



МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение

высшего образования

«РОССИЙСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
ГИДРОМЕТЕОРОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Кафедра промысловой океанологии и охраны природных вод

## ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА

(магистерская диссертация)

На тему Анализ изменений карбонатной системы восточной части  
Финского залива в современных климатических условиях

Исполнитель Максимовская Татьяна Михайловна  
(фамилия, имя, отчество)

Руководитель кандидат географических наук  
(ученая степень, ученое звание)

Хаймина Ольга Владимировна

(фамилия, имя, отчество)

«К защите допускаю»

Заведующий кафедрой   
(подпись)

канд. физ.-мат. наук, доцент

(ученая степень, ученое звание)

Еремина Татьяна Рэмовна

(фамилия, имя, отчество)

«23» июня 2017 г.

Санкт-Петербург

2017



МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение

высшего образования

«РОССИЙСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
ГИДРОМЕТЕОРОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Кафедра промышленной океанологии и охраны природных вод

## ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА

(магистерская диссертация)

На тему Анализ исследования карбонатной системы восточной части  
Финского залива в современных климатических  
условиях

Исполнитель Максимовская Татьяна Михайловна  
(фамилия, имя, отчество)

Руководитель кандидат географических наук  
(ученая степень, ученое звание)

Хаймина Ольга Владимировна  
(фамилия, имя, отчество)

«К защите допускаю»

Заведующий кафедрой \_\_\_\_\_  
(подпись)

\_\_\_\_\_ канд. физ.-мат. наук, доцент  
(ученая степень, ученое звание)

\_\_\_\_\_ Еремина Татьяна Рэмовна  
(фамилия, имя, отчество)

« \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2017 г.

Санкт-Петербург

2017

## ОГЛАВЛЕНИЕ

	стр.
Введение	3
1 Современное состояние изученности карбонатной системы Балтийского моря	5
1.1 Физико-географическое описание исследуемого района	5
1.2 Карбонатная система: основные компоненты, история изучения, направления современных исследований	20
1.2.1 Основные компоненты карбонатной системы	20
1.2.2 История изучения	22
1.2.3 Направления современных исследований	28
2 Материалы и методы исследования	41
2.1 Характеристика исходных данных	45
2.2 Постановка задачи расчёта компонент карбонатной системы и программная реализация	45
2.3 Методы статистического анализа	54
3 Исследование карбонатной системы Балтийского моря и восточной части Финского залива в условиях изменения климата	57
3.1 Первичный статистический анализ	57
3.2 Пространственная изменчивость параметров карбонатной системы Балтийского моря и восточной части Финского залива	59
3.3 Межгодовая изменчивость гидрохимических параметров и элементов карбонатной системы вод Балтийского моря	69
Заключение	82
Список использованных источников	84
Приложение А	92

## ВВЕДЕНИЕ

Балтийское море за последние два столетия подвергалось интенсивному воздействию человека, направленному исключительно на эксплуатацию природных ресурсов моря. Следствием этого явилось нарушение равновесия между взаимосвязанными природными процессами, Балтийское море становилось экологически уязвимым. Страны побережья Балтийского моря являются густонаселенными и высокоразвитыми регионами мира с высокой концентрацией промышленности и интенсивным сельским хозяйством. Они продолжают оказывать сильное антропогенное влияние на экосистему Балтики, поэтому исследования гидрологических и гидрохимических параметров водной среды бассейна крайне важны для решения проблемы сохранения экосистемы моря в условиях глобальных изменений климата. Одной из ключевых проблем, вызываемых антропогенным воздействием человека на окружающую среду является ускорение роста концентрации углекислого газа ( $\text{CO}_2$ ) в атмосфере, который может привести к тому, что море утратит способность поглощать  $\text{CO}_2$  из атмосферы и станет его источником (имеется ввиду летний период). А равновесие парциального давления  $\text{CO}_2$  в атмосфере и морских водах, которое и определяет направление и величину потока углекислого газа на границе вода - воздух, зависит от состояния карбонатной системы (КС).

Объектом исследования было выбрано Балтийское море, в том числе восточная часть Финского залива (ВЧФЗ), а предметом исследования – карбонатная система вод и её пространственно-временная изменчивость.

Актуальность исследования карбонатной системы морской воды при изучении гидрохимических характеристик акватории Балтийского моря обусловлена тем, что КС является важнейшей буферной системой, а также информация о состоянии карбонатной системы позволяет оценивать направления потока углекислого газа на границе раздела воды и воздуха.

Новизна исследования заключается в том, что впервые рассчитаны компоненты карбонатной системы по результатам экспедиционных исследований РГГМУ в летний период с 2001 по 2016 гг., наиболее подробно освещающие изменчивость КС вод восточной части Финского залива (ВЧФЗ).

Практическая значимость работы направлена на то, чтобы полученные оценки запаса общего содержания карбонатов и потока  $\text{CO}_2$  можно было использовать при верификации математических моделей, широко применяемых сейчас для прогностических/сценарных расчётов состояния экосистемы Балтийского моря.

Целью работы являлось исследование карбонатной системы Балтийского моря и более подробно восточной части Финского залива в условиях изменения климата.

Ставились следующие задачи:

1. обобщить ранее опубликованные материалы по исследованию компонент карбонатной системы Балтийского моря и других морей;
2. подготовить массивы гидрологических и гидрохимических данных, позволяющих рассчитать компоненты карбонатной системы различных районов Балтийского моря на основании результатов экспедиционных наблюдений РГГМУ за период с 2001 по 2016 гг.;
3. составить программу для расчёта основных параметров карбонатной системы восточной части Финского залива на базе пакета MatLab;
4. рассчитать компоненты карбонатной системы исследуемой акватории за период с 2001 по 2016 гг.;
5. проанализировать результаты с учетом изменения климатических условий и оценить запасы общего содержания карбонатов.

## 1 Современное состояние изученности карбонатной системы балтийского моря

В условиях современного изменения климатических условий нашей планеты, вызванного увеличением содержания как естественного, так и антропогенного углекислого газа в атмосфере, необходимо исследовать влияние этих изменений на состояние различных природных систем, включая карбонатную. Карбонатная система ВЧФЗ в литературе освещена мало, особенно за последние три десятилетия. Поэтому рассмотрим изученность карбонатной системы Балтийского моря в целом.

### 1.1 Физико-географическое описание района исследования

Балтийское море – это внутриматериковое море Атлантического океана, расположенное между параллелями  $65^{\circ}56'$  и  $54^{\circ}46'$  с.ш. и меридианами  $9^{\circ}57'$  и  $30^{\circ}00'$  в.д, глубоко вдающееся в северо-западную часть Евроазиатского материка. Балтийское море имеет площадь 419 тыс.км<sup>2</sup>, объем 21.5 тыс.км<sup>3</sup>, среднюю глубину 51 м, максимальную – 470 м, длину береговой линии около 8 тыс. км. В море впадает 250 рек. Годовой сток примерно равен 433 км<sup>3</sup> [2].

Относящееся к типу внутренних, Балтийское море окружено сушей практически со всех сторон, и только в юго-западной части через датские проливы (Зунд, Большой и Малый Бельты) и проливы Каттегат и Скагеррак соединяется с Северным морем (см. рисунок 1). Из-за небольших глубин и сложности рельефа дна водообмен через проливы сильно затруднён. Это сказывается на гидрологических условиях моря [1,3].

При большом многообразии очертаний и форм берегов, рельеф дна также очень сложен и представляет собой систему, состоящую из впадин, сообщающихся неглубокими желобами. В Южной Балтике находятся впадины Арконская (до 50 м), Борнхольмская (до 105 м), Гданьская (до 105 м), между которыми на отдельных участках глубины достигают 50 - 60 м. В Центральной

Балтике глубины превышают 100 м. Здесь выделяются Готландская впадина до 250 м и Ландсортская до 450 м (максимальная глубина для всего моря). Финский залив имеет прямой выход в море. Ботнический залив отделен от самого Балтийского моря порогом с глубинами 30 - 50 м, а в самом заливе преобладают глубины 50—100 м с отдельными впадинами до 200—300 м. Из-за сложного рельефа дна гидрофизическая структура и гидрохимический режим Балтийского моря имеют совершенно специфический характер [1].

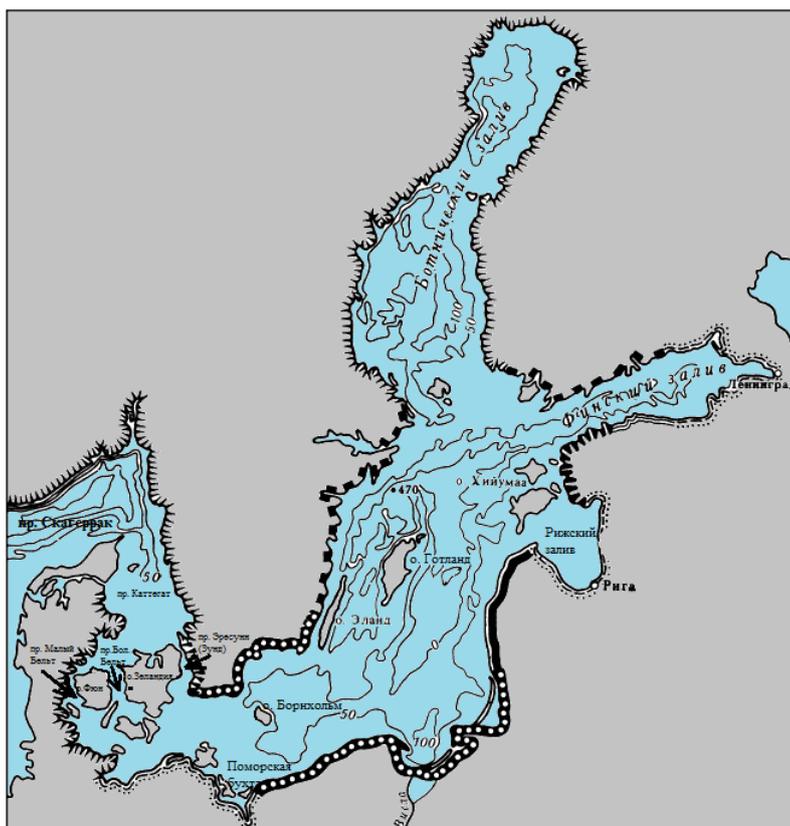


Рисунок 1.1 - Рельеф дна Балтийского моря [2]с изменениями

Балтийское море, расположенное в умеренном поясе рядом с Атлантическим океаном при этом глубоко врезанное в материк, характеризуется преимущественно морским климатом умеренных широт, но одновременно ему свойственны определенные черты континентального климата. В связи с тем, что Балтика имеет значительную протяжённость по

направлению с севера на юг и с запада на восток, климатические условия в разных районах моря значительно отличаются друг от друга [2].

На погоду на Балтике более всего влияют Исландский минимум, Сибирский и Азорский максимумы. Ими определяется сезонная изменчивость погодных условий в рассматриваемом районе. В осеннее и зимнее время взаимодействуют Исландский минимум и Сибирский максимум. Это увеличивает интенсивность деятельности циклонов над морем. Поэтому осенью здесь с большой частотой проходят глубокие циклоны с запада на восток, а зимой на северо-восток [2]. Циклоническая циркуляция над водами Балтийского моря наблюдается около 200 дней в году.

Климатические факторы, а также локальные особенности региона определяют специфичные характеристики времен года. Зима начинается в декабре. В это время большое количество пасмурных и дождливых дней сменяется днями с мокрыми снегопадами, которые чередуются с ночными морозами, средние суточные температуры отрицательны. Все зимы на Балтийском море подразделяются на четыре класса: мягкие, умеренные, суровые и очень суровые. Каждому типу зим соответствует определенный вид атмосферной циркуляции, формирующий характерные особенности. Например, в мягкие зимы преобладает вторжение теплых воздушных масс с Атлантического океана. Циклоны смещаются по северу Европы через Англию, Северное море и Скандинавию. А в суровые зимы устанавливается меридиональная атмосферная циркуляция. Преобладают воздействия Карского и Норвежского морей, когда арктический воздух с северными и северо-восточными потоками беспрепятственно проникает в Южную Балтику [2].

Начало весны приходится на март, характеризуется уменьшением числа дней с морозным воздухом и увеличением числа солнечных дней. С середины апреля возрастает повторяемость сухой, безветренной погоды и приток солнечной радиации. Заморозки наблюдаются только при вторжениях морского арктического воздуха и прекращаются в середине мая.

Лето наступает в июле, когда средняя месячная температура переходит через  $15^{\circ}\text{C}$ . Средняя температура равна  $20^{\circ}\text{C}$ . Жаркая погода связана с западноевропейскими воздушными массами, приходящими с северной периферии азорских антициклонов, юго-востока и юга России. В этот период наблюдаются грозы, град, иногда смерчей. Бывают и аномально жаркие летние периоды как, например, лето 2010 года. Экстремальная летняя жара в этот год была связана с очень длительным (около 2-х месяцев) блокированием западного переноса в тропосфере средних широт Северного полушария, вследствие этого произошло формирование продолжительных засух [17,18].

Осенью возрастает количество пасмурных и дождливых дней. В октябре нередко возвращается теплая погода антициклонического типа, но после становится холоднее и пасмурнее. В середине ноября возрастает повторяемость дней с морским умеренным воздухом, наблюдаются затоки морского арктического воздуха в тылу циклонов.

Атмосферные осадки в Балтийском бассейне составляют 400—800 мм/год. В открытом море количество осадков меньше (около 400 мм/год). В годовом ходе максимум осадков приходится на июль—август, минимум — на январь—март. Влажность воздуха над морем обычно составляет от 70 до 95 % [1].

В Балтийское море впадает более 200-т рек, которые обуславливают положительный пресный баланс моря. Они приносят в зависимости от водности каждого периода 400 - 500 км<sup>3</sup>/год пресного стока, и эта величина составляет 2.2% от объема моря, равного 21.7 тыс.км<sup>3</sup>. разница между объёмом атмосферных осадков и испарением с поверхности моря составляет приблизительно 0.1 км<sup>3</sup>/год [1].

Смешанные воды пресного стока Балтийского моря образуют в Датских проливах стоковое течение объемом 1200 - 1700 км<sup>3</sup>/год. Причиной возникновения этого стока является уклон водной поверхности с севера и востока на юг и запад, вызванный избытком пресной воды. В глубинных слоях проливов и моря имеется компенсационный поток мощностью 700 -

1200 км<sup>3</sup>/год, который переносит в море преобразованную североморскую воду с изначальной солёностью 15 - 25‰ [6]. Североморские воды насыщены кислородом и обеднены биогенными веществами. Они проникают в глубоководные впадины Балтийского моря, насыщают придонные слои, улучшая их газовый режим. Когда же поток ослабляется, в глубоких впадинах наблюдаются застойные явления с истощением запасов кислорода, а также появляются зоны сероводородного заражения. На рисунке 1.2 можно видеть профиль насыщенности растворённым кислородом вод Готландской впадины в 2002 и 2003 годах. В 2003 году имел место приток вод из Северного моря, богатых кислородом, наблюдались величины насыщенности растворённым кислородом около 30% процентов на глубине 200 метров (см. рисунок 2 б). А на той же станции (ВУ15) примерно в тот же временной отрезок производившихся измерений, на глубине 200 м кислорода нет совсем (см. рисунок 1.2 а).

После 2003 года мощный заток североморских вод произошёл в 2014 году. Немецкие исследователи оценили его объём в 198 км<sup>3</sup>. Этот заток вод стал третьим по мощности, которые наблюдались инструментально с конца XIX века» [13].

а)



б)



Рисунок 1.2 – Насыщенность вод Балтийского моря растворённым кислородом на станции ВУ15 в а) 2002 году, б) 2003 году (по данным экспедиций РГГМУ)

Другая отличительная черта гидрологической структуры Балтийского моря – это двойной скачок плотности (см. рисунок 1.3а). Сезонный верхний скачок образуется из-за распреснения и часто совпадает с сезонным термоклином. Нижний скачок формируется как граница между верхними распреснёнными водами и глубинными солёными, которые периодически поступают в воды Балтийского моря из Северного. В заливах и мелководных районах образуется только верхний скачок плотности (см. рисунок 1.3б).

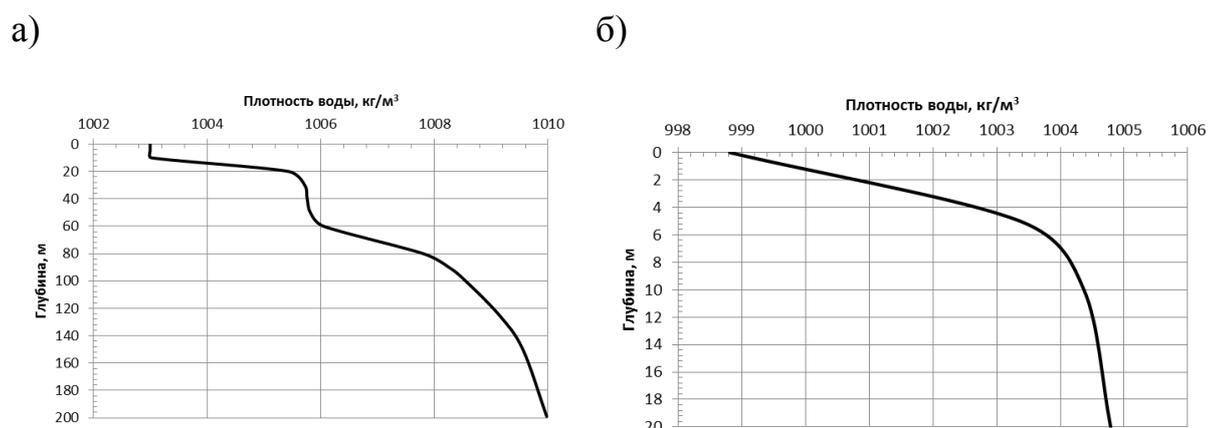


Рисунок 1.3 – Плотность вод Балтийского моря летом 2003 года: а) район Готландской впадины, б) Финский залив (по данным экспедиций РГГМУ)

Плотностное перемешивание вод начинается с момента выхолаживания поверхности моря. При усилении осеннего охлаждения (октябрь-ноябрь) возрастает интенсивность конвективного перемешивания. В это время в центральном и южном районах моря (Арконская, Готландская и Борнхольмская впадины) конвективное перемешивание охватывает слой от поверхности до 50 – 60 метров [2].

Радиационный прогрев поверхности моря неодинаков в течение года и в разных частях акватории. Он определяет сезонные различия величин поверхностной температуры воды и их пространственного распределения. Зимой температура поверхности несколько ниже у берегов, чем в открытом море, при этом у западного берега температура воды выше, чем у восточного в

связи с влиянием Европейского материка. К примеру, среднемесячная температура воды в феврале у Вентспилса составляет  $0.7^{\circ}\text{C}$ , на той же широте в открытом море — около  $2^{\circ}\text{C}$ , а у западного берега  $1^{\circ}\text{C}$ . [2]

Традиционно в Балтийском море выделяют три водные массы (ВМ):

1) поверхностную ВМ с солёностью  $7 - 8\text{‰}$ , покрывающую южную и центральную части моря;

2) придонную ВМ с солёностью  $10 - 21\text{‰}$  и температурой от  $4.5$  до  $12^{\circ}\text{C}$ , занимающую впадины в открытых районах моря;

3) переходную ВМ с температурой в диапазоне  $2 - 6^{\circ}\text{C}$  и солёностью  $8 - 10\text{‰}$ , залегающую между поверхностной и придонной водными массами и образующуюся в результате их смешения [3].

Горизонтальная циркуляция вод Балтики состоит из различных по происхождению течений. Поверхностная циркуляция вод имеет циклонический характер, как и в других морях Северного полушария. Постоянное течение формируется в северной части моря при слиянии в один поток вод, которые выходят из Ботнического и Финского заливов. Этот поток движется вдоль берегов Швеции в юго-западном направлении, огибает с двух сторон остров Борнхольм и направляется в Северное море через датские проливы. У южного берега течение имеет восточное направление (см. рисунок 1.4). Около Гданьского залива оно поворачивает на север и движется вдоль восточного берега до острова Хиума и разделяется на три потока. Первый идёт через Ирбенский пролив в Рижский залив, где совместно с водами Даугавы создаёт почти кольцевое циклоническое течение. Второй поток входит в Финский залив и вдоль южного берега распространяется практически до устья Невы, затем поворачивает на северо-запад и с речными водами выходит из залива вдоль северного берега. Третий поток идёт на север, через проливы Аландских шхер попадает в Ботнический залив. Здесь течение вдоль берегов Финляндии движется на север, огибает северное побережье залива и вдоль шведского побережья спускается на юг. В центральной части Ботнического залива имеются замкнутые круговые течения [2].

Постоянные течения Балтийского моря имеют небольшую скорость, возрастающую от примерно 3 – 4 см/с до 10 – 15 см/с. Система течений имеет неустойчивый характер, часто нарушается ветром. Поэтому в перемещении поверхностных вод преобладают дрейфовые течения. Они наиболее интенсивны в осенне-зимний период, при сильном шторме скорость ветровых течений может достигать 100 – 150 см/с [1,2].

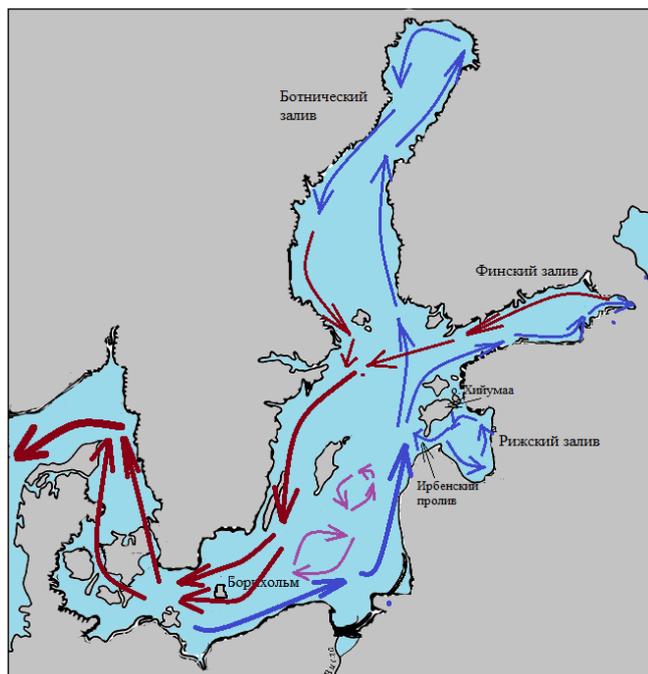


Рисунок 1.4 – Основные течения Балтийского моря

Циркуляция глубинных вод Балтики определяется поступлением вод из Северного моря через Датские проливы. Входное течение в них проходит на горизонтах 10 – 15 метров, далее эта вода опускается в нижележащие слои, так как имеет большую плотность, и медленно перемещается на восток и далее на север [7].

Внутригодовой ход уровня Балтийского моря зависит в основном от перераспределения вод внутри моря между его районами, вызывающего различный наклон водной поверхности в разных частях Балтики. В сезонных изменениях уровня Балтийского моря ярко выражены два минимума и два максимума. Наименьший уровень наблюдается весной, но с началом весенних

паводков он постепенно повышается и достигает максимума в августе или сентябре. После уровень снова понижается, и наступает второй минимум в осенние месяцы. При интенсивной циклонической деятельности западные ветры нагоняют североморскую воду через проливы в воды Балтики, и уровень снова повышается, достигая второго максимума. Пример годового хода уровня по пункту Стокгольм [4] представлен на рисунке 1.5. Отмеченная закономерность прослеживается по данным каждого из трех столетий.

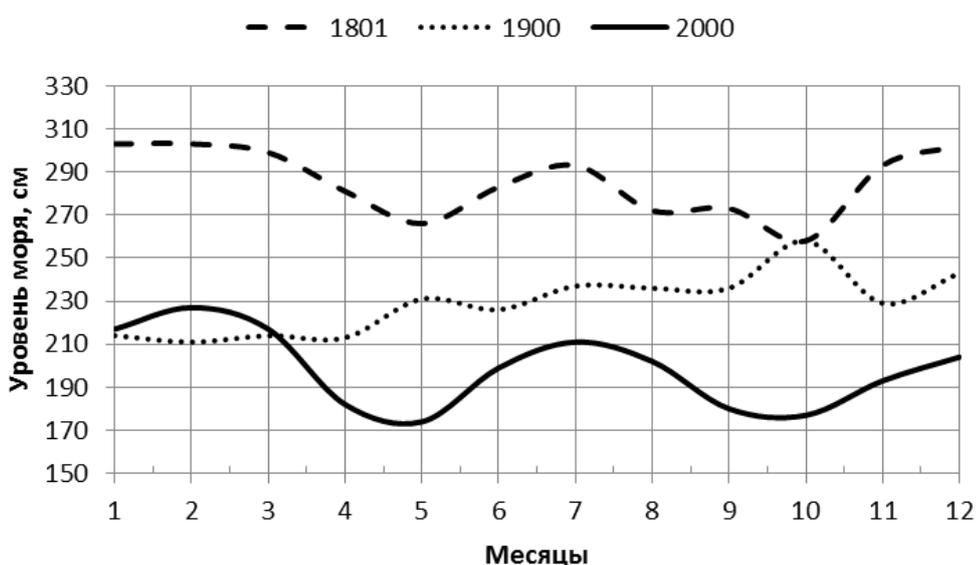
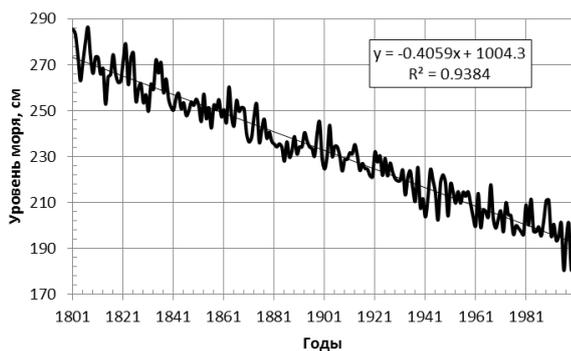


Рисунок 1.5 – Сезонная изменчивость уровня моря [по данным 4]

В межгодовой изменчивости уровня Балтийского моря можно наблюдать противоположную тенденцию от места к месту. Данные уровневого поста за период с 1801 по 200 гг. (см. рисунок 1.6а), находящегося в Стокгольме, показывают значимый отрицательный тренд. Уровень моря в данной точке снизился за 200 лет приблизительно на 1 метр, что можно видеть и по рисунку 1.5. При этом изменчивость уровня моря на наблюдательном пункте Кронштадта имеет слабую тенденцию к увеличению. Такая ситуация объясняется исследователями [20,21] подъемом Скандинавского полуострова и, как следствие, подъемом Ботнического залива.

а)



б)

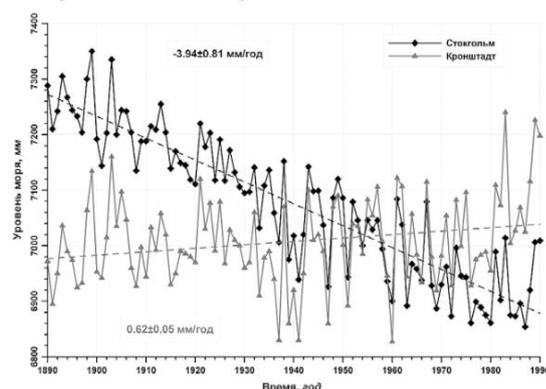


Рисунок 1.6 – Временной ход уровня Балтийского моря по данным:  
 а) уровенного поста Стокгольм за период с 1801 по 200 гг. [по данным 4];  
 б) уровенных постов Стокгольм и Кронштадт за период с 1890 по 1990 гг.[5]

Балтийское море имеет очень небольшие приливы в диапазоне 4 до 10 см с суточным и полусуточным ритмами. Сгонно-нагонные колебания уровня, напротив, достигают значительных величин и происходят достаточно быстро. В открытых районах моря они имеют значения, примерно равные 50 см, а в вершинах заливов могут быть от 1 до 1.5 м. вследствие действия ветра, а также резкого изменения атмосферного давления при прохождении циклонов вызывает сейши с периодом 24 – 26 ч. Вызываемые сейшами изменения уровня не превышают 20 – 30 см в открытой части моря и достигают 1.5 м в Невской губе. С этим явлением связаны катастрофические наводнения в Санкт-Петербурге и Ленинградской области [2].

Лед в Балтийском море образуется каждый год, но сроки его появления и исчезновения, дальность распространения зависят от суровости зимы. Лёд в Балтике образуется в направлении с востока на запад. В первую очередь лёд появляется в заливах и бухтах, которые глубоко вдаются в берег. Примерно с середины ноября и позже ледовый режим начинается в Финском и Рижском заливах. В западной части моря первый лёд появляется в конце декабря в

суровые и очень суровые зимы и в начале февраля в мягкие и умеренные. Развитие ледяного покрова достигает своего максимума в феврале – марте. В суровые зимы толщина неподвижного льда может достигать 1 м, а плавучих льдов — до 10 – 60 см. Разрушается ледяной покров в восточной части моря в противоположном его образованию направлении: с запада на восток [2,11,12,22].

На гидрохимические условия Балтийского моря оказывают сильное влияние следующие процессы: слабый водообмен с Атлантическим океаном, большой материковый сток, двухслойная вертикальная структура вод. Балтийские воды близки по ионному составу с океанскими водами, однако отличаются повышенным относительным содержанием ионов натрия. Это различие уменьшается от берегов к центральным частям моря, а также с увеличением глубины [2].

Концентрация растворённого кислорода в водах Балтики имеет сезонный ход с большим пределом изменчивости. Весной в слое от 0 до 20 м наблюдается наибольшая концентрация кислорода из-за активной фотосинтетической деятельности фитопланктона. В летний период происходит повышение температуры воды и, как следствие, понижается растворимость кислорода, уменьшается его содержание в воде, чему способствует также и ослабление фотосинтетической деятельности. В осенне-зимний период количество кислорода в море увеличивается из-за понижения температуры воды (увеличения растворимости), но не достигает весенних значений, так как в это время не развит фотосинтез водных растений [1,2].

По вертикали распределение растворённого кислорода в среднем имеет следующий характер: от поверхности моря до горизонтов 60 – 70 м воды Балтики характеризуются большим содержанием кислорода, в следующем нижележащем слое толщиной 20 – 30 м его количество резко уменьшается и далее до дна концентрация  $O_2$  стремится к нулю (см. рисунок 1.3а).

В связи с влиянием материкового стока щёлочность (Alk) и щёлочно-хлорный коэффициент (Alk/Cl) выше, чем в океане при соответствующей

солёности. Минимальные значения общей щелочности составляют 0.43 - 0.5 ммоль/л и максимальные  $Alk/Cl$  – до 0.95 наблюдаются весной в предустьевых районах (р. Нева). К открытому морю щелочность поверхностной воды возрастает до 1.28 – 1.4 ммоль/л в Финском заливе, до 1.44 – 0.54 ммоль/л в Борнхольмской впадине, а щелочно-хлорный коэффициент убывает соответственно до 0.397 - 0.435 и 0.348 - 0.365. Сезонные изменения щелочности в деятельном слое выражены слабо [14].

Концентрация водородных ионов вод глубинного слоя из-за его изолированности и накопления в нем  $CO_2$  от разложения органического вещества достигает значений, близких к нейтральной среде (см. рисунок 1.7). Поверхностный слой по пределам изменчивости pH, благодаря хорошей аэрации, сравнительно мало отличается от океана [1].



Рисунок 1.7 – Водородный показатель вод Балтийского моря в летний период (Готландская впадина)

Парциальное давление  $CO_2$  находится в обратной связи с pH. В течение зимы, начале весны и осени значения  $P_{CO_2}$  имеют наибольшие значения, которые соответствуют эвазии углекислого газа из океана в атмосферу. В



Финский залив мелководен, его глубина увеличивается по направлению от вершины к горлу. Особенно резкое изменение происходит около Нарва-Йыэсуу, поэтому данное место называют Нарвской стенкой (см. рисунок 1.8).

Глубина Невской губы составляет 6 м и менее, а в береговой полосе - до 1 м. По дну Невской губы для прохода судов проложен морской канал. В связи с большим притоком пресной воды из рек, особенно из Невы (2/3 всего стока), вода залива имеет маленькую солёность (от 0.2 до 9.2 ‰ у поверхности и от 0.3 до 11.0‰ у дна). Средняя температура воды зимой равняется около 0 °С, летом 15 – 17 °С на поверхности и 2 – 3 °С у дна. Для Финского залива характерны сильные ветровые волнения и нагоны воды при западных ветрах, приводящих к наводнениям [8,9].

Ледовый режим водной системы Финский залив–Невская губа–река Нева является весьма сложным. Он зависит от климатических, гидрологических и геоморфологических условий. Из-за частой смены арктических холодных воздушных водных масс теплыми атлантическими в осенне-зимний период процесс ледообразования происходит прерывисто в большом промежутке времени. Особенности ледового режима зависят от ряда особенностей, которые определяются неустойчивостью метеорологической ситуации на северо-западе России, большой площадью акватории, большими запасами тепла водных масс, постоянным воздействием ветра различных направлений, глубиной залива и влиянием речного стока. Все ледовые процессы в той или иной форме связаны с большой изменчивостью многих параметров в многолетнем цикле, длительностью периода от появления начальных видов ледовых образований до формирования сплошного ледяного покрова по всей акватории водоема. Поэтому ледовые условия в Финском заливе отличаются большим разнообразием [11].

За последние два десятилетия в Финском заливе происходит изменение климатических условий, вследствие этого участилось количество мягких зим, уменьшилась площадь дрейфующих и припайных льдов, а также их толщина. Граница припая в большинстве случаев не выходит за пределы Невской губы,

его толщина не превышает 50 см. Кромка льдов начальных видов не выходит за пределы границ Финского залива (см. рисунок 1.9). Таким образом, зимы стали теплее, ледовые условия мягче и при сохранении тенденции климата к потеплению, это может привести к тому, что ледовый покров перестанет появляться уже в ближайшем будущем [11].

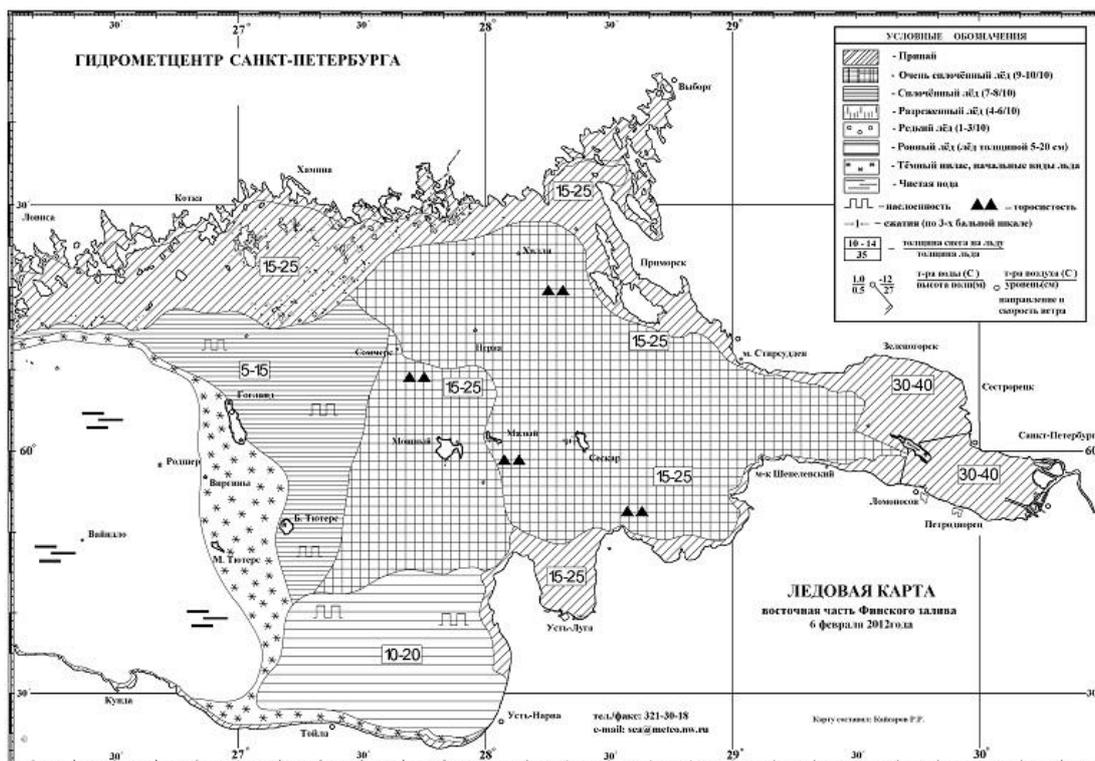


Рисунок 1.9 – Ледовая карта ВЧФЗ на 6.02.2012 г [16]

Вполне возможно, что изменения климатических условий уже сказываются и на состоянии карбонатной системы Финского залива и Балтийского моря в целом. Рассмотрим более подробно существующие подходы к определению значений компонент карбонатной системы моря и результаты их применения для исследуемого объекта.

## 1.2 Карбонатная система: основные компоненты, история изучения, направления современных исследований

### 1.2.1 Основные компоненты карбонатной системы

Океан и атмосфера совершают обмен двуокисью углерода, причём океан осуществляет роль регулятора содержания углекислого газа в атмосфере. Круговорот углерода в системе океан – атмосфера является одним из элементов общего круговорота углерода в литосфере Земли. Можно выделить три круговорота углерода, которые действуют одновременно и взаимосвязано [1]:

1. Биологический круговорот. Он протекает по следующей схеме: из атмосферы углекислый газ используется растениями в процессе фотосинтеза, происходит процесс ассимиляции  $\text{CO}_2$ , и животными при дыхании – выделение  $\text{CO}_2$  обратно в атмосферу. Этот круговорот наиболее интенсивен, хотя в него вовлечено не столь большое количество углерода. Он протекает как на суше, так и в океане. В океане он наиболее тесно связан с производными угольной кислоты.

2. Большой геологический круговорот. Этот круговорот протекает медленно, продолжая предыдущий, он охватывает всю литосферу по схеме:  $\text{CO}_2$  атмосферы и биосферы подвергаются химическому выветриванию, изверженные породы и карбонаты выносятся в океан, происходит отложение карбонатов в океане, они переходят в метаморфические породы, далее происходит выделение углекислого газа из этих пород, который попадает обратно в атмосферу.

3. Биолого-технический круговорот. Он сходен с первым, но включает процесс использования человечеством органических отложений прежних геологических эпох, то есть нефть, каменный уголь, которые вследствие этой деятельности вовлекаются в природный круговорот по следующей далее схеме. Из атмосферы  $\text{CO}_2$  изымается растениями, они усваиваются животными,

которые выделяют углекислый газ обратно в атмосферу, после окончания жизни тела животных подвергаются гумификации, образовавшиеся органические остатки подвергаются сложному метаморфозу, который приводит к появлению каменного угля и нефти, которые посредством человеческой деятельности, сгорая, вносят значительный вклад диоксида углерода в атмосферу.

Рассмотрим схему круговорота углерода в океане (см. рисунок 1.10), как часть круговорота, охватывающего всю биосферу. Углекислота, имеющаяся в атмосферном воздухе, растворяется в водах мирового океана, взаимодействуя с молекулами воды, образует угольную кислоту, которая диссоциирует на карбонатные и гидрокарбонатные ионы. Карбонат ион выпадает в осадок в виде карбоната кальция. Растворённая углекислота также поглощается водными растениями, а морские животные напротив являются источниками поступления диоксида углерода [1].

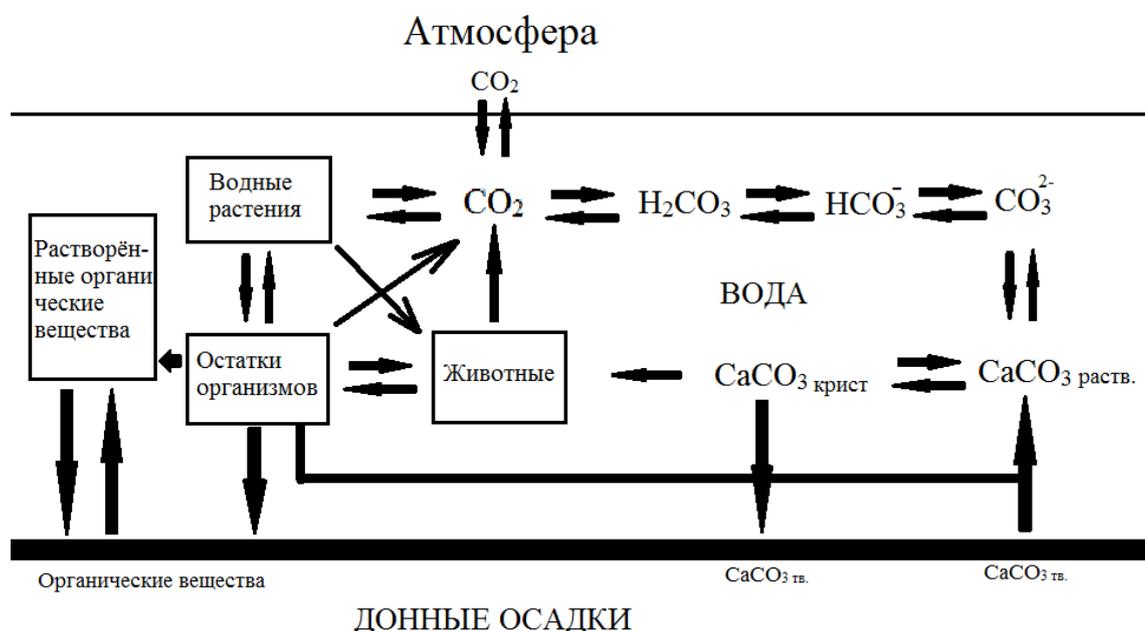


Рисунок 1.10 – Схема круговорота углерода в океане

Карбонатная система - это комплекс неорганических соединений углерода, объединённых цепью физико-химических равновесий. Она является одной из наиболее важных и сложных равновесных систем в море, которая стабилизируется на границе раздела вода – воздух содержанием в воздухе двуокиси углерода (углекислого газа,  $\text{CO}_2$ ), а на границе раздела вода – дно – небольшой растворимостью карбоната кальция [1,23].

Неорганические соединения углерода находятся в океане в виде угольной кислоты и её производных. Это угольная кислота ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ ), углекислый газ ( $\text{CO}_2$ ), гидрокарбонатные ( $\text{HCO}_3^-$ ) и карбонатные ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) ионы. Одновременно в морской воде присутствуют все виды производных угольной кислоты в разном соотношении, которое зависит от изменяющихся условий среды. В такой системе крайне трудно аналитически определить концентрации отдельных элементов, так как химический анализ нарушает установившиеся равновесия. Поэтому найти эти концентрации можно совместно решая уравнения, которые происходят из теории карбонатной системы [1].

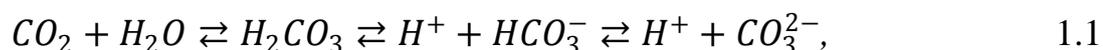
### 1.2.2 История изучения карбонатной системы

История изучения карбонатной системы начинается с 1873, 1874 гг. Якобсона (Jacobsen) и Буханена (Buchanen), которые отталкивались в своих исследованиях от того, что вся угольная кислота находится в морских водах в состоянии растворённого газа. Вслед за ними в 1880 и 1884 гг. соответственно Торное (Tornoe) и Диттмар (Dittmar) полагали, что угольная кислота пребывает в связанном состоянии. Шлезинг в 1872 г. и Гамберг в 1884 г установили двойственный характер  $\text{H}_2\text{CO}_3$ . Ими также были введены понятия общей угольной кислоты и щёлочности или щёлочного резерва. Серенсен в 1909 году выработал лёгкую и удобную колориметрическую методику определения рН и определил, что между рН, общим содержанием  $\text{CO}_2$ , щёлочностью и свободной угольной кислотой должны быть количественные соотношения. Хендерсон (Henderson) и Коу (Cohu) в 1916 году изучили колебания рН морских вод при

изменении давления растворённой угольной кислоты и влияние температуры и солёности на эту зависимость. Далее Бреннек (Brennecke) в 1921 году установил, что существует постоянное соотношение между значениями солёности и щёлочности [26,64].

Теория карбонатной системы была разработана К. Бухом, Х. Харвеем, Г. Ваттенбергом и Ст. Гринпергом в 1932 году на основе работы в составе международной комиссии на основе принципов химического равновесия. Ими была разработана методика расчёта компонентов карбонатной системы океанских вод  $[HCO_3^-]$ ,  $[CO_3^{2-}]$ ,  $[CO_2]$ ,  $pCO_2$  при известных температуре вод, солёности, щёлочности и pH. Годом позже Г. Ваттенберг разработал два метода определения степени насыщения воды карбонатом кальция [26].

Определение компонентов карбонатной системы осуществляется исходя из двухступенчатой схемы диссоциации угольной кислоты:



К. Бух определил термодинамические константы диссоциации ( $K_1$ ,  $K_2$ ) угольной кислоты через активность ионных производных [1]:

$$K_1 = a_{H^+} \cdot \frac{a_{HCO_3^-}}{(a_{CO_2} \cdot a_{H_2O})}; \quad 1.2$$

$$K_2 = a_{H^+} \cdot \frac{a_{CO_3^{2-}}}{a_{HCO_3^-}}; \quad 1.3$$

Расчёты с применением активностей можно осуществить двумя способами. Первый – это использование непосредственно коэффициенты активности. Однако сделать это проблематично, так как получить значения активностей возможно лишь при малой минерализации воды (солёностью до 2 ‰), а экспериментальное измерение затруднено часто недостатком необходимой аппаратуры [1].

Второй способ состоит в использовании концентрационных (кажущихся) или смешанных констант диссоциации  $K'_1$  и  $K'_2$ , постоянных для данных температуры и давления, а также от солёности (см. формулы 1.4 и 1.5). Кажущимися они называются, так как концентрации карбонатных и гидрокарбонатных ионов являются суммарными, включающими также концентрации ионных пар этих ионов с катионами [1].

$$K'_1 = a_{H^+} \cdot \frac{[HCO_3^-]}{(a_{CO_2} \cdot a_{H_2O})}; \quad 1.4$$

$$K'_2 = a_{H^+} \cdot [CO_3^{2-}]/[HCO_3^-]; \quad 1.5$$

Введением данных смешанных констант диссоциации устраняется необходимость коэффициентов активности, так как они уже учтены при определении констант экспериментальным способом.

Первое определение кажущихся констант было выполнено К. Бухом в 1932 году методом последовательных измерений щёлочности, рН, парциального давления  $CO_2$  и суммы всех неорганических соединений углерода в растворах с известной ионной силой морской воды [1,26].

Годами позже Дж. Лимен (1956 год) заново определил константы диссоциации угольной кислоты в морской воде. Он использовал другие экспериментальные методы, которые были основаны на интерпретации кривой потенциометрического титрования, когда морская вода титруется сначала сильной кислотой, а затем и после удаления  $CO_2$  титруется гидроксидом натрия без добавления и с добавлением маннитола, чтобы определить суммарное содержание и константы диссоциации борной кислоты [1].

После Дж. Лимена константы диссоциации получали различными способами. В 1970 году Дж. Эдмонд и Дж. Гискес привели кажущиеся константы к современной шкале рН. И. Хансон в 1973 году использовал другое представление об активностях. Он приготовил шкалу рН на искусственно

созданной морской воде различной солёности. В 1973 году Ч. Меербах и другие использовали модернизированную технику потенциометрического титрования [1,26].

Нет общепризнанного мнения об использовании только какой-либо одной из систем констант диссоциации (см. формулы 1.6 – 1.17). Для расчётов параметров карбонатной системы может быть выбрана любая система констант при условии, что калибрация рН-электродов должна осуществляться также как это делалось при установлении соответствующих констант  $K'_1$  и  $K'_2$ .

Аналитические выражения зависимости констант от температуры и солёности по разным авторам:

1. По К. Буху (1956 год), температура в °С [1]:

$$pK_1^B = 6.3784 - 0.01137 \cdot Cl - 0.010765 \cdot T + 1.536 \cdot 10^{-4} \cdot T^2, \quad 1.6$$

$$pK_2^B = 9.8227 - 0.02719 \cdot Cl - 0.015215 \cdot T + 1.3232 \cdot 10^{-4} \cdot T^2, \quad 1.7$$

2. По Дж. Лимену (1957 год), температура в °С [1]:

$$pK_1^L = 6.34 - 0.01 \cdot Cl - 0.008 \cdot T + 0.00008 \cdot 10^{-4} \cdot T^2, \quad 1.8$$

$$pK_2^L = 9.78 - 0.02 \cdot Cl - 0.012 \cdot T, \quad 1.9$$

3. По Дж. Эдмонду и Дж. Гискесу (1970 год), температура в К [1]:

$$pK_1^{\text{ЭГ}} = \frac{3404.71}{T} + 0.032786 \cdot T - 14.7122 - 0.19178 \cdot Cl^{1/2}, \quad 1.10$$

$$pK_2^{\text{ЭГ}} = \frac{2902.39}{T} + 0.02379 \cdot T - 6.471 - 0.4693 \cdot Cl^{1/3}, \quad 1.11$$

4. По Ч. Меербаху (1973 год), температура в К [1]:

$$pK_1^M = -13.7201 + 0.031334 \cdot T + \frac{3235.76}{T} + 1.3 \cdot 10^{-5} \cdot T - 0.1032 \cdot \sqrt{S}, \quad 1.12$$

$$pK_2^M = 5371.9645 + 1.671221 \cdot T + 0.22913 \cdot S + 18.38021 \cdot \lg S - \frac{128375.28}{T} - 2194.3055 \cdot \lg T - 8.0944 \cdot 10^{-4} \cdot S \cdot T - \frac{5617.11}{T} \cdot \lg S + 2.136 \cdot S \cdot T^{-1}, \quad 1.13$$

5. По И. Хансону (1973 год), температура в К [1]:

$$pK_1^X = 3.5091 + \frac{867.71}{T} - 0.02325 \cdot S + 2.8739 \cdot 10^{-4} \cdot S^2 \quad 1.14$$

$$pK_2^X = 5.0258 + 1375.3 \cdot T^{-1} - 0.11676 \cdot \sqrt{S}, \quad 1.15$$

6. По рекомендациям UNESCO (1987 год), температура в К [62]:

$$pK_1^U = 3.248 + 845 \cdot T^{-1} - 0.0098 \cdot S + 0.000087 \cdot S^2, \quad 1.16$$

$$pK_2^U = 4.824 + 1377.3 \cdot T^{-1} - 0.0185 \cdot S + 0.000122 \cdot S^2, \quad 1.17$$

С карбонатной системой тесно связан процесс выпадения в осадок карбоната кальция  $\text{CaCO}_3$ . Возможность осаждения или растворения твёрдых карбонатов зависит от концентрации карбонатных ионов в морской воде и их изменчивости в пространстве и времени. Состояние насыщенности  $r$  раствора карбонатом кальция может быть оценено по отношению произведения активностей ионов в растворе к термодинамическому произведению растворимости при определенной температуре [1,64]:

$$r = a_{\text{Ca}^{2+}} \cdot a_{\text{CO}_3^{2-}} / L_{\text{CaCO}_3}; \quad 1.18$$

В 1933 году Х. Ваттенберг использовал концентрационное произведение растворимости  $L'_{\text{CaCO}_3}$ , которое можно получить экспериментально. С учётом

этого уравнение для определения степени насыщенности  $\text{CaCO}_3$  принимает следующий вид [1,64]:

$$r = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{CO}_3^{2-}] / L'_{\text{CaCO}_3} \quad 1.19$$

Оценки  $L'_{\text{CaCO}_3}$  для кальцита были получены при различных условиях многими учёными. Х. Ваттенберг и Е. Тиммерманов в 1936 году впервые измерили величину  $L'_{\text{CaCO}_3}$  при разных температурах и хлорности равной 19‰. В дальнейшем эти значения были уточнены пересчётом с применением констант диссоциации  $\text{H}_2\text{CO}_3$  по Дж. Лимену и коэффициентов активности кальция по Р. Барнеру.

Растворимость кальцита в морской воде возрастает с уменьшением размеров частиц и с введением магния в кристаллическую решётку. Р. Питкович в 1969 году выяснил, что активность твёрдой фазы карбоната кальция возрастает в девять раз при дроблении  $1 \text{ см}^3$  кристалла до частиц диаметром  $10^{-6} \text{ см}$ .

Состояние насыщенности  $\text{CaCO}_3$  морских вод на промежуточных и больших глубинах зависит от парциального давления  $\text{CO}_2$ , температуры, солёности и гидростатического давления. Эти факторы влияют на карбонатное равновесие в разной степени и различно по направленности. В океане обычно парциальное давление углекислого газа растёт с глубиной до максимума в слое минимума растворённого кислорода, уменьшая водородный показатель, концентрацию карбонатных ионов и ионное произведение. Падение температуры приводит к росту  $L'_{\text{CaCO}_3}$  и уменьшению степени насыщенности карбонатом кальция.

Вследствие разнообразия изменчивости параметров морской среды создаётся неоднородное распределение значений насыщенность  $\text{CaCO}_3$  на глубинах океана. Вызывает также большой интерес и природа высокого перенасыщения поверхностных вод карбонатом кальция. Ляхин Ю.И. и

Кондратьева В.В, в 1968 году показали, что для спонтанного выделения из морской воды  $\text{CaCO}_3$  необходимо 50-кратное перенасыщение раствора.

В последние несколько десятилетий теория карбонатного равновесия не была изменена в основных своих постулатах, однако же в силу территориальных, социальных и языковых сложностей исследователи из различных стран, университетов и институтов производят расчёт параметров карбонатной системы по разным системам констант, модифицированным формулам. Информация об исследованиях и расчётах доступна в виде публикаций, однако далеко не всегда учёный может изложить свою точку зрения в доступной форме читателю, подразумевая что-то в уме, умалчивая важные факты, которые кажутся очевидными. Что естественно является ошибочным суждением. Так, например, часто в статьях не указываются размерности используемых величин, что вызывает трудности при сравнении результатов своих собственных с опубликованными ранее. Также думаю, что необходимо использовать имеющиеся в современных условиях способы быстрого обмена информацией, создания бесед и онлайн-обсуждений для более эффективного познания тайн мироздания.

Итак, как было сказано ранее, из-за некоторой изоляции каждого конкретного исследовательского учреждения, возникают отличные от остальных методики аналитического определения параметров карбонатной системы, проводится экспериментальное определение или уточнение коэффициентов диссоциации угольной и борной кислот, характерных для вод конкретного типа. Далее рассмотрены некоторые из них.

### 1.2.3 Направления современных исследований карбонатной системы

Тищенко П.Я. и др. изучают карбонатную систему дальневосточных водоёмов [27]. Ими анализировалось состояние КС вод Амурского залива в Японском море. Был предложен механизм, объясняющий стабильный уровень минерализации речных вод и их преимущественно кальциево-карбонатный

состав для районов с избыточным увлажнением. В 2006 году в работе Тищенко П.Я. с соавторами было показано, что гумусовые вещества могут вносить существенный вклад в щёлочность прибрежных районов, подверженных речному стоку. В качестве дополнительного карбонатного параметра в работе предлагают использовать концентрацию гумусового вещества. При расчёте параметров КС используются константы диссоциации угольной кислоты в шкале Питцера, которые аппроксимировались эмпирическими соотношениями полученными Тищенко с соавторами в 2005 году [28, 29]. Стехиометрические константы диссоциации борной кислоты, полученные Диксоном в 1990 году, были пересчитаны в кажущиеся константы диссоциации в шкале Питцера. Произведение растворимости кальцита в морской воде как функция солёности и температуры рассчитывалась по эмпирическому уравнению, предложенному Миллеро в 1995 году.

В [28] Тищенко П.Я. с соавторами рассматривают КС эстуария реки Раздольная (Амурский залив). Для изучения карбонатной системы эстуариев были предложены два метода: измерения щёлочности по Бруевичу (1944) [67] и измерения рН в ячейке безжидкостного соединения. На основе новых измерений получены эмпирические уравнения для первой и второй констант диссоциации угольной кислоты в морской воде для диапазона солёности 0 - 40‰ и температуры 0 - 30°C. Было установлено, что концентрационные константы согласуются с константами Ч. Меербаха лучше, чем 0,01 ед.  $\log(K_1)$  и 0.02 ед.  $\log(K_2)$  для первой и второй ступени диссоциации соответственно.

Изменчивость карбонатной системы рассматривается также и для озёр. Волковым С.С. в [29] впервые была разработана модель, устанавливающая взаимосвязь между способностью органического вещества к окислению и составом КС.

Большой вклад в исследование карбонатной системы внёс Маккавеев Пётр Николаевич. Им впервые составлены среднемесячные карты распределения суммарного неорганического углерода и двуокиси углерода для Тихого и Атлантического океанов, рассчитаны биологическая и физическая

составляющие сезонной изменчивости карбонатной системы для поверхностных вод Мирового океана. Большой вклад сделан им в методические задачи повышения точности и достоверности определения величин рН и общей щелочности и расчета карбонатной системы природных вод. Совместно с Сорохтиным О.Г. разработал модель эволюции карбонатного равновесия океана и оценки скоростей карбонатакопления в геологической истории Земли [30].

Об изменчивости параметров карбонатной системы в прибрежно-шельфовой зоне морей Восточной Арктики можно узнать из [31]. Динамика параметров кс в морях восточной Арктики ранее не изучалась. Пипко И.И. в своей работе дала первое представление о миграции неорганического углерода и обмене  $\text{CO}_2$  с атмосферой в регионе восточной Арктики. В процессе работы были внедрены новые модификации методов исследования карбонатной системы: парофазный статический и динамический газохроматографический анализ с конверсией углекислого газа до метана в потоке водорода на Ni-катализаторе. Измерение рН с использованием ячейки безжидкостного соединения, мембранный сенсор SAMI-CO<sub>2</sub> для определения величины рCO<sub>2</sub> insitu (со спектрографическим аналитическим окончанием).

Овиновым Н.В. с соавторами (2002 год) было проведено сопоставление расчётных значений парциального давления двуокиси углерода с результатами его прямых измерений для Северной Атлантики (10-60°с.ш.) в период с конца 70-х до начала 90-х годов. Также был обоснован выбор констант Мирбаха, так как в работе показано, что расчет с их использованием приводит к более близкому соответствию расчётных и измеренных величин по всей исследуемой области. Этот результат отличается от вывода Ю.И. Ляхина о том, что наилучшие результаты расчётов достигаются при сочетании констант Лимана и уравнения Буха [32].

Павлова Г.Ю. в своей диссертации рассматривала карбонатную систему как индикатор биогеохимических процессов в океане (2002 год) [33]. Ею был сделан вывод о корректности применения метода Бруевича для определения

общей щелочности в морской и поровой воде. Выявлены зависимости между карбонатными и гидрологическими параметрами, позволившие выделить границы и ядра водных масс. Этот результат показал возможность разделения водных масс по карбонатным параметрам. Предложен метод разделения биохимического и термического вкладов в величины кажущегося потребления кислорода и парциального давления углекислого газа морской воды, по величине и знаку которых можно судить об интенсивности физических и биологических процессов в океане.

Овинова Н.В. исследовала климатическую изменчивость элементов КС вод Тропической зоны Атлантического океана (1998 год) [34]. Полученные в данной работе результаты позволяют оценить вклад Тропической зоны Атлантики: при расчетах обмена  $\text{CO}_2$  между океаном и атмосферой и общего баланса углерода в системе океан-атмосфера, прогнозах изменений климата в связи с увеличением  $\text{CO}_2$  в атмосфере, а также при планировании дальнейших работ по мониторингу  $\text{CO}_2$  в Атлантике.

Бубновым П.В. в диссертации 1996 года были рассмотрены особенности карбонатной системы вод Атлантического океана [35]. Им были выделены две основные составляющие внутригодовой изменчивости  $\text{CO}_2$  в поверхностных водах Атлантического океана: биотическая и абиотическая и рассмотрены особенности их вклада в суммарную внутригодовую изменчивость  $\text{CO}_2$ . Уточнены особенности временного и пространственного распределения компонентов кс в поверхностных водах Атлантического океана.

Рижинашвили А.Л. в 2008 году осуществлялся совместный анализ показателей содержания и состава ОВ и компонентов карбонатной системы в некоторых водоемах и водостоках Европейской части России, подвергающихся различной степени антропогенного воздействия [36].

Много исследований проводится для Чёрного моря. В 2010 году Моисеенко О.Г. с соавторами был проведён анализ внутригодовых и многолетних изменений карбонатной системы аэробной зоны Чёрного моря [37, 38]. Ими была проведена оценка качества данных за период 1932 –

1993 гг., по ним рассчитаны параметры, выполнена оценка внутригодовых и многолетних изменений КС глубоководной части моря за период 1960 - 1993 гг., дано объяснение внутригодовых изменений КС в различных слоях аэробной зоны. Для расчёта применялись эффективные константы диссоциации угольной кислоты, рекомендованные ЮНЕСКО [62]. В работе было показано, что на акватории Чёрного моря в течение всего исследуемого периода преобладал процесс инвазии углекислого газа из атмосферы в воду. Однако же существует тенденция к увеличению  $\text{CO}_2$  как в атмосфере, так и в водах исследуемой акватории. Другой негативной тенденцией является уменьшение значения рН, что приводит к уменьшению концентрации карбонатных ионов и значительному уменьшению степени насыщенности вод карбонатом кальция. Хоружий Д.С. и др. в 2013 году рассматривали варьирование соотношения компонентов КС в шельфовых водах Чёрного моря у берегов Крыма, а также направление потока углекислого газа на границе контакта моря с атмосферой по данным трёх экспедиций 2012 года [39]. Орехова Н.А. с соавторами проанализировали сезонную динамику компонентов карбонатной системы вод Севастопольской бухты и дали количественную оценку интенсивности газового обмена. Они получили, что инвазия углекислого газа из атмосферы пока что имеет место быть, но согласно проведенным расчетам наблюдается тенденция к снижению величины потока и существует вероятность смены к 2018 г. инвазии на эвазию [40]. Исследования карбонатной системы Чёрного моря в различных его локациях и временных масштабах имеют постоянный характер, как и публикация статей по данной тематике. Помимо приведённых выше источников, можно видеть результаты работы отдела биогеохимии моря Морского гидрофизического института РАН в работах [41-24].

Гидрохимия Белого моря была подробно описана в работе Максимовой М.П. 1990 году [45]. Она отметила, что общее содержание компонентов карбонатной системы в океанических водах пропорционально солёности, однако в опреснённых морях, таких как Белое и Балтийское, эта закономерность нарушается речным стоком, льдообразованием и таянием льда.

В Белом море щёлочность поверхностных вод имеет жёсткую отрицательную корреляцию с величинами объемов речного стока и положительную - с солёностью. Сезонная изменчивость элементов КС в поверхностных водах обусловлена климатическим ходом и связанными с ним биохимическими процессами и сезонной изменчивостью речного стока. Сезонная изменчивость характеристик карбонатной системы Белого моря имеет следующий вид: существуют зимний максимум и весенне-летний минимум щелочности и  $p\text{CO}_2$  и обратный им ход рН. Межгодовая динамика этих характеристик обуславливается межгодовой климатической изменчивостью. В промежуточных и глубинных водах сезонная и межгодовая изменчивость элементов КС определяется в основном адвекцией баренцевоморских вод [45].

В экстремальные по климатическим условиям годы наблюдаются существенные отличия в характеристиках КС от среднемноголетней картины, особенно в поверхностных водах. В экстремальные по речному стоку годы четко выявляются следующие закономерности: с увеличением водного стока рек уменьшаются величины рН и щелочности по всей акватории, с уменьшением стока наблюдается обратная зависимость. Однако в аномальные для Белого моря годы – сочетания наиболее сурового температурного режима и маловодного речного стока отмечены минимальные величины рН и максимальные – щёлочности, и обратная картина – в аномальные годы сочетания многоводного стока рек с мягкими климатическими условиями над акваторией Белого моря. В итоге: щелочность в эти аномальные годы контролируется фактором речного стока, о рН – прежде всего, термическим режимом над акваторией моря и степенью его благоприятности для интенсивного фотосинтеза. Отмеченные аномалии кс обусловлены расположением Белого моря на границе противофазных климатических систем [45].

Специфичностью отличается режим  $p\text{CO}_2$  Белого моря из-за особенностей стратификации вод, трехслойной гидрологической структуры глубоководной части моря и спецификой формирующих его водных масс. Для

Белого моря характерны относительно высокие величины парциального давления углекислого газа поверхностной водной массы, обусловленные мощным материковым стоком с высоким содержанием углекислоты, круглый год превышающие атмосферное  $p\text{CO}_2$ , что и даёт круглогодичную эвазию  $\text{CO}_2$  из морских вод в атмосферу [45].

Свою методику вычисления параметров карбонатной системы составили исследователи США в 1994 году [46]. Подготовлено данное пособие было при поддержке департамента энергетики США и специальной программы грантов для научных исследований: глобальное исследование диоксида углерода в океанах. Составители отмечают, что это руководство содержит не единственно верные методы измерения параметров углеродной системы океана, тем не менее, они представляют собой современную методику для проведения судовых измерений и расчёта элементов карбонатной системы.

О карбонатной системе Балтийского моря имеется большое количество опубликованной информации от научных организаций прибалтийских европейских стран. Отечественных исследований, посвященных проблеме возможной перестройки карбонатной системы Балтики и смены направления потока диоксида углерода, за последние два десятилетия не было найдено автором настоящей работы.

Большой вклад в исследование карбонатной системы, в том числе и Балтийского моря, внесли Олег Александрович Алекин и Юрий Иванович Ляхин. Это нашло отражение в учебнике для высших учебных заведений «Химия океана», в котором достаточно подробно описаны все аспекты расчёта карбонатной системы. Ю.А. Ляхин также подробно изучал насыщенность карбонатом кальция вод Тихого океана [26]. Изучение КС вод Финского залива начал К. Бух (примерно 1945 год, так как данные не удалось найти). До 1960-х годов режим щёлочности изучался также Грипенбергом. Буйневичем А.Г. было проведено исследование изменчивости и распределения щелочности в Балтийском море по данным наблюдений 1957-1962 гг., охватывающих главные районы Балтийского моря и Финского залива [46, 47]. Известно из [26],

что в 1966 году были произведены расчёты парциального давления углекислого газа для Балтийского моря Пастуховой Н.М.

В 1994 году вышел в свет второй выпуск тома третьего о Балтийском море серии монографий «Гидрометеорология и гидрохимия морей», выполненной под руководством научного руководителя проекта «Моря» канд. геогр. наук Терзиева Ф.С. [24]. Глава по карбонатной системе Балтийского моря была написана Шпаер И.С., в ней были подробно рассмотрены такие параметры КС, как водородный показатель водной среды, щёлочность, концентрации карбонатных и гидрокарбонатных ионов, общее содержание неорганического углерода, а также парциальное давление диоксида углерода. В главе приводится анализ изменчивости элементов КС на основании данных за период с 1958 по 1985 годы.

Состоянию карбонатной системы Балтийского моря много исследований посвящают в Стокгольмском университете преимущественно Эрик Густафсон (Erik Gustafsson), Карин Весландер (Karin Wesslander) и др.

В 2004 году была проведена работа по оценке скорости и направления потока углекислого газа, проходящего через границу раздела вода – воздух [50]. Измерялись суммарная концентрация  $\text{CO}_2$  в поверхностных водах, парциальное давление углекислого газа также в поверхностных водах и атмосфере. Исследовался район Готландской впадины (сетка из 26 станций) с временными интервалами равными примерно месяцу в течение пяти экспедиций зимой 1999 – 2000 года. На каждой станции регистрировали профили температуры и солёности, на определённых глубинах отбирали пробы воды (4-6 проб) для химического анализа. Измерялось также содержание общего неорганического углерода.

По натурным данным производилась калибровка модели Baltsem, предназначенной для повышения эффективности управления природоохранной деятельностью в Балтийском море. Пространственные и временные модельные оценки изменчивости элементов КС оказались в достаточно хорошем согласии с наблюдениями, хотя необходимо учитывать масштабы и частоту станций на

сетке измерений, а также их временное разрешение. Также модель пока ещё не способна полностью воспроизводить сезонные циклы изменчивости  $p\text{CO}_2$  и  $p\text{H}$ , это может происходить из параметризации некоторых биологических процессов, и из-за того, что некоторые процессы до сих пор мало изучены.

В ходе исследований было определено, что в среднем Балтийское море действует как поглотитель атмосферного углекислого газа, хотя часто в разные годы или районы моря поток  $\text{CO}_2$  может быть направлен в противоположном направлении.

Аналогичная работа была опубликована в 2009 году [51]. Но она была больше сосредоточена на моделировании поглощения и выделения углекислого газа поверхностными водами Балтики. Исследования показали, что долгое время величина парциального давления  $\text{CO}_2$  в поверхностном слое была выше атмосферного до индустриального периода, то есть происходило выделение углекислого газа в атмосферу.

Эрик Густафсон в 2011, 2013 годах представил результаты комплексного исследования углеродного и щелочного бюджета Балтийского моря [52, 53]. Основная цель работ – дать общее описание того, как ведёт себя углеродная система, включённая в модель Baltsem [63]. Уточняется, что образование (что может являться поглотителем неорганического углерода) и растворение карбоната кальция пока в модель не включены.

Для калибровки модели использовались профили для четырёх параметров КС (растворённый неорганический углерод, общая щёлочность, парциальное давление  $\text{CO}_2$  и  $p\text{H}$ ) за период с 1995 по 2006 гг. Профили, полученные по натурным данным, сравнивались со средними модельными профилями (см. рисунок 1.11). Их несоответствие друг другу может частично возникать из-за различий между смоделированной и наблюдаемой солёностью. Кроме того, предположение о том, что концентрации щёлочности в реках имеют постоянные фоновые значения, не является оптимальным, а также в модели не описано влияние органической щёлочности.

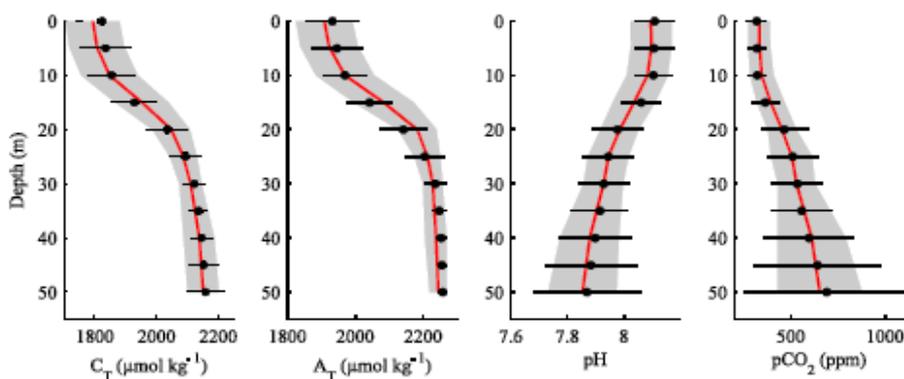


Рисунок 1.11 – Сравнение модельных и наблюдаемых профилей растворённого неорганического углерода, общей щёлочности, парциального давления  $\text{CO}_2$  и pH (чёрным цветом отмечены средние модельные значения, красная линия и серая область показывают средние наблюдаемые значения и стандартное отклонение) [53]

Смоделированная долгосрочная изменчивость основных четырёх параметров КС хорошо соответствует имеющимся наблюдениям, по крайней мере, на небольших акваториях, где существует достаточное покрытие данными (см. рисунок 1.11). Следует отметить, что прослеживается увеличение амплитуды внутригодовых колебаний компонент карбонатной системы в 2000-х годах по сравнению со второй половиной 1990-х годов.

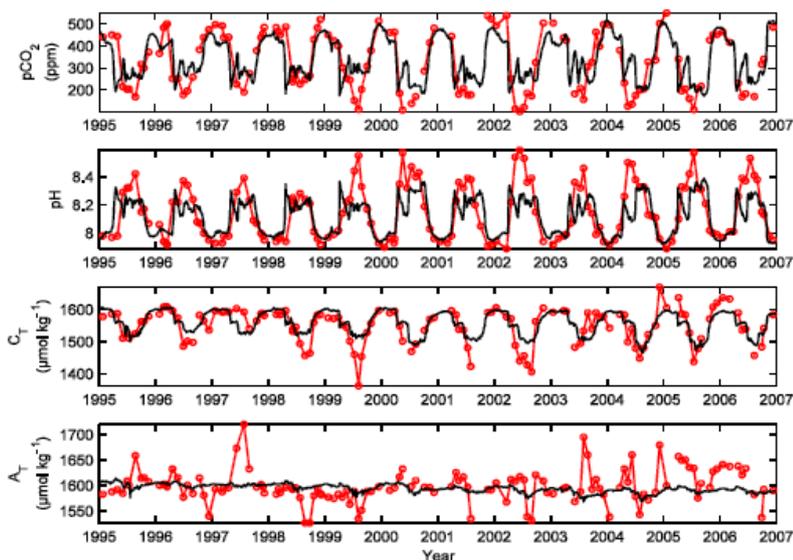


Рисунок 1.11. - Сравнение модельных и наблюдаемых значений растворённого неорганического углерода, общей щёлочности, парциального

давления  $\text{CO}_2$  и pH за период с 1995 по 2006 гг. (чёрным цветом отмечены средние модельные значения, красная линия показывает средние наблюдаемые значения) [53]

В 2011 году Карин Весландер опубликовала результаты работы по изучению КС в прибрежных водах Балтийского моря [54]. В работе использовались наблюдения за период с прошлого века до 2010 года. Рассматривался Центральный район Балтийского моря. Одновременно с непосредственными измерениями использовались результаты моделирования изменчивости элементов карбонатной системы. Модельные результаты показали, что Балтийское море выделяло углекислый газ в атмосферу до 1950 года, а после поток  $\text{CO}_2$  сменил направление потока и произошло уменьшение площади эвтрофированных вод. Объясняется это тем, что индустриализация привела к увеличению нагрузки на питательные вещества эвтрофированных вод, что могло противодействовать снижению pH, тогда как увеличение содержания углекислого газа в атмосфере напротив должно было его уменьшить. Наблюдения за период 1993 – 2009 гг. показывают, что Центральная часть Балтики была источником углекислого газа, а Каттегат был поглотителем.

Вопрос о том, является ли чистым источником или поглотителем углекислого газа Балтийское море, имеет следующий ответ: направление потока  $\text{CO}_2$  меняется от года к году и от места к месту. В своей работе 2009 года [65] Чен (Chen) и Борхес (Borges) показывают, что эстуарии Балтики являются источником  $\text{CO}_2$ , а воды континентального шельфа – поглотителем. Однако также они говорят о том, что некоторые области вод континентального шельфа могут являться и источниками  $\text{CO}_2$ , хоть их число и меньше. Алгастен (Algesten) с соавторами [66] (2004 год) пришли к выводу, что Ботнический залив был источником  $\text{CO}_2$  в 2002 году. Но в целом, до начала индустриального периода Балтийское море было гораздо более крупным источником углекислого газа, чем в настоящее время.

В работе Азаре (E. Asare) с соавторами 2014 года [55] рассматривались источники поступления углерода в воды Балтики, а также последствия этого процесса. Одним из основных антропогенных источников углерода являются сточные воды, поэтому в данной статье уделяется наибольшее внимание источнику этих вод и возможности предотвращения негативных последствий для водной среды.

В качестве наглядного примера рассматривается историческая справка о санитарной обстановке середины XX века в Финляндии. В начале 20-го столетия количество коммунально-бытовых стоков быстро возрастало. Сначала бытовые сточные воды в Хельсинки поступали непосредственно на ближайший берег, и вскоре стало ясно, что существует острая необходимость в очистке сточных вод. Первые очистные сооружения появились в Хельсинки в 1910 году и обработали 300 тыс.м<sup>3</sup> сточных вод, удалив при этом около половины органического материала. После Второй мировой войны значительно увеличилось потребление воды, и возникла потребность в более крупных водопроводных сетях, в том числе канализационных. В 1962 году в Финляндии вышел закон о воде, предназначенный для борьбы с загрязнением и требующий обязательного удаления химических веществ и органики из сточных вод. Также в 1960-х годах начался мониторинг вод на наличие загрязняющих веществ. Затем в дополнении к закону о воде от 1974 года были изложены требования к улучшению качества коммунальных услуг в области водопользования и санитарных норм. Однако это не спасло прибрежные воды Финляндии от ухудшения их качества, сей факт можно объяснить тем, что указанные ранее законы, видимо по экономическим соображениям, не применялись к промышленным объектам.

В 1991 году была выпущена директива об очистке городских сточных вод. Она подробно описывает меры по восстановлению прибрежных вод, необходимые для поддержания хорошего качества вод и применяющиеся в большинстве прибалтийских стран. Поэтому в настоящее время все равно происходит сброс сточных вод не только из городского водопровода, но и

различных производств, но они подвергаются обязательной очистке, что позволяет хоть как-то сократить неизбежное влияние человеческой деятельности на природную среду. Можно добавить, что как раз для эффективной оценки и прогнозирования состояния вод Балтийского моря в BalticNestInstitute (Швеция) была создана система поддержки принятия решений (TheNestsystem) [63] о необходимости применения тех или иных экологических мер в той или иной прибалтийской стране.

Система была разработана в 1999 – 2006 гг. Она содержит несколько моделей, которые взаимосвязаны друг с другом: Baltsem (встречавшаяся выше по тексту): имитирует динамику сезонных процессов, имеющих место быть в данной экосистеме; основные транспортные механизмы и питательные биогеохимические потоки в Балтийском море; Baltproweb: задачей данной модели является количественная оценка энергетических потоков, моделирование пищевого взаимодействия морских обитателей и исследование влияния внешних факторов (рыболовства, эвтрофикации, изменение климата); Baltcost: это нелинейная модель оптимизации действий стран разработана совместно с естествоиспытателями и экономистами.

Изначально система имела только блок круговорота органического углерода для оценки скорости и распространения эвтрофирования прибрежных вод Балтийского моря. Позже был добавлен блок цикла неорганического углерода, что дало дополнительную возможность изучения карбонатной системы вод Балтики. Однако КС восточной части Финского залива остаётся мало освещённой как натурными, так и модельными данными и публикациями. Поэтому рассмотрим пространственно-временную изменчивость компонент карбонатной системы Балтийского моря и восточной части Финского залива за период с 2001 по 2016 годы.

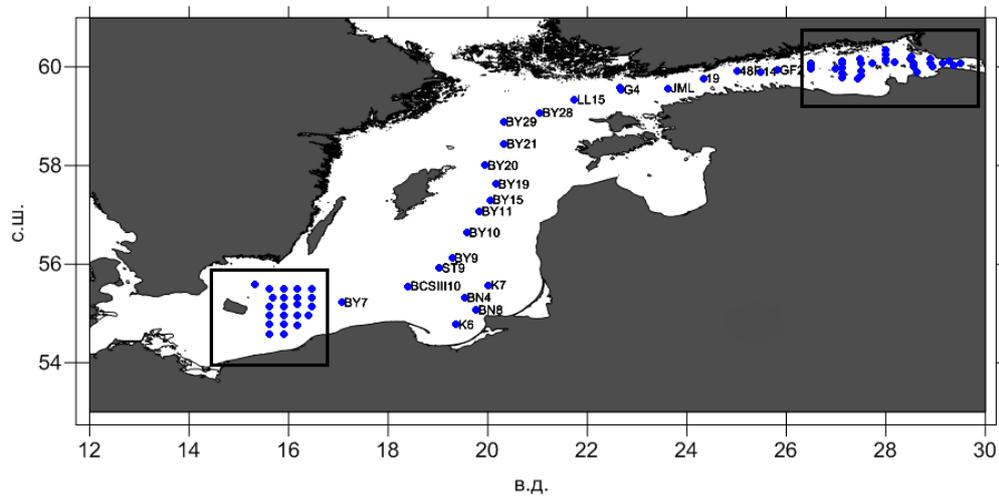
## 2. Материалы и методы исследования

### 2.1 Характеристика исходных данных

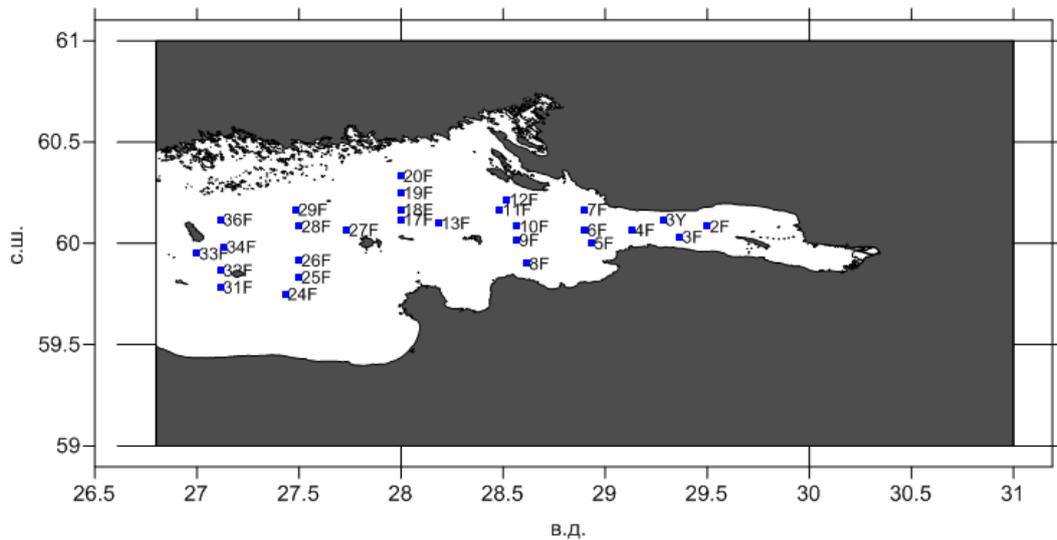
Для расчёта элементов карбонатной системы вод Балтийского моря используются натурные данные, полученные в ходе экспедиций РГГМУ в период с 2001 по 2016 гг. Экспедиции проводились в летнее время, преимущественно конец июля – начало августа на различных судах: ГС Сибиряков, НИС профессор Штокман, катамаран ЦентаурусII. На рисунке 2.1 изображено обобщенное для всего периода наблюдений расположение станций. В целом, исследования, проведённые экспедициями РГГМУ, охватывают три больших района Балтийского моря: Финский залив (ФЗ), центральная (ЦБ) и юго-западная (ЮЗБ) части моря.

Экспедиционные данные содержат следующие гидрологические, гидрохимические и метеорологические измерения: температуру воды ( $T_w$ ), солёность ( $S$ ), водородный показатель ( $pH$ ), общую щёлочность ( $Alk$ ), содержание кислорода в воде ( $O_2$ ), температуру воздуха ( $T_a$ ), скорость ветра ( $V$ ), относительную влажность воздуха ( $f$ ) и атмосферное давление ( $P_a$ ).

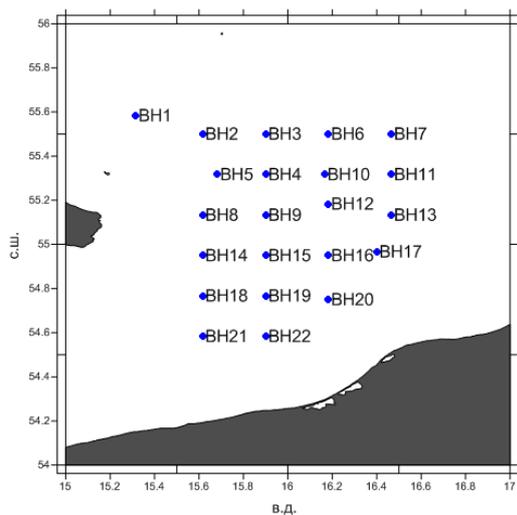
Температура и солёность толщи вод определялись с помощью СТД-зонда. Содержание кислорода в воде определялось методом Винклера. Определение водородного показателя осуществлялось потенциометрическим методом, общая щёлочность – методом прямого титрования соляной кислотой. Данные о метеорологических параметрах среды ( $T_a$ ,  $V$ ,  $f$  и  $P_a$ ) были получены с автоматических метеостанции, расположенных на корпусе судов.



а)



б)



в)

Рисунок 2.1 – Расположение станций измерений на акватории Балтийского моря: все море (а), юго-западная часть Балтики (б) и восточная часть Финского залива (в)

Количество анализируемых станций и измерений приведены в таблице 2.1. Районы моря, полностью охваченные необходимыми измерениями, отличаются год от года. Практически за весь период наблюдений имеются наблюдения в Финском заливе (ФЗ) и особенно восточной его части, в Центральной части Балтики (ЦБ) и в юго-западной части моря (ЮЗБ) период наблюдений охватывает интервал с 2001 по 2007 гг.

В результате расчётов получены массивы данных следующих величин: насыщение вод кислородом ( $O_2\%$ ) и карбонатом кальция ( $r$ ), концентрации карбонатных  $[CO_3^{2-}]$  и гидрокарбонатных  $[HCO_3^-]$  ионов, концентрация растворённого диоксида углерода  $[CO_2]$ , общее содержание карбонатных компонентов карбонатной системы  $[\Sigma CO_2]$ , парциальное давление углекислого газа в воздухе  $P(CO_2)_{атм}$  и воде  $p(CO_2)_{воды}$ , запас кислорода ( $Z_{O_2}$ ) и общего содержания компонент КС ( $Z_{\Sigma CO_2}$ ) в столбе воды единичной площади.

Таблица 2.1 – Характеристика исходных данных

год	район исследования	количество станций (кол-во измерений метеостанции)	общее кол-во измерений
2001	ФЗ, ЦБ, ЮЗБ	70	576
2002	ФЗ, ЦБ, ЮЗБ	77	468
2003	ФЗ, ЦБ, ЮЗБ	93	698
2004	ФЗ, ЦБ, ЮЗБ	84	657
2005	ФЗ, ЦБ	54	452
2006	ФЗ, ЦБ, ЮЗБ	32	338
2007	ФЗ, ЦБ, ЮЗБ	34	275
2008	ВЧФЗ	27	118
2009	ВЧФЗ	37	296
2010	ВЧФЗ	46	381
2011	ВЧФЗ	38	312
2012	ВЧФЗ	40	343
2013	ВЧФЗ	48	349
2014	ВЧФЗ	29	270
2015	ВЧФЗ	25	233
2016	ВЧФЗ	29	237

Для осуществления анализа результатов расчёта было произведено осреднение по районам акватории Балтийского моря. В промежуток времени 2001 – 2007 гг. выделялись четыре больших района: ВЧФЗ, ЗЧФЗ, ЦБ и ЮЗБ (см. рисунок 2.2) и три подрайона восточной части Финского залива (см. рисунок 2.3), для временного периода с 2001 по 2016 гг. – только восточная часть Финского залива и ее три подрайона (см. рисунок 2.3). Рассматривалась как пространственная изменчивость элементов КС, так и межгодовая.

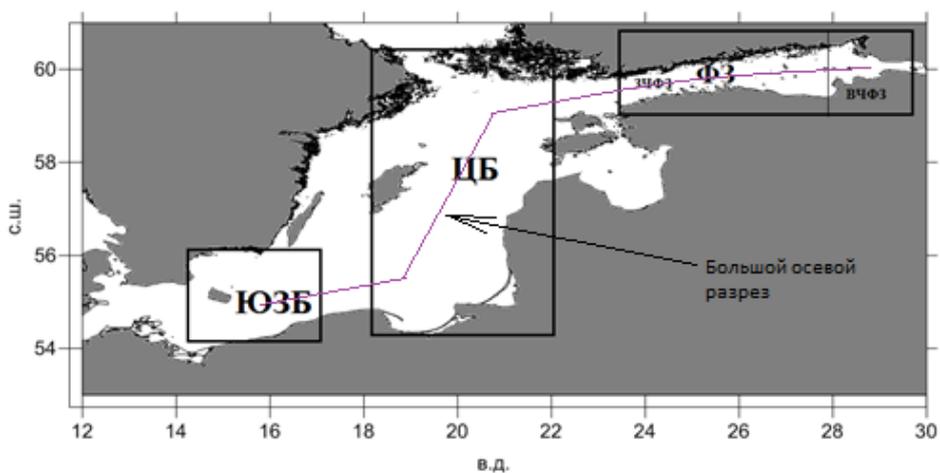


Рисунок 2.2 – Деление акватории Балтийского моря на районы и положение большого осевого разреза

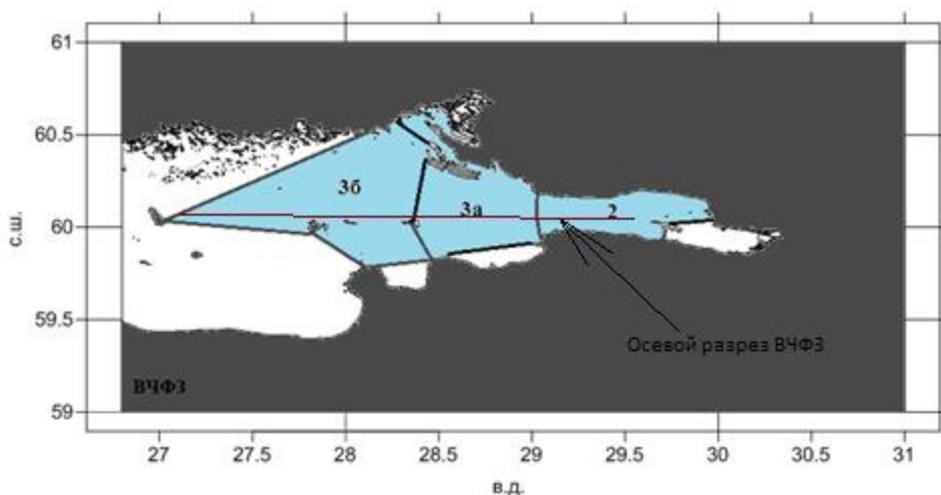


Рисунок 2.3 – Деление акватории восточной части Финского залива моря на подрайоны и положение осевого разреза

Для одновременного анализа горизонтальной и вертикальной изменчивости компонент КС результаты расчетов были представлены на осевом разрезе в восточной части Финского залива и через все Балтийское море. Положение разрезов отображено на рисунках 2.2 и 2.3.

Сформулируем задачу расчёта основных элементов карбонатной системы Балтийского моря.

## 2.2 Постановка задачи расчёта компонент карбонатной системы и программная реализация

Как упоминалось в предыдущей главе, общепринятого алгоритма расчёта элементов карбонатной системы на настоящий момент не существует. Используемый в данной работе метод расчёта основных параметров карбонатной системы Финского залива Балтийского моря составлен на основе работ О.А. Алекина и Ю.И. Ляхина [1,69,64]. Также применены дополнительные материалы для расчётов вспомогательных величин [70,71,73].

Определение компонентов карбонатной системы осуществляется исходя из двухступенчатой схемы диссоциации угольной кислоты (см. формулу 1.2.1). Для расчётов использовались три системы кажущихся констант диссоциации угольной кислоты: по К. Буху, Дж. Лимену, Дж. Эдмонду и Дж. Гискесу (см. формулы 1.2.6 – 1.2.11), чтобы при анализе результатов иметь возможность сопоставить полученные результаты в данной работе с результатами других авторов. В частности, в [14] расчёты производились по системе Дж. Эдмонда и Дж. Гискеса, хотя в [1] говорится о том, что наилучшую согласованность экспериментальных и расчётных значений для Балтийского моря даёт использование констант диссоциации по Лимену, подставленные в уравнение Буха.

В работе оценивалась пространственная и межгодовая изменчивость следующих параметров КС:

1) Концентрация карбонатных и гидрокарбонатных ионов:

Из совместного решения уравнения для второй кажущейся константы диссоциации и уравнения карбонатной щёлочности можно получить концентрации карбонатных и гидрокарбонатных ионов в моль/л:

$$[\text{HCO}_3^-] = \frac{\text{Alk}_{\text{карб}} \cdot 10^{-3}}{1 + \frac{2 \cdot K_2}{a_{\text{H}^+}}}; \quad 2.1$$

$$[\text{CO}_3^{2-}] = \frac{\text{Alk}_{\text{карб}} \cdot 10^{-3}}{2 + \frac{a_{\text{H}^+}}{K_2}}; \quad 2.2$$

Для расчёта данных элементов карбонатной системы необходимо получить значения, определяющие их изменчивость.

$\text{Alk}_{\text{карб}}$  – карбонатная щелочность, ммоль/л. В исходных данных имелись измерения общей щёлочности, а главный вклад в общую щёлочность вносят карбонатная и боратная составляющие, сумма остальных компонентов близка к погрешности измерений, ими можно пренебречь. Поэтому карбонатную щёлочность можно получить как разность между общей и боратной щёлочностью:

$$\text{Alk}_{\text{карб}} = \text{Alk}_{\text{общ}} - \text{Alk}_{\text{бор}}, \quad 2.3$$

$$\text{Alk}_{\text{бор}} = [\text{H}_2\text{BO}_3^-] = \frac{2.2 \cdot 10^{-5} \cdot \text{Cl}}{1 + a_{\text{H}^+} / K_b}, \quad 2.4$$

где

$K_b$  – константа диссоциации борной кислоты. Рассчитывалась по К. Буху, Дж. Лимену (1956 год), Дж. Эдмонду и Дж. Гискесу (1970 год) и применялась соответственно используемой системой смешанных констант.

$$pKb^B = 9.2211 - 0.01472 \cdot Cl - 0.0093782 \cdot T + 3.7947 \cdot 10^{-5} \cdot T_w^2, \quad 2.5$$

Cl – хлорность, ‰,

$T_w$  – измеренная температура воды, °C.

$$pKb^L = 9.26 - 0.016 \cdot Cl - 0.0093782 \cdot T - 0.001 \cdot T, \quad 2.6$$

$T_w$  – измеренная температура воды, K

$$pKb^{ЭГ} = 2291.9 \cdot T^{-1} + 0.01756 \cdot T - 3.385 - 0.32051 \cdot Cl^{1/3}, \quad 2.7$$

$T_w$  – измеренная температура воды, K

Хлорность представляет собой число граммов хлора, эквивалентное сумме галогенов, содержащихся в одном килограмме морской воды. Из положения о постоянстве соотношений между элементами солевого состава можно вывести количественную связь между хлорностью и солёностью. В данной работе используется формула 2.8, полученная Алёкиным и Ляхиным для распреснённых вод Балтийского моря.

$$Cl = \frac{S-0.003}{1.805}, \quad 2.8$$

S – измеренная солёность, ‰.

$a_{H^+}$  - показатель активности ионов водорода, рассчитывается в несколько этапов:

Сначала рассчитывалась ионная сила раствора. В общем случае она равняется полусумме произведений концентраций ионов на квадраты их зарядов. Но для вод Балтики была выведена зависимость ионной силы от хлорности воды [1]:

$$M = 0.0147 + 0.03592 \cdot Cl + 0.000068 \cdot Cl^2, \quad 2.9$$

Затем находился коэффициент активности ионов водорода из таблицы 1. Методом интерполяции найденных на предыдущем этапе значений ионной силы раствора. Перевод величин ионной силы раствора в коэффициент активности ионов водорода необходим для расчёта показателя активности ионов водорода.

Таблица 2.2 – Соответствие коэффициента активности ионов водорода ионной силе раствора

M	0.0005	0.001	0.0025	0.005	0.01	0.025	0.05	0.1	0.2
$f_{H^+}$	0.98	0.97	0.95	0.93	0.914	0.88	0.86	0.83	0.82

Показатель активности ионов водорода находится из произведения обратного десятичного логарифма от значения pH и коэффициента активности ионов водорода.

$$a_{H^+} = 10^{-pH} \cdot f_{H^+}, \quad 2.10$$

В последующих расчётах также будет необходим показатель активности молекул воды. Его можно найти из формулы, полученной О.А. Алёкиным и Ю.И. Ляхиным для Балтийского моря [1]:

$$a_{H_2O} = 1 - 0.000969 \cdot Cl \quad 2.11$$

2) Концентрация растворенного диоксида углерода, моль/л:

$$[CO_2] = \frac{Alk_{карб} \cdot 10^{-3} \cdot a_{H^+}}{K_1 \cdot \frac{L_0}{L_s} \left( 1 + \frac{2 \cdot K_2}{a_{H^+}} \right) \cdot a_{H_2O}}; \quad 2.12$$

$L_o$  – растворимость  $CO_2$  в пресной воде из [73],

$L_s$  - растворимость  $CO_2$  в пресной воде из [73].

3) Общее содержание карбонатов в воде, моль/л:

$$\Sigma CO_2 = \frac{Alk_{карб} \cdot 10^{-3}}{1 + 2 \cdot K_2 / a_{H^+}} \cdot \left[ 1 + \frac{K_2}{a_{H^+}} + \frac{L_s \cdot a_{H^+}}{K_1 \cdot L_o \cdot a_{H_2O}} \right]. \quad 2.13$$

4) Насыщенность морской воды карбонатом кальция

Ещё одним из показателей состояния карбонатной системы является возможность выпадения в осадок карбоната кальция  $CaCO_3$ .

Состояние насыщенности вод определялось по следующей формуле:

$$r = \frac{[Ca^{2+}] \cdot [CO_3^{2-}]}{L_{CaCO_3}} \quad 2.15$$

$L_{CaCO_3}$  - произведение растворимости кальцита в морской воде, рассчитанный по предложенной С.С. Заводновым зависимости;

$$pL_{CaCO_3} = 8.26 + 5 \cdot 10^{-3} \cdot T_w + 5 \cdot 10^{-5} \cdot T_w^2 \quad 2.16$$

$T_w$  – температура воды, °С;

$[Ca^{2+}]$  – концентрация кальция по соотношению Ваттенберга, моль/л:

$$[Ca^{2+}] = 10^{-3} \cdot \left( \frac{Alk_{карб}}{2} + 0.477 \cdot Cl \right) \quad 2.17$$

5) Парциальное давление двуокиси углерода в воде

Количество  $CO_2$ , проходящее за единицу времени через единицу площади поверхности раздела океан-атмосфера, зависит от состояния поверхности моря и разности парциальных давлений  $CO_2$  в двух средах.

На данном этапе рассчитывалось парциальное давление диоксида углерода в воде  $p(\text{CO}_2)_{\text{воды}}$ , гПа:

$$p(\text{CO}_2)_{\text{воды}} = \frac{[\text{CO}_2] \cdot 1013}{K_H}, \quad 2.18$$

$K_H$  – коэффициент растворимости углекислого газа, зависящий от температуры и солёности, моль/(л·атм).

Если на данном этапе работы довериться рекомендациям ЮНЕСКО (а не океанографическим таблицам), то можно рассчитать коэффициент  $K_H$  по следующей формуле:

$$\ln K_H = -58.0931 + 90.5069 \cdot \frac{100}{T} + 22.294 \cdot \ln\left(\frac{T}{100}\right) + \left[0.027766 - 0.025888 \cdot T100 + 0.0050578 \cdot T1002 \cdot S\right] \quad 2.19$$

б) Парциальное давление двуокиси углерода в воздухе

Парциальное давление  $\text{CO}_2$   $P(\text{CO}_2)_{\text{атм}}$ , гПа в атмосферном воздухе рассчитывалось по формуле 2.20.

$$P(\text{CO}_2)_{\text{атм}} = A \cdot (P - e), \quad 2.20$$

$A$  – концентрация  $\text{CO}_2$  в абсолютно сухом воздухе, равная 0.036%;

$P$  – измеренное атмосферное давление, гПа;

$e$  – абсолютная влажность, г/м<sup>3</sup>.

В измерениях, полученных с 2002 по 2016 годам, имеются данные об относительной влажности воздуха. Однако для вычисления парциального давления углекислого газа необходимы значения абсолютной влажности, которая показывает, какую массу водяных паров содержит один кубометр

воздуха. Абсолютная влажность зависит от температуры и адвекции влаги с массами воздуха. Связь с относительной влажностью воздуха и максимальной влажностью при данной температуре выражает следующая формула:

$$e = \frac{f \cdot E}{100\%}, \quad 2.21$$

$e$  – абсолютная влажность воздуха, г/м<sup>3</sup>;

$f$  – относительная влажность воздуха, %;

$E$  – максимальная влажность воздуха при данной температуре, г/м<sup>3</sup>.

#### 7) Разница парциальных давлений

Рассчитывается для упрощения интерпретации результатов, а также для уменьшения громоздкости формулы 2.2:

$$\Delta P(\text{CO}_2) = P(\text{CO}_2)_{\text{атм}} - P(\text{CO}_2)_{\text{воды}} \quad 2.22$$

8) Количество газа  $\Delta\text{CO}_2$ , проходящее за единицу времени через единицу площади поверхности раздела океан-атмосфера

Количество газа  $\Delta\text{CO}_2$ , проходящее за единицу времени через единицу площади поверхности раздела океан-атмосфера, зависит от состояния поверхности моря и разности парциальных давлений  $\Delta P(\text{CO}_2)$  в двух средах:

$$\Delta\text{CO}_2 = n_v \cdot \alpha_{\text{и/э}} \cdot \Delta P(\text{CO}_2); \quad 2.23$$

$n_v$  – ветровой коэффициент, отражающий состояние поверхности моря и показывающий, во сколько раз увеличится скорость газового обмена при различных скоростях ветра над поверхностью океана по сравнению с идеальным штилем.

$$n_v [\text{M/с}] = 1 + 0.247 \cdot V^2 \quad \text{при } V < 8; \quad 2.24$$

$$n_v [\text{M/с}] = -7.38 + 0.401 \cdot V^2 \quad \text{при } V > 8; \quad 2.25$$

$\alpha_{\text{и}}$  – коэффициент инвазии, который используется при  $\Delta P(\text{CO}_2) > 0$ ,

$$\alpha_{\text{и}} \left[ \frac{\text{моль } \text{CO}_2}{\text{м}^2 \cdot \text{атм} \cdot \text{сутки}} \right] = 3.6 + 0.201 \cdot S + 10.205 \cdot \text{Alk}; \quad 2.26$$

$\alpha_{\text{э}}$  – коэффициент эвазии, который используется при  $\Delta P(\text{CO}_2) < 0$ ,

$$\alpha_{\text{э}} \left[ \frac{\text{моль } \text{CO}_2}{\text{м}^2 \cdot \text{атм} \cdot \text{сутки}} \right] = 3.6 + 0.046 \cdot S + 4.793 \cdot \text{Alk}; \quad 2.27$$

#### 9) Степень насыщения воды кислородом

Для дополнения картины карбонатного равновесия вод Финского залива рассчитана степень насыщения воды кислородом по имеющимся измерениям содержания растворённого кислорода, выраженного в мл/л. Этот растворённый кислород поступает в воды из атмосферы в процессе взаимодействия воды с воздухом, а также образуется вследствие процесса фотосинтеза, осуществляемого водными растениями. Уменьшение же количества кислорода в воде происходит при дыхании живых организмов и окислении различных веществ.

Растворимость кислорода в морской воде зависит от температуры и солёности; эта зависимость может быть выражена формулой Якобсона (см. формулу 2.28), которая и используется для вычисления процентного содержания растворённого кислорода в морской воде.

$$C_{\text{O}_2\%} = \frac{C_{\text{O}_2}}{\exp \left[ a_1 + a_2 \cdot \frac{100}{T_w} + a_3 \cdot \ln \left( \frac{T_w}{100} \right) + a_4 \cdot \left( \frac{T_w}{100} \right) + S \left( b_1 + b_2 \cdot \frac{T_w}{100} + b_3 \cdot \left( \frac{T_w}{100} \right)^2 \right) \right]} \cdot 100\% \quad 2.28$$

$C_{\text{O}_2\%}$  - степень насыщения воды кислородом, %;

$\text{O}_2$  – концентрация растворенного кислорода, мл/л;

$T_w$  – температура воды, К;

$S$  – солёность, ‰.

Величины используемых коэффициентов:

$$a1 = -173.4292;$$

$$b1 = -0.033096;$$

$$a2 = 249.6339;$$

$$b2 = 0.014259;$$

$$a3 = 143.3483;$$

$$b3 = -0.0017000.$$

$$a4 = -21.8492;$$

10) Запас общего содержания компонентов КС и кислорода в столбе воды единичной площади.

$$Z_{O_2, \Sigma CO_2} = [O_2^r] / [\Sigma CO_2] \cdot 1000 \cdot dz \quad 2.29$$

где

$[O_2^r]$  – концентрация кислорода в воде, мг/л;

$dz$  – высота столба воды единичной площади.

Таким образом, производился расчёт следующих характеристик карбонатной системы вод отдельных районов Балтийского моря:  $C_{O_2\%}$ ,  $Alk/S$ ,  $\Delta CO_2$ ,  $[HCO_3^-]$ ,  $[CO_3^{2-}]$ ,  $[CO_2]$ ,  $\Sigma CO_2$ ,  $[Ca^{2+}]$ ,  $r$ ,  $Z_{CO_2}$  и  $Z_{\Sigma CO_2}$ .

Текст программы, исполненный на пакете прикладных программ MATLAB, приведён в приложении А. Программа расчёта элементов карбонатной системы районов Балтийского моря состоит из двух частей. В первой рассматривается распределение исследуемых характеристик по глубине от поверхности моря до дна. Во второй части был рассмотрен баланс обмена  $CO_2$  между водами Финского залива и атмосферой. Визуализация результатов производилась с помощью пакета Excel, Surfer и MapViewer. Также в пакете Excel производилась статистическая обработка результатов расчетов.

### 2.3 Методы статистического анализа данных

Рассчитанные значения, как уже было указано выше, осреднялись по районам и за определённые периоды времени путём расчёта среднего арифметического, характеризующего центр тяжести рассматриваемой характеристики, по формуле 2.30 [74,75]:

$$\bar{x} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x_i, \quad 2.30$$

где

$x_i$  – рассматриваемая выборка,

$N$  – длина выборки.

Полученные средние значения подвергались проверке гипотезы о равенстве средних значений. Для проверки гипотезы использовался t-критерий Стьюдента [74]:

$$t^* = \frac{|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|}{\sqrt{N_1 \cdot D_1 + N_2 \cdot D_2}} \cdot \sqrt{\frac{N_1 \cdot N_2 \cdot (N_1 + N_2 - 2)}{N_1 + N_2}}, \quad 2.31$$

где

$D$  – дисперсия выборки.

Критическое значение критерия Стьюдента определялось по уровню значимости  $\alpha=0.005$  и числу степеней свободы  $v=N_1+N_2-2$ . Далее сравнивались эмпирическое и критическое значения критерия. При  $t^* > t_{кр}$  различия в средних значениях двух выборок принимались статистически значимыми [74,75].

Константы диссоциации угольной кислоты в данной работе были рассчитаны по системам уравнений, полученных тремя авторами. Чтобы оценить степень различия между этими результатами применялся коэффициент

корреляции Пирсона ( $r_{xy}$ ). Он характеризует существование линейной зависимости между двумя величинами и рассчитывается по следующей формуле [74,75]:

$$r_{xy} = \frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X}) \cdot (Y_i - \bar{Y})}{\sqrt{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2 \cdot \sum_{i=1}^n (Y_i - \bar{Y})^2}}, \quad 2.32$$

где

$\bar{X}, \bar{Y}$  – средние выборок X, Y.

Значимость коэффициента корреляции Пирсона для двух выборок проверялась по t-критерию Стьюдента с использованием следующих формул 2.33 и 2.34 [74,75]. С помощью этих формул также осуществлялась оценка значимости трендов гидрохимических характеристик и компонент карбонатной системы.

$$t^* = \frac{|r_{xy}|}{\sigma_r}, \quad 2.33$$

$$\sigma_r = \frac{1 - r_{xy}^2}{\sqrt{N - 2}}, \quad 2.34$$

где

$\sigma_r$  – средняя квадратическая погрешность расчёта коэффициента корреляции.

Далее определялось критическое значение критерия Стьюдента по уровню значимости  $\alpha=0.005$  и числу степеней свободы  $v=N_1+N_2-2$ . Далее сравнивались эмпирическое и критическое значения критерия. При  $t^* > t_{кр}$  коэффициент корреляции принимался статистически значимыми [74,75].

Оценка меры связи межгодовых характеристик, имеющих малую длину ряда, выполнялась с помощью расчёта рангового коэффициента корреляции Спирмена по формуле 2.35 [74,75].

$$\rho_{x/y} = 1 - \frac{6 \sum d_i^2}{N \cdot (N^2 - 1)}, \quad 2.35$$

где

$\rho_{x/y}$  – коэффициент корреляции Спирмена,

$d_i^2$  – квадрат разности рангов.

Значимость проверялась на основе t-критерия Стьюдента [74,75]:

$$t^* = \rho_{x/y} \sqrt{\frac{N-2}{1-\rho_{x/y}^2}} \quad 3.36$$

Значение коэффициента корреляции считалось значимым, если  $t^* > t_{\text{кр}}(\alpha, \nu=N-2)$ .

Полученные статистические оценки приведены в главе 3.

### 3 Исследование карбонатной системы Балтийского моря и восточной части Финского залива в условиях изменения климата

#### 3.1 Первичный статистический анализ результатов нескольких вариантов расчёта

Отсутствие чётко сформулированного и повсеместно принятого алгоритма расчёта элементов карбонатной системы Балтийского моря вызвало необходимость сравнения между собой нескольких возможных вариантов вычислений. Здесь использовалась подстановка трёх систем кажущихся констант диссоциации угольной кислоты, полученных экспериментально несколькими исследователями (К. Бух (система 1), Дж. Лимен (система 2) и Дж. Эдмонд и Дж. Гискес (система 3)) в уравнения К. Буха (см. формулы 1.6 – 1.11). Система констант К. Буха бралась как классическая. Система, полученная Дж. Лименом по оценке О.А. Алекина даёт наилучшую согласованность с экспериментальными измерениями [1]. Система же Дж. Эдмонда и Дж. Гискеса использовалась в связи с возможностью сравнить полученные результаты на исследуемой акватории с ранее полученными оценками изменчивости элементов КС Балтийского моря в [2].

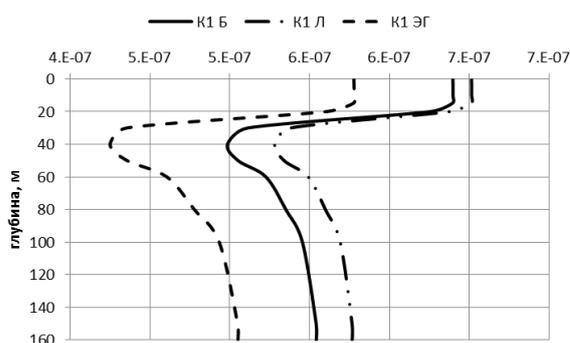
Константы диссоциации, рассчитанные по трём системам уравнений, подвергались корреляционному анализу (см. таблицу 3.1), который показал, что наиболее близкой связью обладают системы констант по К. Буху и Дж. Лимену. Константы по Дж. Эдмонду и Дж. Гискесу имеют меньший коэффициент корреляции с результатами расчета по другим системам. При этом коэффициенты корреляции Пирсона, использованные для определения согласованности изменений, оказались значимыми. Пример изменчивости констант диссоциации угольной кислоты с глубиной в Центральной части Балтийского моря представлен на рисунках 3.1 и 3.2. Как можно видеть, наиболее близкие значения получились при расчете второй константы

диссоциации при использовании систем 1 и 2, а самые низкие значения констант ( $K_1$  и  $K_2$ ) были получены при использовании системы 3.

Таблица 3.1 – Матрицы корреляций констант диссоциации угольной кислоты по К. Буху, Дж. Лимену, Дж. Эдмонду и Дж. Гискесу

	$K_1^Б$	$K_1^Л$	$K_1^{ЭГ}$		$K_2^Б$	$K_2^Л$	$K_2^{ЭГ}$
$K_1^Б$	1			$K_2^Б$	1		
$K_1^Л$	0.99	1		$K_2^Л$	0.99	1	
$K_1^{ЭГ}$	0.94	0.96	1	$K_2^{ЭГ}$	0.86	0.76	1

а)



б)

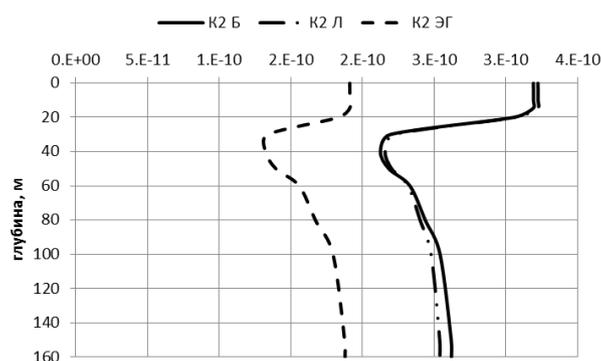


Рисунок 3.1 – Профили первой (а) и второй констант диссоциации (б), рассчитанных по трём системам уравнений: К. Буха (система 1), Дж. Лимен (система 2) и Дж. Эдмонд и Дж. Гискес (система 3)

Таким образом, в ходе работы был рассчитан массив элементов карбонатной системы по трём системам уравнений. Каждый из итоговых массивов данных содержит около 40000 значений и в будущем может войти в состав базы данных РГГМУ по Балтийскому морю. Массивы могут быть использованы как для дальнейшего анализа изменчивости компонент карбонатной системы, так и для верификации математических моделей экосистемы моря.

В данной работе для дальнейшего изучения были выбраны только результаты расчета компонентов КС по системе констант диссоциации угольной кислоты Дж. Эдмонда и Дж. Гискеса, поскольку именно с ее использованием был выполнен наиболее полный анализ карбонатной системы Балтийского моря за период с 1958 по 1985 гг.[14]

### 3.2 Пространственная изменчивость параметров карбонатной системы Балтийского моря и восточной части Финского залива

Для оценки пространственной изменчивости гидрохимических параметров и основных элементов карбонатной системы водной среды Балтийского моря рассчитывались средние величины исходных и рассчитанных характеристик в поверхностном слое воды толщиной 10 метров для четырёх участков моря (см. рисунок 2.2): центральной Балтики, юго-западной её части, западной и восточной частей Финского залива, последняя из которых делилась ещё на три области: подрайоны 2, 3а и 3б (см. рисунок 2.3).

В связи с неполной освещённостью данными рассматриваемых участков моря в различные годы пространственная изменчивость рассматривалась не за весь период имеющихся наблюдений, а за отрезок времени, отличающийся максимальным набором измерений для ЦБ, ЮЗБ, ЗЧФЗ, ВЧФЗ. Таким является промежуток времени с 2001 по 2007 год.

Рассмотрим подробнее следующие характеристики вод (см. таблицу 3.2): температуру и солёность, насыщенность кислородом, водородный показатель и общую щёлочность, общее содержание карбонатов и парциальное давление углекислого газа, а также поток углекислоты через поверхность раздела вода – атмосфера.

Анализ данных таблицы 3.2 подтверждает, что наиболее тёплой, солёной, насыщенной кислородом и наименее щелочной является юго-западная часть Балтики. Самый пресный, щелочной и наименее насыщенный кислородом район – это восточная часть Финского залива. Это соответствует

существующим представлениям о распределении гидрохимических характеристик на акватории Балтийского моря.

Таблица 3.2 – Статистическая оценка основных гидрологических и карбонатных параметров вод различных районов Балтийского моря за период с 2001 по 2007 гг. в верхнем 10-метровом слое

хар-ка	район	ср.	ст.откл.	макс	мин	хар-ка	район	ср.	ст.откл.	макс	мин
T <sub>w</sub> , °C	ВЧФЗ	18.46	1.02	19.57	17.10	НСO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , ммоль/л	ВЧФЗ	1.04	0.11	1.18	0.85
	ЗЧФЗ	17.91	1.26	19.95	15.84		ЗЧФЗ	1.21	0.12	1.32	1.02
	ЦБ	18.39	1.68	20.94	15.99		ЦБ	1.32	0.13	1.49	1.12
	ЮЗБ	18.46	2.36	20.78	14.63		ЮЗБ	1.39	0.13	1.50	1.16
S, ‰	ВЧФЗ	3.53	0.43	4.18	3.00	ΣCO <sub>2</sub> , ммоль/л	ВЧФЗ	1.09	0.12	1.24	0.88
	ЗЧФЗ	5.15	0.27	5.66	4.85		ЗЧФЗ	1.29	0.13	1.42	1.06
	ЦБ	6.72	0.29	7.25	6.30		ЦБ	1.26	1.19	1.43	1.17
	ЮЗБ	7.41	0.19	7.78	7.25		ЮЗБ	1.49	0.16	1.67	1.21
O <sub>2</sub> , %	ВЧФЗ	96	6	102	87	Alk <sub>общ</sub> , ммоль/л	ВЧФЗ	1.13	0.13	1.27	0.90
	ЗЧФЗ	100	7	111	90		ЗЧФЗ	1.38	0.14	1.52	1.11
	ЦБ	101	6	110	93		ЦБ	1.51	0.14	1.65	1.23
	ЮЗБ	103	8	114	90		ЮЗБ	1.55	0.15	1.66	1.26
pH	ВЧФЗ	8.28	0.14	8.50	8.13	dCO <sub>2</sub>	ВЧФЗ	0.03	0.01	0.05	0.02
	ЗЧФЗ	8.44	0.12	8.68	8.32		ЗЧФЗ	0.07	0.06	0.16	0.02
	ЦБ	8.37	0.13	8.55	8.20		ЦБ	0.06	0.02	0.09	0.03
	ЮЗБ	8.25	0.09	8.33	8.12		ЮЗБ	0.04	0.02	0.06	0.01

За период с 2001 по 2007 гг. средние значения солёности поверхностного слоя вод Балтики имеют значимые отличия во всех областях моря (см. таблицу 3.3), а средняя величина насыщенности вод кислородом во всех районах моря напротив показывает их достоверное сходство. Центральная Балтика по значениям остальных параметров занимает промежуточное положение между ЗЧФЗ и ЮЗБ, что приводит к попарной близости средних значений анализируемых характеристик между ЦБ и ЗЧФЗ, а также ЦБ и ЮЗБ. При этом воды ЗЧФЗ и ЮЗБ между собой значительно различаются по средним значениям характеристик. Это может являться следствием свободного водообмена ЦБ с сопредельными участками на фоне существенного влияния

вод Северного моря на режим ЮЗБ и влияния опосредованного пресного стока на режим ЗЧФЗ, что сказывается на характеристиках карбонатной системы.

По средним значениям общего содержания карбонатов и концентрации гидрокарбонатных ионов восточная часть Финского залива существенно отличается от остальных районов моря. Таким образом, полученные оценки указывают на наличие специфические условия формирования гидрохимического режима вод в восточной части Финского залива, однозначно отличные от других районов. К ним можно отнести большой сток рек, основной вклад из которых вносит р. Нева, более устойчивую стратификацию вод верхнего 30 – 40-метрового слоя.

Таблица 3.3 – Значимость различий средних значений основных гидрологических характеристик и параметров КС вод различных районов Балтийского моря за период с 2001 по 2007 гг. в верхнем 10-метровом слое (красным отмечены значимые величины t-критерия Стьюдента)

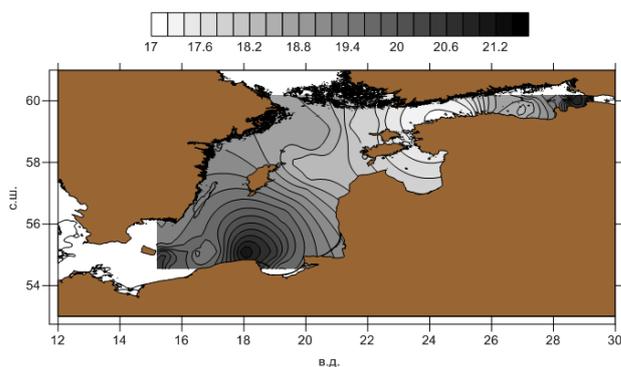
	ВЧФЗ- ЗЧФЗ	ВЧФЗ- ЦБ	ВЧФЗ- ЮЗБ	ЗЧФЗ- ЦБ	ЗЧФЗ- ЮЗБ	ЦБ-ЮЗБ
O <sub>2</sub> %	1.11	1.43	0.61	0.24	0.64	0.46
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	2.41	3.99	2.32	1.61	2.42	0.89
ΣCO <sub>2</sub>	2.59	2.98	2.18	0.73	2.26	1.42
P <sub>CO2W</sub>	1.50	-1.10	3.74	0.95	3.91	2.04
Tw	0.78	-0.08	0.46	0.55	0.47	0.06
S	7.61	14.56	15.34	9.70	16.23	4.50
pH	2.03	1.11	-2.90	-0.94	-3.07	-1.81
Alk <sub>общ</sub>	2.96	4.57	1.89	1.61	1.97	0.49

Рассмотрим более подробно пространственную изменчивость в верхнем десятиметровом слое основных гидрохимических характеристик водной среды и элементов карбонатной системы для летнего периода с 2001 по 2007 гг. на примере 2004 года.

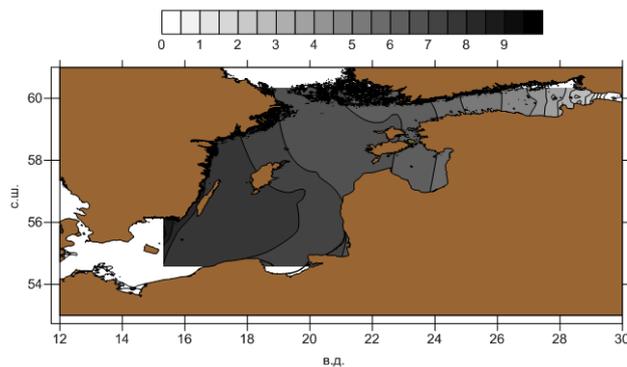
На рисунке 3.2 можно отметить следующие особенности распределения исследуемых характеристик на поверхности моря в 2004 году. Здесь выделяются области наибольшего прогрева у Гданьского залива и пониженных

температур воды в западной части ФЗ. Солёность плавно увеличивается в западном направлении. Также можно отметить наличие фронтальной зоны, которая находится на чуть южнее о-ва Готланд, особенно чётко можно видеть это явление по распределению температуры поверхностного слоя и потока диоксида углерода на границе раздела вода – воздух. Поток  $\text{CO}_2$  на большей части акватории Балтийского моря в период наблюдений направлен из атмосферы в воды Балтики и не превышает значения  $0.12 \text{ ммоль/м}^2 \cdot \text{сут}$ . Лишь на двух станциях в западной части Финского залива наблюдается эвазия  $\text{CO}_2$  из моря в атмосферу, когда величина парциального давления углекислого газа в приповерхностном слое море достигает значений, превосходящих парциальное давление атмосферного  $\text{CO}_2$ .

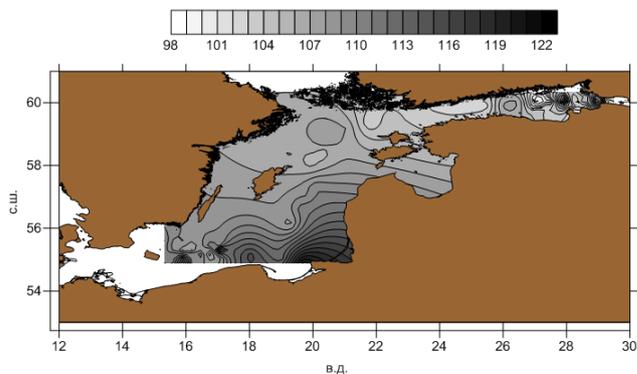
а)



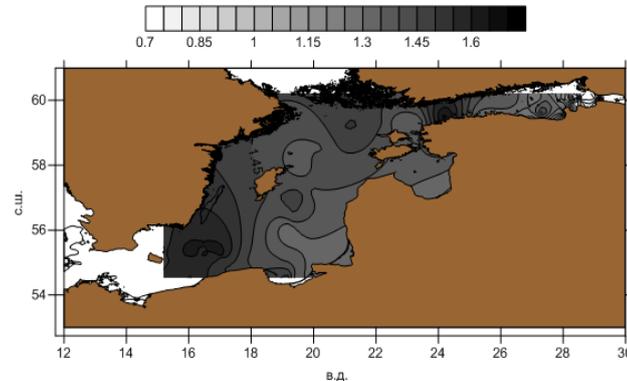
б)



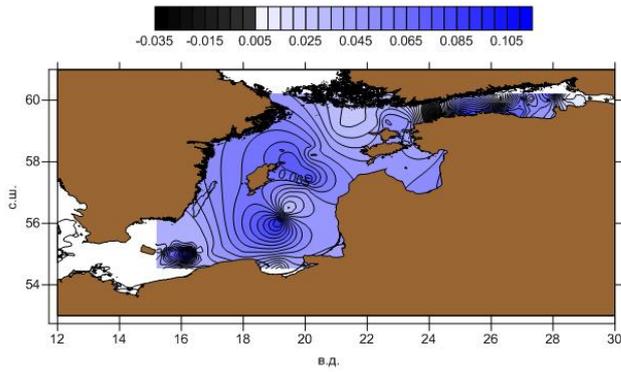
в)



г)



д)



е)

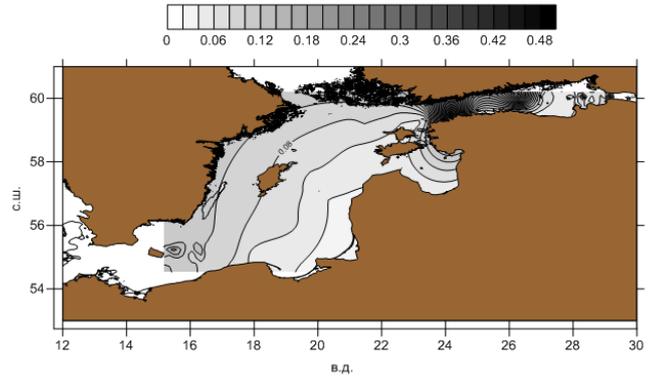


Рисунок 3.2 – Пространственная изменчивость а) температуры воды, °С, б) солёности, ‰, в) насыщенности вод кислородом, ‰, г) общего содержания карбонатов, ммоль/л, д) потока  $\text{CO}_2$ , ммоль/м<sup>2</sup>·сут., е) парциального давления  $\text{CO}_2$ , гПа в 2004 году на акватории Балтийского моря

На период расчёта (вторая половина июля – начало августа) величина парциального давления  $\text{CO}_2$  в воде является минимальной в масштабе сезонной изменчивости и составляет в среднем 0.1 гПа или 10  $\mu\text{atm}$ , как можно видеть из рисунка 3.3, на котором изображена внутригодовая динамика парциального давления углекислого газа в районе Готландской впадины.

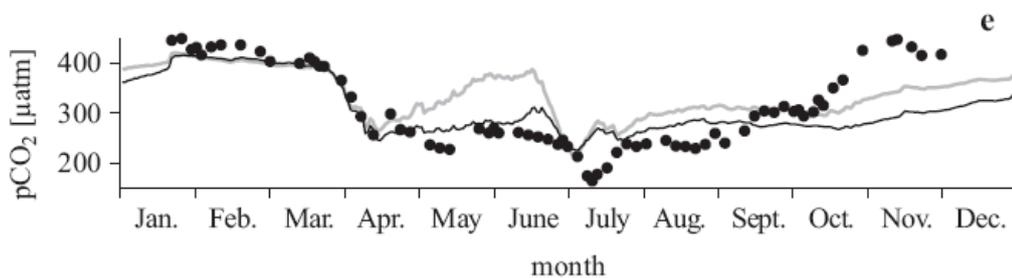


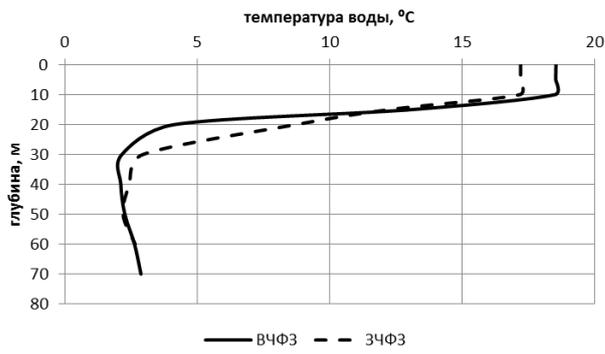
Рисунок 3.3 – Сезонная изменчивость парциального давления  $\text{CO}_2$  по натурным (чёрные круги) и модельным данным (серая линия – базовая модель, чёрная линия – модель с добавлением группы цианобактерий) [77]

Оценка вертикальной изменчивости исследуемых характеристик также рассматривалась на примере 2004 года. На рисунках 3.4 и 3.5 приведены профили основных гидрохимических параметров водной среды для Финского залива (левая сторона рисунков) и центральной и юго-восточной частей моря (правая сторона рисунков).

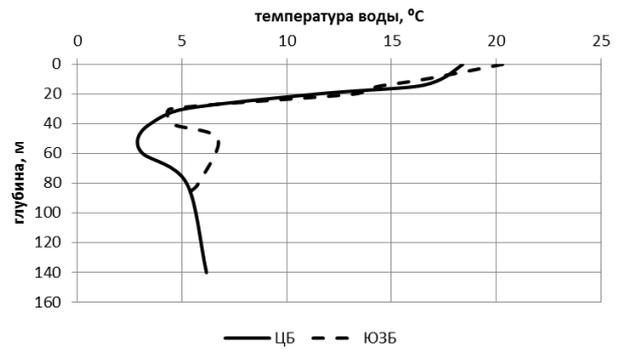
По вертикальной изменчивости рассматриваемых характеристик можно отметить следующие закономерности и особенности. По рисунку 3.4 д,е можно видеть, что с глубиной происходит общее увеличение содержания карбонатов от 1.2 до 1.9 ммоль/л, но с локальными максимумами и минимумами. В Финском заливе наблюдается уменьшение концентрации  $\Sigma\text{CO}_2$  на глубине термоклина, и это более выражено в восточной части ФЗ. Далее с глубиной концентрация увеличивается для восточной части, а в западной – в придонном слое наблюдается уменьшение содержания карбонатов, что соответствует профилю изменчивости парциального давления  $\text{CO}_2$ . Профили тех же характеристик в центральной и юго-западной частях Балтики имеют существенные отличия от вертикальной изменчивости в Финском заливе. Здесь имеются два максимума концентрации  $\Sigma\text{CO}_2$  на глубинах 25, 50 м. (ЦБ) и 15, 35 м (ЮЗБ). Первый пик располагается ниже фотического слоя на глубине 20 метров (см. рисунок 3.3е), а второй – в зоне холодного промежуточного слоя, где наблюдается резкое увеличение значений практически на 1 гПа. Это связано с тем, что на этой глубине наблюдается самая низкая температура, способствующая большей растворимости, как углекислого газа, а с другой стороны нет потребления  $\text{CO}_2$  в процессе фотосинтеза и идёт его выделение в процессе окисления органики.

Таким образом, Финский залив, и особенно его восточная часть, отличается от центрального и юго-западного районов моря по вертикальному распределению, как гидрохимических характеристик, так и изменчивости элементов карбонатной системы.

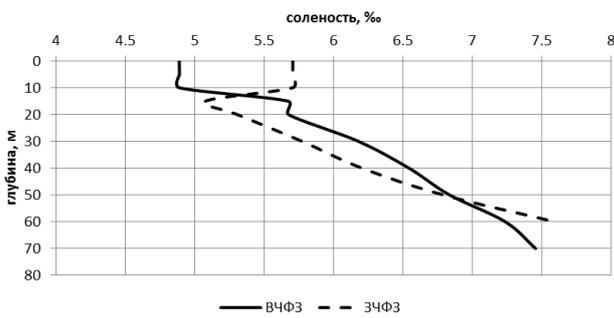
а)



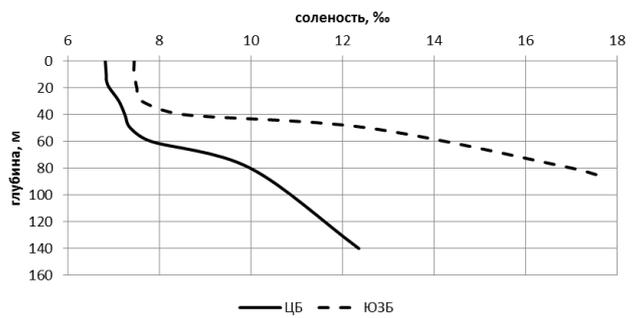
б)



в)



г)



д)



е)

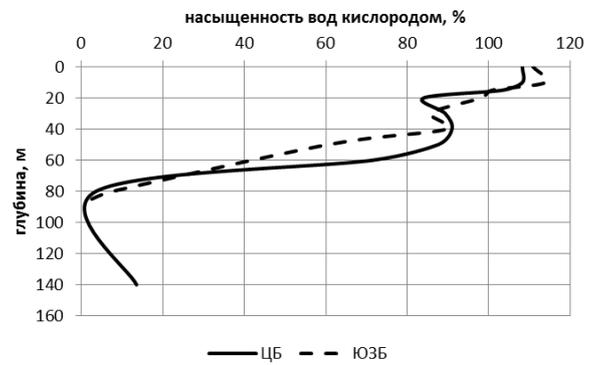
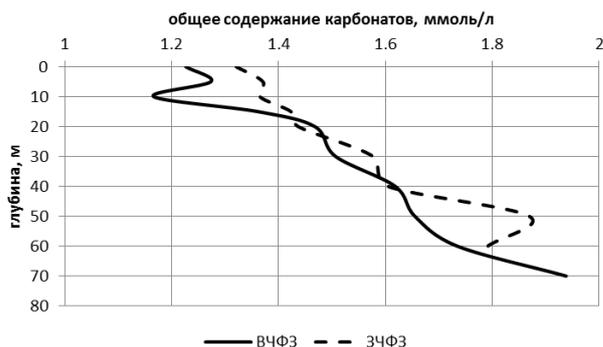


Рисунок 3.4 – Профили распределения характеристик (а, в, д – ВЧФЗ и ЗЧФЗ, б, г, е – ЦБ и ЮЗБ) в 2004 году

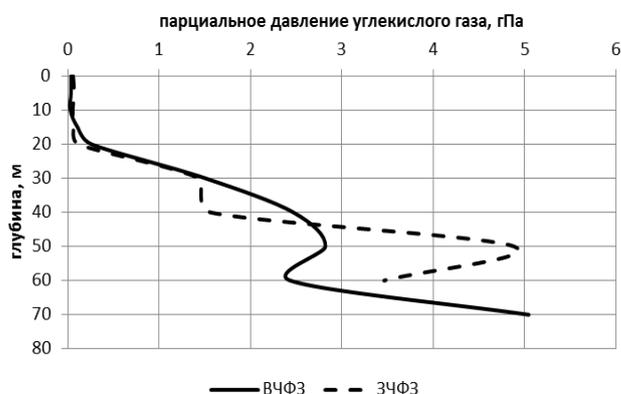
а)



б)



в)



г)



Рисунок 3.5 – Профили распределения основных элементов карбонатной системы (а, в, д – ВЧФЗ и ЗЧФЗ, б, г, д – ЦБ и ЮЗБ) в 2004 году

*Восточная часть Финского залива.* В связи с выделенными особенностями пространственного распределения, а также большей освещённостью данными рассмотрим подробнее поверхностный слой восточной части Финского залива, которая делилась на три подрайона: 2, 3а и 3б (см. рисунок 2.3).

Районы 2 и 3а практически не имеют значимого различия по средним величинам (см. таблицу 3.4), кроме парциального давления диоксида углерода. Районы 3а и 3б также имеют сходные значения средних, однако уже три из семи характеристик значимо отличаются друг от друга, а между районами 2 и 3б - четыре из семи. В целом, разделение восточной части ФЗ на районы 2 и 3а

по специфике формирования КС в пределах верхнего десятиметрового слоя не является целесообразным.

Таблица 3.4 – Статистическая оценка основных гидрологических и карбонатных параметров вод трёх районов Финского залива за период с 2001 по 2007 гг. в верхнем 10-метровом слое

хар-ка	р-н	ср.	ст.отк л.	макс	мин	хар-ка	р-н	ср.	ст.отк л.	макс	мин
Т <sub>w</sub> , °С	2	17.67	2.97	20.41	12.18	НСО <sub>3</sub> <sup>-</sup> , ммоль/л	2	0.85	0.15	1.12	0.68
	3а	18.33	1.32	20.00	16.63		3а	0.99	0.11	1.12	0.85
	3б	18.34	1.31	19.84	16.51		3б	1.07	0.04	1.10	0.99
S, ‰	2	2.29	0.87	3.94	1.45	∑СО <sub>2</sub> , ммоль/л	2	0.99	0.20	1.20	0.70
	3а	3.06	0.62	3.90	2.07		3а	1.03	0.12	1.17	0.87
	3б	3.93	0.41	4.44	3.35		3б	1.12	0.05	1.18	1.02
О <sub>2</sub> , %	2	92	6	100	85	Алк <sub>об</sub> , ммоль/л	2	0.89	0.16	1.16	0.71
	3а	95	7	102	83		3а	1.05	0.11	1.18	0.89
	3б	96	6	102	86		3б	1.18	0.06	1.24	1.06
рН	2	8.11	0.21	8.46	7.91	dСО <sub>2</sub> , ммоль/м <sup>2</sup> ·ст	2	0.02	0.01	0.02	0.01
	3а	8.20	0.18	8.52	8.01		3а	0.03	0.02	0.07	0.01
	3б	8.33	0.13	8.48	8.14		3б	0.03	0.03	0.07	0.01

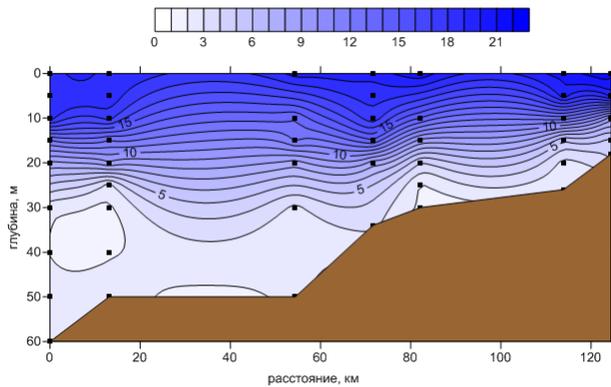
На рисунках 3.6 – 3.8 представлена изменчивость гидрохимических характеристик по пространству и глубине в восточной части Финского залива на осевом разрезе (см. рисунок 2.4). Можно видеть, что температура воды уменьшается в западном направлении и по мере увеличения глубины. Также можно отметить наличие фронтальной зоны на границе районов 3а и 3б (см. рисунок 2.3), приуроченной к существованию в данной области ВЧФЗ маргинального фильтра или области смешения морских вод и вод реки Нева. Особенно хорошо это прослеживается по рисунку 3.6, где отчетливо видна область распространения пресных лёгких вод в поверхностном десятиметровом слое до долготы острова Сескар.

Парциальное давление углекислого газа в водах восточной части ФЗ возрастает с глубиной не равномерно, а при наличии областей максимальных для района значений в придонном слое. На поверхности моря наблюдается

увеличение значений парциального давления  $\text{CO}_2$  в восточном направлении, что также может быть вызвано влиянием стока р. Нева.

Далее рассмотрим межгодовую динамику гидрохимических характеристик и элементов карбонатной системы на акватории Балтийского моря.

а)



б)

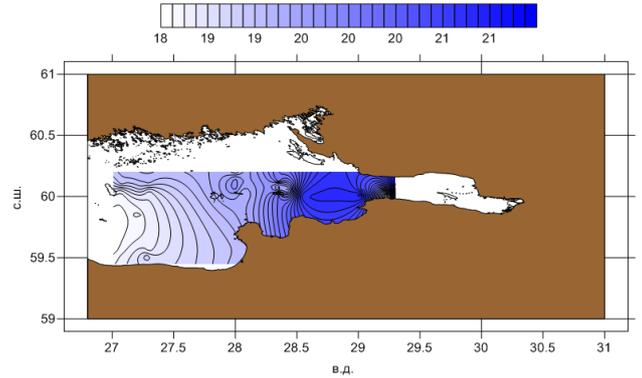
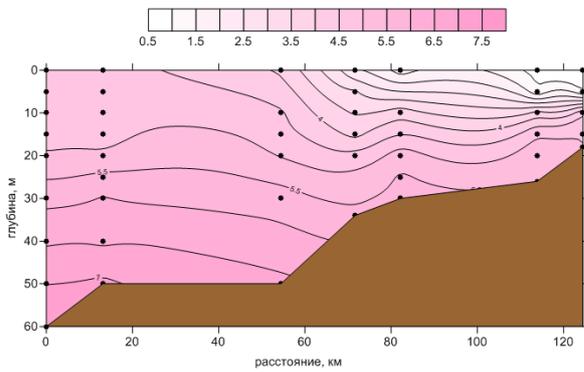


Рисунок 3.6 – Изменчивость температуры воды а) по осевому разрезу и б) на поверхности ВЧФЗ в 2004 году

а)



б)

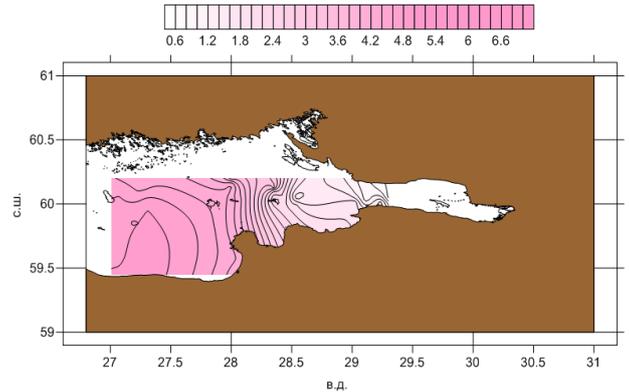
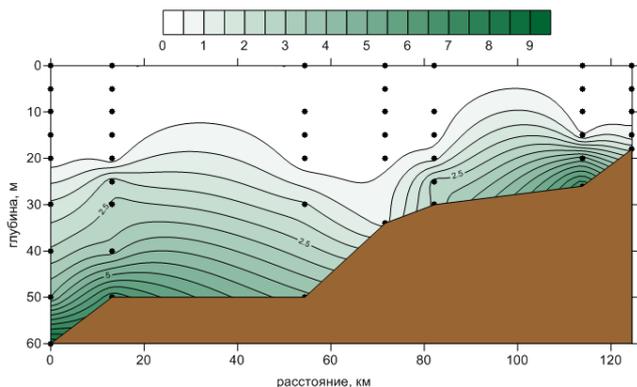


Рисунок 3.7 – Изменчивость солёности воды а) по осевому разрезу и б) на поверхности ВЧФЗ в 2004 году

а)



б)

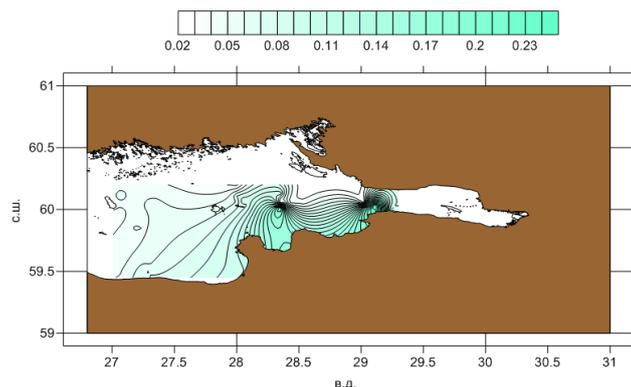


Рисунок 3.8 – Изменчивость парциального давления  $\text{CO}_2$  в воде а) по осевому разрезу и б) на поверхности ВЧФЗ в 2004 году

### 3.3 Межгодовая изменчивость гидрохимических параметров и элементов карбонатной системы вод Балтийского моря

Рассмотрим межгодовую изменчивость основных гидрохимических параметров и элементов карбонатной системы поверхностного слоя (до 10 метров) акватории Балтийского моря в летний период за 2001 - 2007 гг.

Временной ход температуры воды за рассматриваемый промежуток времени в семь лет в центральной и юго-западной частях Балтийского моря имел схожий характер между собой, также как и восточная и западная части Финского залива, что прослеживается в межгодовом ходе других гидрохимических характеристик и связано с разнесённостью по пространству районов формирования водных масс различного происхождения. В ЦБ и ЮВБ наблюдался максимум температуры в 2003 году, когда для Финского залива наиболее тёплым годом за исследуемый период был 2002 год (см. рисунок 3.10а). Также в 2003 году наблюдается резкое возрастание насыщенности вод кислородом во всех районах моря примерно на 20 %, а в Финском заливе в этот год можно видеть максимумы солёности и парциального давления углекислого газа, последний из которых наблюдается и в ЮЗБ, однако в меньшем масштабе значений. Поток углекислого газа в летний период за промежуток времени с

2001 по 2005 года был направлен из атмосферы в воды моря во всех четырёх областях Балтики. В 2005 году произошло возрастание величины потока в центральной Балтике и Финском заливе, то есть в этот год воды Балтийского моря более интенсивно поглощали углекислый газ из воздуха. В связи с малым объёмом межгодовой выборки, данная тенденция не является значимой, как тренды остальных гидрохимических характеристик и элементов КС.

На рисунке 3.9 изображена временная изменчивость парциального давления углекислого газа в воде и воздухе по натурным и модельным данным. Зелёной линией выделен ход  $p\text{CO}_2\text{w}$  в летний период по наблюдаемым данным. Если сопоставить эти данные с ходом  $p\text{CO}_2\text{w}$  в ЦБ рисунка 3.8 д, то можно увидеть соответствие данных из [76] полученным величинам парциального давления углекислого газа. В частности, понижение значений с 2003 к 2005 году и последующая их тенденция к возрастанию.

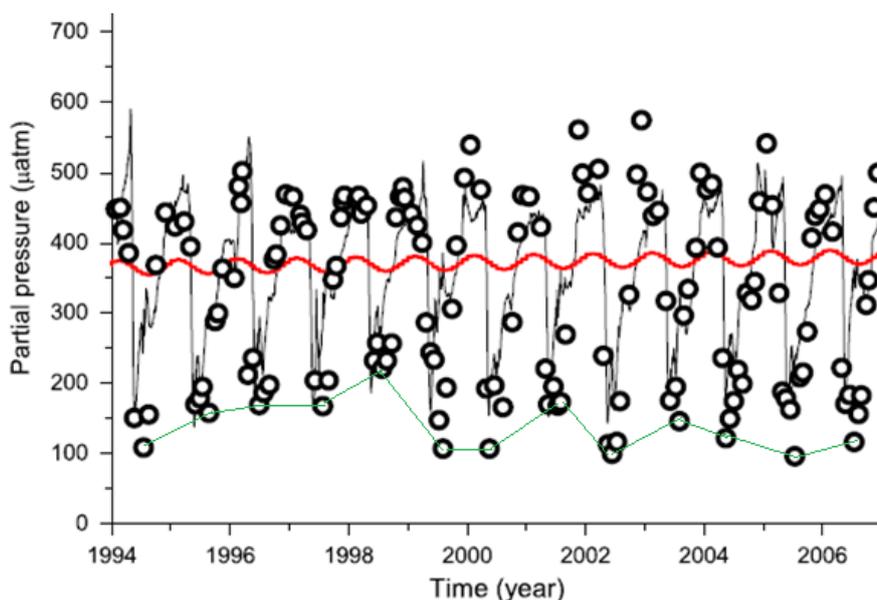
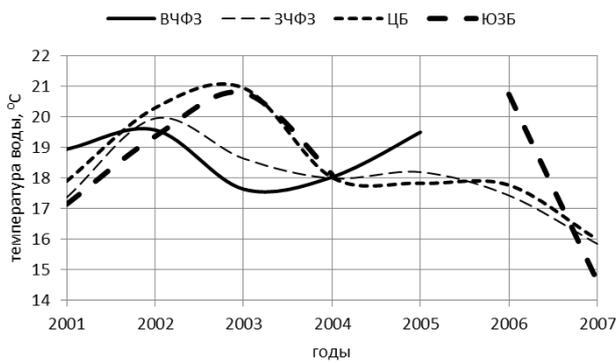


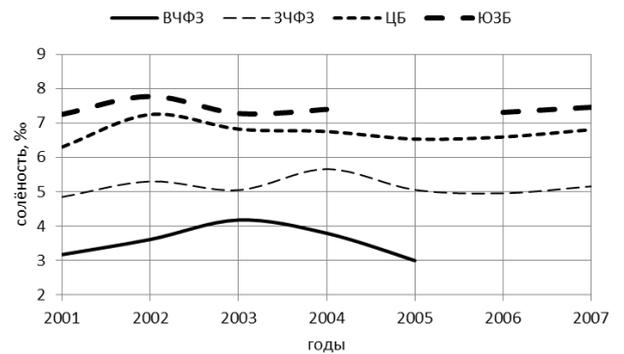
Рисунок 3.9 – Временной ход парциального давления углекислого газа восточной части Готландского моря (кругами обозначены наблюдаемые значения, чёрной линией — модельные данные, зелёной линией —  $p\text{CO}_2\text{w}$  в летний период, красной линией — парциальное давление  $\text{CO}_2$  в атмосфере)[76]

Таким образом, поверхностные водные массы Балтийского моря различного происхождения имеют отличия во временном ходе от района к району по отдельным рассматриваемым здесь характеристикам, при этом можно видеть и величины, чья межгодовая изменчивость отличается идентичной тенденцией на всей рассматриваемой акватории Балтийского моря.

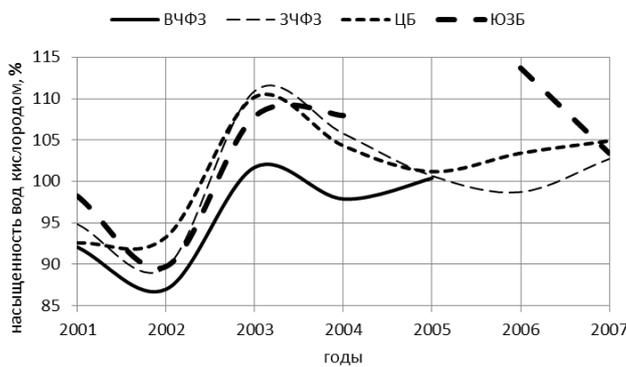
а)



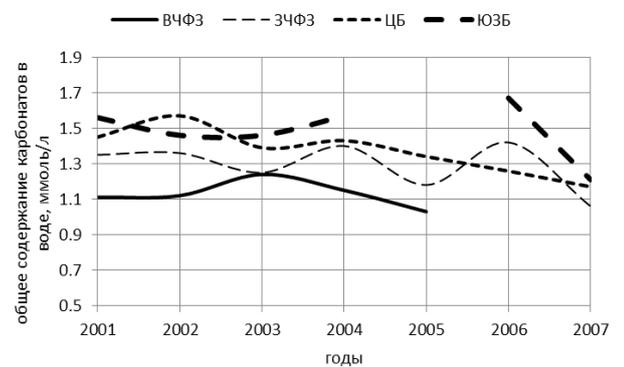
б)



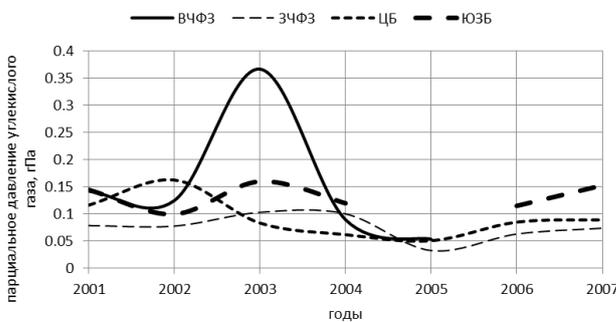
в)



г)



д)



е)

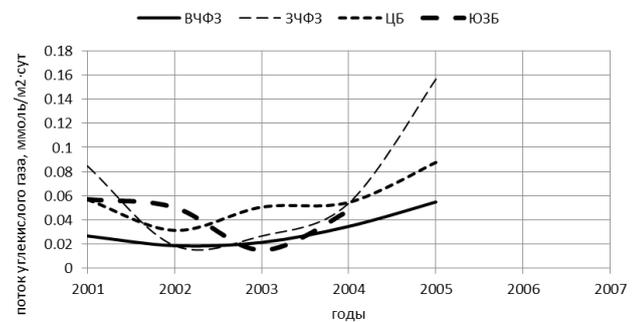
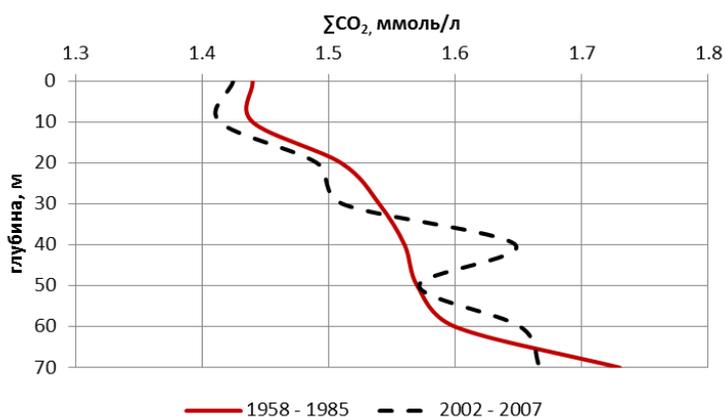


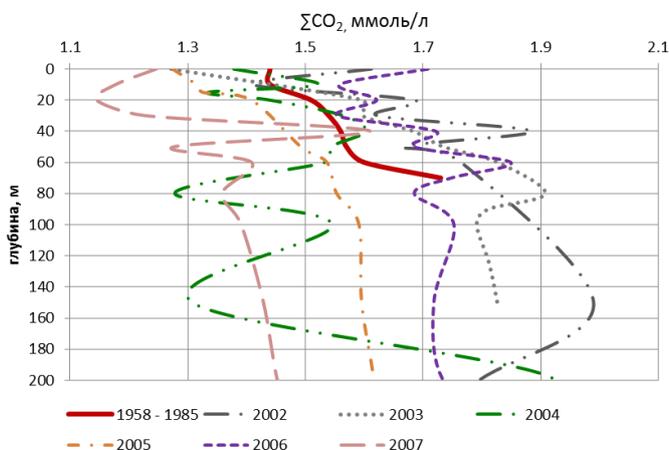
Рисунок 3.10 – Межгодовая динамика а) температуры воды, б) солёности, в) насыщенности воды кислородом, г) общего содержания карбонатов, д) парциального давления углекислого газа, е) потока углекислого газа, ммоль/м<sup>2</sup>-сут

д) парциального давления  $\text{CO}_2$  и е) потока углекислого газа в четырёх исследуемых районах поверхностного слоя Балтийского моря за промежуток времени с 2001 по 2007 гг.

Временная изменчивость общего содержания карбонатов в водах центральной части Балтийского моря за 2002 – 2007 гг. имеет малый незначимый отрицательный тренд. При этом если сравнить полученный для станции ВУ15 средний за рассматриваемый период профиль  $\Sigma\text{CO}_2$  в верхнем семидесятиметровом слое со средним профилем за более ранний период (1958 – 1985 гг.), полученным в [14], то можно также отметить некоторое снижение величины общей концентрации карбонатов в районе Готландского моря (см. рисунок 3.11).



а)



б)

Рисунок 3.11 – Профили  $\Sigma\text{CO}_2$  а) средний за 2 периода, б) средний за 1958 – 1985 гг. и за отдельные года с 2002 по 2007 года на станции ВУ15

При сопоставлении средних величин изменчивости насыщенности вод кислородом на станции ВУ15 по вертикали за два временных периода: с 1958 по 1985 и с 2002 по 2007 года можно отметить уменьшение значений насыщенности в более поздний период (см. рисунок 3.12). Однако, как было отмечено ранее, насыщенность вод кислородом в центральной Балтике возросла на 15% с 2002 до 2006 гг., поэтому профиль данной характеристики в 2006 году очень близок профилю, полученному за намного более ранний промежуток времени. Таким образом, во временной динамике изменения значений  $O_2\%$  существуют колебания, которые могут быть вызваны внешними причинами.

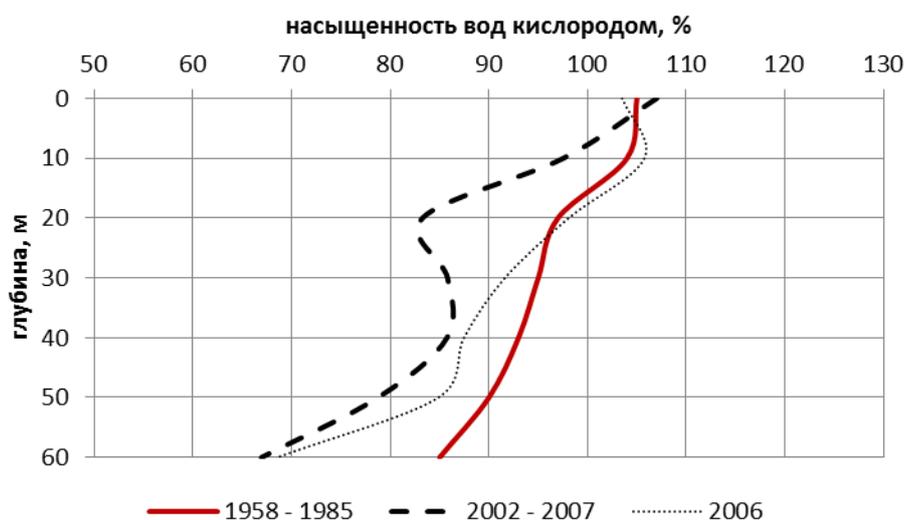
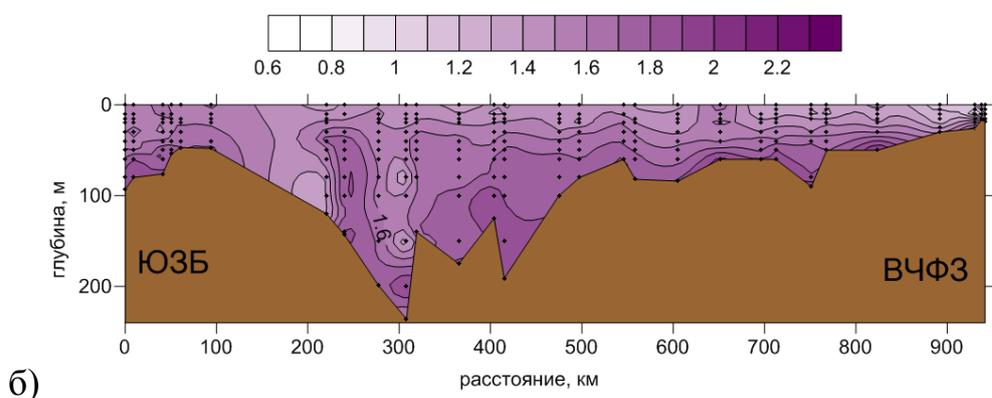
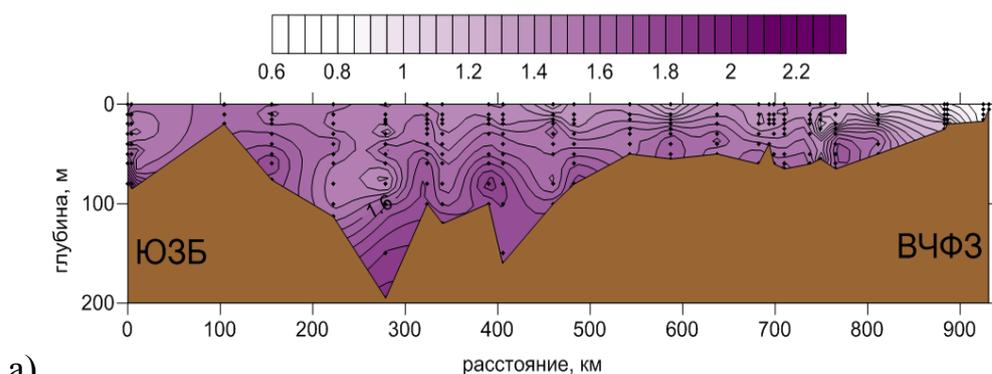


Рисунок 3.12 – Профили насыщенности вод кислородом на станции ВУ15 на разных временные отрезках

Таким образом, значительных отличий в изменчивости суммарного содержания карбонатов и насыщенности вод кислородом за два периода: 1958 – 1985 [14] и 2001 – 2007 гг, не произошло, хотя эти временные отрезки характеризуются противоположным характером теплового режима данного региона. Так, более ранний период относится к холодному промежутку

времени, когда в последние два десятилетия прослеживается тенденция к потеплению климата Балтийского моря.

Общая концентрация карбонатов в водах Балтики изменяется по вертикали и горизонтали весьма неоднородно, что отражено на осевом разрезе, проходящем через весь Финский залив, центральную и юго-западную части моря (см. рисунок 3.13). В целом, общее содержание карбонатов с глубиной увеличивается, но имеет при этом в толще вод области пониженных по отношению к средней для этого величине. Например, такую область можно видеть на станции ВУ15, которая является самой глубокой на данном разрезе. Данная область присутствует в 2001, 2004 и 2007 годах, меняя глубину положения и конфигурацию (в 2004 году образовались две области пониженных значений). Во временной динамике также можно отметить следующее: в 2004 году наблюдались наименьшие значения  $\Sigma\text{CO}_2$  (из представленных здесь лет), что, вероятно, объясняется влиянием залива североморских вод в 2003 году.



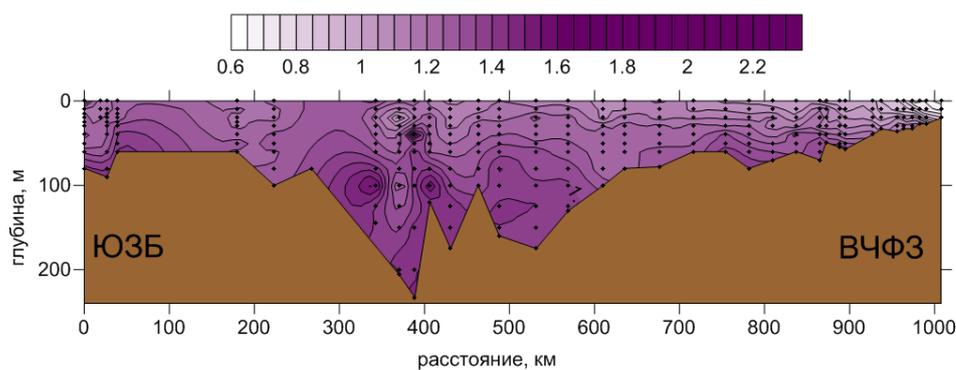


Рисунок 3.13 – Изменение общего содержания карбонатов вдоль осевого разреза Балтийского моря а) в 2001 году, б) 2004 году, в) 2007 году.

Оценки запасов неорганического углерода, выполненные для каждого года за анализируемый период, представлены на рисунке 3.14 на примере трёх лет. Наибольшие значения соответствуют глубоким станциям, которые имеют место быть в центральной части моря. Из рисунка 3.14 также следует, что наибольшие значения запаса на отдельных станциях наблюдались в 2001 и 2004 годах, что не коррелирует с временной изменчивостью  $\Sigma\text{CO}_2$  приповерхностного слоя и может быть связано с неравномерностью получения натуральных данных в разные годы.

Распределение величины потока углекислого газа в летний период по акватории Балтийского моря меняется год от года. Так в 2001 году наблюдались области с эвазией углекислого газа из вод моря в атмосферу, располагавшиеся в восточной части Финского залива и вблизи полуострова Ханко. В 2002 году наблюдались две эвазийные области в южной части моря, а воды Финского залива находились в пограничном состоянии, близком к смене направления потока из атмосферы в воды моря. В 2004 году воды западной части ФЗ отдавали атмосфере углекислый газ, а в южной части море снова стало только принимать  $\text{CO}_2$ . Таким образом, можно сделать вывод о том, что поток углекислоты через границу раздела вода – воздух не имеет чётких временных и пространственных границ, а постоянно претерпевает изменения в



поверхности акватории Балтийского моря за а) 2001, б) 2002, в) 2004 года

Восточная часть Финского залива. Рассмотрим более подробно восточную часть Финского залива. Ниже представлены таблицы средних значений основных гидрохимических характеристик и элементов карбонатной системы поверхностного десятиметрового слоя в трёх подрайонах ВЧФЗ: 2, 3а и 3б (см. рисунок 2.3) за промежуток времени с 2001 по 2016 (см. таблицу 3.5) и с 2010 по 2016 года (см. таблицу 3.6) для оценки возможного изменения среднемноголетних значений рассматриваемых характеристик за последние семь лет.

При сравнении средних значений за два периода можно видеть, что за последние семь лет произошло уменьшение температуры воды, водородного показателя и концентрации гидрокарбонатных ионов по отношению к большему периоду во всех подрайонах. При этом величины общей щёлочности, общего содержания карбонатов и потока  $\text{CO}_2$  не имеют отличий от средних за более длительный промежуток времени.

Таблица 3.5 - Статистическая оценка основных гидрологических и карбонатных параметров вод трёх подрайонов Финского залива за период с 2001 по 2016 гг. в верхнем 10-метровом слое

хар-ка	р-н	ср.	ст.откл	макс	мин	хар-ка	р-н	ср.	ст.откл	макс	мин
$T_w, ^\circ\text{C}$	2	18	2	21	12	$\text{HCO}_3^-$ , ммоль/л	2	0.28	0.24	0.98	0.06
	3а	18	2	21	13		3а	0.18	0.09	0.46	0.05
	3б	19	1	21	17		3б	0.16	0.15	0.65	0.06
$S, \text{‰}$	2	2.04	0.77	3.94	0.92	$\sum\text{CO}_2$ , ммоль/л	2	0.92	0.17	1.20	0.70
	3а	2.93	0.52	3.90	1.89		3а	1.03	0.10	1.17	0.85
	3б	3.68	0.41	4.44	3.07		3б	1.13	0.09	1.25	0.95
$\text{O}_2, \%$	2	94	6	101	81	$\text{Alk}_{\text{общ}}$ , ммоль/л	2	0.88	0.14	1.16	0.71
	3а	97	6	104	83		3а	1.04	0.10	1.18	0.86
	3б	99	5	106	86		3б	1.17	0.09	1.29	0.98
рН	2	8.28	0.25	8.55	7.69	$d\text{CO}_2$ , ммоль/м <sup>2</sup> ·су Т	2	0.02	0.01	0.04	0.00
	3а	8.28	0.16	8.57	8.01		3а	0.03	0.02	0.07	0.01
	3б	8.35	0.10	8.54	8.23		3б	0.03	0.02	0.07	0.01

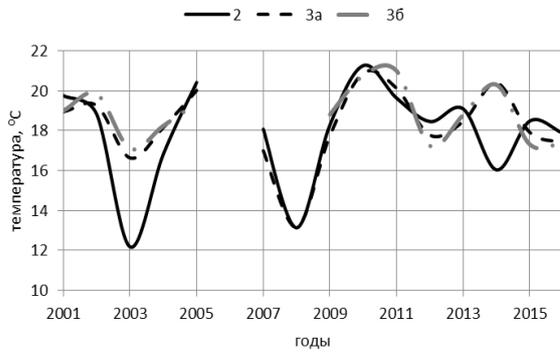
Таблица 3.6 - Статистическая оценка основных гидрологических и карбонатных параметров вод трёх подрайонов Финского залива за период с 2010 по 20016 гг. в верхнем 10-метровом слое

хар-ка	р-н	ср.	ст.отк л.	макс	мин	хар-ка	р-н	ср.	ст.отк л.	макс	мин
Т <sub>w</sub> , °С	2	17.67	2.97	20.41	12.18	НСО <sub>3</sub> <sup>-</sup> , ммоль/л	2	0.85	0.15	1.12	0.68
	3а	18.33	1.32	20.00	16.63		3а	0.99	0.11	1.12	0.85
	3б	18.34	1.31	19.84	16.51		3б	1.07	0.04	1.10	0.99
S, ‰	2	2.29	0.87	3.94	1.45	ΣСО <sub>2</sub> , ммоль/л	2	0.99	0.20	1.20	0.70
	3а	3.06	0.62	3.90	2.07		3а	1.03	0.12	1.17	0.87
	3б	3.93	0.41	4.44	3.35		3б	1.12	0.05	1.18	1.02
О <sub>2</sub> , %	2	92	6	100	85	Alk <sub>общ</sub> , ммоль/л	2	0.89	0.16	1.16	0.71
	3а	95	7	102	83		3а	1.05	0.11	1.18	0.89
	3б	96	6	102	86		3б	1.18	0.06	1.24	1.06
рН	2	8.11	0.21	8.46	7.91	dCO <sub>2</sub> , ммоль/м <sup>2</sup> ·сут	2	0.02	0.01	0.02	0.01
	3а	8.20	0.18	8.52	8.01		3а	0.03	0.02	0.07	0.01
	3б	8.33	0.13	8.48	8.14		3б	0.03	0.03	0.07	0.01

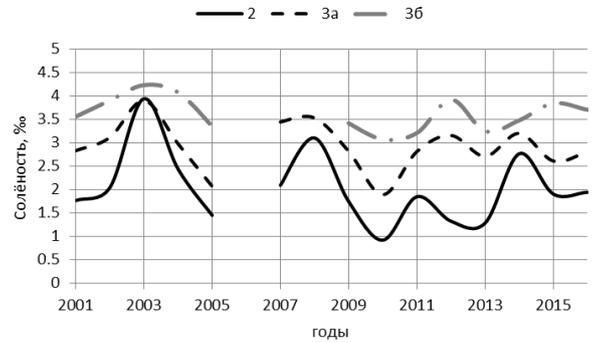
На данном временном отрезке изменчивость температуры воды восточной части Финского залива прослеживается квазипериодичность в 2-3 года, которая также была выделена по максимумам спектральной плотности и оценена по вносимому вкладу в колебания климатических индексов Балтийского моря в 20% [78] (см. рисунок 3.15а). Получить количественное подтверждение данной закономерности ввиду коротких рядов не представилось возможным. Наименьших значений температура воды достигала в 2003 и 2008 годах, в эти годы одновременно отмечалось возрастание солёности, что связано со степенью распространения морских вод. В 2003 году произошло резкое возрастание значений парциального давления углекислого газа и менее значительное возрастание насыщенности вод кислородом, что как раз и объясняется низкой температурой воды в это время, которая способствовала лучшей растворимости газов. А в 2008 г. насыщенность вод кислородом значительно понизилась, также как и парциальное давление СО<sub>2</sub>, но в обратном масштабе несмотря на благоприятную для растворения газов в воде низкую температуру. А в аномально жаркий 2010 год произошло уменьшение солёности и повышение температуры воды относительно среднемноголетнего

на 3.4 °C. Таким образом, за промежуток времени в 16 лет все рассматриваемые характеристики претерпевают колебания, вызванные различными причинами, однако при этом не имеют значимой тенденции к возрастанию величины или её уменьшению.

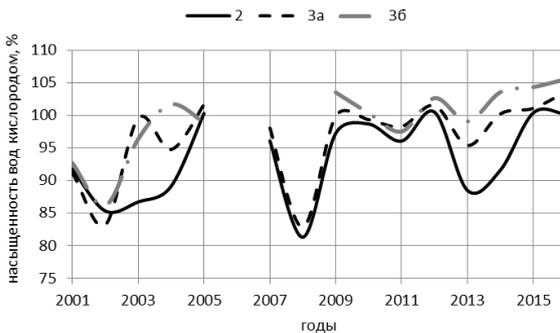
а)



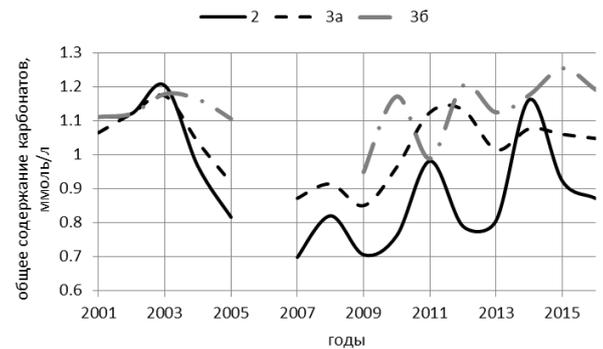
б)



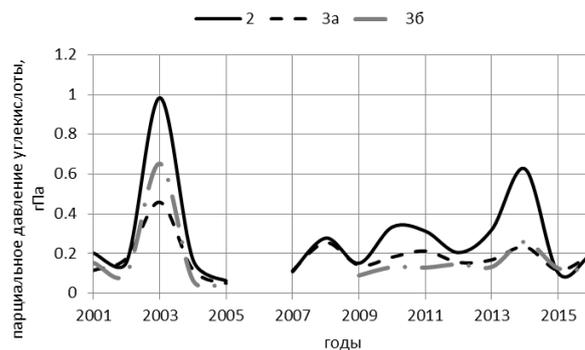
в)



г)



д)



е)

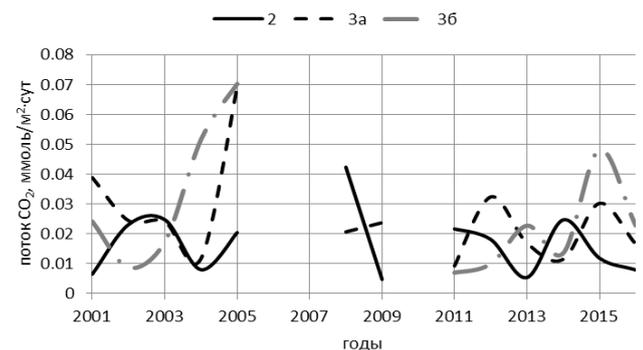


Рисунок 3.15 – Межгодовая динамика а) температуры воды, б) солёности, в) насыщенности воды кислородом, г) общего содержания карбонатов, д) парциального давления  $\text{CO}_2$ , е) потока  $\text{CO}_2$  в трёх исследуемых районах восточной части Финского залива за промежуток времени с 2001 по 2016 гг.

Исследование карбонатной системы Балтийского моря в контексте изменения климата. Согласно классификации Межправительственной группы экспертов по изменению климата Балтийское море относится к регионам быстрого потепления. Оно вызвано, в основном, возрастанием положительной части теплового баланса Земли из-за увеличения концентрации парниковых газов в атмосфере. Оценка климатических изменений производится по длинным временным рядам гидрометеорологических элементов, а также используются различные индексы, которые учитывают изменчивость климатообразующих факторов [78].

На рисунке 3.15 приведена временная изменчивость климатических индексов морей северо-запада России, в том числе Балтийского моря, с 1900 по 2010 года. Можно видеть, что примерно с 1990-х годов Балтийское море постепенно нагревается, тогда как рассматриваемый ранее временной отрезок 1960 – 1980-х лет не имел тенденции к потеплению, и даже скорее наоборот находился в более холодном периоде изменчивости температуры. Однако же данный факт не нашёл отражения при сравнении результатов расчёта, полученных в [14] за период с 1960 – 1980-е года с результатами, полученными в данной работе.

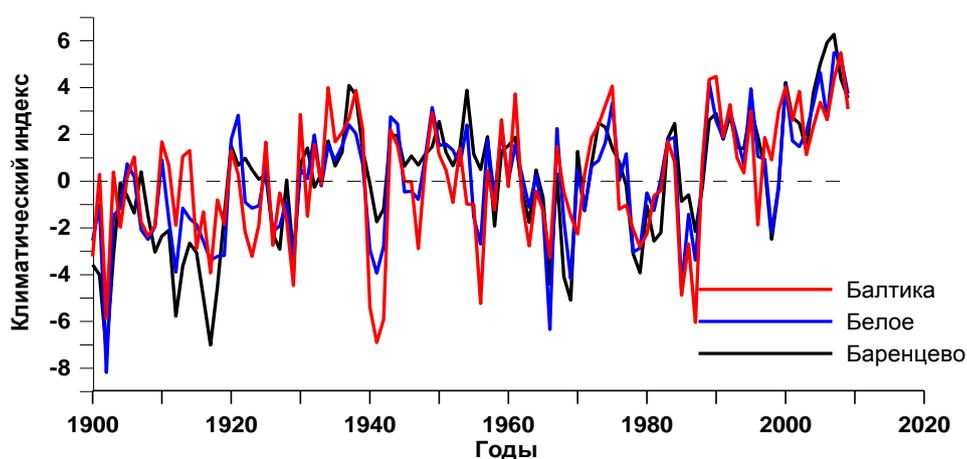


Рисунок 3.15 - Изменчивость климатических индексов морей северо-запада России в XX – начале XXI веков

Влияние изменения климата на карбонатную систему легче всего оценить по временной изменчивости значений потока углекислого газа на границе вода – атмосфера.

Рассматриваемая динамика потока  $\text{CO}_2$  относится к летнему периоду, когда практически на всей поверхности моря наблюдается эвазия углекислоты из атмосферы в воды Балтики. Смена же данного положения может сообщить о происходящем пагубном или же положительном влиянии изменения климата. Если брать в расчёт только средние оценки потока в разных районах Балтийского моря, то можно видеть лишь изменение мощности потока год от года, направленного из атмосферы в воды моря. Это указывает на то, что Балтийское море продолжает выступать в качестве приёмника избыточного углекислого газа в летний период в регионе, но при сохранении такой тенденции это может привести к закислению вод и губельно сказаться на состоянии его биоценозов.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе исследования были получены следующие результаты:

1. обобщены ранее опубликованные материалы по исследованию компонент карбонатной системы Балтийского моря и других морей;
2. подготовлены массивы данных о компонентах карбонатной системы различных районов Балтийского моря на основании результатов экспедиционных наблюдений РГГМУ (в акватории Балтийского моря ) за период с 1994 по 2016 гг., причём в экспедиции 2016 года автор работы непосредственно участвовала в выполнении сбора гидрохимических данных;
3. составлена программа для расчёта основных параметров карбонатной системы восточной части Финского залива на базе пакета MatLab;
4. рассчитаны компоненты карбонатной системы акватории Балтийского моря по трём системам констант диссоциации за период с 1994 по 2016 гг, которая впоследствии может войти в состав базы данных РГГМУ по Балтийскому морю и использоваться для верификации математических моделей.
5. проанализированы результаты с учетом изменения климатических условий;
6. установлено, что в целом за рассматриваемый период Балтийское море продолжает выступать в роли буферной системы, поглощая избыток атмосферного углекислого газа.

Вывод.

Роль Балтийского моря как приёмника избыточного углекислого газа в летний период в регионе при сохранении такой тенденции (поглощения углекислого газа из атмосферы) может привести к закислению вод и губительно сказаться на состоянии его биоценозов

Таким образом, предположение о том, что интенсивное изменение климатических условий в регионе Балтийского моря сильно повлияет на состояние карбонатной системы и изменит направление потока  $\text{CO}_2$  на границе раздела вода – воздух не была подтверждена и воды Балтийского моря продолжают выступать в качестве основного поглотителя углекислого газа в летний период.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Алекин О.А., Ляхин Ю.И. Химия океана. – Л.: Гидрометеиздат, 1984. - 118-127, 138-140 с.
2. Гидрометеорология и гидрохимия морей СССР. Балтийское море. Выпуск 1.- СПб.: Гидрометеиздат, -1992. – 259-289 с.- Т. 3.
3. Коршенко А.Н., Матвейчук И.Г., Плотникова Т.И., Кирьянов В.С., Крутов А.Н., Кочетков В.В. Качество морских вод по гидрохимическим показателям. Ежегодник. - Обнинск:ОАО «ФОП», - 2010.
4. Martin Ekman. The changing Level of the Baltic Sea during 300 Years: A Clue to Understanding the Earth.- 2009.
5. Лебедев С.А. Климатические изменения температуры поверхности и уровня Балтийского моря по данным дистанционного зондирования // Журнал региональных исследований. - 2014. - №3.
6. Обзор метеорологической обстановки над Балтийским морем за 2014 год [Электронный ресурс]. - СПО ФГБУ «ГОИН». - Режим доступа: <http://www.spbsoi.ru/rus/baltic-sea/10.html>
7. Соскин И.М. Многолетние изменения гидрологических характеристик Балтийского моря. – Л.: Гидрометеиздат, 1963.
8. Общая характеристика бассейнов рек и озёр бассейна Финского залива от границы Российской Федерации с Финляндией до северной границы бассейна р. Нева [Отчет]. –СПб.: [б.н.], 2015.
9. Федосов М.В., Зайцев Г.Н. Водный баланс и химический режим Балтийского моря и его заливов [Статья] // Труды Всесоюзного научно-исследовательского института морского рыбного хозяйства и океанографии (ВНИРО). - Москва : [б.н.], 1960. - Т. 42.
10. Доронин Ю.П. Океанография шельфовой зоны. - СПб: [б.н.], 2007.
11. Солощук П.В. Изменение климата и Ледовых условий водной системы Финский залив – Невская губа – река Нева в осенне-зимний период за

последние 15 лет. Сборник / Ученые записки РГГМУ. - Вып. №4. - СПб, 2010.- 34-41 с.

12. Ледовые условия в Балтийском море. ЕСИМО [Электронный ресурс].- 2004. – Режим доступа:

[http://esimo.oceanography.ru/esp2/index/index/esp\\_id/1/section\\_id/9](http://esimo.oceanography.ru/esp2/index/index/esp_id/1/section_id/9)

13. Mohrholz V. Fresh oxygen for the Baltic Sea — An exceptional saline inflow after a decade of stagnation // Journal of Marine Systems. — 2015. - 152–166 p.

14. Гидрометеорология и гидрохимия морей СССР, Том 2, Белое море, Вып. 2. Гидрохимические условия. - СПб: Гидрометеиздат, 1994.

15. Финский залив. Академик [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://dic.academic.ru/dic.nsf/ruwiki/934>.

16. Опубликовано ледовая карта восточной части Финского залива на 6 февраля 2012 г. // PortNews [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://portnews.ru/news/75012/PortNews>

17. Мохов И.И. Аномальное лето 2010 года в контексте изменения климата и его аномалий [Электронный ресурс]. - Режим доступа: <http://method.meteorf.ru/publ/2010/mokhov.pdf>

18. Шакина Н.П., Иванова А.Р., Бирман Б.А., Скриптунова Е.Н. Блокирование: условия лета 2010 года в контексте современных знаний. ГУ «Гидрометцентр России» [Электронный ресурс]. - Режим доступа: <http://method.meteorf.ru/publ/2010/block.pdf>

19. Физическая география. Географическое положение Балтийского моря, 2004. [Электронный ресурс]. - Режим доступа: [http://esimo.oceanography.ru/esp2/index/index/esp\\_id/1](http://esimo.oceanography.ru/esp2/index/index/esp_id/1)

20. Гордеева С.М., Малинин В.Н. Изменчивость морского уровня Финского залива. СПб.: РГГМУ, 2014. – 179 с.

21. Гордеева С.М., Малинин В.Н., Малинин Ю.В. Современные колебания морского уровня в Кронштадте и их возможные изменения к концу столетия // Среда обитания. -2010. -№3. с. 251 – 256.

22. Атлас льдов Финского залива. Издание главного управления навигации и океанографии министерства обороны Российской Федерации. – СПб, 2000.
23. А.М. Никаноров. Гидрохимия. – Л.: Гидрометеиздат. -1989.
24. Будыко М.И. Проблема углекислого газа. – Л.: Гидрометеиздат, 1979. -59 с.
25. Б.А. Каган, В.А. Рябченко, А.С. Сафрай. Реакция системы океан-атмосфера на внешние воздействия. –Л.: Гидрометеиздат, 1990.
26. Ю.И. Ляхин. Насыщенность карбонатом кальция вод Тихого океана. Дисс. на соискание уч. ст. к.г.н. -Ленинград, 1967.
27. П.Я. Тищенко, П.П. Тищенко, В.И. Звалинский, Е.М. Шкирникова, Р.В. Чичкин, В.Б. Лобанов. Карбонатная система Амурского залива (Японское море) летом 2005 г./ Известия ТИНРО. Т. 146, 2006 год
28. Тищенко П.Я., Вонг Чи Ши, Волкова Т. И., Грамм-Осипов Л. М, Джонсон Вильям Кит, Дударев О.В, Звалинский В.И, Недашковский А. П, Павлова Г.Ю, Чичкин Р.В, Сагалаев С.Г, Шевцова О.В, Шкирникова Е.М. Карбонатная система эстуария реки раздольной (амурский залив японского моря) // БИОЛОГИЯ МОРЯ. Т.31, №1-Москва: Федеральное государственное унитарное предприятие "Академический научно-издательский, производственно-полиграфический и книгораспространительский центр "Наука", 2005,с. 51-60.
29. Волкова С.С. Физико-химические особенности формирования состава органического вещества и карбонатной системы в малых озерах западной Сибири. Дис.насоиск. ст. к.х.н. Тюмень, 2015.
30. Маккавеев П.Н. Изменчивость карбонатного равновесия вод Мирового океана [Текст]:Автореф. дис. на соиск.уч. ст. д-ра геогр. Наук. - Москва, 2009.
31. Пипко Ирина Ивановна. Изменчивость параметров карбонатной системы в прибрежно-шельфовой зоне морей Восточной Арктики : дис. на. соиск. ст. канд. геогр. наук : 25.00.28, Владивосток, 2005 - 142с.

32. Овинова Н. В., Постнов А. А., Лапшин В. Б. Сопоставление расчетных значений парциального давления двуокиси углерода с результатами его прямых измерений для Северной Атлантики // Труды ГОИН. — 2002. — № 208.
33. Павлова Г.Ю. Карбонатная система как индикатор биогеохимических процессов в океане : дис.на. соиск. ст. канд. хим. наук : 03.00.16. - 2002. - 159 с
34. Овинова Н.В. Климатическая изменчивость элементов карбонатной системы вод Тропической зоны Атлантического океана. Автореф. дис. на соиск. ст. к.г.н. - 1998.
35. Особенности карбонатной системы вод Атлантического океана. Бубнов, Павел Владимирович. Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата географических наук. Москва. - 1996.
36. Рижинашвили А.Л. Показатели содержания органических веществ и компоненты карбонатной системы в природных водах в условиях интенсивного антропогенного воздействия. Вестник Санкт-Петербургского университета. Серия 4. Вып. 4.- 2008.
37. Моисеенко О.Г., Коновалов С.К., Козловская О.Н.. Внутригодовые и многолетние изменения карбонатной системы аэробной зоны Чёрного моря. Морской гидрофизический журнал. Вып. №6. - 2010.
38. Моисеенко О. Г., Хоружий Д. С., Медведев Е. В. Карбонатная система вод реки черной и зоны биогеохимического барьера река черная - севастопольская бухта (черное море) // Морской гидрофизический журнал. — 2014. — № 6. — С. 47–60.
39. Хоружий Д. С., Медведев Е. В., Моисеенко О. Г. Соотношение компонентов карбонатной системы и направление потока CO<sub>2</sub> на границе раздела вода-атмосфера в зоне апвеллинга у берегов Крыма по данным экспедиционных исследований на океанографической платформе (п. Качивели) // Экологическая безопасность прибрежной и шельфовой зон и комплексное

использование ресурсов шельфа. — Вып. 27. — Севастополь, 2013. —262–265 с.

40. Орехова Н. А., Медведев Е. В., Коновалов С. К. Характеристики карбонатной системы вод Севастопольской бухты в 2009 – 2015 гг // Морской гидрофизический журнал. — 2016. — № 3. —51 с.

41. Игнайтеева О.Г., Романов А.С., Овсяный Е.И., Коновалов С.К.. Сезонная динамика компонентов карбонатной системы в севастопольской бухте (1998-2001 г.). Морской гидрофизический институт НАН Украины, Севастополь. Сборник научных трудов «Экологическая безопасность прибрежной и шельфовой зон моря», 2004 г.

42. Хоружий Д. С. Изменчивость равновесного парциального давления углекислого газа и концентрации растворенного неорганического углерода в прибрежных водах Черного моря в 2010 – 2014 годах // Морской гидрофизический журнал. — 2016. — № 4. — С. 38–52.

43. 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. — 2011. — № 3. — С. 33–47

44. 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.

45. Максимова М.П. Гидрохимия Белого моря. Автореф.дис. на соиск. ст. д-ра геогр. наук, 1990.

46. DOE (1994). Handbook of methods for the analysis of the various parameters of the carbon dioxide system in sea water; version 2, A.G. Dickson & C. Goyet, eds., ORNL/CDIAC-74.

47. Буйневич А.Г. Щелочность и кальций//Гидрохимический режим Балтийского моря. – Л., 1965.-С. 30-45

48. Бычков А.С., Павлов Г.Ю., Кропотов В.А. Карбонатная система//Химия морской воды и аутигенноминералообразование.- М., 1989.- С. 49-111.
49. МоховаВ.В., СавченкоД.С.. Гидрохимические условия в прибрежных водах Балтийского моря. Московский физико-технический институт. Тезисы 58-й научной конференции МФТИ.
50. ByJ. Kuss, K. Nagel, B. Schneider. Evidence from the Baltic Sea for an enhanced CO<sub>2</sub> air-sea transfer velocity. Blackwell Munksgaard, 2004.
51. A. Omstedt, E. Gustafsson, K. Wesslander. Modelling the uptake and release of carbon dioxide in the Baltic Sea surface water // Continental Shelf Research, 2009.
52. Erik Gustafsson. Carbon and total alkalinity budgets for the Baltic Sea. Baltic Nest Institute, Baltic Sea Centre, Stockholm University, 2011.
53. Erik Gustafsson. Modelling the marine CO<sub>2</sub> system in BALTSEM. Technical Report No. 9. Baltic Nest Institute, Stockholm University, Sweden, 2013.
54. Karin Wesslander. The carbon dioxide system in the Baltic Sea surface waters. Doctoral thesis A137. University of Gothenburg. Department of Earth Sciences. Box 460. Sweden. Gothenburg, 2011.
55. E. Asare, J.Helin, M. Hovi, Md. Safiqul Islam, L. Slim. Flushing Carbon to the Baltic sea. HENVI Interdisciplinary workshop on Past and Future Challenges in the Baltic Sea, 2014.
56. K. Kulinski, J. Pempkowiak. The carbon budget of the Baltic Sea. Biogeosciences, 2011.
57. I. Kuznetsov, T. Neumann, B. Scheider, E. Yakushev. Processes regulating pCO<sub>2</sub> in the surface waters of the central eastern Gotland Sea: a model study. Polish Academy of Sciences, Institute of Oceanology, 2011.
58. A. Omstedt, M. Edman, L.G. Anderson, H. Laudon. Factors influencing the acid-base (pH) balance in the Baltic Sea: a sensitivity analysis. Journal compilation. Tellus, 2010.

59. J. Pempkowiak, K. Kulinski. Carbon Cycling in the Baltic sea. Geoplanet: Earth and Planetary Sciences, 2012.
60. K. Kulinski, J. Pempkowiak. The carbon budget of the Baltic Sea. Biogeosciences. 8, 3219-3230, 2011.
61. Гидрохимические процессы в океане. - Москва, 1985.
62. UNESCO technical papers in marine science. Thermodynamic of the carbon dioxide system in seawater.– UNESCO, 1987.– № 51.– P.3-21.
63. The Nest system. BALTSEM[Электронный ресурс] Режим доступа: <http://www.balticnest.org/balticnest/thenestsystem/baltsem.4.3186f824143d05551ad20ea.html>
64. Океанология. Химия океана. Том 1. Химия вод океана. Москва: «Наука», 1979.
65. Chen, C-T. A., Borges, A.V., 2009. Reconciling opposing views on carbon cycling in the coastal ocean: continental shelves as sinks and near-shore ecosystems as sources of atmospheric CO<sub>2</sub>. Deep-Sea Res. II 56, 578–590 с.
66. Algesten, G., Wikner, J., Sobek, S., Tranvik, L.J., Jansson, M., 2004. Seasonal variation of CO<sub>2</sub> saturation in the Gulf of Bothnia: indications of marine net heterotrophy. Global Biogeochem.
67. Бруевич С.В. Инструкция по производству химических исследований морской воды. – М.: Изд-во Главсевморпути, 1944. – 83 с.
68. Л.А. Шишкина. Гидрохимия. Гидрометеиздат, Л. 1974 г., стр. 62 – 64.
69. Ляхин Ю.И., Александров В.П., Пальшин Н.И. Исследование и освоение мирового океана Расчет баланса обмена CO<sub>2</sub> между океаном и атмосферой на акватории Атлантического, Индийского и Тихого океанов Труды Ленинградского гидрометеорологического института №65, 1978.
70. Фрог Б. Н., Левченко А. П. Водоподготовка: Учебн. пособие для вузов. – М.: Издательство МГУ, 1996. - 680 с
71. Гаррелс Р. М., Крайст Ч. Л. Растворы, минералы, равновесия,- Москва: Мир, 1968.

72. Таблицы растворимости кислорода в морской воде, -Л.: Гидрометеиздат, 1976.

73. Океанографические таблицы. 4 издание. – Л.: Гидрометеиздат, 1975.

74. Гордеева С.М. Практикум по дисциплине «Статистические методы обработки и анализа гидрометеорологической информации» - СПб.: РГГМУ, 2010. – 74 с.

75. Вайновский П.А., Малинин В.Н. Методы обработки и анализа океанологической информации. Одномерный анализ. Учебное пособие. — Л.: Изд-во ЛГМИ, 1991. — 136 с.

76. A. Omstedt, E. Gustafsson, K. Wesslander. Modelling the uptake and release of carbon dioxide in the Baltic Sea surface water // Continental Shelf Research. – 2008.

77. I. Kuznetsov. Processes regulating pCO<sub>2</sub> in the surface waters of the central eastern Gotland Sea: a model study. - 2011

78. Хаймина О.В., Бойцов В.Б., Карпова И.П. Вековые колебания климата морей северо-запада России. // Журнал Ученые записки российского государственного гидрометеорологического университета. №24. СПб. 2012. 62-74 с.

## Приложение А

Текст программ расчёта элементов карбонатной системы (Water) и потока углекислого газа (Meteo) через поверхность раздела вода – воздух на акватории Балтийского моря при использовании системы констант диссоциации по Дж. Эдмонду и Дж. Гискесу, реализованной на пакете прикладных программ MATLAB.

W a t e r

```
water=load('1_water.txt');
```

```
a=load('3_a.txt');
```

```
n=581;
```

```
T=water(1:n,5);
```

```
O2=water(1:n,7);
```

```
Alktotal=water(1:n,9);
```

```
S=water(1:n,6);
```

```
pH=water(1:n,8);
```

```
Tk=T+273; % K
```

```
To2=100.*(T+273).^(-1);
```

```
To1=(T+273)./100;
```

```
On=O2.*100./exp(a(1,1)+a(2,1).*To2+a(3,1).*log(To1)+a(4,1).*To1...  
+S.*(a(5,1)+a(6,1).*To1+a(7,1).*To1.^2));
```

```
Cl=(S-0.003)./1.805;
```

```
AlkS=Alktotal./S;
```

```
fH=0.0147+0.03592.*Cl+0.000068.*Cl.*Cl;
```

```
fH(fH>=0.0005&fH<=0.005)=0.95;
```

```
fH(fH>=0.005&fH<=0.025)=0.88;
```

```
fH(fH>=0.025&fH<=0.1)=0.83;
```

```
fH(fH>=0.1&fH<=0.2)=0.82;
```

```
aH=(10.^(-pH)).*fH;
```

$a_{H_2O} = 1 - 0.000969 \cdot Cl$ ;  
 $Lo = T$ ; % 0,0001 \*  $\Gamma$  \* моль/л  
 $Lo(Lo > 0 \& Lo \leq 10) = (1.713 + 1.194) / 2$ ;  
 $Lo(Lo > 10 \& Lo \leq 20) = (1.194 + 0.878) / 2$ ;  
 $Lo(Lo > 20 \& Lo \leq 30) = (0.878 + 0.665) / 2$ ;  
 $Ls = \text{water}(1:n, 5)$ ; % 0,0001 \*  $\Gamma$  \* моль/л  
 $Ls(Ls \geq 3 \& Ls \leq 4) = 656.5e-3$ ;  
 $Ls(Ls \geq 4.01 \& Ls \leq 6) = 612.83e-3$ ;  
 $Ls(Ls \geq 6.01 \& Ls \leq 8) = 572e-3$ ;  
 $Ls(Ls \geq 8.01 \& Ls \leq 10) = 532.83e-3$ ;  
 $Ls(Ls \geq 10.01 \& Ls \leq 12) = 497.5e-3$ ;  
 $Ls(Ls \geq 12.01 \& Ls \leq 14) = 467.17e-3$ ;  
 $Ls(Ls \geq 14.01 \& Ls \leq 16) = 439.83e-3$ ;  
 $Ls(Ls \geq 16.01 \& Ls \leq 18) = 413.17e-3$ ;  
 $Ls(Ls \geq 18.01 \& Ls \leq 20) = 390.83e-3$ ;  
 $Ls(Ls \geq 20.01 \& Ls \leq 22) = 370e-3$ ;  
 $Ls(Ls \geq 20.01 \& Ls \leq 30) = 353.33e-3$ ;  
 $L = Lo / Ls$ ;  
 $Kb = 10^{-(2291./Tk + 0.01756 \cdot Tk - 3.385 - 0.32051 \cdot Cl^{(1./3)})}$ ;  
 $Alkbor = (0.021 \cdot Cl + 0.0046) / (1 + aH./Kb)$ ; % ммоль/л  
 $Alk = Alktotal - Alkbor$ ; % ммоль/л  
 $K1 = 10^{-(3404.71./Tk + 0.032786 \cdot Tk - 14.7122 - 0.19178 \cdot Cl^{(1./3)})}$ ;  
 $K2 = 10^{-(2902.39./Tk + 0.02379 \cdot Tk - 6.471 - 0.4693 \cdot Cl^{(1./3)})}$ ;  
 $Kn = -58.0931 + (90.5069 \cdot 100./Tk) + (22.294 \cdot \log(Tk./100)) + (0.027766 - 0.025888 \cdot Tk./100 + 0.0050578 \cdot (Tk./100)^2) \cdot S$ ;  
 $aI = \exp(Kn)$ ; % моль/(л\*атм)  
 $CO_2 = Alk \cdot aH. / (K1 \cdot L \cdot aH_2O \cdot (1 + 2 \cdot K2./aH))$ ; % ммоль/л  
 $HCO_3 = Alk. / (1 + 2 \cdot K2./aH)$ ; % ммоль/л  
 $CO_3 = Alk. / (2 + aH./K2)$ ; % ммоль/л

$$\text{SCO2}=(\text{Alk.}/(1+2.*\text{K2.}/\text{aH})).*((1+\text{K2.}/\text{aH})+(\text{Ls.}*\text{aH.}/(\text{K1.}*\text{Lo.}*\text{aH2O})));$$

% ммоль/л

$$\text{Pw}=\text{CO2.} * 1013. * 0.001. / \text{al}; \quad \% \text{rPa}$$

$$\text{Ca}=0.001. * (\text{Alktotal.} / 2 + 0.477. * \text{Cl});$$

$$\text{LCaCO3}=10.^{- (8.26 + 0.005. * \text{T} + 5. * 0.00005. * \text{T.}^2)};$$

$$\text{r}=\text{Ca.} * \text{CO3.} * 0.001. / \text{LCaCO3};$$

New=[water(1:n,1) water(1:n,2) water(1:n,3) water(1:n,4) water(1:n,10) O2 On  
AlkS CO3 HCO3 CO2 SCO2 Pw r T S pH Alk Alktotal];

save '31\_New1.txt' New -ascii

M e t e o

meteo=load('2\_meteo.txt');

n=29;

Alktotal=meteo(1:n,10);

T=meteo(1:n,11);

V=meteo(1:n,5);

Tk=meteo(1:n,11)+273;

Cl=(meteo(1:n,9)-0.003)/1.805;

Ee=load('4\_E.txt');

E=meteo(1:n,6);

E(E>=0&E<=1)=Ee(1,2);

E(E>1&E<=2)=(Ee(1,2)+Ee(2,2))./2;

E(E>2&E<=3)=(Ee(2,2)+Ee(3,2))./2;

E(E>3&E<=4)=(Ee(3,2)+Ee(4,2))./2;

E(E>4&E<=5)=(Ee(4,2)+Ee(5,2))./2;

E(E>5&E<=6)=(Ee(5,2)+Ee(6,2))./2;

E(E>6&E<=7)=(Ee(6,2)+Ee(7,2))./2;

E(E>7&E<=8)=(Ee(7,2)+Ee(8,2))./2;

E(E>8&E<=9)=(Ee(8,2)+Ee(9,2))./2;

E(E>9&E<=10)=(Ee(9,2)+Ee(10,2))./2;

$E(E>10\&E\leq 11)=(Ee(10,2)+Ee(11,2))./2;$   
 $E(E>11\&E\leq 12)=(Ee(11,2)+Ee(12,2))./2;$   
 $E(E>12\&E\leq 13)=(Ee(12,2)+Ee(13,2))./2;$   
 $E(E>13\&E\leq 14)=(Ee(13,2)+Ee(14,2))./2;$   
 $E(E>14\&E\leq 15)=(Ee(14,2)+Ee(15,2))./2;$   
 $E(E>15\&E\leq 16)=(Ee(15,2)+Ee(16,2))./2;$   
 $E(E>16\&E\leq 17)=(Ee(16,2)+Ee(17,2))./2;$   
 $E(E>17\&E\leq 18)=(Ee(17,2)+Ee(18,2))./2;$   
 $E(E>18\&E\leq 19)=(Ee(18,2)+Ee(19,2))./2;$   
 $E(E>19\&E\leq 20)=(Ee(19,2)+Ee(20,2))./2;$   
 $E(E>20\&E\leq 21)=(Ee(20,2)+Ee(21,2))./2;$   
 $E(E>21\&E\leq 22)=(Ee(21,2)+Ee(22,2))./2;$   
 $E(E>22\&E\leq 23)=(Ee(22,2)+Ee(23,2))./2;$   
 $E(E>23\&E\leq 24)=(Ee(23,2)+Ee(24,2))./2;$   
 $E(E>24\&E\leq 25)=(Ee(24,2)+Ee(25,2))./2;$   
 $E(E>25\&E\leq 26)=(Ee(25,2)+Ee(26,2))./2;$   
 $E(E>26\&E\leq 27)=(Ee(26,2)+Ee(27,2))./2;$   
 $E(E>27\&E\leq 28)=(Ee(27,2)+Ee(28,2))./2;$   
 $E(E>28\&E\leq 29)=(Ee(28,2)+Ee(29,2))./2;$   
 $E(E>29\&E\leq 30)=(Ee(29,2)+Ee(30,2))./2;$   
 $E(E>30\&E\leq 31)=(Ee(30,2)+Ee(31,2))./2;$   
 $e=\text{meteo}(1:n,7).*E./100;$   
 $fH=0.0147+0.03592.*Cl+0.000068.*Cl.*Cl;$   
 $fH(fH>=0.0005\&fH\leq 0.005)=0.95;$   
 $fH(fH>=0.005\&fH\leq 0.025)=0.88;$   
 $fH(fH>=0.025\&fH\leq 0.1)=0.83;$   
 $fH(fH>=0.1\&fH\leq 0.2)=0.82;$   
 $aH=(10.^(-\text{meteo}(1:n,12))).*fH;$   
 $aH2O=1-0.000969.*Cl;$   
 $Lo=\text{meteo}(1:n,11);$

$$Lo(Lo>0\&Lo\leq 10)=(1.713+1.194)/2;$$

$$Lo(Lo>10\&Lo\leq 20)=(1.194+0.878)/2;$$

$$Lo(Lo>20\&Lo\leq 30)=(0.878+0.665)/2;$$

$$Ls=meteo(1:n,11);$$

$$Ls(Ls>0\&Ls\leq 4)=656.5e-3;$$

$$Ls(Ls>4.01\&Ls\leq 6)=612.83e-3;$$

$$Ls(Ls>6.01\&Ls\leq 8)=572e-3;$$

$$Ls(Ls>8.01\&Ls\leq 10)=532.83e-3;$$

$$Ls(Ls>10.01\&Ls\leq 12)=497.5e-3;$$

$$Ls(Ls>12.01\&Ls\leq 14)=467.17e-3;$$

$$Ls(Ls>14.01\&Ls\leq 16)=439.83e-3;$$

$$Ls(Ls>16.01\&Ls\leq 18)=413.17e-3;$$

$$Ls(Ls>18.01\&Ls\leq 20)=390.83e-3;$$

$$Ls(Ls>20.01\&Ls\leq 22)=370e-3;$$

$$Ls(Ls>22.01\&Ls\leq 30)=353.33e-3;$$

$$L=Lo./Ls;$$

$$Kb=10.^{-((2291.9./T+0.01756.*T-3.385-0.32051.*Cl.^{(1./3)}))};$$

$$Alkbor=(0.021.*Cl+0.0046)/(1+aH./Kb); \text{ \%ММОЛЬ/Л}$$

$$Alk=Alktotal-Alkbor; \text{ \%ММОЛЬ/Л}$$

$$K1=10.^{-((3404.71./Tk)+0.032786.*Tk-14.7122-0.19178.*Cl.^{(1./3)}))};$$

$$K2=10.^{-((2902.39./Tk+0.02379.*Tk-6.471-0.4693.*Cl.^{(1./3)}))};$$

$$Kn=-58.0931+(90.5069.*100./Tk)+(22.294.*\log(Tk./100))+(0.027766-0.025888.*Tk./100+0.0050578.*((Tk./100).^2)).*meteo(1:n,9);$$

$$al=\exp(Kn);$$

$$CO2=Alk.*aH.*0.001./(K1.*L.*aH2O.*(1+2.*K2./aH)); \text{ \%МОЛЬ/Л}$$

$$Pw=CO2.*1013./al; \text{ \%гПа}$$

$$Patm=0.00036.*(meteo(1:n,8)-e); \text{ \%гПа}$$

$$dP=Patm-Pw;$$

$$In=3.6+0.201.*meteo(1:n,9)+10.205.*meteo(1:n,10);$$

$$\text{if } dP<0 \text{ In}=3.6+0.046.*meteo(1:n,9)+4.793.*meteo(1:n,10);$$

```

end;
nv=1+0.247.*V.^2;          %M/c
if V>8 nv=-7.38+0.401.*V.^2; %M/c
end;
dCO2=nv.*In.*dP;
New_2=[meteo(1:n,1) meteo(1:n,2) meteo(1:n,3) meteo(1:n,4) Patm Pw dP
dCO2 V meteo(1:n,6) e meteo(1:n,8) meteo(1:n,9) meteo(1:n,10) meteo(1:n,11)
meteo(1:n,12)];
save '32_New_2.txt' New_2 -ascii

```