УДК 551.464.6/465.4

ПРОСТРАНСТВЕННО-ВРЕМЕННАЯ ИЗМЕНЧИВОСТЬ ВОДОРОДНОГО ПОКАЗАТЕЛЯ ВОД ЧЁРНОГО МОРЯ

Член-корреспондент РАН А. Б. Полонский*, Е. А. Гребнева

Поступило 29.01.2019 г.

На основе архивных данных за период с 1956 и до 2010 гг. анализируется пространственно-временная изменчивость величины рН в верхнем 150-метровом слое вод Чёрного моря. В поверхностном слое выделено статистически значимое понижение величины рН (около $-0,06$ ед. рН за 50 лет), в основном обусловленное ростом концентрации углекислого газа в атмосфере. В области промежуточных вод отмечается отрицательный тренд величины рН, превышающий (по абсолютной величине) тренд в поверхностном слое более чем в 5 раз. Вероятной причиной интенсивного уменьшения величины рН здесь служит долговременный подъём более кислых вод со скоростью порядка 1 м/год.

Ключевые слова: тренды рН в верхнем слое вод Чёрного моря, подкисление верхнего перемешанного слоя, вертикальная циркуляция и рН.

DOI: <https://doi.org/10.31857/S0869-56524864494-499>

ВВЕДЕНИЕ

Одним из важнейших показателей гидрохимического состава вод является величина рН. Крупномасштабная структура поля рН и климатические тенденции его изменений в верхнем слое морских вод зависят от изменения парциального давления углекислого газа в атмосфере, свойств поступающих в море речных вод и атмосферных осадков, растворимости CO_2 в воде, биогеохимических процессов в морской среде и других факторов [1–3]. Моря и океаны играют ключевую роль в глобальном углеродном цикле, в основном поглощая CO_2 . Опубликованные оценки показывают, что около 30% углекислого газа, выбрасываемого в атмосферу в результате хозяйственной деятельности, поглощается Мировым океаном, что и приводит к уменьшению величины рН его верхнего слоя [3, 4]. Вместе с тем в Мировом океане есть зоны естественного перенасыщения CO_2 с пониженным показателем рН, такие как прибрежные районы, зоны апвеллинга и др. [3, 5]. Увеличение кислотности вод может существенно влиять на морские экосистемы. Именно поэтому исследованию тенденций изменений величины рН в океанических водах в настоящее время уделяется большое внимание [3, 6–9]. В то же время крупномасштабные климатические особенности

и долговременные тенденции изменения величины рН в водах Чёрного моря по данным длительных наблюдений проанализированы в единичных работах [1, 10]. Из-за интенсивной пространственно-временной изменчивости рН в прибрежных районах моря и недостаточного количества данных наблюдений выделить статистически значимые долговременные тенденции изменения рН в поверхностном слое до сих пор не удавалось. В промежуточном слое открытой части моря обнаружено существенное понижение величины рН в последние десятилетия XX века, вероятно, обусловленное более интенсивным подъёмом более кислых вод [10]. Цель настоящей работы заключается в описании крупномасштабной структуры поля рН и её долговременной изменчивости в открытой части Чёрного моря на основе архивных данных. Выбор для анализа глубоководной части Чёрного моря обусловлен тем обстоятельством, что пространственно-временная изменчивость поля рН здесь намного меньше, чем в прибрежных и шельфовых водах [1, 10]. Это дает возможность выделить долговременный тренд в изменчивости величины рН в верхнем 150-метровом слое на значимом уровне.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОД ИХ ОБРАБОТКИ

В работе использовались данные банка Института природно-технических систем (ИПТС), который содержит 169646 измерений величины рН на

*Институт природно-технических систем,
Севастополь*

**E-mail: apolonsky5@mail.ru*

29 086 станциях ([11], рис. 1). Для анализа изменчивости рН привлекались данные, полученные на стандартных горизонтах в слое 0–150 м глубоководной части Чёрного моря, ограниченной изобатой 1000 м в период с 1956 до 2010 гг. Исходные данные для каждого стандартного горизонта, прошедшие предварительный контроль качества [12], группировались по месяцам и сезонам. Среднесезонные поля, проинтерполированные в узлы регулярной сетки ($\sim 9 \times 13$ км), использовались для построения климатических полей рН на стандартных горизонтах верхнего 50-метрового слоя. Для этих же горизонтов рассчитывался осреднённый по всей глубоководной акватории сезонный ход по ежемесячным данным с использованием гармонического анализа. Начиная с горизонта 50 м и глубже, данные не разбивались на сезоны. Для расчёта долговременного тренда ежегодные данные усреднялись по десятилетним периодам с пятилетним сдвигом. Расчёт среднего за 10 лет значения рН для каждого стандартного горизонта в отдельности выполнялся на основе средних по акватории моря значений, полученных из восстановленных в узлах регулярной сетки полей рН за каждые три месяца (или за каждый год, начиная с горизонта 50 м и глубже). Это позволило избежать элиазинга и получить статистически достоверные

результаты при расчете трендов [10]. Для расчёта значений рН в узлах регулярной сетки привлекалась процедура оптимальной интерполяции (подробности см. в работе [12]). Необходимо отметить, что величина рН в Чёрном море до второй половины 1970-х гг. в основном определялась колориметрическим методом, точность которого ограничена десятками долями ед. рН [2]. Только со второй половины 1970-х гг. более широко стали применяться современные рН-метры и точность измерений возросла на порядок.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

На поверхности в открытой части моря диапазон пространственных изменений среднегодовой величины рН составляет 8,35–8,41 при среднем значении рН 8,38. Пониженные величины рН приурочены к восточной и западной частям моря, где расположены центры циклонических круговоротов, формируемых Основным Черноморским течением (ОЧТ). Для этих областей характерен подъём вод с пониженными значениями рН (рис. 2а). На формирование минимальных значений рН в восточной части моря влияет также наличие здесь квазиперманентной циклонической вихревой структуры, фор-

Рис. 1. Общая характеристика данных измерений величины рН для акватории Чёрного моря: распределение количества станций, на которых производились измерения величины рН, по годам (а), по месяцам (б) и распределение станций по пространству для двух стандартных горизонтов (в). В правом верхнем углу на рис. 1в указано общее число измерений на каждом горизонте (для поверхности и 75 м).

мирующей на восточной периферии ОЧТ [13]. В центральной части моря находится область повышенных значений рН (диапазон изменений от 8,39 до 8,41). Между указанными областями располагается зона с повышенными горизонтальными градиентами рН. Она приблизительно совпадает с зоной температурного фронта, отделяющей холодные воды центров циклонических круговоротов от более тёплых окружающих вод. Эта зона характеризуется также повышенным содержанием биогенных элементов [12]. С глубиной средняя по акватории величина рН уменьшается до 7,92 на горизонте 150 м (табл. 1). Максимальные вертикальные градиенты рН приурочены к слою 50–100 м (рис. 2в).

Пространственные крупномасштабные неоднородности рН, связанные с вертикальной циркуляцией вод Чёрного моря, лучше выражены на глубинах 50–100 м, чем в верхнем перемешанном слое (ВПС). Так, например, на горизонте 75 м пространственные вариации величины рН достигают почти 0,42 ед. рН (от 7,88 до 8,30, рис. 2б). Ясно, что это связано с наличием пространственно-неоднородного поля вертикальных скоростей в Чёрном море и значительных вертикальных градиентов рН в слое 50–100 м.

Осреднённый сезонный ход величины рН в поверхностном слое открытой части моря хорошо описывается суперпозицией годовой и полугодовой гармоник. Их вклад в суммарную дисперсию среднемесячных величин рН составляет более 85% (48,54 и 36,54% соответственно). Размах осреднённой сезонной изменчивости величины рН в поверхностном слое достигает 0,05 ед. и характеризуется двумя максимумами: весенним и осенним, которые отмечаются в марте и октябре. Наличие максимумов в эти периоды связано с процессами фотосинтеза, что согласуется с весенним и осенним пиками цветения фитопланктона [12]. Основной минимум рН в водах поверхностного слоя открытой части моря приходится на июль, вторичный — на декабрь–январь.

Таблица 1. Средние величины рН и параметры линейного тренда в верхнем 150-метровом слое вод Чёрного моря

Горизонт, м	Период, годы	Среднее значение рН	Коэффициент линейного тренда в ед. рН за 50 лет	Коэффициент детерминации линейного тренда, %
0	1955–2009	8,38	–0,06	71
20	1955–2009	8,37	–0,12	59
50	1955–2009	8,26	–0,30	91
75	1955–2004	8,07	–0,57	93
100	1955–2009	7,95	–0,46	97
150	1955–2004	7,92	–0,36	94

Рис. 2. Климатические поля величины рН на поверхности (а) и на горизонте 75 м (б) в глубоководной части Чёрного моря, полученные по всем данным. На (в) показано вертикальное распределение величины рН в слое 0–150 м с обозначенной величиной стандартного отклонения, обусловленного сезонной изменчивостью рН в верхнем 20-метровом слое.

На поверхности открытой части Чёрного моря выделяется значимый отрицательный линейный тренд рН, величина которого близка к $-0,06$ ед. рН за 50 лет (табл. 1). Если же оценивать тренд с 1970-х гг. (т.е. по более точным данным измерений), то его абсолютная величина оказывается почти в 1,5 раза больше (рис. 3а). Полученный результат соответствует оценкам тенденции увеличения кислотности поверхностных вод других регионов Мирового океана в эпоху наблюдаемой антропогенной нагрузки [3, 14]. Полученная нами оценка тренда значима на 95%-м уровне. Вместе тем, подтверждается наличие отрицательного тренда во временном ходе рН в промежуточном слое вод Чёрного моря (рис. 3б). Его абсолютная величина максимальна на горизонте 75 м, где она на порядок превышает абсолютную величину тренда на поверхности (ср. рис. 3а и 3б). На других горизонтах промежуточного слоя тренды рН превышают тренды рН на поверх-

ности в 5 раз и более (табл. 1). Вероятной причиной такого относительно быстрого подкисления промежуточных вод служит интенсификация подъема вод, выносящего в окрестность холодного промежуточного слоя (ХПС) воды с более низким содержанием рН. Для оценки скорости такого подъёма постулируем следующий баланс между локальной производной величины $(\text{pH})'$ по времени и вертикальной адвекцией

$$\frac{\partial(\text{pH})'}{\partial t} = -W' \frac{\partial(\overline{\text{pH}})}{\partial z},$$

где $\overline{\text{pH}}$ обозначает осредненную по времени величину, а $(\text{pH})'$ — вариации десятилетнего масштаба.

Подставляя в эту формулу величины временного тренда и среднего вертикального градиента $(\text{pH})'$ легко получить оценку W' , которая может обеспе-

Рис. 3. Междесятилетняя изменчивость осреднённой по глубоководной части Чёрного моря и по десятилетним временным отрезкам величины рН на поверхности (а) и на горизонте 75 м (б). Прямая линия — линейный тренд, значимый на 95%-м уровне. В правом верхнем углу приведены аппроксимирующие линейные уравнения и указаны соответствующие коэффициенты детерминации.

чить наблюдаемые тенденции изменения величины рН. Для слоя 50–100 м такая оценка даёт $W' \sim 1$ м/год, что соответствует независимым оценкам, выполненным ранее с использованием данных по температуре и солёности в нескольких работах (см. например, [10, 15]). Для того чтобы воды поднялись с глубины ~ 75 м (где отмечаются максимальные по абсолютной величине вертикальные градиенты рН) к основанию ВПС необходимо около 55 лет. Это означает, что при сохранении выделенных тенденций в ближайшие 10 лет, вероятно, более интенсивное подкисление поверхностных вод Чёрного моря именно за счёт этого механизма. Этому может помешать ослабление восходящих вертикальных движений и продолжающееся обострение вертикальных градиентов плотности в верхней части пикноклина. Отметим в этой связи два следующих факта. Во-первых, типичные вертикальные движения, индуцируемые у нижней границы ВПС завихрённостью поля ветра, могут значительно превышать 1 м/год, но долговременные значимые тенденции их изменений не выделяются по доступным данным о поле ветра. Во-вторых, вертикальная устойчивость верхней части пикноклина значимо возросла с середины XX века к 2010 г. Причём это происходило главным образом не за счёт долговременного потепления ВПС, а из-за понижения солёности ВПС и её повышения в области промежуточных вод, что и привело к ослаблению вертикального перемешивания вод и понижению интенсивности обновления ХПС [15].

Таким образом, в настоящей работе впервые удалось выделить значимое долговременное повышение кислотности на поверхности открытой части Чёрного моря. Вместе с тем подтверждено, что в области промежуточных вод отмечается отрицательный тренд величины рН, превышающий (по абсолютной величине) тренд на поверхности более чем в 5 раз, вероятной причиной которого служит долговременная интенсификация подъёма более кислых вод со скоростью ~ 1 м/год.

Благодарности. В заключение выражаем благодарность рецензенту за доброжелательную и конструктивную критику первого варианта работы.

Источник финансирования. Работа частично выполнена при поддержке РФФИ (грант № 18–45–920014).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гидрометеорология и гидрохимия морей СССР / под ред. А.И. Симонова, Э.Н. Альтмана, Д.Е. Гер-

шановича. Т. 4. Чёрное море. В. 2. Гидрохимические условия и океанологические основы формирования биологической продуктивности. СПб.: Гидрометеиздат, 1992. 220 с.

2. Скопинцев Б.А. Формирование современного химического состава вод Чёрного моря. Л.: Гидрометеиздат, 1975. 336 с.
3. Gattuso J.-P., Hansson L. Ocean Acidification: Background and History // Ocean Acidification. Oxford. Oxford Univ. Press. 2011. P. 1–20.
4. IPCC5 Assessment (Ch. 3). 2013. P. 255–266.
5. Upwelling: Mechanisms, Ecological Effects and Treats to Biodiversity / W.E. Fischer, A.B. Green. Eds. N.Y.: Nova Sci. Publ. 2013. 93 p.
6. Andersson A. J., Mackenzie F.T., Bates, N.R. Life on the Margin: Implications of Ocean Acidification on Mg-Calcite, High Latitude and Cold-Water Marine Calcifiers // Mar. Ecol. Progress Ser. 2008. V. 373. P. 265–273.
7. Ries J.B. Skeletal Mineralogy in a High- CO_2 World // J. Exp. Mar. Biol. and Ecol. 2011. V. 403. P. 54–64.
8. Lasserre E. P, Martin J.-M. Biogeochemical Processes at the Land–Sea Boundary / Elsevier Sci. 1986. 214 p.
9. Frankignoulle M., Borges A. European Continental Shelf as Significant Sink for Atmospherically Carbon Dioxide // Global Biogeochem. Cycles. 2001. V. 15. P. 569–576.
10. Полонский А.Б. Изменчивость рН в водах Чёрного моря в XX столетии: увеличивается ли кислотность морской воды? // Докл. НАН Украины. 2012. № 2. С. 146–149.
11. Мельников В.В., Полонский А.Б., Котолупова А.А. и др. GIS Института природно-технических систем. В сб.: Системы контроля окружающей среды. Севастополь: ИПТС, 2016. № 4 (24). С. 49–55.
12. Полонский А.Б., Гребнева Е.А. Климатическое распределение рН в глубоководной части Чёрного моря. В сб.: Системы контроля окружающей среды. Севастополь: ИПТС, 2017. № 10 (30). С. 88–95.
13. Зацепин А.Г., Кременецкий В.В., Станичный С.В., Бурдюгов В.М. Бассейновая циркуляция и мезомасштабная динамика Чёрного моря под ветровым воздействием. В сб.: Современные проблемы динамики океана и атмосферы. М., 2010. С. 347–368.
14. Zeebe R.E., Wolf-Gladrow D. CO_2 in Seawater: Equilibrium, Kinetics, Isotopes / Elsevier Oceanogr. Ser. L.: Elsevier, 2001. 346 p.
15. Полонский А.Б., Шокурова И.Г. Долговременная изменчивость температуры и солёности в Чёрном море и ее причины // Докл. НАН Украины. 2013. № 1. С. 105–110.

SPACE-TIME PH VARIABILITY IN THE BLACK SEA**Corresponding Member of the RAS A. B. Polonsky, E. A. Grebneva***Institute of the Natural-Technical Systems, Sevastopol', Russian Federation*

Received January 25, 2019

Based on the archival data for the period from 1956 to 2010, space-time pH changes in the Black Sea upper layer are analyzed. In the surface layer, a statistically significant decreasing in the pH value (at a level of -0.06 pH units per 50 years) was found. It is mostly due to the growing concentrations of carbon dioxide in the atmosphere. Intermediate layers are characterized by a negative pH trend which absolute value more than fivefold exceeds the surface pH trend. Likely reason of the pH decrease here is a long-term upward moving of acidic waters with a typical velocity of ~1 m per year.

Keywords: pH trends in the upper Black Sea layers, upper mixed layer acidification, vertical circulation and pH.