УДК 551.464 **DOI:** 10.22449/0233-7584-2018-5-434-445

Изменчивость потока CO_2 на границе раздела вода – атмосфера в прибрежных водах Черного моря на разных масштабах времени в 2010–2014 годах

Д. С. Хоружий

Морской гидрофизический институт РАН, Севастополь, Россия
**E-mail: khoruzhiy@mhi-ras.ru*

Поступила в редакцию 16.04.2018 г., после доработки 13.06.2018 г.

Вследствие наблюдаемого в последние десятилетия тренда к повышению содержания углекислого газа в атмосфере, одним из приоритетных направлений гидрохимических исследований стало изучение газообмена в системе вода – атмосфера. Для количественной оценки роли морских акваторий в транспорте CO_2 необходимо учитывать пространственную неоднородность вод по их способности к инвазии или эвазии углекислого газа. В статье представлены результаты оценки интенсивности и направления потока CO_2 между морем и атмосферой в прибрежных водах Черного моря в 2010–2014 гг., выполненной на основании натурных гидрохимических исследований и реанализа метеорологических данных. Впервые для расчета потока CO_2 в черноморских водах были использованы результаты прямых измерений равновесного парциального давления CO_2 в поверхностном слое вод и в приводном слое атмосферы. Представлены результаты анализа изменчивости потока CO_2 на разных масштабах времени. На основании выполненных расчетов показано превалирование эвазии CO_2 в теплый сезон, а инвазии – в холодный. Во время межсезонных переходов состояние акватории близко к равновесному. Временные границы сезонов непостоянны и варьируют от года к году. Рассматриваются вероятные причины сезонной изменчивости потока CO_2. Оценивается возможная роль абиогенных, биогенных и антропогенных факторов в качестве причин наблюдаемых флуктуаций интенсивности обмена CO_2 между морем и атмосферой. Показано, что на синоптическом масштабе времени поток CO_2 характеризуется более узкой амплитудой колебаний по сравнению с сезонной и межгодовой изменчивостью. Отмечается, что мелкомасштабная временная измен-чивость потока CO_2 более выражена в холодный сезон. Рассматриваются особенности функционирования цикла углерода в прибрежных водах Черного моря. Обсуждается возможность использования информации об интенсивности и направлении потока CO_2 для оценки экологического состояния акватории.

Ключевые слова: поток CO_2, равновесное парциальное давление CO_2, эвазия CO_2, инвазия CO_2, сезонная изменчивость потока CO_2, суточный ход потока CO_2, межсуточные изменения потока CO_2, прибрежные воды, апвеллинг.

Благодарности: автор выражает благодарность н. с. отдела океанографии А. В. Гармашову, вед. инж.-иссл. ОГШ С. А. Шутову, м. н. с. ОБМ Е. В. Медведеву за предоставленные метеоданные, определение гидрологических параметров и общей щелочности во время проведения работ. Работа выполнена в рамках раздела «Факторы и процессы, определяющие современное состояние и эволюцию биогеохимической структуры Азово-Черноморского бассейна в условиях изменяющегося климата и антропогенного воздействия» темы № 0827-2018-0003 «Фундаментальные исследования океанологических процессов, определяющих состояние и эволюцию морской среды под влиянием естественных и антропогенных факторов, на основе методов наблюдения и моделирования» (шифр «Океанологические процессы»).

Для цитирования: *Хоружий Д. С.* Изменчивость потока CO_2 на границе раздела вода – атмосфера в прибрежных водах Черного моря на разных масштабах времени в 2010–2014 гг. // Морской гидрофизический журнал. 2018. Т. 34, № 5. С. 434–445. doi:10.22449/0233-7584-2018-5-434-445

Variability of the CO_2 Flux on the Water-Atmosphere Interface in the Black Sea Coastal Waters on Various Time Scales in 2010–2014

D. S. Khoruzhy

Marine Hydrophysical Institute, Russian Academy of Sciences, Sevastopol, Russia
**e-mail: khoruzhiy@mhi-ras.ru*

Due to the present tendency to the increased carbon dioxide content in the atmosphere, one of the priorities in hydrochemical research consists in studying the gas exchange in the water-atmosphere system. At that, quantity assessment of the marine areas' role in the CO_2 transport requires taking into account water spatial heterogeneity based on its ability to invade or evacuate carbon dioxide. Represented are the results of estimating intensity and direction of the CO_2 flux between the sea and the atmosphere in the Black Sea coastal waters in 2010–2014 executed based on the *in situ* hydrochemical studies and reanalysis of meteorological data. The results of direct measurements of the CO_2 equilibrium partial pressure in the water surface layer and in the atmosphere near-surface layer were used for the first time for calculating the CO_2 flux in the Black Sea waters. The results of analysis of the CO_2 flux variability on different time scales are represented. The performed calculations show that the CO_2 evacuation prevails in a warm season, whereas its invasion – in a cold season. During the off-season transitions, the water area state is close to equilibrium. The timing limits of the seasons are not constant and vary practically each year. Probable reasons of a CO_2 flux seasonal variability are considered. Possible role of the abiogenic, biogenic and anthropogenic factors is assessed as a cause of the observed intensity fluctuations of the CO_2 exchange between the sea and the atmosphere. It is shown that on the synoptic time scale, the CO_2 flux is characterized by a narrower oscillations' amplitude as compared to its seasonal and inter-annual variability. It is noted that small-scale temporal variability of the CO_2 flux is more pronounced during the cold season. The features of the carbon cycle in the Black Sea coastal waters are considered. Possibility of using information on the CO_2 flux intensity and direction for assessing the water area ecological state is discussed.

Keywords: CO_2 flux, equilibrium partial CO_2 pressure, CO_2 evaporation, CO_2 invasion, seasonal variability of CO_2 flux, CO_2 flux daily variation, inter-daily variations of CO_2 flux, coastal waters, upwelling.

Acknowledgments: the author is grateful to the scientist of the Oceanography Department A.V. Garmashov, the leading research engineer of the Shelf Hydrophysics Department S.A. Shutov and the junior scientist of the Sea Biogeochemistry Department E.V. Medvedev for the provided meteorological data, determination of hydrological parameters and general alkalinity during the studies. The investigation is carried out within the framework of the section "The factors and processes determining the present state and evolution of the biogeochemical structure in the Azov-Black Sea basin under the conditions of changing climate and anthropogenic impact" of the theme № 0827-2018-0003 "Fundamental studies of the oceanologic processes conditioning the marine environment state and evolution under the effect of natural and anthropogenic factors based on the observational methods and modeling (code "Oceanological processes").

For citation: Khoruzhy, D.S., 2018. Variability of the CO_2 Flux on the Water-Atmosphere Interface in the Black Sea Coastal Waters on Various Time Scales in 2010–2014. *Morskoy Gidrofizicheskiy Zhurnal*, [e-journal] 34(5), pp. 434-445. doi:10.22449/0233-7584-2018-5-434-445 (in Russian).

Характеристики цикла углерода в морских акваториях являются одной из наиболее обсуждаемых тем в современной океанологической литературе. К числу центральных задач исследования цикла углерода относится количественная оценка потоков углекислого газа (CO_2) между океаном и атмосферой. Интерес к изучению газообмена между атмосферой и гидросферой обусловлен ролью океанов в глобальном круговороте углерода. По современным оценкам, суммарный запас углерода в водах Мирового океана превосходит аналогичный показатель для атмосферы в 50 раз, а для биоценозов суши – в 15 раз. Сток CO_2 в акватории примерно в семь раз превышает поглощение его биогеоценозами суши, вследствие чего Мировой океан является основным фактором, влияющим на концентрацию углекислого газа в атмосфере [1–3].

© Хоружий Д. С., 2018

Подход, в рамках которого Мировой океан рассматривается как абсорбер углекислого газа планетарного масштаба, применим при анализе глобального взаимодействия между океаном и атмосферой, но нуждается в детализации для характеристики отдельных акваторий. Количественное описание цикла углерода в океане не может быть полным без исследования трансформации этого элемента в шельфовых водах. Сток CO_2 в прибрежные воды достигает 21%, а образуемая в этих областях первичная продукция составляет 15–30% соответствующих величин Мирового океана [4, 5].

Относительно малый объем вод и небольшие глубины, характерные для прибрежных акваторий, обусловливают высокую изменчивость физических характеристик водной среды под действием ветра, апвеллингов, течений и т. д. Перечисленные факторы в сочетании с высокой интенсивностью биогеохимических процессов на границе раздела моря, атмосферы и суши приводят к смещению равновесия между компонентами карбонатной системы морских вод [6, с. 310]:

$$CO_{2г} \rightleftarrows CO_{2водн}, \quad (1)$$

$$CO_{2водн} + H_2O \rightleftarrows CO_2 \cdot H_2O, \quad (2)$$

$$CO_2 \cdot H_2O \rightleftarrows HCO_3^- + H^+, \quad (3)$$

$$HCO_3^- \rightleftarrows CO_3^{2-} + H^+, \quad (4)$$

$$CO_3^{2-} + Ca(Mg)^{2+} \rightleftarrows Ca(Mg)CO_3. \quad (5)$$

Смещение равновесий в уравнениях (1)–(5) отражает изменения в функционировании цикла углерода, сопровождающие переход акватории от эвазии CO_2 к его инвазии из атмосферы.

Для оценки состояния цикла углерода в акватории необходим показатель, который может быть определен на основании результатов прямых измерений с минимальным использованием эмпирических величин. Этим критериям соответствует поток CO_2 между морем и атмосферой, возникающий вследствие градиента значений pCO_2 в морской воде и в приводном слое атмосферы. Исследования направления и интенсивности потока CO_2, а также временного хода этих показателей осуществляются как на региональном уровне, так и в глобальном масштабе при изучении газообмена между Мировым океаном и атмосферой [4, 5, 7].

Величина pCO_2 в морской воде в значительной степени определяется функционированием биоты и может служить одним из критериев оценки интенсивности протекания биологических процессов в водных биоценозах. Не менее важна возможность использования pCO_2 для оценки антропогенной нагрузки на акваторию. Этот аспект представляет особый интерес при изучении экосистем шельфа, принимающих основную часть аллохтонного органического вещества, в том числе антропогенного происхождения [4].

Цикл углерода в Черном море обладает рядом особенностей вследствие специфики гидрохимических характеристик черноморских вод: их соленость

почти вдвое ниже, а концентрация растворенного неорганического углерода примерно в 1,5 раза выше, чем в океанах.

В настоящей статье рассматриваются особенности обмена CO_2 между атмосферой и прибрежными водами Черного моря на основании результатов прямых измерений pCO_2 в атмосфере, равновесного парциального давления CO_2 в поверхностном слое вод, а также общей щелочности (*Alk*) морской воды. Натурные данные были получены в ходе 13 экспедиций, выполненных в 2010–2014 гг. сотрудниками отдела биогеохимии моря МГИ [8, 9].

Район и методы исследований

Экспериментальная часть работы была выполнена в рамках экспедиционных исследований, проводившихся на стационарной океанографической платформе (СОП), расположенной в Голубом заливе (Южный берег Крыма, район пгт. Кацивели) в 430 м от берега (рис. 1). Географические координаты платформы 44°23'34,86" с. ш., 33°59'4,12" в. д., глубина в месте отбора проб – 27 м.

Рис. 1. Местоположение стационарной океанографической платформы
Fig. 1. Location of the stationary oceanographic platform

Формирование гидрохимического состава вод в районе исследований происходит в результате естественных биогеохимических процессов при минимальном влиянии антропогенных факторов: на прилегающей территории отсутствуют промышленные предприятия и крупные выпуски хозяйственно-бытовых сточных вод. Вследствие этих особенностей прилегающая к СОП акватория была выбрана в качестве объекта комплексных гидролого-гидрохимических исследований, проводившихся в 2012–2014 гг. с привлечением возможностей спутникового зондирования [10].

Во время исследований отбор проб выполнялся из поверхностного слоя от 0 до 0,5 м с использованием погружного вибрационного насоса, прикрепленного к поплавку. Фиксация насоса на минимальном расстоянии от поплавка обеспечивала отбор пробы на заданной глубине.

Измерения равновесного pCO_2 в атмосфере и в поверхностном слое воды проводили с помощью инфракрасного нерассеивающего анализатора *LI*-7000 *DP* (производитель – *LI-COR Inc.*, США). Регистрация результатов измерения осуществлялась с использованием фирменного программного обеспечения, позволяющего регистрировать показатели с заданной частотой 2 Гц.

Для определения pCO_2 в атмосфере через измерительную ячейку анализатора прокачивали атмосферный воздух, а через ячейку сравнения – аргон.

Измерение равновесного pCO_2 в воде проводили во время отбора пробы воды. Для этого через эквилибратор прокачивали морскую воду и во встречном направлении – воздух. Через определенное время (до 30 мин) между водой и воздухом, циркулировавшим в замкнутом контуре между рабочей камерой эквилибратора и измерительной ячейкой анализатора *LI*-7000 *DP*, устанавливалось равновесие, и величина pCO_2 переставала изменяться. После этого измерения продолжали еще в течение 3 мин, и в качестве результата принимали среднее значение за это время.

Титриметрическое определение щелочности выполняли с использованием автоматической бюретки *Metrohm Dosimat® Model* 765, которая позволяет определять расход титранта с точностью до ± 0,001 см^3. В качестве титранта был использован раствор HCl концентрацией 0,02 моль/дм^3, стандартизованный по раствору Na_2CO_3 концентрацией 0,025 моль/дм^3.

Для расчета потока CO_2 на границе раздела океан – атмосфера разными исследователями предложено большое число уравнений, полученных на основании экспериментов в лабораторных и полевых условиях. Л. Хассе выделяет две главные концепции, разработанные для описания переноса газов через границу раздела между морем и атмосферой: модель пограничного слоя и модель динамической (обновляемой) поверхности [11, с. 94]. Разработка новых алгоритмов расчета обусловлена совершенствованием измерительной техники, что позволило увеличить число показателей, определяемых в ходе натурных экспериментов. Вследствие этого изменяется методологический подход к расчету потоков CO_2: наряду с величинами, применявшимися ранее (pCO_2 в воде и атмосфере, *Alk*, температура и соленость морской воды, скорость ветра), в новые уравнения расчета включают данные о состоянии поверхности моря, высоте волн и ряд других параметров. Значения эмпирических коэффициентов, выведенных на основании обработки массивов данных, как и число используемых в расчете величин, варьируют в работах разных авторов, что усложняет соотнесение результатов экспериментальных данных и свидетельствует об отсутствии единого общепризнанного подхода к решению данной задачи [11–14].

Сложность количественной оценки интенсивности газообмена объясняется многофакторным характером зависимости скорости переноса газа на границе раздела фаз. В ходе многочисленных модельных экспериментов был показан нелинейный характер зависимости одной из важнейших величин, определяющих интенсивность газообмена, – среднеквадратичной крутизны волны – от скорости ветра: в определенный момент происходит скачкообразное изменение угла наклона графика. Скорость ветра, при которой происходит перегиб графика, может варьировать, что указывает на зависимость площади поверхности раздела фаз от других факторов.

Влияние биоты на поток CO_2 необходимо рассматривать в нескольких аспектах. С одной стороны, потребление углекислого газа фитопланктоном в процессе ассимиляции приводит к понижению парциального давления CO_2 в поверхностном слое воды. С другой стороны, увеличение численности микроводорослей приводит к росту численности зоопланктона и интенсификации выделения CO_2.

В настоящей работе расчет потоков производился по уравнению массопереноса, включающему коэффициенты инвазии и эвазии, предложенные в работе [15, с. 201]:

$$F^{CO_2} = n_v \cdot \alpha'_{и,э} \cdot \Delta pCO_2. \quad (6)$$

В уравнении (6) F^{CO_2} – поток CO_2; n_v – интегральный коэффициент, отражающий состояние поверхности моря (волны, пена, брызги) и показывающий, во сколько раз увеличивается скорость газообмена при различных скоростях ветра над поверхностью моря по сравнению с идеальным штилем; $\alpha'_и$ и $\alpha'_э$ – коэффициенты инвазии и эвазии соответственно, ΔpCO_2 – разность между pCO_2 в атмосфере и воде.

Выбор для расчета коэффициента инвазии или эвазии определяется знаком величины ΔpCO_2: для положительных значений ΔpCO_2 применяется $\alpha'_и$, а для отрицательных значений – $\alpha'_э$. Оба коэффициента имеют размерность (моль $CO_2 \cdot м^{-2} \cdot атм^{-1} \cdot сутки^{-1}$), а их расчет производится по уравнениям [16, с. 49]

$$\alpha_и = 3{,}6 + 0{,}201\,S + 10{,}205\,Alk, \quad (7)$$

$$\alpha_э = 3{,}6 + 0{,}46\,S + 4{,}793\,Alk. \quad (8)$$

Для расчета величины n_v, выражаемой в $м^2 \cdot с^{-2}$, служат следующие выражения:

$$n_v = 1 + 0{,}125v^2, \quad (9)$$

$$n_v = -4{,}0 + 0{,}175v^2. \quad (10)$$

В зависимости от скорости ветра (v) для расчета n_v применяют формулу (9), если $v \le 10$ м/с, и формулу (10), если $v > 10$ м/с. Соответствующие показатели, а также коэффициенты, найденные по уравнениям (7) и (8), используют для расчета потоков по уравнению (6) [16, с. 201].

Данная методика расчета была выбрана на основании следующих соображений. Во-первых, ее применение не требует привлечения дополнительных данных, недоступных для съемок прошлых лет. Во-вторых, использование уравнения переноса предполагает, что скорость газообмена зависит от величин pCO_2 в атмосфере и воде, скорости ветра, но не зависит от температуры воды. Такой подход к анализу потока CO_2 между атмосферой и океаном позволяет не ограничиваться поверхностной пленкой на границе раздела фаз, а рассматривать газообмен как процесс переноса вещества между газовой фазой и всей водной толщей, что более точно отражает физический смысл газообмена между морем и атмосферой.

К недостаткам данного метода можно отнести полуэмпирический, оценочный характер получаемых результатов. В частности, для оценки кинетических сил, участвующих в формировании потока CO_2 на границе раздела, необходимо учитывать как метеоусловия, так и состояние водной поверхности: крутизну и длину разгона волн, пенообразование, наличие микропузырьков [12]. Учет подобных факторов в данной методике расчета ограничен использованием эмпирических коэффициентов. Поскольку в настоящей работе проводится рамочная оценка тенденций в изменениях потоков CO_2 на разных масштабах времени, использование полуколичественной методики расчета представляется допустимым.

В наиболее распространенных альтернативных методиках рассмотрение газообмена ограничивается исследованием взаимодействия между атмосферой и поверхностной пленкой на поверхности водной фазы [12, 14]. При таком подходе толщина пленки является критически важной величиной, а неоднозначность в ее оценке приводит к существенным расхождениям в результатах расчетов. Некоторые исследователи указывают на принципиальную невозможность точной оценки толщины поверхностной пленки путем экстраполяции результатов лабораторных экспериментов на натурные условия [11]. Вследствие этого результат расчета в каждом случае содержит неопределенность, величина которой остается предметом дискуссий [17].

Результаты и их обсуждение

Расчет потоков CO_2 был выполнен с использованием значений равновесного парциального давления CO_2 в поверхностном слое морской воды и в атмосфере, общей щелочности и солености воды, определенных во время натурных исследований на СОП. Необходимая для расчета потока CO_2 скорость ветра в шести случаях измерялась во время работ на СОП, а в остальных случаях использовались данные реанализа.

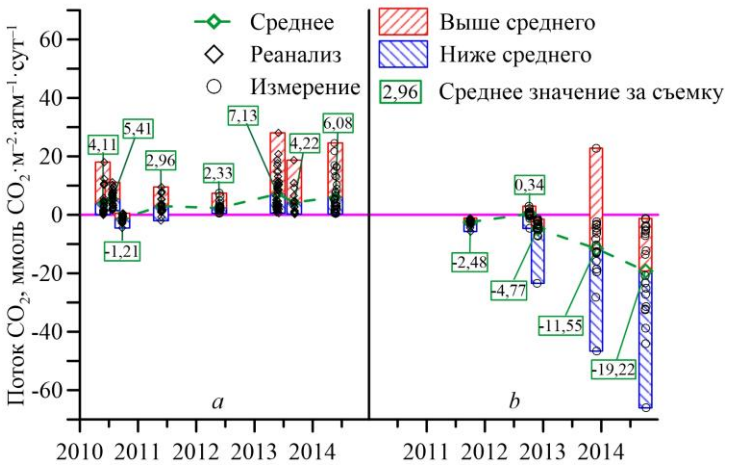

Рис. 2. Потоки CO_2 между морем и атмосферой в теплый (*a*) и холодный (*b*) сезоны 2010–2014 гг.
Fig. 2. CO_2 fluxes between the sea and the atmosphere during warm (*a*) and cold (*b*) seasons in 2010–2014

Результаты расчета потока CO_2 в теплое и холодное время года, а также средние значения для каждой съемки показаны на рис. 2. На диаграмме видны сезонные особенности направления потока CO_2: в теплое время года преобладала эвазия CO_2 в атмосферу (положительное направление потока), а в холодное – инвазия (отрицательное направление потока).

Для каждой съемки рассчитывалась средняя интенсивность потока CO_2. В теплое время года эта величина изменялась в интервале от –1,21 до 7,13 ммоль $CO_2 \cdot м^{-2} \cdot атм^{-1} \cdot сут^{-1}$. Инвазионное направление потока преобладало только во время сентябрьской съемки 2010 г. Другой отличительной особенностью этой съемки стала минимальная амплитуда – разность между максимальным и минимальным значениями интенсивности потока CO_2. Относительно низкая интенсивность потока CO_2 в теплое время года отмечалась в мае 2012 г. на фоне длительного апвеллинга, вызвавшего резкое снижение температуры воды. Во время других съемок, выполненных в теплое время года, значения средней интенсивности потока были выше.

Максимальная амплитуда значений интенсивности потока CO_2 наблюдалась во время весеннего прогрева вод в 2010, 2013 и 2014 гг. В мае 2013 г. средняя интенсивность потока CO_2 увеличилась более чем в три раза по сравнению с наблюдавшейся в мае 2012 г. Одной из причин колебаний значений этой величины могут являться апвеллинги – подъемы к поверхности более холодных глубинных вод, чаще всего наблюдавшиеся в мае. Длительность и интенсивность апвеллингов во время майских съемок варьировала в разные годы. В 2010 г. начало наблюдений пришлось на заключительную стадию апвеллинга, в 2012 г. мощный апвеллинг продолжался в течение большей части съемки, а в 2013 г. длился несколько суток в середине съемки.

Для глубинных вод характерны более высокие концентрации неорганического углерода и соединений биогенных элементов по сравнению с водами поверхностного слоя. Вследствие подъема глубинных вод интенсифицируются первично-продукционные процессы и снижается pCO_2 в поверхностном слое вод. Апвеллинги – редкие явления, поэтому их влияние на равновесие между компонентами карбонатной системы в прибрежной зоне, обусловленное понижением температуры воды, носит краткосрочный и нерегулярный характер.

На обмен углекислым газом между морем и атмосферой также влияет межгодовая изменчивость временных границ сезонных переходов. В частности, апвеллингов не наблюдалось как в мае 2011 г., так и в мае 2014 г., но вследствие ранней весны в 2014 г. диапазоны изменения температуры воды и интенсивности потока CO_2 были шире, чем в 2011 г.

В июле 2010 г. наблюдалась устойчивая эвазия CO_2, средняя интенсивность потока CO_2 была выше, а диапазон ее изменений уже, чем в мае того же года.

Во время майских съемок 2013–2014 гг., как и в предыдущие годы, наблюдалась эвазия CO_2, средняя интенсивность которой увеличилась по сравнению с аналогичными периодами предыдущих лет.

Согласно данным наблюдений, в конце летнего и начале осеннего гидрологического сезона в 2010–2012 гг. состояние было близко к равновесному, средняя интенсивность потока CO_2 между морем и атмосферой была суще-

ственно ниже, чем в другие сезоны. В это время происходит переход акватории в состояние, характерное для холодного времени года. Временные границы такого перехода варьируют вследствие межгодовой изменчивости гидрологического режима акватории и метеорологических условий.

В 2010–2012 гг. диапазон изменений средней интенсивности потока CO_2 был относительно узким: от –2,48 ммоль $CO_2 \cdot м^{-2} \cdot атм^{-1} \cdot сут^{-1}$ в октябре 2011 г. до 0,34 ммоль $CO_2 \cdot м^{-2} \cdot атм^{-1} \cdot сут^{-1}$ в октябре 2012 г. В сентябре 2010 г. и в октябре 2011 г. преобладала инвазия CO_2 из атмосферы.

В сентябре 2013 г. во время большей части наблюдений температура воды оставалась выше 20 ºС, преобладала эвазия, а среднее значение интенсивности потока CO_2 возросло до 4,2 ммоль $CO_2 \cdot м^{-2} \cdot атм^{-1} \cdot сут^{-1}$.

В октябре 2014 г. в течение всей съемки наблюдалась устойчивая инвазия CO_2 из атмосферы. Ее средняя интенсивность превышала значения, зафиксированные в ходе предыдущих наблюдений в холодное время года. В качестве возможных причин такого изменения характера потока CO_2 можно рассматривать высокую ветровую активность и интенсивное волнение моря во время наблюдений.

В ноябре 2013 г. и в октябре 2014 г. отмечались наибольшие амплитуды изменений интенсивности потока CO_2, что могло быть обусловлено интенсивной ветровой деятельностью во время этих съемок.

Таким образом, в холодное время года для района исследований была характерна устойчивая инвазия CO_2 из атмосферы. Интенсивность ее увеличивалась с ноября 2012 г. и достигала максимума в октябре 2014 г. Исключением стали отдельные наблюдения в ноябре 2013 г., когда в результате шторма произошло интенсивное перемешивание прибрежных вод, повлекшее смещение равновесия между компонентами карбонатной системы и резкое повышение pCO_2 в поверхностном слое вод.

На межгодовом масштабе времени амплитуда изменений средней интенсивности потока в теплое и в холодное время года достигала 8,3 и 19,6 ммоль $CO_2 \cdot м^{-2} \cdot атм^{-1} \cdot сут^{-1}$ соответственно.

Анализ суточного хода потока CO_2 в прибрежных водах Черного моря позволил выявить его особенности в разные сезоны. На рис. 3 показаны суточные изменения средней интенсивности потока CO_2 в теплый и холодный сезоны. В большинстве случаев на малом масштабе времени изменчивость потока CO_2 была слабо выражена. Средние показатели утренних, дневных и вечерних наблюдений, выполненных в течение одной съемки в теплый сезон, отличались незначительно: разность между максимальным и минимальным значениями интенсивности потока CO_2 составляла 0,3–2,6 ммоль $CO_2 \, м^{-2} \cdot атм^{-1} \cdot сут^{-1}$.

В холодное время года диапазон изменений средней интенсивности потока в течение суток был шире – от 0,3 до 16,7 ммоль $CO_2 \cdot м^{-2} \cdot атм^{-1} \cdot сут^{-1}$. Максимальные колебания наблюдались в ноябре 2013 г. и в октябре 2014 г., что обусловлено максимальной амплитудой значений скорости ветра во время этих съемок.

Ветровая деятельность является важным, но не единственным фактором, влияющим на интенсивность газообмена между морем и атмосферой. По современным представлениям, в обмене CO_2 между водой и атмосферой действуют два основных механизма – физический и биохимический. В основе

физического механизма лежит зависимость растворимости CO_2 от температуры воды. Вследствие этого на физическую составляющую влияют как сезонные изменения гидрологических показателей воды, так и процессы вертикального перемешивания, в частности апвеллинги. Эффект действия физического механизма прослеживается на малых масштабах времени, так как определяется смещением равновесия между компонентами карбонатной системы [6].

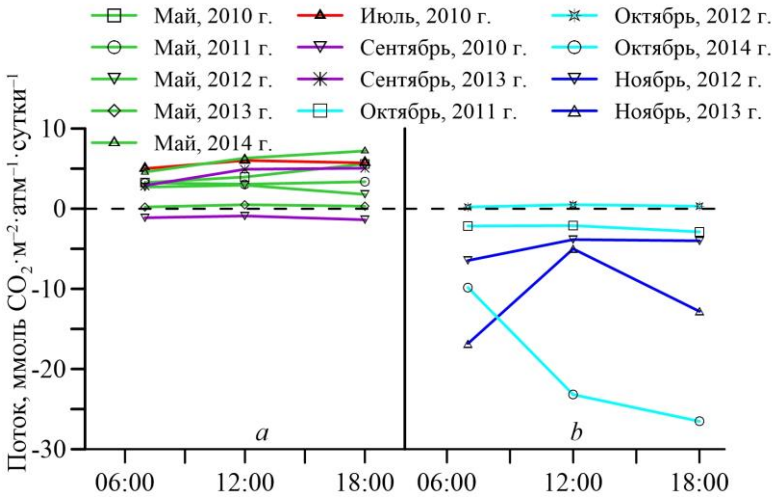

Рис. 3. Суточный ход потоков CO_2 в теплый (*a*) и холодный (*b*) сезоны 2010–2014 гг.
Fig. 3. Daily variation of the CO_2 fluxes during warm (*a*) and cold (*b*) seasons in 2010–2014

В функционировании биохимического механизма принято выделять две составляющие. Первая – это карбонатный «насос», функционирование которого приводит к образованию и осаждению карбоната кальция с одновременным высвобождением углекислого газа и эвазией его в атмосферу:

$$Ca^{2+} + 2HCO_3^- \leftrightarrow CaCO_3 + H_2O + CO_2. \quad (11)$$

Второй составляющей является биологический «насос», функционирование которого обусловлено первично-продукционной активностью гидробионтов:

$$CO_2 + H_2O \leftrightarrow CH_2O + O_2. \quad (12)$$

Для прибрежных экосистем характерна высокая интенсивность биогеохимических процессов. Превалирование биогенной или абиогенной составляющей в данный момент времени приводит к смещению равновесия в системах (11) и (12). В результате этого прибрежная акватория может быстро переходить от инвазии углекислого газа из атмосферы к его эвазии.

В теплое время года основным источником поступления CO_2 может являться деструкция автохтонного органического вещества в акватории. Протекание окислительных реакций обеспечивает образование достаточных количеств углекислого газа для покрытия потребностей автотрофных организмов,

вследствие чего CO_2 не является лимитирующим фактором для первично-продукционных процессов. Снижение скорости окислительных процессов в холодный сезон приводит к тому, что содержание свободного CO_2 в поверхностном слое снижается, что создает условия для его инвазии из атмосферы.

К числу факторов, обусловливающих сезонную изменчивость потока CO_2, можно отнести непостоянство объема берегового стока в течение года. Максимальное выпадение атмосферных осадков приходится на холодный сезон, что приводит к росту объема терригенного стока. Поступление в прибрежную акваторию дополнительных количеств соединений биогенных элементов и взвеси влияет на функционирование биоты, в частности способствует протеканию первично-продукционных процессов.

Аналогичный эффект может вызывать и антропогенный фактор в районе проведения исследований. Здесь отсутствуют крупные источники загрязнений, но на прилегающей территории осуществляется сельскохозяйственная деятельность, ведется строительство. В результате интенсифицируется эрозия почв, приводящая к образованию мелкодисперсных частиц, а с сельскохозяйственных угодий вымываются соединения биогенных элементов. Их поступление в прибрежную акваторию возрастает в осенне-зимний период, что также влияет на естественный ход биогеохимических процессов.

Выводы

Анализ сезонной изменчивости потока CO_2 показал, что в теплое время года преобладает эвазионное направление, а в холодное – инвазионное. Временные границы межсезонных переходов режима акватории варьируют от года к году.

Изменчивость потока CO_2 на малом масштабе времени характеризуется более узким диапазоном по сравнению с межсезонной и межгодовой изменчивостью. Для интерпретации изменчивости газообмена между морем и атмосферой на разных масштабах времени необходим анализ ряда факторов различной природы.

Изменение направления потока CO_2 может служить косвенным критерием оценки антропогенного влияния на функционирование цикла углерода в акватории.

Установление причин выявленных особенностей временной изменчивости потоков CO_2 требует дальнейших комплексных исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Малинин В. Н., Образцова А. А.* Изменчивость обмена углекислым газом в системе океан – атмосфера // Общество. Среда. Развитие. 2011. № 4. С. 220–226. URL: http://www.terrahumana.ru/arhiv/11_04/11_04_45.pdf (дата обращения: 11.07.2018).

2. *Marinov I., Sarmiento J. L.* The Role of the Oceans in the Global Carbon Cycle: An Overview // The Ocean Carbon Cycle and Climate / Eds. M. Follows, T. Oguz. Dordrecht : Springer, 2004. P. 251–295. (NATO Science Series: Series IV: Earth and Environmental Sciences, vol. 40). doi:10.1007/978-1-4020-2087-2_8

3. *Sabine C. L., Feely R. A.* The Oceanic Sink for Carbon Dioxide // Greenhouse Gas Sinks / Eds. D. Reay, N. Hewitt, J. Grace, K. Smith. Oxfordshire, UK : CABI Publishing, 2007. Chapter 3. P. 31–49. URL: https://www.pmel.noaa.gov/pubs/outstand/sabi2854/modern.shtml (дата обращения: 11.07.2018).

4. *Borges A. V.* Present Day Carbon Dioxide Fluxes in the Coastal Ocean and Possible Feedbacks under Global Change // Oceans and the Atmospheric Carbon Content / Eds. P. Duarte, J. M. Santana-Casiano. Dordrecht : Springer, 2011. P. 47–77. doi:10.1007/978-90-481-9821-4

5. A global sea surface carbon observing system: Inorganic and organic carbon dynamics in coastal oceans / A. V. Borges [et al.] // Proceedings of OceanObs'09: sustained ocean observations and information for society. Venice, Italy, 21-25 September 2009 / Eds. J. Hall, D. E. Harrison, D. Stammer. Noordwijk : European Space Agency, 2010. Vol. 2. P. 67–88. (ESA Special Publication WPP-306). doi:10.5270/OceanObs09.cwp.07

6. *Millero F. J.* The marine inorganic carbon cycle // Chemical Reviews. 2007. Vol. 107, iss. 2. P. 308–341. doi:10.1021/cr0503557

7. *Borges A. V.* Do We Have Enough Pieces of the Jigsaw to Integrate CO_2 Fluxes in the Coastal Ocean? // Estuaries. 2005. Vol. 28, iss. 1. P. 3–27. https://doi.org/10.1007/BF02732750

8. *Хоружий Д. С.* Изменчивость равновесного парциального давления углекислого газа (pCO_2) и концентрации растворенного неорганического углерода (TCO_2) в прибрежных водах Черного моря в 2010–2014 годах. // Морской гидрофизический журнал. 2016. № 4. С. 38–52. doi:10.22449/0233-7584-2016-4-38-52

9. *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. 2014. № 1. С. 28–43. URL: http://мгфж.рф/images/files/2014/01/201401_03.pdf (дата обращения: 11.07.2018).

10. Голубой залив как подспутниковый полигон для оценки гидрохимических характеристик в шельфовых областях Крыма / С. И. Кондратьев [и др.] // Морской гидрофизический журнал. № 1. 2016. С. 49–61. doi:10.22449/1573-160X-2016-1-48-59

11. *Hasse L.* Transport Processes in the Sea-Surface Microlayer // The sea surface and global change / Eds. P. S. Liss, R. A. Duce. Cambridge : Cambridge University Press, 1997. P. 93–120. https://doi.org/10.1017/CBO9780511525025.005

12. Advances in Quantifying Air-Sea Gas Exchange and Environmental Forcing / R. Wanninkhof [et al.] // Annual Review of Marine Science. 2009. Vol. 1. P. 213–244. doi:10.1146/annurev.marine.010908.163742

13. *Soloviev A., Lukas R.* The Near-Surface Layer of the Ocean. Structure, Dynamics and Applications. Dordrecht : Springer, 2014. P. 574. (Atmospheric and Oceanographic Sciences Library book series, vol. 48). doi:10.1007/978-94-007-7621-0

14. *Wanninkhof R.* Relationship between wind speed and gas exchange over the ocean // Journal of Geophysical Research. 1992. Vol. 97, iss. C5. P. 7373–7382. https://doi.org/10.1029/92JC00188

15. *Алекин О. А., Ляхин Ю. И.* Химия океана. Л. : Гидрометеоиздат, 1984. URL: http://elib.rshu.ru/files_books/pdf/img-417193806.pdf (дата обращения: 10.08.2018).

16. *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: междуведомственный сборник. Л. : Ленинградский политехнический институт имени М. И. Калинина, 1978. Вып. 65. С. 48–60. URL: http://elib.rshu.ru/files_books/pdf/img-301103000.pdf (дата обращения: 10.08.2018).

17. Uncertainty in air-sea CO_2 flux due to transfer velocity / T. Yu [et al.] // International Journal of Remote Sensing. 2014. Vol. 35, iss. 11–12. P. 4340–4370. doi:10.1080/01431161.2014.916046

Об авторе:

Хоружий Дмитрий Сергеевич, ведущий инженер-исследователь отдела биогеохимии моря, ФГБУН МГИ (299011, Россия, Севастополь, ул. Капитанская, д. 2), **ORCID ID: 0000-0003-1411-1441, Scopus Author ID: 36623812000**, khoruzhiy@mhi-ras.ru