

УДК 551.465 (262.5)

НОВЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О СОДЕРЖАНИИ CO₂ В ПОВЕРХНОСТНОМ СЛОЕ ВОД ЧЁРНОГО МОРЯ ПО ДАННЫМ ПРЯМЫХ ИЗМЕРЕНИЙ

© 2024 г. Член-корреспондент РАН С. К. Коновалов, Н. А. Орехова*

Поступило 16.04.2024 г.

После доработки 24.05.2024 г.

Принято к публикации 29.05.2024 г.

Представлены результаты высокоточного прямого определения CO₂ в поверхностном слое вод Чёрного моря, которые позволили впервые получить прецизионные характеристики содержания и внутригодового хода $p\text{CO}_2$. Среднегодовое значение $p\text{CO}_2$ составляет 436 мклатм, что выше среднегодового значения в приводном слое атмосферы (420 мклатм). Анализ сезонной изменчивости показал снижение величины $p\text{CO}_2$ в воде от поздневесеннего к осеннему сезону на 30%. Минимальные величины $p\text{CO}_2$ приходятся на январь–февраль, максимальные – июль. Сезонная изменчивость содержания CO₂ в приводном слое атмосферы имеет обратную зависимость – с максимальными значениями в феврале и минимальными в июле. Это указывает на различные механизмы эволюции CO₂ в приводной атмосфере и морской воде. Содержание CO₂ в атмосфере определяется внешними источниками и зависит от интенсивности сжигания ископаемого углерода. На динамику $p\text{CO}_2$ в воде существенное влияние оказывает абиотический фактор – влияние изменения температуры на растворимость CO₂ и состояние карбонатной системы. В летне-осенний период $p\text{CO}_2$ определяется комбинацией абиотического и биотического факторов – изменения температуры и интенсивности биологических процессов трансформации органического вещества. Направленность влияния этих факторов изменяется в течение года, но абиотический фактор остаётся определяющим в течение всего года.

Ключевые слова: углекислый газ, $p\text{CO}_2$, карбонатная система, Чёрное море

DOI: 10.31857/S2686739724100155

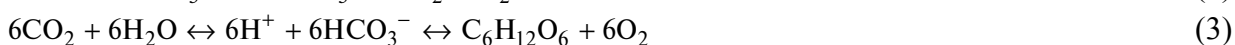
Мировой океан является значимым стоком углекислого газа – его воды содержат около 93% углерода [1] и поглощают до 25% от эмиссии углекислого газа (CO₂) антропогенного происхождения, поступающего в атмосферу [2]. Чаще всего это воспринимается как однонаправленное поглощение CO₂ из атмосферы водами океана, хотя это более сложный процесс, который может включать как поглощение, так и выделение CO₂. Направление и величина потока CO₂ зависят, прежде всего от соотношения величин парциального давления CO₂ ($p\text{CO}_2$) в атмосфере и поверхностном слое вод [3], поэтому прецизионные данные о содержании CO₂ исключительно важны.

До недавнего времени содержание CO₂ и величина $p\text{CO}_2$ в морской воде определялись расчётным методом по данным о величине щёлочности и pH [4]. Однако данный метод определения $p\text{CO}_2$ в воде недостаточно точен для оценки величины и даже направления потока CO₂ на поверхности моря. Щёлочность морской воды определяется не только карбонатной составляющей, шкала pH относительна [4, 5], необходимые для расчёта коэффициенты диссоциации угольной кислоты зависят от многих внешних факторов [4, 5]. Поскольку доля углерода в форме CO₂ мала, относительные и абсолютные ошибки при расчёте содержания CO₂ и $p\text{CO}_2$ в воде делают невозможными определение потоков CO₂ на поверхности моря с требуемой в настоящее время точностью. Именно это определяет актуальность и научную ценность прямых определений CO₂.

Морской гидрофизический институт
Российской Академии наук, Севастополь, Россия
*E-mail: natalia.orekhova@mhi-ras.ru

Диапазон изменения $p\text{CO}_2$ в атмосфере не превышает 5% [1, 2], в то время как $p\text{CO}_2$ в поверхностном слое вод характеризуется значительной пространственной и временной изменчивостью. Для вод Мирового океана эти пределы составляют от 150 до 550 мкатм [1, 3]. Крайние значения этого диапазона соответствуют величинам равновесного парциального давления, которое примерно на 30–60% отличается от атмосферного $p\text{CO}_2$, которое к февралю 2024 г. достигло 425 мкмоль/моль (<https://www.co2.earth/global-co2-emissions>).

На концентрацию CO_2 , который является одним из основных параметров карбонатной системы (уравнения 1, 2) [4] влияют динамика вод [6], температура и солёность поверхностного слоя вод [4, 5], активность биологических организмов и биохимических процессов. Так, например, фотосинтез способствует снижению содержания неорганического углерода в воде, в то время как процессы его разложения — увеличению (уравнение 3) [6]. Увеличению CO_2 также способствует диспропорционирование гидрокарбонатов с образованием карбонатов кальция (уравнение 2).



Внутригодовые изменения температуры вносят существенный вклад в сезонный ход CO_2 в воде, т.к. температура вод влияет на растворимость CO_2 и смещение равновесий карбонатной системы в ту или иную сторону (уравнения 1, 2) [7]. Кроме того, влияние температуры определяет скорость изъятия или продукции CO_2 в поверхностном слое вод за счёт изменения интенсивности продукционно-деструкционных процессов (уравнение 3) [5, 6].

Внутренние моря являются одними из самых динамичных в биогеохимическом отношении систем Мирового океана и характеризуются высокими значениями скорости и пространственно-временной изменчивости первичной продукции [8–10], реминерализации и захоронения органического углерода [11, 12]. К таким экосистемам можно отнести Чёрное море — внутреннее, полузамкнутое, межконтинентальное море [13, 14]. Для этого моря характерны колебания солёности и температуры [13], высокие величины и сезонные изменения первично-продукционных процессов [8–10], высокие значения щёлочности, общего неорганического углерода [15, 16], широкий диапазон изменения кислотно-основных и окислительно-восстановительных условий [17, 18], значительная антропогенная нагрузка [14].

Ранее систематические прямые измерения CO_2 в регионе Чёрного моря не проводились, а имеющиеся данные носят эпизодический характер и не обобщались.

Целью данной работы является изучение внутригодовой динамики $p\text{CO}_2$ в поверхностном

слое вод Чёрного моря по данным прямых измерений в 2015–2021 гг., в том числе с учётом внутригодовых изменений парциального давления CO_2 в атмосфере над поверхностью Чёрного моря.

Данные были получены в ходе выполнения экспедиционных исследований на НИС “Профессор Водяницкий” в различные гидрологические сезоны — с апреля по декабрь. В соответствии с предложенным в работе [13] подходом к весеннему гидрологическому сезону были отнесены апрель–июнь; летнему — июль–сентябрь; осеннему — октябрь–декабрь. Район исследований и обобщённая схема станций отбора проб для прямого определения CO_2 представлены на рис. 1.

Анализ проб выполнялся на борту судна в процессе отбора проб, чтобы исключить возможные изменения содержания CO_2 в процессе хранения проб. Отбор проб воды осуществлялся из поверхностного слоя (1.5–3 м) с помощью погружного насоса. Отбор проб из приводного слоя атмосферы выполнялся на высоте 10 м над уровнем моря таким образом, чтобы избежать поступления CO_2 от рабочих механизмов судна. Измерения температуры, солёности поверхностного слоя вод проводились зондирующим комплексом Sea-Bird 911 plus CTD. Для прямого определения объёмной концентрации и парциального давления CO_2 приводного слоя атмосферы и поверхностного слоя вод использовался инфракрасный анализатор LI-7000, который обеспечивает измерение концентрации CO_2 в диапазоне 0–3000 мкмоль/моль и паров воды в диапазоне

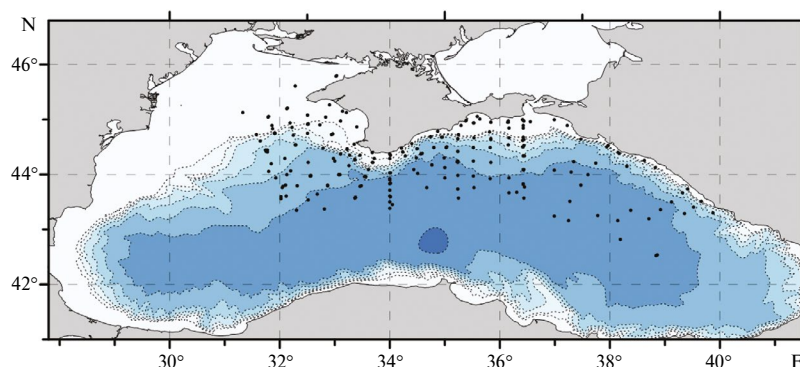


Рис. 1. Районы исследования и точки отбора проб в северной части Чёрного моря.

0–60 ммоль/моль с погрешностью 1% от измеряемого значения [19]. Калибровка прибора выполнялась ежедневно по чистому аргону (объёмная доля CO₂ = 0 ммоль/моль) и аттестованной поверочной смеси с объёмной долей CO₂ = 440 ммоль/моль. В качестве газа-носителя использовался аргон высшего сорта (объёмная доля водяного пара 0.0009%, объёмная доля углеродсодержащих соединений в пересчете на CO₂ — не более 0.00034%). Объёмную концентрацию CO₂ в воде определяли с помощью специального модуля (эквивалентатора), обеспечивающего контакт анализируемой воды и воздуха для достижения равновесного $p\text{CO}_2$ в газовой фазе. Основные данные по результатам экспедиционных исследований показаны в таблице 1.

Среднее значение $p\text{CO}_2$ в поверхностном слое вод по данным прямых измерений составляет 460 мкатм, при диапазоне изменений от 324 до 570 мкатм, т.е. диапазон изменчивости $p\text{CO}_2$ составляет 25–30% от среднего значения.

Средние значения $p\text{CO}_2$ для глубоководного (глубина более 200 м) и шельфового (глубина по изобате до 200 м) районов статистически не отличались (таблица 1). С учётом этого далее рассматриваются обобщённые по акватории моря данные.

На рис. 2 а показан внутригодовой ход $p\text{CO}_2$ в поверхностном слое вод (чёрная сплошная кривая), $p\text{CO}_2$ в приповерхностном слое атмосферы (синяя сплошная кривая) и $p\text{CO}_2$ в поверхностном

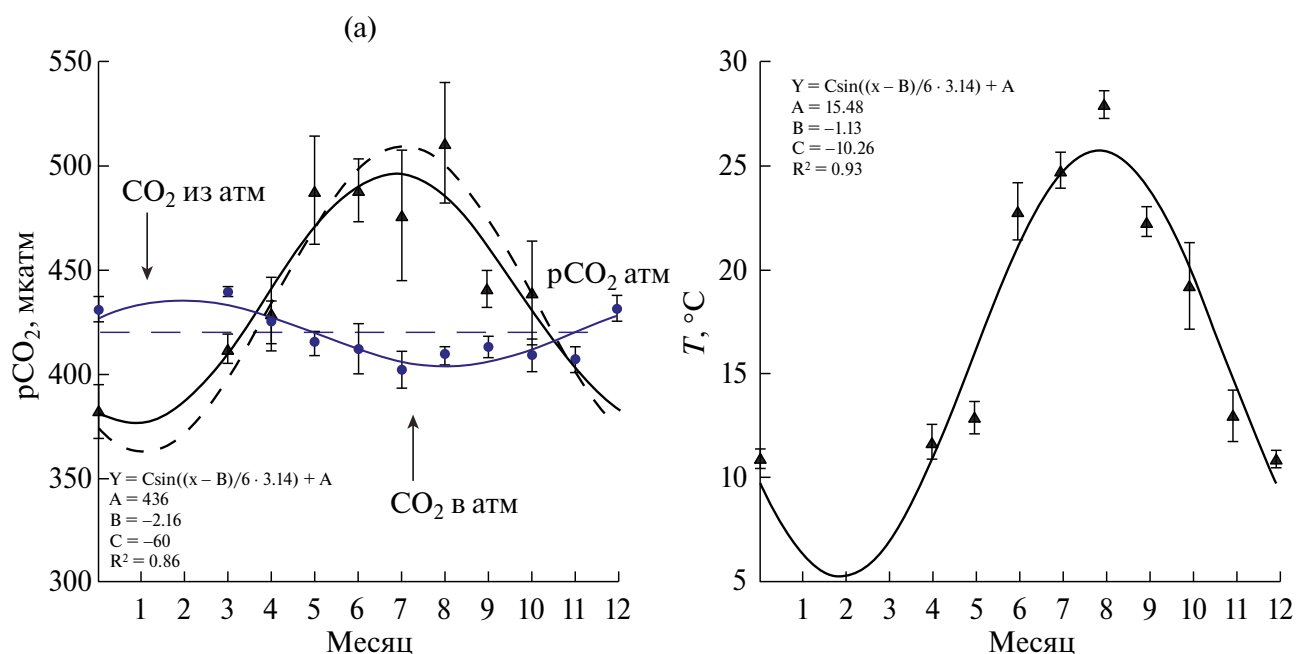


Рис. 2. Внутригодовой ход $p\text{CO}_2$ (а) и температуры (б) поверхностного слоя вод, осреднённые по натурным данным.

Таблица 1. Характеристики изменений величин $p\text{CO}_2$, температуры и солёности поверхностного слоя вод Черного моря по данным экспедиционных исследований 2015–2021 гг.

Рейс, дата (дд.мм.гг)	Шельфовые районы				Глубоководная часть			
	$p\text{CO}_2$, мкатм среднее	$p\text{CO}_2$, мкатм, диапазон	Температура (SST), °C	Солёность (SSS)	$p\text{CO}_2$, мкатм среднее	$p\text{CO}_2$, мкатм, диапазон	Температура (SST), °C	Солёность (SSS)
ПВ 81, 03.11–11.11.15	–	–	–	–	327±3	324–332	15.29±0.35	18.30±0.03
ПВ 87, 30.06 – 20.07.16	503±21	473–541	25.18±0.24	17.87±0.11	462±3	458–465	25.60±0.44	18.01±0.08
ПВ 89, 30.09 – 19.10.16	419±27	400–470	18.38±0.09	18.16±0.01	419	–	20.11	18.52
ПВ 91, 16.11 – 05.12.16	–	–	–	–	395±6	380–400	11.96±0.50	18.31±0.06
ПВ 94, 22.04 – 05.05.17	455±13	418–466	11.76±0.55	18.37±0.08	480±33	423–527	12.94±0.89	18.35±0.12
ПВ 95, 14.06 – 03.07.17	510±16	483–532	21.66±2.44	18.11±0.12	500±16	463–555	22.90±1.10	18.28±0.19
ПВ 98, 14.11 – 28.11.17	371±9	357–380	13.14±0.26	18.34±0.03	361±8	351–380	12.63±0.38	18.43±0.02
ПВ 101, 14.12 – 28.12.17	337±7	330–344	11.30±0.67	18.38±0.01	340±5	325–345	10.92±0.36	18.47±0.05
ПВ 102, 09.06 – 02.07.18	515	–	21.07	18.32	502±13	472–515	23.28±1.03	18.12±0.11
ПВ 108, 17.07 – 04.08.19	447±17	434–502	24.20±1.06	17.20±0.24	471±15	440–490	24.79±0.87	18.20±0.26
ПВ 114, 15.09 – 10.10.20	463±38	441–549	22.67±1.61	18.39±1.23	435±6	429–441	22.31±0.08	18.67±0.08
ПВ 117, июнь – август 2021 г.	490±17	432–500	27.86±0.36	18.24±0.31	529±21	435–570	28.08±0.72	18.72±0.25
ПВ 119, 03.09 – 28.09.21	438±9	409–466	22.81±0.56	18.32±0.10	441±8	428–470	22.00±0.64	18.53±0.19

слое вод с учётом сезонного хода атмосферного $p\text{CO}_2$ (чёрная пунктирная линия). По сглаженному профилю синусоиды по данным 2015–2021 гг. среднегодовое значение $p\text{CO}_2$ составляет 436 мкاتم (коэффициент А в уравнении на рис. 2а). Внутригодовой диапазон колебаний $p\text{CO}_2$ — ± 60 мкاتم (коэффициент С в уравнении на рис. 2 а). Данные измерений в январе–феврале отсутствуют, однако можно предположить “замыкание” кривой хода $p\text{CO}_2$ в синусоиду и его минимальные значения в этот период (рис. 2а).

Внутригодовой ход $p\text{CO}_2$ в поверхностном слое вод моря аналогичен ходу температуры со смещением достижения экстремумов в 1 месяц (рис. 2). Это обусловлено тем, что увеличение температуры приводит к снижению растворимости CO₂ и одновременно — к значительному увеличению степени диссоциации угольной кислоты, как результат, росту величины $p\text{CO}_2$. В весенне-летний период отставание скорости роста $p\text{CO}_2$ от температуры (рис. 2) обусловлено связыванием CO₂ в первично-продукционных процессах.

В летне-осенний период интенсивность процессов окисления органического вещества превышает скорость первично-продукционных процессов, тем самым увеличивая скорость роста $p\text{CO}_2$. Снижение температуры в осенне-зимний период способствует смещению равновесия в сторону продукции карбонатов и изъятию CO₂ из воды (уравнение 1). Минимальные наблюдаемые величины $p\text{CO}_2$ приходятся на декабрь, при этом минимальные значения $p\text{CO}_2$ стоит ожидать в январе, затем с февраля концентрация CO₂ снова увеличивается (рис. 2 а), замыкая годовой ход $p\text{CO}_2$ в морской воде.

В январе определяющим динамику $p\text{CO}_2$ фактором должны служить абиотические процессы. Поверхностные воды недонасыщены CO₂ с учётом растворимости CO₂ и состояния карбонатной системы при более низких температурах и по сравнению с $p\text{CO}_2$ в атмосфере. В этот период наиболее активен конвективный перенос глубинных вод [13], обогащённых углекислым газом, однако вклада динамики вод недостаточно для обеспечения равновесных концентраций CO₂. Низкие температуры поверхностного слоя вод способствуют увеличению растворимости CO₂ [4, 5], но в большей степени способствуют смещению равновесий в сторону образования карбонатов и изъятия CO₂ (уравнение 1, слева направо), тем самым приводя к минимальным

значениям $p\text{CO}_2$ в воде и переносу CO₂ из атмосферы в воду.

В конце февраля–марте в поверхностном слое вод должно наблюдаться постепенное увеличение $p\text{CO}_2$. Во-первых, начинается прогрев поверхностных вод, что приводит к сдвигу состояния карбонатной системы в сторону увеличения концентрации CO₂. Во-вторых, сохраняющаяся интенсивная вертикальная конвекция обеспечивает поступление CO₂ и биогенных веществ с глубинными водами. Поступление биогенных веществ и прогрев поверхностных вод (рис. 2б) при достаточной освещённости обеспечивает рост фитопланктона [8], что сопровождается изъятием CO₂ в результате смещения равновесий в сторону образования карбонатов и органического вещества (уравнение 2 и 3, слева направо). Однако преобладающим процессом, обеспечивающим увеличение $p\text{CO}_2$, является сдвиг состояния карбонатной системы в сторону большего содержания CO₂ (уравнение 1, справа налево) и поступление CO₂ из атмосферы.

В апреле при росте температуры продолжающееся развитие фитопланктона должно приводить к более существенному снижению содержания CO₂ в поверхностном слое вод и увеличению содержания кислорода (уравнение 3). Однако на внутригодовом ходе видно увеличение $p\text{CO}_2$ — поверхностные воды уже пересыщены CO₂ относительно атмосферы ($p\text{CO}_2$ 438 мкاتم и 407 мкاتم соответственно) (рис. 2а). Вклад биотических факторов, по всей видимости, не является преобладающим. Вероятнее всего, в данный период увеличение температуры способствует смещению равновесий в сторону накопления CO₂ (уравнение 1, справа налево). Кроме того, формирование термоклина [13] должно ограничивать поток CO₂ в нижележащие слои вод и способствовать его накоплению в поверхностном слое вод.

Далее от апреля к августу наблюдается увеличение концентрации CO₂, с максимальными концентрациями в июле (рис. 2а). Это обусловлено вкладом как биологического фактора — разложением образовавшегося в весенний период фитопланктона (уравнение 3, справа налево) и продолжающимся ростом температуры (рис. 2б). В этом случае, как преобладающие биологические процессы окисления органического вещества, так и сдвиг в состоянии карбонатной системы (уравнение 1, справа налево) приводят к увеличению $p\text{CO}_2$. Кроме того, в мае–июле ежегодно отмечается цветение кокколитофоров [8, 10],

фитопланктона с карбонатным скелетом, развитие которых сопровождается не только процессами трансформации органического вещества (уравнение 3), но и образованием карбонатов кальция и углекислого газа (уравнение 2). Всё это приводит к увеличению концентрации CO_2 .

В сентябре–декабре содержание CO_2 в поверхностном слое вод начинает снижаться. Снижение температуры поверхностного слоя вод, наблюдаемое в этот период (рис. 2б), способствует смещению равновесий в сторону образования карбонатов и снижению $p\text{CO}_2$ (уравнение 1, слева направо). К сентябрю интенсивность первично-продукционных процессов затухает [9] и при достаточно высоких температурах (средняя температура 22°C) должны преобладать процессы окисления органического вещества, что обеспечивает продукцию CO_2 . Из этого следует, что в данный период физические и биологические процессы обеспечивают изменения в содержании CO_2 разной направленности, но физические процессы имеют преобладающее влияние. К ноябрю–декабрю величина $p\text{CO}_2$ значительно снижается, достигая 350 мкатм, что ниже атмосферного $p\text{CO}_2$ (около 420 мкатм).

Таким образом, можно сделать вывод, что на внутригодовую динамику $p\text{CO}_2$ наибольшее влияние оказывает абиотический фактор (температура поверхностного слоя вод, а в зимний период добавляется динамика вод). Продукционно-деструкционные химико-биологические процессы, интенсивность которых также зависит от температуры, обеспечивают потребление CO_2 в весенне-летний период и его продукцию в осенне-зимний период. Однако совпадение внутри годового хода температуры и $p\text{CO}_2$ в поверхностном слое вод показывает, что абиотические процессы имеют преобладающее значение, а биотические процессы могут лишь замедлить скорость роста $p\text{CO}_2$ в весенне-летний период и ускорить в осенне-зимний период года.

Интересен результат сравнения внутригодовых изменений CO_2 в воде и атмосфере (рис. 2). В то время как содержание CO_2 в воде характеризуется синусоидой с минимумом в зимний период и максимумом в летний период, для содержания CO_2 в приводной атмосфере характерен противоположный характер синусоидальных изменений с минимумом летом и максимумом зимой. Как было показано выше, содержание CO_2 в воде определяется преимущественно влиянием температуры на состояние карбонатной системы и в меньшей степени изменениями интенсивности продукционно-деструкционных процессов.

В отличие от моря, динамика содержания CO_2 в атмосфере зависит от внешних факторов: увеличение поступления CO_2 в атмосферу в результате сжигания ископаемого топлива в зимний период и преимущественное поглощение CO_2 в процессах фотосинтеза в летний период. Такой противоположный характер внутригодовых изменений содержания CO_2 в воде и атмосфере приводит к тому, что градиент $p\text{CO}_2$ дополнительно увеличивается в летний период и снижается в холодный период года из-за сезонных изменений содержания CO_2 в приводном слое атмосферы.

В качестве выводов можно отметить, что по данным прямых измерений в 2015–2021 гг. величины $p\text{CO}_2$ в поверхностном слое вод изменялись в пределах от 324 до 570 мкатм, при среднем значении 460 мкатм. Статистически значимой разницы между средними величинами $p\text{CO}_2$ глубоководного и шельфового районов не было.

Внутригодовой ход средних значений $p\text{CO}_2$ характеризуется синусоидальной кривой с минимумом в январе–феврале и максимумом в июле. Внутригодовой ход $p\text{CO}_2$ совпадал с ходом температуры, что обусловлено влиянием температуры на состояние карбонатной системы. Вклад продукционно-деструкционных процессов выражен слабее по сравнению с температурным фактором.

Поскольку направление потока зависит исключительно от соотношения величин $p\text{CO}_2$ в воде и атмосфере, то можно сделать вывод, что в период с апреля по октябрь воды северной части Чёрного моря являются источником CO_2 для атмосферы, а с ноября по март — поглощают CO_2 из атмосферы (рис. 2а).

БЛАГОДАРНОСТИ

Измерения проведены в Центре коллективного пользования “НИС Профессор Водяницкий” Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра “Институт биологии южных морей имени А.О. Ковалевского РАН”.

ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена в рамках темы государственного задания ФГБУН МГИ FNNN-2022-0002 “Мониторинг карбонатной системы, содержания и потоков CO_2 в морской среде Чёрного и Азовского морей” (Шифр: “Карбоновый полигон”) и гранта № 169-15-2023-002 от 01.03.2023 Федеральной службы по гидрометеорологии

и мониторингу окружающей среды “Оценка зависимости потоков CO₂ на поверхности Чёрного моря от физико-химических характеристик морской среды и получение характеристик сезонных изменений потоков”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Feely R. A., Sabine C. L., Takahashi T. et al. Uptake and storage of carbon dioxide in the ocean: The global CO₂ survey // *Oceanography*. 2001. 14(4). P. 18–32.
2. Friedlingstein P., O’Sullivan M., Jones M. W. et al. Global carbon budget 2023 // *Earth Syst. Sci. Data*. 2023. 15. 5301–5369. <https://doi.org/10.5194/essd-15-5301-2023>
3. Takahashi T., Sutherland S. C., Sweeney C. et al. Global sea-air CO₂ flux based on climatological surface ocean pCO₂, and seasonal biological and temperature effects // *Deep-sea Research Part I: Topical Studies in Oceanography*. 2002. 49. P. 1601–1622. [https://doi.org/10.1016/S0967-0645\(02\)00003-6](https://doi.org/10.1016/S0967-0645(02)00003-6)
4. Zeebe R. E., Wolf-Gladrow D. CO₂ in seawater: equilibrium, kinetics, isotopes. The Netherlands: Elsevier. *Oceanogr.*, 2001. 65. 360 p.
5. Millero F. J. The marine inorganic carbon cycle // *Chem. Rev.* 2007. 107. P. 308–341. <https://doi.org/10.1021/cr0503557>
6. Cai W.-J., Xu Y.-Y., Feely R. A. et al. Controls on surface water carbonate chemistry along North American ocean margins // *Nature Communications*. 2020. 11. 2691. <https://doi.org/10.1038/s41467-020-16530-z>
7. Makkaveev P. N. Dissolved inorganic carbon in the ocean and climate // *Water Resources*. 2013. 40(7). P. 677–683. <https://doi.org/10.1134/S0097807813070075>
8. Востоков С. В., Лобковский Л. И., Востокова А. С. и др. Сезонная и многолетняя изменчивость фитопланктона в Чёрном море по данным дистанционного зондирования и контактными измерениями хлорофилла // *ДАН*. 2019. Т. 485. №1. С. 99–103. <https://doi.org/10.31857/S0869-5652485199-103>
9. Ковалёва И. В., Суслин В. В. Интегральная первичная продукция в глубоководных районах Черного моря в 1998–2015 годах // *Морской гидрофизический журнал*. 2022. Т. 38. № 4. С. 432–445. <https://doi.org/10.22449/0233-7584-2022-4-432-445>
10. Vostokov S. V., Vostokova A. S., Vazyulya S. V. Seasonal and long-term variability of coccolithophores in the Black Sea according to remote sensing data and the results of field investigations // *J. Mar. Sci. Eng.* 2022. 10. 97. <https://doi.org/10.3390/jmse10010097>
11. Bates N. R. Seawater carbonate chemistry distributions across the Eastern South Pacific Ocean sampled as part of the GEOTRACES project and changes in marine carbonate chemistry over the past 20 years // *Front. Mar. Sci.* 2018. 5. 398. <https://doi.org/10.3389/fmars.2018.00398>
12. Bauer J. E., Cai W.-J., Raymond P. A. et al. The changing carbon cycle of the coastal ocean // *Nature*. 2013. 504. P. 61–70. <https://doi.org/10.1038/nature12857>
13. Иванов В. А., Белокопытов В. Н. Океанография Черного моря. Севастополь: Морской гидрофизический институт, 2011. 212 с.
14. Bakan G., Büyükgüngör H. The Black Sea // *Marine Pollution Bulletin*. 2000. 41(1–6). P. 24–43. [https://doi.org/10.1016/S0025-326X\(00\)00100-4](https://doi.org/10.1016/S0025-326X(00)00100-4)
15. Моисеенко О. Г., Коновалов С. К., Козловская О. Н. Внутригодовые и многолетние изменения карбонатной системы аэробной зоны Черного моря // *Морской гидрофизический журнал*. 2010. 6. С. 42–57.
16. Hiscock W. T., Millero F. J. Alkalinity of the anoxic waters in the Western Black Sea // *Deep-Sea Research II*. 2006. 53. P. 1787–1801. <https://doi.org/10.1016/J.DSR2.2006.05.020>
17. Glazer B. T., Luther G. W., Konovalov S. K. et al. Spatial and temporal variability of the Black Sea suboxic zone // *Deep-sea Research II*. 2006. 53. P. 1756–1768. <https://doi.org/10.1016/J.DSR2.2006.03.022>
18. Konovalov S. K., Murray J. W., Luther III G. W. Basic processes of Black Sea biogeochemistry // *Oceanography*. 2005. 18(2). P. 24–35. <https://doi.org/10.5670/oceanog.2005.39>
19. Хоружий Д. С. Использование приборного комплекса AS-C3 для определения парциального давления углекислого газа и концентрации неорганического углерода в морской воде // *Экологическая безопасность прибрежной и шельфовой зон и комплексное использование ресурсов шельфа*. 2010. 23. С. 260–272.

NEW VISION OF CO₂ CONTENT IN THE SURFACE WATERS OF THE BLACK SEA ACCORDING TO DIRECT MEASUREMENTS

Corresponding Member of the RAS **S. K. Konovalov, N. A. Orekhova[#]**

*Marine Hydrophysical Institute of the Russian Academy of Sciences,
Sevastopol, Russian Federation*

[#]E-mail: natalia.orekhova@mhi-ras.ru

Pioneer results of high-precision direct determination of CO₂ in the surface waters of the Black Sea have been presented in this paper. This data has made possible high precision characteristics of the content and intra-annual variations of CO₂. The average annual value of $p\text{CO}_2$ is 436 μatm , which is higher than the average annual value of the near sea surface atmosphere (420 μatm). The analysis of seasonal variability has revealed about 30% decrease in sea water $p\text{CO}_2$ from late spring to autumn. The minimum values of $p\text{CO}_2$ are detected in January – February, the maximum ones in July. Seasonal variations in the CO₂ content in the near sea surface atmosphere have revealed an inverse relationship – with maximum values in February and minimum values in July. This indicates different mechanisms of the CO₂ evolution in the air and seawater. Seasonal variations in the intensity of burning organic carbon, as external sources, influence the content of CO₂ in the atmosphere. Variations in temperature and the state of the carbonate system, as abiotic factors, govern $p\text{CO}_2$ in water. In the summer-to-autumn period, $p\text{CO}_2$ is governed by a combination of abiotic and biotic factors – variations in temperature and intensity of production and transformation of organic matter. The ratio of abiotic to biotic factors varies from season to season, but abiotic factors remain primary throughout the year.

Keywords: carbon dioxide, CO₂, carbonate system, Black Sea