 – 7	364	323	219	220	396	338
Центральная часть ст. 8 – 16	388	351	231	234	384	253
Южная бухта ст. 17 – 22 ст.	367	317	211	214	432	317
Артиллерийская бухта ст. 25 – 26	366	373	234	230	365	374
Западная часть ст. 23, 24, 27 – 32	378	362	221	221	422	344
Севастопольская бухта ст. 1 – 33	374	343	221	223	404	314
За бухтой, ст. 34 – 36	366	369	218	217	425	383

В поверхностном слое вод для всех сезонов сохранялась тенденция к увеличению концентрации СО₃²⁻, от устья р. Чёрной к выходу из бухты. В октябре 2006 г. она изменялась от 327 (ст. 1) до 390 мкмоль/л (ст. 30), в

феврале 2007 г. – от 198 (ст. 1) до 245 мкмоль/л (ст. 14), и в июне 2007 г. – от 324 (ст. 1) до 444 мкмоль/л (ст. 30). Аналогичная тенденция отмечена и для придонного слоя вод в феврале 2007 г., концентрация карбонатного иона по-

вышалась от устья р. Чёрной с 209 до 221 мкмоль/л к выходу (см. табл. 3), с локальным максимальным значением на ст. 14 (242 мкмоль/л) в центре бухты. Осенью и летом в придонном слое не обнаружено ярко выраженной тенденции в пространственном распределении концентрации CO_3^{2-} . Осенью концентрация CO_3^{2-} в придонном слое изменялась от 268 (ст. 3) до 399 мкмоль/л (ст. 26). Минимальное значение концентрации CO_3^{2-} в июне 2007 г. обнаружено на ст. 16 (192 мкмоль/л), а максимальное – в кутовой части бухты Южной (ст.17) 406 мкмоль/л).

Суммарное содержание растворённых форм CO_2 , HCO_3^- и CO_3^{2-} называют общим растворённым неорганическим углеродом (TCO_2) [14]:

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

Поскольку этот параметр является интегральным, то его величина характеризует устойчивость карбонатных равновесий и соотношений между всеми описанными выше компонентами карбонатной системы и является мерой, происходящих в карбонатной системе изменений (табл. 4).

Табл. 4 Средняя концентрация общего растворённого неорганического углерода в различных районах Севастопольской бухты, мкмоль/л

Table 4 Mean concentration of the total dissolved inorganic carbon in different provinces of the Sevastopol Bay, $\mu\text{mol/kg}$

Районы Севастопольской бухты	Октябрь 2006 г.		Февраль 2007 г.		Июнь 2007 г.	
	поверхностный слой	придонный слой	поверхностный слой	придонный слой	поверхностный слой	придонный слой
р. Чёрная, ст. 1	2965	2960	3292	3087	3021	2966
Восточная часть ст. 2 – 7	2926	2977	3097	3067	2930	2990
Центральная часть, ст. 8 – 16	2917	2970	3057	3038	2949	3114
Южная бухта ст. 17 – 22 ст.	2935	3002	3083	3059	2899	3035
Артиллерийская бухта, ст. 25 – 26	2922	2942	3052	3050	2977	2963
Западная часть ст. 23, 24, 27 – 32	2915	2938	3066	3054	2903	2996
Севастопольская бухта, ст. 1 – 33	2925	2966	3079	3054	2927	3033
За бухтой, ст. 34 – 36	2914	2909	3058	3052	2891	2926

Осенью максимальные значения концентраций для поверхностного слоя обнаружены в районе р. Чёрной (табл. 4), для придонного – в районе Инкермана, в непосредственной близости от устья на ст. 3 (3037 мкмоль/л). Минимальные концентрации TCO_2 отмечены на ст. 29 (2897 мкмоль/л) в поверхностном слое и на ст. 31 (2897 мкмоль/л) в придонном слое. Зимой значения концентраций TCO_2 выше, чем в другие сезоны, и колебались в пределах от 3036 (ст. 14) до 3292 мкмоль/л (ст. 1) в поверхностном слое и от 3021 (ст. 14) до 3287 мкмоль/л (ст. 1, 28) в придонном слое. Пространственное распределение этого параметра

достаточно однородно и изменялось в довольно узком диапазоне концентраций, как для поверхностного, так и для придонного слоя вод бухты. Данные, полученные летом 2007 г., продемонстрировали существенное отличие состояния поверхностного и придонного слоёв в этот сезон. В поверхностном слое пространственное распределение этого параметра было довольно однородным и менялось в интервале от 2869 (ст. 29) до 3021 мкмоль/л (ст. 1), постепенно убывая к выходу из бухты. В придонном слое наблюдалось крайне неравномерное распределение TCO_2 , интервал изменения концентрации составил от 2889 мкмоль/л (ст. 28) до

3200 мкмоль/л (ст.16); можно выделить две зоны повышенных концентраций: центральную часть Севастопольской бухты и Южную бухту. Компонентом карбонатной системы, определяющим направление обмена углекислым газом между атмосферой и водой, является равновесное парциальное давление CO_2 , поэтому

оно представляет собой самый репрезентативный параметр карбонатной системы вод, наиболее часто используемый исследователями для иллюстрации состояния цикла углерода водных бассейнов [5, 10, 12, 14].

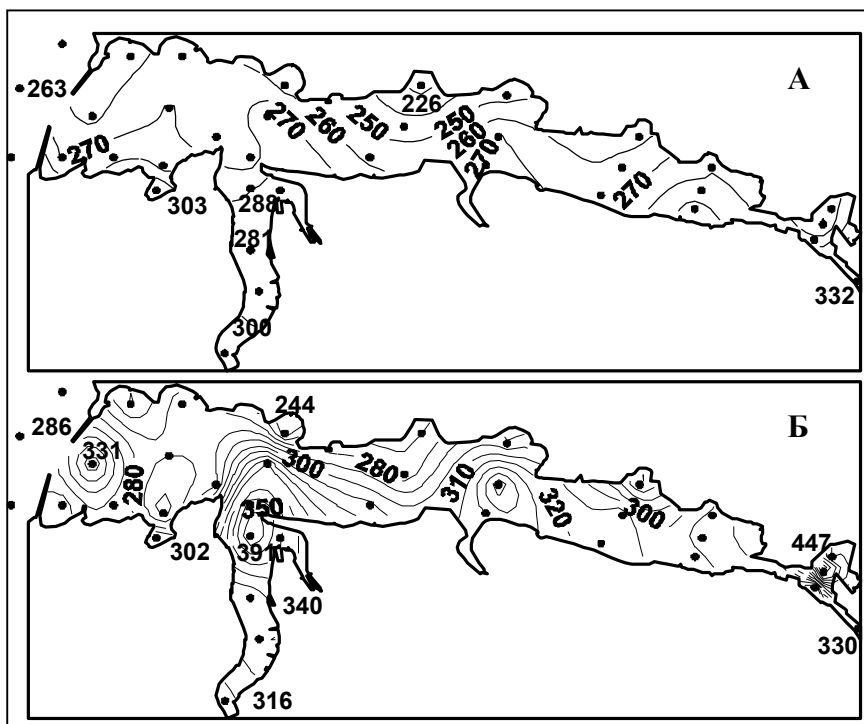


Рис. 2 Распределение равновесного $p\text{CO}_2$ в поверхностном (а) и придонном (б) слоях вод Севастопольской бухты в октябре 2006 г.

Fig. 2 Distribution of equilibrium $p\text{CO}_2$ in the surface (a) and bottom (б) layers of waters of the Sevastopol Bay in October, 2006

В октябре 2006 г. равновесное парциальное давление CO_2 поверхностного слоя вод бухты (рис. 2) было ниже атмосферного парциального давления углекислого газа, равного 370 мкклатм [14]. Для поверхностного слоя вод средняя величина $p\text{CO}_2$ составляла 278 мкклатм в бухте и 271 мкклатм за её пределами. Значения несколько выше средних $p\text{CO}_2$ регистрировались на ст. 1 (332 мкклатм), ст. 17 (300 мкклатм) и ст. 25 (303 мкклатм). Для придонного слоя вод средняя величина $p\text{CO}_2$ составляла 313 мкклатм в бухте и 272 мкклатм за её пределами. Повышенные значения равновесного парциального давления углекислого газа в придонном слое выявлены не на отдельных станциях, а распространялись на обширные зоны. Значения $p\text{CO}_2$, превышающие величину атмосферного парциального давления углекислого газа, отмечены на ст. 3 (447 мкклатм) и ст. 4 (380 мкклатм) – в Ин-

керманском ковше, а также на ст. 20 (391 мкклатм) и ст. 22 (378 мкклатм) – в бухте Южной. В ходе зимней съёмки в феврале 2007 г., как и ожидалось, было зарегистрировано наименьшее различие значений равновесного парциального давления CO_2 между придонным и поверхностным слоями вод (рис. 3). Для поверхностного слоя вод средняя величина $p\text{CO}_2$ составляла 316 мкклатм в бухте и 311 мкклатм за её пределами, для придонного слоя вод – 308 и 313 мкклатм соответственно. В июне 2007 г. средняя величина $p\text{CO}_2$ для поверхностного слоя вод составляла 287 мкклатм в бухте и 254 мкклатм за пределами бухты, а для придонного слоя – 407 мкклатм в бухте (что выше атмосферного значения $p\text{CO}_2$ на 37 мкклатм), и 280 мкклатм за её пределами (рис. 4).

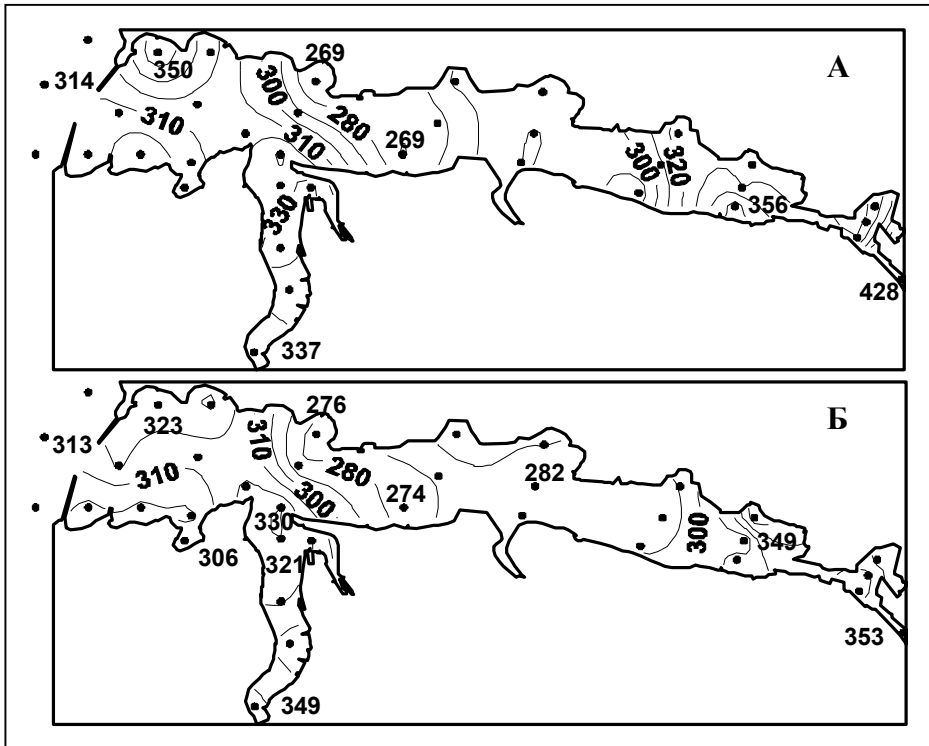


Рис. 3 Распределение концентрации $p\text{CO}_2$ в поверхностном (а) и придонном (б) слоях вод Севастопольской бухты в феврале 2007 г.

Fig. 3 Distribution of equilibrium $p\text{CO}_2$ in the surface (а) and bottom (б) layers of waters of the Sevastopol Bay in February, 2007

В поверхностном слое вод пространственное распределение $p\text{CO}_2$ было достаточно однородным и мало отличалось при передвижении от кутовой части бухты к выходу из неё, чего нельзя сказать о придонном слое вод. В придонном слое выделялись зоны, в которых значения равновесного парциального давления углекислого газа существенно превышали атмосферное значение. Средняя выборочная величина $p\text{CO}_2$ в Инкерманском ковше (ст. 3, 4) составила 451 мкатм. Среднее выборочное значение $p\text{CO}_2$ довольно протяжённой зоны в центре Севастопольской бухты от ГРЭС до бухты Панайотовой (ст. 8, 9, 11 – 16) было равно 555 мкатм, на большей части бухты Южной (ст. 18 – 20) и примыкающей к ней центральной части Севастопольской бухты (ст. 22, 23, 32) – 439 мкатм. Максимальные значения $p\text{CO}_2$, значительно превышающие атмосферное значение, зарегистрированы на ст. 12 (674 мкатм) и ст. 16 (708 мкатм).

Разница между парциальным давлением любого газа в атмосфере и его равновесным парциальным давлением в воде приводит к возникновению потоков газа между водой и атмосферой. Для количественной

оценки интенсивности газового обмена через поверхность раздела вода – атмосфера использовалось полуэмпирическое уравнение, предложенное Ю. И. Ляхиным [6].

$$F^{CO_2} = nv \cdot \alpha'^{u,\varepsilon} \cdot \Delta p\text{CO}_2 \quad (3)$$

где: α'^u – коэффициент инвазии при $\Delta p\text{CO}_2 = \Delta p\text{CO}_2 (\text{воздух}) - \Delta p\text{CO}_2 (\text{вода}) > 0$,

α'^ε – коэффициент эвазии при $\Delta p\text{CO}_2 = \Delta p\text{CO}_2 (\text{воздух}) - \Delta p\text{CO}_2 (\text{вода}) < 0$,

nv – 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.

Оценив направление и интенсивность потока CO_2 по приведённой формуле, можно с уверенностью сказать, что весь период наблюдения бухта в целом поглощала углекислый газ из атмосферы, среднегодовая величина потока составила $8.83 \text{ моль}\text{CO}_2 \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сут.}^{-1}$. В октябре 2006 г. средняя величина потока CO_2 в воды Севастопольской бухты составляла $9.86 \text{ моль}\text{CO}_2 \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сут.}^{-1}$, в феврале 2007 г. – 7.30 , а в июле 2007 г. – 9.33 .

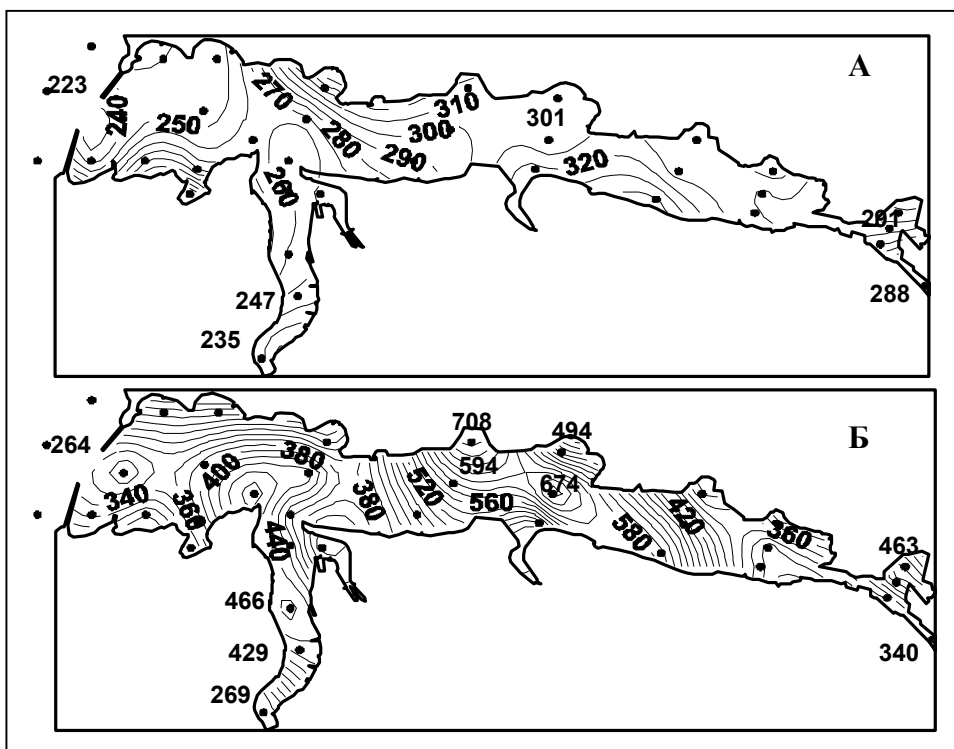


Рис. 4 Распределение концентрации $p\text{CO}_2$ в поверхностном (а) и придонном (б) слоях вод Севастопольской бухты в июне 2007 г.
 Fig. 4 Distribution of equilibrium $p\text{CO}_2$ in the surface (a) and bottom (б) layers of waters of the Sevastopol Bay in June, 2007

Причём осенью процесс эвазии не был зарегистрирован ни на одной из станций, зона наиболее интенсивного поглощения CO_2 охватывала ст. 13 – 16 (среднее значение потока $12.81 \text{ моль}\text{CO}_2 \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сут.}^{-1}$), достаточно интенсивный поток определён и в районе ГРЭС – ст. 8 ($10.89 \text{ моль}\text{CO}_2 \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сут.}^{-1}$). Зимой на ст. 1 отмечен процесс эвазии ($-3.94 \text{ моль}\text{CO}_2 \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сут.}^{-1}$). На остальных станциях происходило поглощение водами углекислого газа из воздуха. Наиболее интенсивный поток отмечен на ст. 8, район ГРЭС – $11.40 \text{ моль}\text{CO}_2 \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сут.}^{-1}$, в центре Севастопольской бухты (ст. 13 – 16) – $11.52 \text{ моль}\text{CO}_2 \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сут.}^{-1}$ и в районе ст. 23, 24 – $11.77 \text{ моль}\text{CO}_2 \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сут.}^{-1}$. Летом, так же, как и зимой, на ст. 1 был зарегистрирован поток из воды в атмосферу с интенсивностью $0.94 \text{ моль}\text{CO}_2 \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сут.}^{-1}$. Непосредственно бухта и акватория за её пределами находилась в состоянии инвазии. Можно выделить две зоны наиболее интенсивного поглощения диоксида углерода: бухта Южная с прилегающей центральной частью Севастопольской бухты (ст. 17 – 23), где величина потока составляла $12.60 \text{ моль}\text{CO}_2 \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сут.}^{-1}$, и район выхода из бухты (ст. 27 – 32) – $13.42 \text{ моль}\text{CO}_2 \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сут.}^{-1}$.

Обсуждение. Содержание растворённого диоксида углерода в поверхностном слое вод Севастопольской бухты отражает протекание природных процессов периодической внутригодовой изменчивости, которая определяется изменением температуры вод и циклическостью развития морской биоты. Высокие концентрации в зимний период объясняются накоплением CO_2 из-за снижения интенсивности фотосинтетических процессов и температуры воды. В летний и осенний периоды имеет место его активное потребление, концентрация растворённого диоксида углерода почти в два раза ниже, чем зимой. Стоит отметить существенные различия между содержанием CO_2 в придонном и поверхностном слоях вод в осенний и, особенно, в летний сезоны, и практически их отсутствие в зимний. Это объясняется более интенсивным перемешиванием вод бухты зимой, чем в другие сезоны. Интересен и тот факт, что в феврале 2007 г. в зонах повышенных концентраций CO_2 в придонном слое концентрации несколько ниже, чем в поверхностном. Вероятнее всего, в холодное время года атмосфера является более активным источником CO_2 , чем внутриводоёмные процес-

сы, вследствие снижения фотосинтетической деятельности и поступления органического вещества антропогенного происхождения, из-за чего снижается и количество образованного CO_2 , что приводит к более низким концентрациям в придонном слое вод, по сравнению с поверхностным. В летний и осенний периоды значения концентрации растворённого CO_2 в поверхностном слое вод существенно ниже, чем в придонном, поскольку в результате активного фотосинтеза происходит интенсивное потребление CO_2 . Максимальное отличие в величинах концентраций CO_2 в придонном и поверхностном слоях вод бухты в летний сезон говорит о том, что приоритетные процессы в них принципиально различны: в поверхностном слое преобладает синтез органического вещества, в придонном – его окисление. Поток органического вещества в тёплое время года в придонный слой вод весьма значителен и складывается как из автохтонного, так и аллохтонного вещества. Нестойкое органическое вещество, поступающее в бухту в составе пресных вод из природных и антропогенных источников в виде взвесей и коллоидов, в силу особенностей физико-химических процессов в местах биогеохимических барьеров практически сразу оказывается в придонном слое и, вовлекаясь в процесс активного окисления, способствует накоплению CO_2 в нём.

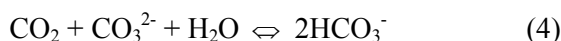
В результате увеличения концентрации растворённого углекислого газа наблюдалось снижение pH морской воды. Особенно ярко эта закономерность проявилась летом 2007 г. в придонном слое вод. В бухте наблюдалось несколько обширных зон пониженных значений pH: район Инкерманского ковша ст. 1 – 4 (8.28 ед. pH), центральная часть бухты, включающая ст. 8, 9, 11 – 16 (8.16 ед. pH), и район бухты Южная с примыкающей к ней частью Севастопольской бухты, ограниченный ст. 18 – 23 (8.27 ед. pH). Обнаруженные в ходе настоящих исследований зоны пониженных значений pH отмечены и в более ранних работах [3, 4]. Этот факт свидетельствует о том, что в Севастопольской бухте появились устойчивые провин-

ции «подкисленных» придонных вод. Понижение уровня pH ослабит способность некоторых морских организмов возводить внешний скелет и отрицательным образом отразится на состоянии кальцийсодержащего планктона, в состав которого входят кальцит и арагонит [12].

Сезонный характер изменения концентрации гидрокарбонатного иона большей частью определяется паводками реки Чёрной, которые достигают наибольшей интенсивности в зимние месяцы. Повышенные концентрации HCO_3^- в придонном слое вод Севастопольской бухты в тёплое время года объясняются сдвигом динамического равновесия (1): при дополнительном поступлении CO_2 равновесие сдвигается в сторону образования HCO_3^- .

Карбонатному иону свойственен противоположенный характер сезонных изменений по сравнению с диоксидом углерода и гидрокарбонатным ионом. Дополнительные поступления CO_2 , как из атмосферы, так и образованного в водах бухты, приводят к растворению карбонатов и образованию растворённых гидрокарбонатов.

Сезонные изменения концентрации TCO_2 практически повторяют изменение концентраций CO_2 и HCO_3^- , поскольку эти ионы вносят основной вклад в суммарное содержание растворённых форм CO_2 . Минимальные концентрации TCO_2 зарегистрированы летом для поверхностного и осенью для поверхностного и придонного слоёв вод, когда наблюдается наибольшее потребление диоксида углерода и снижается приток гидрокарбонатного иона. Зимой, когда благодаря паводкам р. Чёрной, происходит обогащение вод Севастопольской бухты гидрокарбонатным ионом и увеличивается концентрация CO_2 , концентрации общего растворённого неорганического углерода максимальны. Повышенные значения концентраций TCO_2 в придонном слое вод летом 2007 г. объясняются дополнительной продукцией CO_2 в связи с окислением органического вещества, которым обогащён придонный слой вод, и увеличением концентрации HCO_3^- в результате протекания реакции:



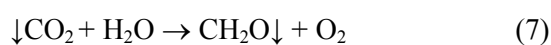
Особенности сезонных изменений равновесного парциального давления углекислого газа в Севастопольской бухте выражаются, в первую очередь, в значительном градиенте $p\text{CO}_2$ между придонным и поверхностным слоями вод в летнее время. Значения $p\text{CO}_2$ в поверхностном слое были много ниже атмосферного значения, в то время как в придонном они превышали атмосферное значение $p\text{CO}_2$ на большей части акватории, а в центральной части бухты это превышение достигало двукратного. Резкое различие состояния поверхностного и придонного слоёв вод бухты в летнее время отмечалось и ранее [3, 4]. В осенний период происходило некоторое выравнивание величин $p\text{CO}_2$ поверхностного и придонного слоёв, зимой наблюдалось практически полная однородность водной толщи. Наблюдаемое снижение величин $p\text{CO}_2$ в тёплое время года и повышение в холодное представляет собой естественное межсезонное явление из-за изменения интенсивности фотосинтетических процессов. Что касается состояния придонного слоя в летний период, то оно явно не отвечало природным межсезонным изменениям карбонатной системы и являлось результатом окисления большого количества органического вещества, как аллохтонного, так и автохтонного происхождения.

При достаточно высоких равновесных значениях $p\text{CO}_2$ в придонном слое вод (в летний период превышающих атмосферное значение вдвое) поверхностный слой вод демонстрировал величины $p\text{CO}_2$ гораздо ниже атмосферного значения. Это обеспечило направление потока углекислого газа из атмосферы в воды бухты и объясняется тем, что интенсивность первично-продукционных процессов в поверхностном слое вод достаточна для поглощения потока CO_2 , как из придонного слоя вод, так и из атмосферы. Севастопольская бухта является «стоком» углекислого газа, очевидно, потому, что продукция органического вещества превышает скорость окисления синтезируемого в водах бухты и поступающего из

береговых источников органического углерода. Большинство прибрежных акваторий, в особенности эстуариев, выделяют диоксид углерода в атмосферу [10], что позволяет предположить либо доминирование в них процессов образования карбоната кальция (5), либо поступление и окисление значительных количеств терригенного органического углерода (6):



Такой путь биохимического цикла углерода представляется вполне естественным для прибрежных акваторий, поскольку материковые воды, как правило, обогащены гидрокарбонатным ионом, по сравнению с морскими водами [10], а береговые стоки обеспечивают поступление органического углерода естественного и антропогенного происхождения. Воды р. Чёрной, впадающей в Севастопольскую бухту и во многом определяющей её гидрохимический режим, относятся к гидрокарбонатному классу (группе кальция) в соответствии с классификацией О. А. Алекина – по данным наблюдений сети Гидрометслужбы за 1986 – 2000 гг. [10] минерализация (сумма ионов) воды колебалась в пределах 320 – 1110 мг/дм³. Кроме того, в Севастопольскую бухту сбрасываются городские и промышленные сточные воды, содержащие значительное количество органического углерода. Логично было бы предположить, что Севастопольская бухта также относится к водным бассейнам, выделяющим CO_2 в атмосферу. Однако данные, как полученные за период с 1998 по 2005 гг. [3, 4], так и описываемые в настоящей работе, свидетельствуют о том, что для Севастопольской бухты характерно преобладание тех процессов цикла углерода, которые связаны с образованием органического углерода, его седиментацией и накоплением в донных осадках:



Сравнительный анализ химического состава вод за пределами Севастопольской

бухты и внутри её позволило выяснить их основное отличие, состоящее в том, что за пределами бухты не было выявлено стратификации компонентов карбонатной системы. Этот факт послужил ещё одним доказательством того, что современное состояние карбонатной системы бухты представляет собой реакцию среды на антропогенное и техногенное воздействие. После постройки в 1977 – 1978 гг. защитного мола ширина входа в бухту сузилась с 940 до 550 м, что повлекло за собой существенное изменение характеристик водообмена. Интенсивность водообмена уменьшилась в среднем за год на 40 – 70 %. В результате эффективное время обновления воды в бухте увеличилось почти вдвое [8], что сказалось как на соотношениях компонентов карбонатной системы, так на состоянии цикла углерода в целом.

Выводы. 1. В результате проведённых в 2006 – 2007 гг. исследований установлено, что поверхностный и придонный слои Севастопольской бухты имеют различную гидрохимическую структуру, что особенно ярко проявляется в тёплое время года. Поверхностный слой вод в течение всего периода служил «стоком» углекислого газа из атмосферы и из придонных слоёв вод. Придонный слой вод в тёплый период года является источником углекислого газа. 2. Направленность потока CO_2 из атмосферы в воды бухты при накоплении его в придонном слое вод говорит о том, что наряду с избытком CO_2 , в воде имеется количество биогенных элементов, достаточное для протекания фотосинтетических процессов и синтеза органического

вещества в водах Севастопольской бухты. 3. Вышеупомянутые процессы привели к изменениям в естественных соотношениях компонентов карбонатной системы вод, особенно в придонном слое бухты: увеличению концентраций растворённого CO_2 , $[\text{HCO}_3^-]$ и значения равновесного $p\text{CO}_2$, снижению концентрации $[\text{CO}_3^{2-}]$ и величины pH. 4. По результатам исследований выделены зоны, в которых естественные соотношения карбонатной системы были нарушены наиболее существенно: Инкерманский ковш (ст.1 – 4), центральная часть Севастопольской бухты (ст. 8, 11 – 13, 15, 16), бухта Южная с прилегающей к ней частью Севастопольской бухты (ст. 17 – 23, 32). Самые значительные изменения отмечены в бухте Панайотовой (ст. 16). 5. Исследование карбонатной системы вод внутри и за пределами Севастопольской бухты продемонстрировало отличия в соотношениях всех параметров, что свидетельствует о принципиально различной схеме реализации процессов цикла углерода в бухте и за ней.

Таким образом, как предыдущие, так и настоящие исследования подтверждают изменение типа процесса трансформации CO_2 в водах Севастопольской бухты и свидетельствует об изменении направления природного биогеохимического процесса, что, очевидно, является откликом экосистемы на антропогенное воздействие.

Благодарности. Автор выражает благодарность всем сотрудникам отдела биогеохимии моря МГИ НАН Украины, выполнявшим экспедиционные работы, и лично О. Н. Козловской за квалифицированное определение pH и общей щёлочности проб морской воды.

1. Горбенко Ю. А. Экология морских микроорганизмов перифитона. – Киев: Наук. думка, 1977. – 250 с.
2. Зубилин И. Г., Холин Ю. В., Юшко В. К. Научные основы охраны природы и рациональное природопользование. – Харьков: Фолио, 1999. – 169 с.
3. Игнатъева 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

рода в донных осадках Севастопольской бухты по данным наблюдений за 1998 – 2005 гг. // Морск. гидрофиз. журн. – 2008. – № 2 – С. 57 – 68

4. Игнатъева О.Г., Романов А.С., Овсяный Е.И. и др. Сезонная динамика компонентов карбонатной системы в Севастопольской бухте // Экологическая безопасность прибрежной и шельфовой зон и комплексное использование ресурсов шельфа. – Севастополь: МГИ НАН Украины. – 2004. – вып. 10. – С. 130 – 140.

5. *Куфтаркова Е. А.* Сезонный карбонатный цикл изменений компонентов карбонатной системы в Севастопольской бухте // *Экология моря*. – 1980. – Вып. 1. – С. 41 – 47.
6. *Ляхин Ю. И., Александров В. П., Пальшин Н. И.* Расчет баланса обмена CO₂ между океаном и атмосферой по акватории Атлантического, Индийского и Тихого океанов // *Исследование и освоение мирового океана*. – Л.: Ленинградский гидрометин-т. – 1978. – Вып. 65. – С. 48 – 60.
7. *Методы гидрохимических исследований океана*. – М.: Наука, 1978. – 271 с.
8. *Овсяный Е. И., Кемп Р. Б., Ренетин Л. Н.* и др. Гидролого-гидрохимический режим Севастопольской бухты в условиях антропогенного воздействия (по наблюдениям 1998 – 1999 гг.) // *Экологическая безопасность прибрежной и шельфовой зон и комплексное использование ресурсов шельфа*. – Севастополь: МГИ НАН Украины – 2000. – Вып. 1. – С. 79 – 103.
9. *Современные методы гидрохимических исследований океана*. – М.: Изд-во АН СССР, 1992. – 199 с.
10. *Тимченко З. В.* Водные ресурсы и экологическое состояние малых рек Крыма. – Симферополь: Изд-во «Доля», 2002. – 152 с.
11. *Cai W.-J., Wang Y.* The chemistry, flux, and sources of carbon dioxide in the estuarine waters of the Satilla and Altamaha Rivers, Georgia // *Limnol. Oceanogr.* – 1998. – 42, № 4. – P. 657 – 668.
12. *Millero F. J.* *Chemical oceanography*. – CRC Press, 1996. – 469 p.
13. *Thermodynamic of the carbon dioxide system in seawater* // *UNESCO Techn. Pap. Mar. Sc.* – 1987. – № 51. – P. 3 – 21.
14. *Zeebe R. E., Wolf-Gladrow D.* CO₂ in seawater: equilibrium, kinetics, isotopes. – Elsevier Oceanography Ser., 2001. – 346 p.

*Поступила 28 ноября 2008 г.
После доработки 06 февраля 2009 г.*

Стан компонентів карбонатної системи вод Севастопольської бухти за даними експедиційних досліджень 2006 – 2007 рр. О. Г. Ігнатієва. Вивчений стан карбонатної системи вод в поверхневому і придонному шарах Севастопольської бухти, а так само і за її межами. Визначений напрям, інтенсивність потоку вуглекислого газу і основні джерела CO₂ в Севастопольській бухти. Дана порівняльна оцінка різних районів бухти відповідно до спостережуваних в них змін співвідношень компонентів циклу вуглецю.

Ключові слова: цикл вуглецю, карбонатна система морських вод, Севастопольська бухта, Чорне море

Status of the Sevastopol Bay's carbonate system components by the data of expeditions in 2006 – 2007. O. G. Ignatieva. The state of the carbonate system of waters in the surface and bottom layers both in the Sevastopol Bay and outside was studied. The direction, intensity and main sources of carbon dioxide flux in the Sevastopol Bay's ecosystem were determined. Different provinces of the bay were evaluated in accordance with observed changes of the carbonate system components ratio.

Keywords: carbon cycle, marine carbonate system, Sevastopol Bay, Black Sea