

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ  
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКИЙ  
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ГИДРОМЕТЕОРОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

*На правах рукописи*

ГРЕБНЕВА ЕЛЕНА АЛЕКСАНДРОВНА

**РОЛЬ ВОДОРОДНОГО ПОКАЗАТЕЛЯ  
КАК ИНДИКАТОРА ИЗМЕНЕНИЙ МОРСКОЙ СРЕДЫ ЧЁРНОГО МОРЯ  
ПОД ВЛИЯНИЕМ КЛИМАТИЧЕСКИХ ФАКТОРОВ И  
БИОГЕОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ**

1.6.21 – Геоэкология

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание учёной степени  
кандидата географических наук

Научный руководитель  
д. г. н., проф.  
Шилин Михаил Борисович

Санкт-Петербург – 2025

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
ГЛАВА 1 ДОЛГОСРОЧНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ ВОДОРОДНОГО ПОКАЗАТЕЛЯ (рН) В ВОДАХ МИРОВОГО ОКЕАНА И ЧЁРНОГО МОРЯ: ОТ ПЕРВЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ ДО СОВРЕМЕННЫХ ТЕНДЕНЦИЙ.....	15
1.1 Водородный показатель (рН).....	15
1.2 Изменчивость водородного показателя в Мировом океане.....	16
1.3 Водородный показатель в Чёрном море.....	23
Выводы к Главе 1.....	28
ГЛАВА 2 ИСХОДНЫЕ ДАННЫЕ И МЕТОДЫ ОБРАБОТКИ.....	30
2.1 Данные наблюдений рН в Чёрном море в XIX начале XX веков и методы определения.....	30
2.1.1 Характеристика данных в глубоководной части Черного моря конца XIX – начала XX веков.....	33
2.1.2 Характеристика данных в северо-западной части Черного моря конца XIX – начала XX веков.....	37
2.2 Данные современных экспедиционных исследований 2019-2022 гг.....	38
2.3 Данные Биогеохимического ре-анализа Черного моря.....	40
2.4 Верификация данных о рН биогеохимического ре-анализа Черного моря (СMEMS BS-Biogeochemistry) по результатам экспедиционных исследований 2019–2020 гг.....	41
2.5 Дополнительные источники данных. Сток реки Дунай и биометрия мидий <i>Mytilus galloprovincialis</i> .....	46
Выводы к Главе 2.....	47

ГЛАВА 3 КЛИМАТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ВОДОРОДНОГО ПОКАЗАТЕЛЯ (рН) В ЧЁРНОМ МОРЕ.....	48
3.1 Климатическое распределение поля рН в глубоководной части моря и его сезонная изменчивость.....	48
3.1.1 Климатическое поле рН на горизонте 0 м.....	48
3.1.2 Климатическое поле величины рН в слое 50–150 м.....	49
3.1.3 Сезонная изменчивость горизонтального распределения рН.....	50
3.1.4 Сезонный ход рН в глубоководной части Чёрного моря.....	51
3.1.5 Вертикальная структура рН и ее сезонная изменчивость.....	52
3.2 Климатические характеристики водородного показателя вод северо-западной части Черного моря, приустьевой акватории у р. Дунай и его сезонная изменчивость.....	55
3.2.1 Пространственная структура поля рН.....	55
3.2.2 Сезонный ход величина рН.....	57
3.3 Межгодовые изменения рН в глубоководной части Чёрного моря..	60
3.3.1 Расчет эквидистантного временного ряда рН в глубоководной части Чёрного моря. Спектральный анализ.....	60
3.3.2 Роль региональных гидрометеорологических условий в формировании аномальных величин рН верхнего слоя вод глубоководной части Черного моря.....	67
3.4 Оценка климатического тренда рН в поверхностных водах открытой части Чёрного моря за период с 1957 по 2022 гг.....	77
Выводы к Главе 3.....	85
ГЛАВА 4 МОДЕЛИРОВАНИЕ ДОЛГОСРОЧНОЙ ДИНАМИКИ рН ЧЁРНОГО МОРЯ И ПРОГНОЗИРУЕМОЕ ВОЗДЕЙСТВИЕ НА <i>Mytilus galloprovincialis</i> .....	87
4.1 Прогностическая модель долгосрочных изменений рН.....	87

4.2 Влияние прогнозируемого снижения рН Чёрного моря на рост мидии <i>Mytilus galloprovincialis</i> .....	96
Выводы к Главе 4.....	99
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	100
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ.....	104
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ.....	105
ПРИЛОЖЕНИЕ А.....	121

## ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность темы исследования.** Моря и океаны играют ключевую роль в глобальном углеродном цикле, поглощая  $\text{CO}_2$ . Опубликованные оценки показывают, что около 30% углекислого газа, выбрасываемого в атмосферу в результате хозяйственной деятельности, поглощается Мировым океаном. Отчет, опубликованный в 2018 году [Quéré et al., 2018], констатирует трехкратное увеличение объёма выбросов  $\text{CO}_2$  в 2017 году по сравнению с 1960 годом, что и приводит к уменьшению величины рН его верхнего слоя [Gattuso, Hansson, 2011]. Водородный показатель (величина рН) – один из важнейших интегральных характеристик, выражающих направленность биогеохимических процессов в морской среде. Тенденцию изменения величины рН наряду с глобальным потеплением, признано считать одним из основных индикаторов изменения климата антропогенного происхождения. Эта ситуация обусловлена увеличением концентрации  $\text{CO}_2$  в приземном слое нижней тропосферы антропогенного происхождения [Gattuso, Hansson, 2011; Gattuso et al., 2015; Schulz et al., 2009]. Имеются многочисленные свидетельства долговременного подкисления верхнего слоя вод различных частей Мирового океана и его окраинных морей. За период с 1950 по 2020 гг. средняя величина рН в поверхностных водах Мирового океана снизилась примерно до с 8,15 до 8,05 (или около 0,014 ед. рН за 10 лет) [Terhaar, Frölicher, Joos, 2023]. В верхнем слое вод Тихого океана (между Гавайями и Аляской) количество ионов водорода с 1995 по 2010 гг. увеличилось на 6 % (или около 4% за десятилетие). В водах Северной Атлантики с 1993 по 2017 гг. величина рН снижалась со скоростью 0,017 ед. рН за десятилетие [Leseurre, Monaco, Reverdin et al., 2020]. Повышение кислотности океанических вод приводит к уменьшению насыщения карбоната кальция у кальцифицирующих видов. Снижение рН уменьшает доступность карбонат-ионов ( $\text{CO}_3^{2-}$ ), необходимых для формирования раковины из  $\text{CaCO}_3$ . Морские виды, которые используют карбонат кальция ( $\text{CaCO}_3$ ) для формирования защитных покровов или скелетных элементов, известные как

кальцифицирующие организмы, сталкиваются с серьёзной опасностью на протяжении всего жизненного цикла: во время развития личинок, роста молоди и у взрослых особей. [Gazeau et al., 2013; Ross et al., 2011; Bechmann et al., 2011; Thomsen et al., 2013; Parker et al. 2013]. Снижение концентрации карбонат-ионов способно не только осложнять процесс образования кальцийсодержащих биологических структур, но и повышать риск их разрушения [Wang et al., 2020; Zhao et al., 2017; Fitzner et al., 2015]. Истончение раковины приводит уязвимости к хищникам и механическим повреждениям [Michaelidis, Ouzounis, Palmeras, Pörtner, 2005]. В значительной степени именно поэтому тенденциям изменения величины рН в океанических водах в настоящее время уделяется большое внимание [Andersson et al., 2008]. Многочисленные исследования подтверждают, что скорость изменения рН беспрецедентна и уже потенциально опасна для многих кальцифицирующих морских видов.

Особую актуальность эти выводы приобретают в контексте Чёрного моря. В этих условиях особенно уязвимыми популяции мидий *Mytilus galloprovincialis* [Michaelidis et al., 2005]. Двустворчатые моллюски *M. galloprovincialis*, являющиеся по способу питания фильтраторами выполняют функцию биологических фильтров и представляют собой важнейший компонент прибрежной экосистемы. Этот вид формирует мидиевые банки и участвует в биогеохимических циклах. Двустворчатые моллюски доминируют в макрофауне лиманов и заливов. Изучение влияния закисления на черноморскую мидию *M. Galloprovincialis* приобретает особую научную и практическую значимость. Морские хозяйства, выращивают этот основной промысловых вид мидии. Большое количество ферм расположено вдоль береговой линии Черного моря, включая Крымский полуостров и Краснодарский край. В связи с этим доминирующий вид *M. galloprovincialis* представляет не только экологическую, но и экономическую ценность.

В водах Мирового океана пространственно-временная изменчивость водородного показателя (рН) хорошо изучена и получены оценки его долгопериодной тенденции. Исследования климатических параметров

водородного показателя в Черном море на обширном материале ранее не проводились. Эпизодические данные о рН приводятся в работах [Чигирин, 1930; Бруевич, 1953; Скопинцев, 1975; Куфтаркова, 1980; Коновалов, Рябинин, 1987; Симонов, Альтман, 1992]. Тенденции изменения рН в водах Черного моря представлены также в работах [Elge, 2021; Polonsky, 2012], но в связи с недостаточным количеством региональных данных о водородном показателе эти исследования ограничены периодом времени, относящимся к второй половине XX века.

Таким образом, комплексный анализ пространственно-временной изменчивости рН в Чёрном море и учет ключевых факторов (климатические изменения, естественные циклы), позволит не только сформировать целостное представление о состоянии экосистемы но и спрогнозировать ее дальнейшую динамику, а также дать актуальную оценку последствий закисления для коммерчески значимых видов.

**Объект исследования** – Водородный показатель (рН) в Черном море.

**Предмет исследования** – Пространственно-временная изменчивость водородного показателя (рН) в водах Чёрного моря и его связь с климатическими факторами и биогеохимическими процессами.

**Цель исследования** – Выявление роли рН как геоэкологического фактора Чёрного моря.

В соответствии с поставленной целью сформулированы и решены следующие **научные задачи**:

1. Проанализировать климатические характеристики рН в глубоководной части Чёрного моря.
2. Проанализировать климатические характеристики рН в северо-западной части Чёрного моря, акватории приустьевоего взморья р. Дунай.
3. Оценить межгодовые низкочастотные колебания рН в глубоководной части Чёрного моря и определить их связь с региональными гидрометеорологическими условиями в различные фазы глобальных

климатических мод (Североатлантическое колебание (САК), Восточноатлантическое колебание (ВАК), Восточноатлантическое–Западнороссийское колебание (ВАЗРК) и Скандинавское колебание (СК).

4. Оценить климатический тренд рН в поверхностных водах Чёрного моря за период с 1957 по 2022 гг.

5. Создать прогностическую модель, связывающую ожидаемое снижение рН вод Чёрного моря с изменением морфометрических показателей раковин *M. galloprovincialis* в долгосрочной перспективе до 2300 года.

**Соответствие диссертации паспорту научной специальности.**

Диссертация соответствует паспорту научной специальности 1.6.21 – «Геоэкология» по пунктам 1. «Изучение состава, строения, свойств, процессов, физических и геохимических полей геосфер Земли как среды обитания человека и других организмов», 5. Природная среда и индикаторы ее изменения под влиянием естественных природных процессов и хозяйственной деятельности человека (химическое и радиоактивное загрязнение биоты, почв, пород, поверхностных и подземных вод), наведенных физических полей, изменения состояния криолитозоны» и 14. «Научные основы организации геоэкологического мониторинга природотехнических систем и обеспечение их экологической безопасности, разработка средств контроля состояния окружающей среды».

**Научная и практическая значимость результатов.** Настоящее исследование вносит существенный вклад в развитие геоэкологии, раскрывая комплексные взаимосвязи между климатическими изменениями и состоянием морских экосистем Черного моря. Работа посвящена решению актуальной научной проблемы - изучению пространственно-временной динамики водородного показателя в условиях глобального антропогенного воздействия на морскую среду.

С фундаментальной точки зрения, исследование расширяет понимание механизмов трансформации морских экосистем под влиянием климатических факторов. Установленные закономерности изменения водородного показателя, включая выявленный тренд снижения на 0,024 единицы за десятилетие и связь

межгодовых колебаний рН с циклическими климатическими процессами, представляют важный вклад в развитие теории геоэкологических изменений морской среды.

**Практическая значимость.** Работа вносит существенный вклад в развитие методологии геоэкологических исследований морских экосистем и создает научную основу для управления природно-хозяйственными системами Черноморского региона в условиях глобальных изменений. Полученные результаты позволяют оценить масштабы и последствия антропогенного воздействия на экосистему Черного моря, что особенно важно для разработки стратегий адаптации к изменению климата. Особую ценность представляет выявленная зависимость между подкислением вод и состоянием биоты (в частности, сокращением размеров мидии *Mytilus galloprovincialis* на 24,5%), что демонстрирует каскадный характер антропогенного воздействия в системе «атмосфера-гидросфера-биота».

Зарегистрированные программы для ЭВМ могут служить алгоритмом для прогнозирования экстремальных значений рН и быть использованы в гидрометеорологических службах и образовательных курсах по геоэкологии.

**Материалы и методы исследования.** Работа выполнена на основе компьютерной обработки данных ре-анализа BLKSEA\_MULTIYEAR\_BGC\_007\_005; исторических данных контактных наблюдений [World Ocean Database (WOD Explorer, NOAA); EMODnet Chemistry; Sea Data Net-2; TU-Black Sea Project Database, n.d.; Goyet et. al., 1991; Moiseenko et al. 2011] и данных актуальных экспедиционных исследований [Полонский, Гребнева, 2023] с применением современных объективных методов обработки данных и математической статистики.

**Основные положения, выносимые на защиту,** содержат результаты, полученные автором впервые, что и определяет научную новизну результатов диссертационной работы, которая состоит в следующем:

1. На основе данных наблюдений о рН за период с 1957–1996 гг. определены закономерности в пространственном распределении рН. В поверхностном слое значения рН варьируются в диапазоне 8,35-8,41 при среднем значении 8,38, демонстрируя снижение с глубиной до величин менее 8,0 на горизонте 150 метров. Наиболее низкие показатели рН наблюдались в центрах циклонических круговоротов, при этом пространственное распределение рН на всех глубинах в значительной степени определялось динамической структурой водных масс. Главной причиной сезонной вариации рН в подповерхностном слое главным образом обусловлены сезонной изменчивостью геострофической циркуляции и связанной с ней скорости вертикальных движений.

Вертикальный профиль характеризовался наличием слабого сезонного подповерхностного максимума, связанного с процессами фотосинтеза, при этом амплитуда сезонных колебаний существенно уменьшалась ниже 50 м.

Сезонная динамика поверхностного рН в открытой части моря хорошо описывается суперпозицией годовой и полугодовой гармоник с общим размахом колебаний около 0,05 единиц. Максимальные значения регистрировались в марте и октябре, что соответствовало периодам весеннего и осеннего цветения фитопланктона, тогда как минимумы наблюдались в июле и декабре-январе.

Спектральный анализ выявил наличие статистически значимой квазипериодической компоненты с периодом около 10 лет. Полученные результаты основаны на разработанной методике интерполяции эквидистантных временных рядов.

С использованием методики разностных композитов показано, что в зимний период положительная фаза Восточно-Атлантического колебания (ВАК+) вызывает снижение рН на 0,08 единиц, тогда как отрицательная фаза (ВАК-) приводит к повышению на 0,09 единиц, формируя межфазную разность в 0,17 единиц рН.

Получена достоверная оценка скорости снижения рН в поверхностным водах глубоководной части Чёрного моря. Результаты показывают, что с 1957 по 2022 год рН снижался со средней скоростью 0,024 единицы за десятилетие.

2. Климатические характеристики рН в северо-западной части Чёрного моря, акватории приустьевого взморья р. Дунай: В поверхностных водах исследуемого района диапазон климатических значений среднегодовых величин рН изменяется в пределах 8,42–8,47 при среднем по полю 8,46 ед. рН. Максимальные величины (8,45–8,47 ед. рН) сосредоточены в районе трансформации и перемешивания речных и морских вод. Вблизи дельты р. Дунай (в области превалирования речных вод) наблюдались более низкие величины 8,42–8,44 ед. рН. Сезонная динамика величины рН на поверхности в значительной степени определяется сезонным циклом в развитии биопродукционных процессов, зависящих от температурных условий и вертикальной стратификации, на которые существенным образом влияет объем стока речных вод. Корреляционная функция, характеризующая влияние расходов р. Дунай на величину рН, достигает максимума при временном сдвиге (запаздывании рН) на два месяца. В придонном слое приустьевого взморья Дуная процесса фотосинтеза практически нет, там происходит активный процесс деструкции (разрушения). Сезонная динамика в придонном слое характеризуется летним минимумом величины рН.

3. Разработанная прогностическая модель изменения рН, учитывающая региональные особенности Черного моря, позволяет более точно прогнозировать последствия подкисления по сравнению с глобальными моделями. По результатам декомпозиции определены устойчивые сезонные колебания водородного показателя со средней амплитудой 0,055 единиц рН, что свидетельствует о выраженной годичной цикличности гидрохимического режима. Обнаружены значимые циклические компоненты с характерными периодами, варьирующимися от краткосрочных (около 8 месяцев) до свыше 2 лет. Установлен статистически значимый отрицательный тренд величиной -0,024 единицы рН за десятилетие, отражающий процесс прогрессирующего подкисления водной среды.

Прогнозируемое снижение рН до 7,5-7,65 к 2300 году будет менее выраженным, чем в Мировом океане (7,3-7,4). Но даже умеренное подкисление в сочетании с другими стресс-факторами (гипоксия, эвтрофикация) может привести к значительным нарушениям у кальцифицирующих организмов. Для мидии *Mytilus galloprovincialis* прогнозируется снижение максимального размера раковины на 24,5% (с 55,71 мм до 42,04 мм), что соответствует потере 13,67 мм абсолютного прироста.

**Достоверность полученных результатов** обеспечивается:

- (1) использованием современных данных из независимого массива ре-анализа, исторических данных контактных наблюдений из обширного числа источников: международные базы океанографических данных; научные публикации, отчеты, сборники, монографии и статьи советских и иностранных ученых, а также данные современных экспедиционных исследований;
- (2) применением методов математической статистики;
- (3) оценкой погрешностей расчета.

**Личный вклад автора.** Все научные результаты диссертационной работы получены при непосредственном участии автора. Контроль качества, статистическая обработка всех данных выполнены лично автором. Современные экспедиционные данные, использованные в диссертации, получены при личном участии автора. Автор диссертационного исследования непосредственно участвовал в организации и проведении экспедиционных работ, включая отбор гидрохимических проб в акватории Чёрного моря в ходе современных морских экспедиций. Автор осуществлял первичной обработку, контроль качества и статистическую обработку этих данных.

Соискатель активно участвовал в обсуждении и интерпретации результатов, подготовке научных публикаций, лично представлял результаты на научных конференциях, семинарах и школах.

**Апробация результатов диссертации.** Основные результаты диссертационной работы докладывались на объединённом семинаре кафедр:

информационные технологии и системы безопасности; высшей математики и физики института Информационных систем и геотехнологий РГГМУ.

Автор представлял результаты на следующих международных и всероссийских научных конференциях и школах: I Черноморской научно-практической конференции МГУ «Проблемы безопасности в современном мире» (Севастополь, 2016 г.); международной научной конференции «Экобиологические проблемы Азово-Черноморского региона и комплексное управление биологическими ресурсами» (Севастополь, 2016г.); международной научно-практической конференции «Системы контроля окружающей среды» (Севастополь, 2016–2024 гг.); международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов» (Севастополь, 2017–2018 гг.); I международном экологическом форуме в Крыму «Крым – эколого-экономический регион. Пространство ноосферного развития» (Севастополь, 2017 г.); IV научно-практической молодежной конференции «Экобиологические проблемы Азово-Черноморского региона и комплексное управление биологическими ресурсами» (Севастополь, 2017 г.); всероссийской конференции «Гидрометеорология и экология: достижения и перспективы развития» (Санкт-Петербург, 2018 г.); всероссийской научной конференции «Моря России» (Севастополь, 2019–2024 гг.); всероссийской он-лайн научной конференции «Актуальные проблемы изучения черноморских экосистем-2020» (Севастополь, 2020 г.); VI всероссийской научной конференции молодых ученых «Комплексные исследования Мирового океана» (Москва, 2021 г.); 3rd Euro-Mediterranean Conference for Environmental Integration (EMCEI-3) «Recent Advances in Environmental Science from the Euro-Mediterranean and Surrounding Regions» (Tunisia, 2021 г.); международной конференции «Изменения климата: причины, риски, последствия, проблемы адаптации и регулирования. Климат–2023» (Москва, 2023 г.); XII–XIII-ой международной научно-практической конференции «Морские исследования и образование: MARESEDU» (Москва, 2023–2024 гг.); всероссийской научной конференции

«Неделя науки Инженерно-строительного института 2025» (Санкт-Петербург, 2025 г.).

**Публикации.** Научные результаты диссертации опубликованы в 13 статьях: 11 статей в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК при Министерстве науки и высшего образования Российской Федерации, входящих в наукометрическую базу РИНЦ, в том числе 2 статьи по специальности 1.6.21 – «Геоэкология» и 2 статьи входящих в наукометрические базы Scopus и Web of Science. Кроме этого, зарегистрировано 2 результата интеллектуальной деятельности (РИД) и опубликовано 22 тезиса докладов, представленных на всероссийских и международных конференциях.

**Структура и объём диссертации.** Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения и списка использованных источников и приложения. Каждая глава разбита на параграфы и завершается выводами. Диссертационная работа содержит 122 страницы машинописного текста, 1 приложение, 39 рисунков и 9 таблиц в основном тексте работы, список использованных источников включает 156 наименований.

**Благодарности.** Автор выражает искреннюю признательность своему научному руководителю, д.г.н. проф. М.Б. Шилину. Автор глубоко благодарен д.т.н., проф. Е.П. Истомину за внимательное отношение и полезные советы при обсуждении результатов работы.

## ГЛАВА 1

ДОЛГОСРОЧНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ ВОДОРОДНОГО ПОКАЗАТЕЛЯ (pH) В  
ВОДАХ МИРОВОГО ОКЕАНА И ЧЁРНОГО МОРЯ: ОТ ПЕРВЫХ  
ИССЛЕДОВАНИЙ ДО СОВРЕМЕННЫХ ТЕНДЕНЦИЙ

## 1.1 Водородный показатель (pH)

Водородный показатель (pH) – это количественная характеристика кислотности в жидкой среде. Он определяет кислотно-щелочной баланс, который влияет на активность и соотношение ионов водорода  $H^+$  при распаде молекулы воды. pH является способом выражения активности катионов водорода в растворах. pH – противоположна по знаку и равна по модулю десятичному логарифму активности (a) катионов водорода ( $H^+$ ), выраженной в молях на литр, которую в сильно разбавленных растворах можно считать равной их равновесной молярной концентрации ( $[H^+]$ ) [Кнунянц и др., 1988].

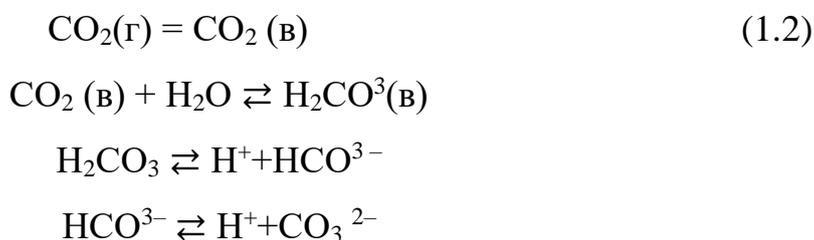
$$pH = -\lg(a_{H^+}) \approx -\lg([H^+]) \quad (1.1)$$

Это понятие (pH) было введено в 1909 г. датским химиком Сёрен Петер Лауриц Сёренсенем. Показатель называется pH, по первым буквам латинских слов *potentia hydrogenii* — сила водорода, или *pondus hydrogenii* — вес водорода. Вообще в химии сочетанием pX принято обозначать величину, равную  $-\lg X$ . Например, силу кислот часто выражают в виде  $pK_a = -\lg K_a$ .

В случае pH буква H обозначает концентрацию ионов водорода ( $H^+$ ), или, точнее, термодинамическую активность гидроксоний-ионов.

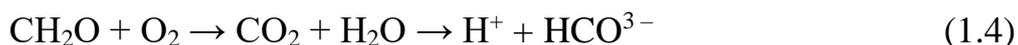
На изменение pH в морской среде оказывают влияние: парциальное давления углекислого газа в атмосфере, а именно растворимость  $CO_2$  в морской воде, гидрофизические и биогеохимические процессы.

Реакции, протекающие при растворении углекислого газа в воду, можно представить следующей серией равновесий [Хорн, 1972; Zeebe, Wolf-Gladrow, 2001] (1.1):



Растворение углекислого газа в воде способствует увеличению свободных положительно заряженных ионов водорода  $[\text{H}^+]$  (уменьшение водородного показателя (рН) [Хорн, 1972; Zeebe, Wolf-Gladrow, 2001]).

Основными биогеохимическими процессами, влияющими на соотношение компонентов карбонатной системы и изменение рН в поверхностном слое вод, являются фотосинтез и окисление органического вещества (дыхание). Процесс фотосинтеза (1.3) приводит к изъятию углекислого газа и увеличению рН, тогда как окисление органического вещества (1.4) сопровождается выделением углекислого газа и уменьшением рН (1.4).



Таким образом, в результате естественных биологических процессов в различных пространственных и временных масштабах водородный показатель может изменяться на порядок и более (или в единицах рН - на 1 и более) [Добржанская, 1960].

## 1.2 Изменчивость водородного показателя в Мировом океане

Первые измерения уровня рН были проведены *Ringer* в 1908 году с использованием электрического метода. В ходе исследований было установлено, что в водах Зюдерзе и Северного моря значения рН варьировались в пределах от 7,86 до 8,24. Однако из-за особенностей методики измерения эти данные имели

значительную погрешность, вызванную выделением углекислого газа бактериями и планктонными организмами во время хранения проб, что приводило к занижению показателей рН [Atkins, 1923; Atkins, 1923]. Позже, в 1910–1911 годах, Hasselbach и другие ученые разработали усовершенствованные приборы и методы, которые позволили существенно снизить погрешности, связанные с потерей углекислого газа из жидкостей. Примерно в то же время Sorensen и Palitzsch (1910 г.) [Sorensen, Palitzsch, 1910] усовершенствовали колориметрический метод, предложенный в 1909 году. Они также предложили использовать  $\alpha$ -нафтол-фталейн в качестве эффективного индикатора для определения диапазона рН, характерного для морской воды. В сочетании с фенолфталейном этот метод обеспечил более точные результаты по сравнению с электрометрическим подходом, что позволило минимизировать ошибки измерений.

Palitzsch продолжил свои исследования в рамках экспедиции «Thor» в 1911–1912 годах, и его многочисленные измерения, проведенные на свежесобранных образцах, стали первыми достоверными данными, охватывающими обширные регионы. В мае и июне, изучая западную часть Балтийского моря, пролив Саунд, Скагеррак (пролив между норвежским побережьем Скандинавского полуострова и полуостровом Ютландия), а также южную часть Северного моря, он установил, что уровень рН поверхностных вод колебался в пределах 8–8,05. Вблизи побережья Шотландии и Фарерских островов этот показатель варьировался от 8,08 до 8,22. Южнее, у берегов Португалии, рН достигал 8,25. В Средиземном море в период с июня по сентябрь значение рН составляло 8,22. В Мраморном море и проливе Босфор рН был близок к 8,35.

Результаты Британской антарктической экспедиции 1910–1913 годов показали, что в северной части Атлантического океана, в районе Фарерских островов, рН изменялся от 8,13 на поверхности до 7,98 на глубине 1000 метров. У побережья Португалии этот показатель варьировался от 8,22 до 8,01, а в Средиземном море, между Сардинией и Италией, — от 8,14 до 8,23 [Atkins, 1922].

В 1913 году Helland-Hansen [Helland-Hansen, 1914] провел исследования вод Атлантического океана к западу от Гебридских островов. Он обнаружил, что на поверхности воды рН составлял 8,22. На глубине 20 метров этот показатель увеличивался до 8,26, затем снижался до 8,00 на горизонте 100 метров и до 7,95 на глубине 500 метров. На горизонте 1200 метров наблюдалось небольшое повышение рН до 8,01, а на глубине 2000 метров значение снова снижалось до 7,95.

В 1911–1912 годах Buch Kurt [Buch, 1914] провел детальное гидрографическое исследование, в рамках которого выполнил серию измерений уровня рН в водах Финского залива. Наблюдения проводились в августе, ноябре, марте и июне. Наименьшее значение рН, равное 6,53, было зафиксировано в талой ледяной воде с соленостью 0,07‰. В ходе исследований Buch Kurt установил, что поверхностные воды обладают более высокой щелочностью, несмотря на их меньшую соленость. Например, при увеличении солености с 5‰ на поверхности до 6‰ на дне значения рН снижались с 7,90 на горизонте 0 м до 7,86 на глубине 10 м и до 7,65 и 7,57 на горизонтах 20 и 27 м соответственно. Кроме того, Buch Kurt отметил, что в пресной воде диапазон изменения концентрации ионов водорода значительно шире, чем в морской. Это связано с тем, что низкая соленость воды приводит к уменьшению содержания карбонатов и бикарбонатов магния, которые в морской среде выполняют функцию буферной системы. Эти результаты согласуются с данными, полученными Birge E.A. и Juday C. [Birge, Juday, 1911] для озер Висконсина, а также с исследованиями Chambers, проведенными в 1912 году [Chambers, 1912].

В период с 1912 по 1914 год Buch Kurt [Buch, 1917] продолжил исследования в Финском заливе. Летом значения рН на поверхности воды составляли 8,30–8,34, тогда как вблизи Швеции этот показатель был равен 7,85. В октябре в том же регионе на поверхности рН составлял 7,90, а на глубине 50 м снижался до 7,57.

Mayer A.G. в 1919 году [Mayer, 1919] изучал воды Тихого океана. В ходе исследований, проведенных от Фиджи до Гонолулу, Самоа и Сан-Франциско, он обнаружил, что рН поверхностных вод составлял 8,22. Он также отметил, что воды,

движущиеся в западном направлении, имели рН около 8,23, тогда как обратные течения, направленные на восток, характеризовались значениями рН в диапазоне 8,10–8,18. Это, по его мнению, указывало на подъем глубинных вод с горизонта примерно 200 м. Кроме того, Mayer A.G. зафиксировал низкие значения рН (7,85) и температуру 10,5°C в 50 милях от побережья Сан-Франциско, что свидетельствовало о явлении апвеллинга, при котором глубинные воды с более низкой температурой и кислотностью поднимаются к поверхности. Он также обратил внимание на то, что холодные воды берегового течения между Новой Шотландией и Флоридой зимой имели более низкие значения рН (7,9–8,1) по сравнению с водами Гольфстрима, где рН составлял около 8,2, согласно данным *Mcclendon* (1916) [Mcclendon, 1916]. Однако следует учитывать, что измерения проводились в разные сезоны, и различия в значениях рН могут быть связаны с их сезонной изменчивостью.

Несмотря на значительный объем исследований, посвященных водородному показателю, данные, собранные до 1989 года, носят фрагментарный характер, часто плохо документированы и имеют неполные метаданные. Кроме того, из-за изменений в методиках измерений, использовавшихся до 1990-х годов, качество данных о рН варьируется. Погрешность таких измерений редко была ниже 0,03 и могла достигать 0,2 единицы рН [Boyer et al., 2013].

Ситуация изменилась в 1990-х годах, когда началось проведение глобальных гидрографических исследований углерода в океане и создание станций долгосрочного мониторинга. Эти станции предоставляли высококачественные данные с высоким временным и пространственным разрешением. Благодаря значительному улучшению спектрофотометрических методов измерения рН в начале 1990-х годов, научное сообщество стало больше доверять этим данным, поскольку их можно было сравнивать и проверять на основе независимых измерений общего углерода (ТС), парциального давления CO<sub>2</sub> (pCO<sub>2</sub>) и общей щелочности (ТА). Начиная с эпохи проектов WOCE-JGOFS (Production of a Global Carbon “Climatology”), были собраны высококачественные данные с

использованием стандартизированных протоколов, что позволило определить научно обоснованные среднегодовые тенденции изменения рН поверхностных вод океана.

На рисунке 1.1 представлены изменения рН, полученные на основе измерений карбонатной системы морской воды у берегов Гавайев с 1988 года, когда там начались регулярные исследования временных рядов с использованием наиболее точных методов измерения вариаций  $\text{CO}_2$  в морской воде.

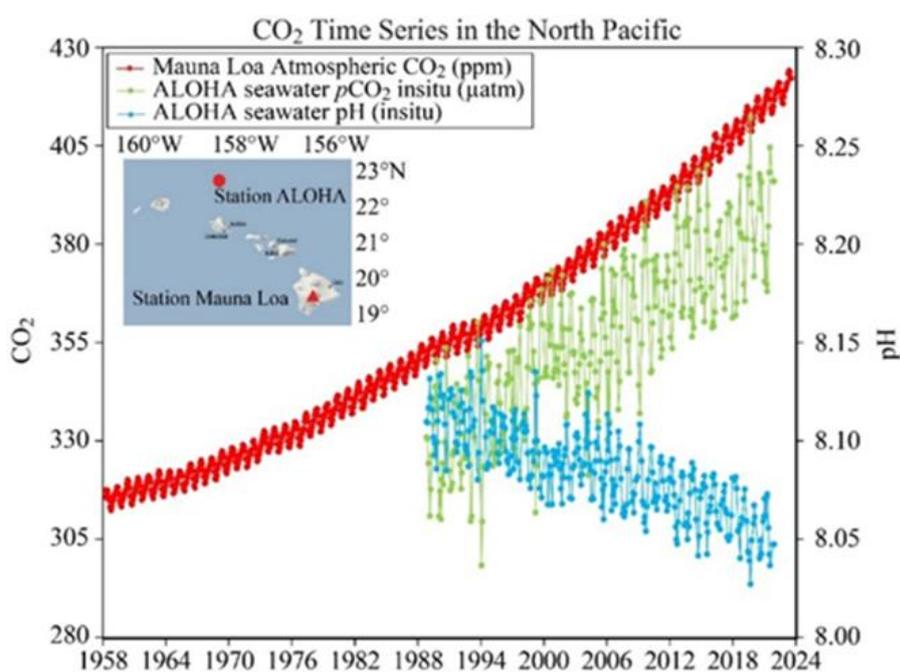


Рисунок 1.1 – Временной ряд рН (синий график) [Hawaii Carbon Dioxide Time-Series, 2025]

Схожие тенденции долгосрочной изменчивости уровня рН наблюдаются и на других станциях Мирового океана [Rhein et al., 2013]. В современный период средние значения рН (по общей шкале) поверхностных вод океана варьируются в пределах от 7,8 до 8,4 [Orr et al., 2005; Feely et al., 2009]. Поглощение океаном углекислого газа ( $\text{CO}_2$ ) привело к постепенному подкислению морской воды [Caldeira, Wickett, 2003; Broecker, Clark, 2001]. С начала индустриальной эпохи среднее снижение рН океанических вод составило 0,1 единицы, что соответствует

увеличению концентрации ионов водорода  $[H^+]$  на 26% [Orr et al., 2005; Feely et al., 2009].

Согласно данным [Sabine, 2004], в поверхностных водах Мирового океана за период с 1765 по 1994 год среднее глобальное снижение рН составило 0,08. Этот показатель был рассчитан на основе объемов антропогенных выбросов  $CO_2$ . В северной части Северной Атлантики за тот же период среднее значение рН уменьшилось на 0,1, а в южной части Тихого океана — на 0,05. Региональные различия в степени снижения рН связаны с буферной емкостью океана, то есть его способностью поглощать углеродные выбросы и поддерживать равновесие при диссоциации угольной кислоты. Таким образом, в водах высоких широт буферная емкость ниже, чем в водах низких широт [Egleston et al., 2010].

Прямые измерения рН на океанических станциях в Северной Атлантике и северной части Тихого океана фиксируют ежегодное снижение рН в диапазоне от -0,0014 до -0,0024 единиц [Bates, 2007; Bates, 2012; Santana-Casiano et al., 2007; Dore et al., 2009; Olafsson et al., 2009]. В центральной части северного Тихого океана, в верхнем перемешанном слое между Гавайями и Аляской, скорость снижения рН составила -0,0017 единиц в год за период с 1991 по 2006 год, что согласуется с ранее проведенными наблюдениями [Burne et al., 2010]. Вблизи Гавайских островов значение рН поверхностных вод уже достигло 8,00 [Hawaii Carbon Dioxide Time-Series, 2025]. В водах Северной Атлантики с 1993 по 2017 год рН снижался со скоростью -0,017 единиц за десятилетие [Leseurre et al., 2020]. Эти данные согласуются с результатами измерений  $CO_2$  и рН в северо-западной части Тихого океана (зимой:  $-0,0018 \pm 0,0002 \text{ год}^{-1}$ ; летом:  $-0,0013 \pm 0,0005 \text{ год}^{-1}$ ) [Midorikawa et al., 2010]. В Южном океане изменения рН в поверхностных водах изучены менее подробно из-за недостатка данных длительных наблюдений. Однако измерения  $pCO_2$ , собранные в рамках программы «Ships of Opportunity (SOOP)», указывают на схожие темпы подкисления [Olafsson et al., 2009].

Многочисленные исследования демонстрируют значительное негативное воздействие снижение водородного показателя морской воды на

кальцифицирующие организмы, особенно на двустворчатых моллюсков. Экспериментальные работы выявили несколько ключевых механизмов нарушения физиологических процессов таких как:

- нарушение кислотно-щелочного баланса. При гиперкапнии (повышении  $p\text{CO}_2$ ) у мидий *Mytilus edulis* наблюдается значительное снижение внутриклеточного рН и развитие респираторного ацидоза [Lindinger et al., 1984]. Это приводит к угнетению метаболической активности, нарушению ионного транспорта через мембраны и компенсаторному увеличению концентрации бикарбонатов в гемолимфе.

- Подавление процессов кальцификации. Исследования на крабах и рыбах показали, что при рН 7,6-7,8 что скорость образования карбоната кальция снижается на 40-50% [Cameron, Iwama, 1987], наблюдается истончение раковин у моллюсков на 25-30%, увеличивается энергозатратность поддержания ионного гомеостаза. Арагонитовые организмы (например, кораллы, некоторые моллюски) показали снижение скорости кальцификации на 15–40% при рН 7,8 [Ries, 2011].

- Метаболическая депрессия. В условиях ацидоза многие организмы переходят в состояние пониженного метаболизма. При этом происходит снижение потребления кислорода на 35-40% [Langenbuch, Pörtner, 2002], замедление темпов роста и уменьшение репродуктивной активности.

Особую уязвимость демонстрируют ранние стадии развития. Эксперименты с эмбрионами моллюсков показали повышенную смертность личинок (до 60% при рН 7.5), нарушения формирования раковины, задержку метаморфоза [Fyhn, Costlow, 1975].

- Физиологические адаптации. Некоторые виды развивают компенсаторные механизмы. Это проявляется в усилении буферных систем гемолимфы, активации ионтранспортных систем и переходом на анаэробный метаболизм [Guppy, Withers, 1999]. Таким образом, длительное воздействие пониженного рН приводит к необратимым изменениям в популяциях кальцифицирующих организмов.

Согласно моделированию, проведенному [Caldeira, Wickett, 2003; Caldeira, Wickett, 2005], при сохранении текущих темпов антропогенных выбросов  $\text{CO}_2$  к 2100 году ожидается снижение среднего значения рН океана на 0,3-0,5 единиц по сравнению с доиндустриальным уровнем, а к 2300 году - на 0,7-0,8 единиц. По данным [Climate Change 2021, 2022] к 2100 г. в некоторых регионах Мирового океана прогнозируемое падение рН составит 7,8. Авторы [Ort et al., 2005] с использованием 13-ти современных океанических моделей для прогноза изменений рН и карбонатной системы океана до 2100 года пришли к выводу, что к 2100 году рН океана снизится на 0,3–0,4 единицы. Это приведет к созданию условий, не встречавшихся в океане на протяжении последних 20 миллионов лет. Особую тревогу вызывает тот факт, что скорость современного подкисления в 100 раз превышает естественные колебания рН за последние 300 млн лет.

### 1.3 Водородный показатель в Чёрном море

Чёрное море обладает уникальной гидрохимической структурой и является меромиктическим бассейном [Розанов, 1995]. Значения рН и его вертикальная структура в Черном море в значительной степени отличаются от таковых в океане. Б.А. Скопинцев отмечает, что значения рН на 0,1–0,3 выше значений рН в поверхностных водах Мирового океана, а в глубинных слоях Чёрного моря величина рН на 0,3 ниже, чем, например, рН в тихоокеанских водах. Такие различия объясняются особенностями карбонатной системы Чёрного моря [Скопинцев, 1975]. Одни из первых исследований рН в Чёрном море были выполнены Андрусовым Н.И. во время экспедиции «Черноморец» в 1890–1891 гг. и опубликованы в Известиях Императорского Русского географического общества. Это классическая работа по гидрохимии Чёрного моря [Андрусов, 1892]. В дальнейшем, датскими учеными Sorensen и Palitzsch в ходе океанографической экспедиции, проводившейся в Средиземном и прилегающих морях в период с 1910 по 1913 год. С использованием калориметрического метода были получены данные

о вертикальном распределении рН в Черном море. Наблюдения, проведенные с июня по сентябрь 1910 года, показали, что среднее значение рН в поверхностных водах Чёрного моря составляло приблизительно 8,34. С увеличением глубины наблюдалось снижение этого показателя: на горизонте 100 м рН равнялся 7,86, на глубине 400 м – 7,53, а на горизонте 1000 м – 7,26 [Atkins, 1922]. В последующие годы, вплоть до 1930 г., в поверхностном слое глубоководной части Черного моря наиболее часто регистрировались значения рН в диапазоне от 8,31 до 8,33 [Бруевич, 1953; Чигирин, 1928]. В 1985–1986 годах авторы [Коновалов, Рябинин, 1987] анализировали вертикальную и горизонтальную изменчивость рН в Чёрном море. В результате получено, что в поверхностном слое (0–50 м) более высокие значения рН (~8,0–8,2) из-за процессов фотосинтеза, а глубинные воды (ниже 200 м) с пониженным рН (~7,6–7,8) вследствие сероводородного заражения и отсутствия кислорода. В коллективной монографии [Симонова, Альтмана, Гершановича, 1992] данные о рН и других гидрохимических параметрах были получены в ходе систематических экспедиционных исследований 1970–1980-х гг, охватывающих все ключевые районы Чёрного моря. В северо-западном шельфе, акватории у побережий Украины и Румынии фиксировались пониженные рН (7,8–8,0). В Крымском побережье и Кавказском регионе, районы Севастополя, Ялты, Новороссийска отмечены сезонные колебания рН (8,1–8,4 летом, 7,9–8,1 зимой). В глубоководной центральной части, в циркуляционных круговоротах (например, «Крымский» и «Кавказский» циклонические вихри) выявлен резкий градиент рН на границе кислородной и сероводородной зон (~100–150 м). В работе [Tugrul et al., 1992] по данным экспедиции R/V Bilim в 1988–1991 гг. на 40 станциях по всему морю провели анализ пространственной и временной изменчивости химических свойств окислительных и субокислительных слоев Черного моря. Они также обнаружили, что уровень рН варьируется в зависимости от глубины и региона, причем наибольшее снижение рН на длительном временном масштабе наблюдается в поверхностных слоях, где происходит активное поглощение CO<sub>2</sub>. Усредненный диапазон значений рН в поверхностных водах ~8,0–8,2, а субокислительном слое ~7,6–

7,8. Эти данные подтверждаются исследованиями [Cociasu et al., 1996], которые изучали долгосрочные экологические изменения в прибрежных водах Румынии. Их работа показала, что антропогенные выбросы CO<sub>2</sub> оказывают значительное влияние на кислотность вод, особенно в прибрежных районах. Исследования, проведенные [Konovalov, Murray, 2001], показали, что за период с 1960 по 1995 год химический состав Чёрного моря претерпел значительные изменения. Увеличение концентрации CO<sub>2</sub> в атмосфере привело к усилению его поглощения морской водой, что вызвало снижение pH. Эти изменения особенно заметны в поверхностных слоях, где происходит активный газообмен с атмосферой. Аналогичные выводы были сделаны [Yakushev et al., 2011], которые изучили долгосрочные изменения гидрохимической структуры Черного моря. Их работа подтвердила, что увеличение концентрации CO<sub>2</sub> в воде сопровождается ростом концентрации свободных ионов водорода и снижением pH. Эти изменения морской среды создают серьезные угрозы для ключевых видов черноморской экосистемы, в первую очередь - для двусторчатых моллюсков. Особую уязвимость в условиях закисления демонстрируют популяции мидий *Mytilus galloprovincialis* [Michaelidis et al., 2005]. Будучи фильтраторами, эти моллюски не только выполняют функцию биологических фильтров, но и формируют уникальные донные сообщества - мидиевые банки, играющие ключевую роль в поддержании экологического баланса прибрежных вод. Этот вид доминирует в макрофауне лиманов и заливов, являясь одновременно важным элементом экологической структуры биотопов, ценным промысловым ресурсом для рыболовства, основным объектом марикультуры в регионе [Вялова, 2023; Набоженко, 2011]. Морские хозяйства выращивают этот основной промысловый вид мидии (*Mytilus galloprovincialis*). Большое количество ферм расположено вдоль береговой линии Черного моря, включая Крымский полуостров и Краснодарский край.

Согласно данным Росрыболовства за 2018–2019 гг., Краснодарский край занял третье место в России по объёмам производства товарной аквакультуры, уступая Ростовской области и Республике Карелия [РБК, 2019]. В 2018 году регион

произвел 22,5 тыс. тонн устриц, тогда как лидеры рейтинга показали 27,6 тыс. тонн (Ростовская область) и 27,2 тыс. тонн (Карелия). По выращиванию мидий край также вошёл в топ-3, уступив Республике Крым и Приморскому краю. На акватории Чёрного моря в регионе выделено 36 рыбоводных участков общей площадью 5,7 тыс. га для культивирования этих объектов аквакультуры.



Рисунок 1.2 – Ферма по выращиванию моллюсков в Черном море  
Название – «Устрица-Мидия Ферма-Орловка»

Количественная оценка процессов acidification вод Черного моря стала предметом ряда научных исследований. В рамках проекта [SeaDataNet: Black Sea data, 2015] были проанализированы данные о значениях pH, что позволило выявить тенденции подкисления поверхностных вод за период с 1990 по 2014 год [Elge, 2021]. Результаты исследований показали, что среднее значение pH на поверхности

моря снизилось на  $-0,07$  в период с 1990 по 2004 год, однако с 2005 по 2014 год наблюдался рост этого показателя на  $+0,104$ . Авторы работ обращают внимание на то, что отдельные десятилетия характеризуются различной динамикой: в некоторые периоды отмечается ускоренное снижение рН, тогда как в другие – преобладает положительная тенденция [Elge, 2021; Polonsky, 2012]. В работе [Elge, 2021] получено, что величина рН в верхнем слое Черного моря снижалась между серединой 1980-х и 2000 гг. на  $-0,2$  ед. рН за 10 лет, в то время как в период с начала 1970-х по середину 1980-х годов величина рН в целом была высокой. В результате в 1970-2000-х годах наблюдался значительный параболический тренд рН. Как указано в работе [Polonsky, 2012], причиной проанализированных десятилетних колебаний рН в поверхностных водах Черного моря является изменчивость интенсивности экмановской накачки, обусловленной региональными последствиями процессов десятилетнего масштаба в системе, океан-атмосфера. Кроме этого, существенный вклад в оценку тренда вносит пространственная неоднородность наблюдательной системы, обусловленная ограниченностью региональных данных, если она не учитывается при их обработке. В работах [Polonsky, 2012; Полонский, Гребнева, 2022] говорится, что в первой половине 1990-х годов экспедиционные исследования в основном проводились в северо-западной части Черного моря, в то время как во второй половине этого десятилетия наблюдения были в основном сосредоточены в окрестности Крымского побережья. В работе [Полонский, Гребнева, 2022] при анализе временного распределения данных наблюдений о рН выявлено, что в период с 1957 по 1976 гг. наибольшее количество измерений в Черном море приходится на четыре теплых месяца (июнь – сентябрь). Эти измерения составляют 51% всех данных. А период 1977 по 1996 гг. характеризуется более равномерным распределением измерений внутри года. Для этого временного интервала незначительно лидируют по количеству измерений следующие месяцы: октябрь (11% всех данных), ноябрь (12%) и декабрь (13%) [Полонский, Гребнева, 2022]. Авторами работы [Elge, 2021] также обсуждается пространственно-временная

неоднородность региональных данных. Показано, что наибольшее их количество сосредоточено в северной и северо-западной частях моря.

Таким образом, недостаток обеспечения акватории региональными данными измерений и локализация данных в одной из частей моря в некоторые периоды времени затрудняет выявление достоверных долгосрочных трендов, которые могут сигнализировать о глобальных изменениях в экосистеме Черного моря [Гребнева, Шилин, 2025].

### Выводы к Главе 1

Проведенный анализ долгосрочных изменений водородного показателя (рН) в водах Мирового океана и Чёрного моря позволил выявить ряд ключевых закономерностей. Исторический обзор первых измерений рН, начиная с работ Ringer (1908) и Sorensen (1909), демонстрирует эволюцию методов исследования и постепенное накопление данных о кислотно-щелочном балансе морских вод. Установлено, что с начала индустриальной эпохи среднее снижение рН океанических вод составило 0,1 единицы, что соответствует увеличению концентрации ионов водорода на 26%. В разных регионах Мирового океана темпы подкисления варьируют от -0,0014 до -0,0024 единиц в год, что связано с региональными особенностями буферной емкости вод [Гребнева, Шилин, 2025].

Чёрное море, как уникальный меромиктический бассейн, характеризуется специфическим распределением рН с выраженной вертикальной стратификацией. Поверхностные воды (0-50 м) отличаются относительно высокими значениями рН 8,0-8,4, тогда как в глубинных слоях, ниже 200 м показатель снижается до 7,6-7,8 вследствие сероводородного заражения. Анализ долгосрочных изменений гидрохимической структуры Черного моря определил, увеличение концентрации  $\text{CO}_2$  в воде которое сопровождается ростом концентрации свободных ионов водорода и снижением рН [Гребнева, Шилин, 2025].

При оценке трендов рН определены периоды как снижения (на -0,2 ед. за 10 лет в 1980-2000 гг.), так и роста показателя. Наблюдаемые расхождения объясняются выраженной естественной изменчивостью водородного показателя, обусловленной колебаниями гидрометеорологических характеристик, в первую очередь связанными с изменением циклонической активности в Атлантико-Европейском регионе. А также пространственно-временная неоднородность региональных данных о рН. Из этого следует, что в настоящее время отсутствует единое мнение о долгосрочной тенденции изменения рН в Черном море. Между тем, установление достоверного тренда рН приобретает особую значимость, учитывая высокую чувствительность ключевых видов-кальцификаторов, в частности черноморской мидии *Mytilus galloprovincialis*, к изменениям кислотности. Снижение рН воды негативно влияет на процессы кальцификации, что приводит к уменьшению прочности раковин, нарушению роста и развития моллюсков. Следовательно, неопределенность в оценках долгосрочной динамики кислотности вод существенно затрудняет прогнозирование состояния популяций этого вида и связанных с ним экосистемных процессов в условиях меняющегося климата.

## ГЛАВА 2

## ИСХОДНЫЕ ДАННЫЕ И МЕТОДЫ ОБРАБОТКИ

## 2.1 Данные наблюдений рН в Чёрном море в XIX начале XX веков и методы определения

В диссертационном исследовании исторические данные наблюдений о рН Черного моря были получены из многочисленных источников, включающих: научные публикации и монографии, архивные отчеты и сборники [Kononov, Murray, 2001; Tugrul et al., 1992; Yakushev et al., 2011; Симонова, Альтмана, Гершановича, 1992; Розанов, 1995; Скопинцев 1975; Бруевич, 1953; Чигирин, 1928; Moiseenko et al., 2011; Goyet et. al., 1991]. Оцифрованные советские гидрохимические данные заимствованы из следующих баз данных: Проект TU-Black Sea [TU-Black Sea Project Database, 2019], база данных MEDAR [MEDAR Database, 2018]. PANGAEA [PANGAEA Database, 2019]. Крупнейший мировой источник информации о рН, содержащий репрезентативные данные по Черному морю World Ocean Database (WOD) [World Ocean Database (WOD), 2019]. SeaDataNet [SeaDataNet] – представляет агрегированные данные более чем из 100 европейских институтов, включая комплексные гидрохимические параметры в том числе рН и физические характеристики (температура, соленость) Черного моря. Кроме этого, EMODnet Geonetwork и SeaDataNet [EMODnet Geonetwork, 2017; SeaDataNet: Black Sea data, 2019]. Экспедиционные данные о рН Черного моря были получены в ходе многочисленных научных кампаний, охватывающих период с начала XX века до 2010-х годов. Ранние экспедиционные исследования 1920–1950-е гг. в Черном море были под руководством Н.И. Чигирова 1928 г. [Чигирин, 1928], районы исследования северо-западная часть Черного моря, прибрежные воды Крыма. По результатам этих исследований начаты первые систематические измерения рН, связь с сероводородной зоной.

Советский период 1960-1980-е годы характеризовался масштабными комплексными исследованиями Черного моря, проводившимися Институтом океанологии АН СССР [Скопинцев, 1975; Симонова и др., 1992]. География работ охватывала практически всю акваторию моря, включая глубоководные впадины. Научные изыскания осуществлялись с борта специализированных исследовательских судов: «Академик Курчатов», «Михаил Ломоносов» и «Витязь».

Особое значение имели исследования в рамках международного проекта TU-Black Sea 1960-1996 гг., в ходе которых основные работы концентрировались в западной и центральной частях моря с использованием научно-исследовательского судна «Академик Вернадский».

Международный этап исследований 1990-2010-е гг. отличался участием зарубежных научных судов: американского R/V Knorr и турецкого R/V Bilim [Goyet et al., 1991; Konovalov & Murray, 2001]. Основное внимание уделялось изучению глубоководных котловин и зоны аноксии. Исследования шельфовых зон, в частности районов устья Дуная и Крымского побережья проводилось на российских научных судах: «Профессор Водяницкий» и «Михаил Ломоносов» [Yakushev et al., 2011; Moiseenko et al., 2011].

За всю историю изучения рН в Чёрном море использовали общепринятые методики гидрохимических определений, подробно описанную в практических руководствах [Алекин и др., 1973]. Примерно до второй половины 1970-х гг. рН определяли колориметрическим методом. Определение рН с борно-боратными растворами Палича, с индикаторами тимоловым синим и крезоловым красным проводили сразу после подъема батометра на борт судна. Колориметрический метод определения рН предполагает введение температурных и солевых поправок. Точность определения рН таким методом разными операторами мог достигать до 0,1 [Васильев, 2002].

Впоследствии стали использовать потенциметрический метод определения рН с помощью рН-метров разного типа (с набором измерительных электродов)

[Васильев, 2002; Рябинин, 2002]. Абсолютная средняя систематическая погрешность определения рН этим методом составляет 0,01–0,04 ед. рН [Васильев, 2002; Рябинин, 2002]. Большинство серийных рН-метров позволяет производить измерения с точностью 0,02 ед. рН [Рябинин, 2002].

Сформированный массив демонстрирует пространственно-временную неоднородность данных. Наиболее обеспечены измерениями северо-западный шельф, южные районы Черного моря и окрестности вековых разрезов, а также период с середины 1970-х до середины 1990-х гг. С глубиной и в зимние месяцы количество данных существенно уменьшается (рисунок 2.1).

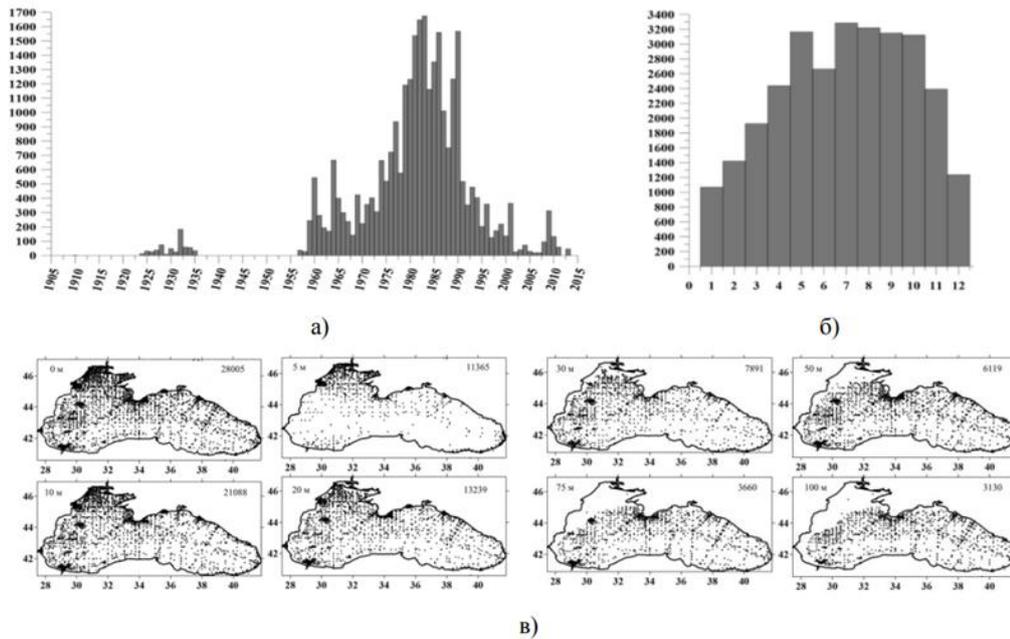


Рисунок 2.1 – Распределение количества станций с регистрацией рН по всей акватории Чёрного моря: а) – по годам; б) – по месяцам; в) – пространственное распределение станций по некоторым стандартным горизонтам

### 2.1.1 Характеристика данных в глубоководной части Черного моря конца XIX – начала XX веков

Акватория исследования – глубоководная часть Черного моря, ограниченная изобатой 1000 м. В этой части моря на пространственно-временную изменчивость величины рН не так существенно влияют стоки рек и их вариации, как в прибрежных и шельфовых районах, ( $29^{\circ}$ - $41,3^{\circ}$  в.д. и  $41,23^{\circ}$ - $44,65^{\circ}$ ).

Массив данных для этой части моря содержит 6989 станций за период с 1957 по 1996 гг. Именно этот период, наиболее обеспеченный данными наблюдений по величине рН и будет анализироваться в настоящей работе. В таблице 2.1 показана обеспеченность измерениями глубоководной части Чёрного моря по каждому месяцу на стандартных горизонтах (табл. 2.1).

Предварительная обработка данных включала следующий статистический контроль. Для отбраковки ошибок измерений применялся процентильный метод. Из выборки удалялись самые низкие величины рН, попадающие в первые 10% ранжированного ряда, и самые высокие значения рН, превышающие 90% порог. Такие значения рН отмечались приблизительно у 10% выборки.

В верхнем слое данные анализировались помесечно. Начиная с горизонта 30 м, данные объединялись за два последовательных месяца, имеющих сходный гидролого-гидрохимический режим (табл. 2.1). В слое 75–150 м, где влияние сезонного хода ослабевает [Добржанская, 1960], расчеты проводились без разделения на сезоны (табл.2.1).

Таблица 2.1 – Обеспеченность измерениями глубоководной части Черного моря по каждому месяцу на стандартных горизонтах

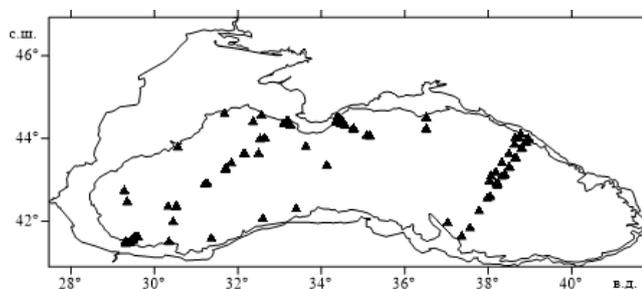
Месяц/ Горизонт, м	Я	Ф	М	А	М	И	И	А	С	О	Н	Д
0	103	275	255	221	234	241	152	283	223	253	420	290
10	70	175	167	105	186	86	94	200	92	88	263	101
20	56	148	122	89	159	63	83	180	123	223	199	76
30	125		175		185		222		122		213	
50	258		260		300		274		322		331	
75	1197											
100	1542											
150	995											

При анализе данных определена, что в первую половину изучаемого временного отрезка с 1957 по 1976 гг. наибольшее количество измерений в Черном море приходится на четыре теплых месяца (июнь – сентябрь). Эти измерения составляют 51% всех данных (рис. 2.2, а). Вторая половина (с 1977 по 1996 гг.) характеризуется более равномерным распределением измерений внутри года (рис. 2.2, б). Для этого временного интервала незначительно лидируют по количеству измерений следующие месяцы: октябрь (11% всех данных), ноябрь (12%) и декабрь (13%) (рис. 2.2 б). На рис. 2.2 показана диаграмма процентного соотношения обеспеченности измерениями величины рН по каждому месяцу года для первой и второй половины изучаемого периода, демонстрирующая временную неоднородность архивных наблюдений.

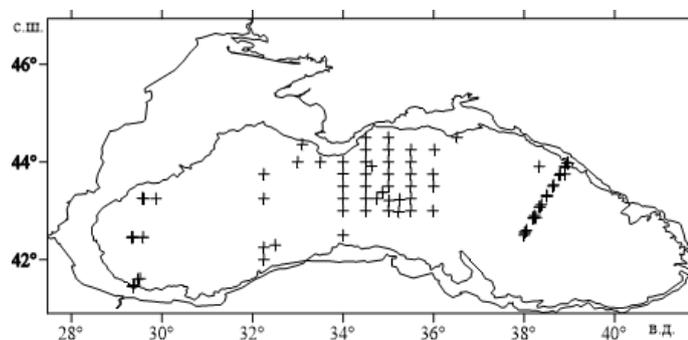


Рисунок 2.2 – Круговая процентная диаграмма соотношения количества данных по величине рН для каждого месяца года для периодов с 1957 по 1976 гг. (а) и с 1977 по 1996 гг. (б)

Пространственное распределение станций для каждого отдельного месяца также неравномерно. Для примера на рисунке 2.3 показаны два типичных пространственных распределения станций с регистрацией величины рН, выполненных на протяжении месяца в августе 1966 г. (рис. 2.3, а) и в декабре 1988 г. (рис. 2.3, б).



а)



б)

Рисунок 2.3 – Пространственное распределение станций, на которых измерялась величина рН на поверхности моря в августе 1966 г. (а) и декабре 1988 г. (б)

В связи с этим, для восстановления недостающих значений в узлах регулярной сетки за каждый месяц анализируемого периода использовался метод пространственной интерполяции данных на основе локального полинома второй степени, который дает результаты, близкие к оптимальной интерполяции [Мальцев, Мухарамова, 2014]. Параметры полинома определялись по данным, попавшим в поисковый эллипс с центром в заданной точке расчетной области. Для определения коэффициентов полиномов применяется метод взвешенных наименьших квадратов. Во избежание резких изменений (разрыва производных) размеры поискового эллипса задавались таким образом, чтобы обеспечить частичное перекрытие наборов данных, используемых для интерполяции в соседних узлах сетки. Шаги сетки по осям X и Y задавались таким образом, чтобы общее количество узлов для каждого расчета составляло  $\sim 4550$ . Интерполяция осуществлялась с использованием программного пакета Surfer [Мальцев, Мухарамова, 2014]. Таким образом, поля восстанавливались для каждого месяца каждого года за период с 1957 по 1996 гг. Проинтерполированные в узлы регулярной сетки среднемесячные поля использовались для построения климатического поля рН на горизонте 0 м. Путем расчета среднего значения в каждом узле регулярной сетке из 12 среднемесячных полей. На горизонтах 30–50 м за 6 двухмесячных интервалов. Для горизонтов от 75 м и глубже расчеты проводились по данным, объединенным по всем месяцам (табл. 2.1).

Вместе с тем было вычислено среднее значение величины рН восстановленного по пространству поля для глубоководной части моря по каждому отдельному месяцу. Эти среднемесячные значения послужили для расчета сезонного хода на поверхности моря. Внутригодовая динамика рН (сезонный ход) рассчитывался с использованием гармонического анализа.

### 2.1.2 Характеристика данных в северо-западной части Черного моря конца XIX – начала XX веков

Район исследования – акватория, располагающаяся у дельты р. Дунай до зоны преваляирования морских вод. В качестве геохимической границы речного экотона при типичных величинах стока р. Дунай обычно принимается изогалина 6‰ [Берлинский и др., 2010]. На основании анализа климатического поля солености были выбраны следующие границы приустьевой зоны 44,9°–45,80°с.ш. и 29,7°–30,8° в.д. Исследования проводились для двух горизонтов. Поверхности – 0 м и придонного – 20 м.

Исходные данные рН за весь исследуемый период 1957–1996 гг., прошедшие предварительный контроль качества, группировались по месяцам (табл. 2.2).

Таблица 2.2 – Ежемесячное количество измерений величины рН на акватории приустьевого взморья р. Дунай за период с 1957 по 1996 гг.

Месяц/ горизонт	Я	Ф	М	А	М	И	И	А	С	О	Н	Д
0м	36	103	291	390	566	517	624	688	629	545	282	72
20м	30	65	41	208	229	322	271	309	347	312	283	36

Количество станций по каждому месяцу и пространственно-временное распределение станций неравномерно (табл. 2.2, рис. 2.4). Наиболее обеспечен измерениями теплый период года (июль, август и сентябрь). Для восстановления недостающих значений в узлах регулярной сетки использовался один из методов оптимальной интерполяции [Мальцев, Мухарамова, 2014]. Проинтерполированные в узлы регулярной сетки среднемесячные поля использовались для построения климатического поля рН путем расчета среднего значения в каждом узле регулярной сетке из 12 среднемесячных полей.

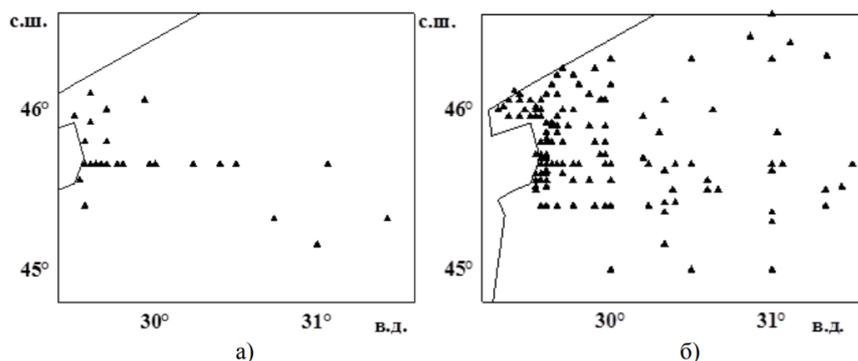


Рисунок 2.4 – Пространственное распределение станций, на которых измерялась величина рН на поверхности моря в 1960–2000 гг.; а) январь, б) август

Сезонный ход величины рН рассчитан по данным, осредненным по всей анализируемой акватории с использованием метода гармонического анализа.

## 2.2 Данные современных экспедиционных исследований 2019-2022 гг.

Экспедиционные исследования в 2019-2022 гг. проводились в Чёрном море в пределах территориальных вод экономической зоны Российской Федерации на стандартной сетке станций, приведенной на рис 2.5.

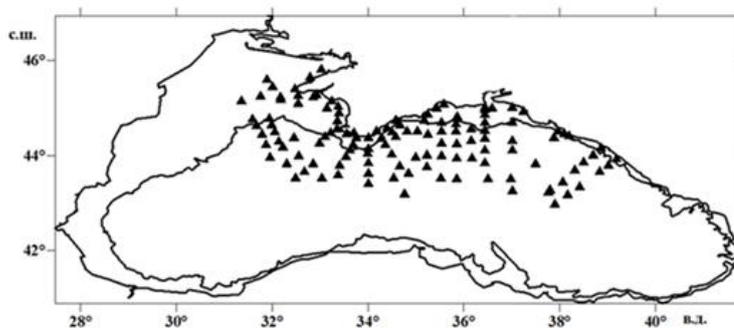


Рисунок 2.5 – Схема выполненных станций с фиксацией величины рН в ходе экспедиции НИС «Профессор Водяницкий» с 04 по 23 октября 2019 г.

В ходе экспедиции пробы воды для определения рН отбирались в емкости необходимого объема на выборочных станциях не менее 3-4 раз в сутки с

поверхности и с горизонтов 50 и 75 метров – батометрами. Величина рН определялась с помощью лабораторного рН-метра (рН-150МИ) совместно с электродной системой, включающей измерительный и вспомогательный электроды. Измерительный электрод представляет собой стеклянный электрод с допустимой величиной электрического сопротивления от 10 до 1000 мОм. Вспомогательный электрод – хлорсеребряный электрод с электрическим сопротивлением не более 20 кОм. Вода отбирались в мерные колбы. Значение рН фиксировалось после погружения электродов в пробу до достижения стабильных показаний. Величина рН определялась сразу после отбора проб.

Поскольку температура и давление *in situ* отличалась от условий, при которых проводились измерения рН, то полученные значения водородного показателя не являлись корректными без учета соответствующих поправок. Потому для каждого измерения была введена температурная поправка. Формула для вычисления рН *in situ* имела вид:

$$\text{pH}_{\text{in situ}} = \text{pH}_{\text{изм}} + k(t_1 - t_2), \quad (2.1)$$

где  $\text{pH}_{\text{изм}}$  – измеренное значение рН при температуре в момент измерения;

$t_1$  – температура исследуемой пробы в момент измерения;

$t_2$  – температура воды *in situ*

$k$  – температурный коэффициент.

Температурный коэффициент равен 0,0118 ед.рН/°С при давлении 101324 Па. Эта формула верна для всех значений солености и температуры только для глубин до 500 м., на которых влияние гидростатического давления незначительно и находится в пределах погрешности измерения рН [Рябинин, Шибеева, 2002].

В таблице 2.3 представлены периоды экспедиционных исследований и статистическая информация по каждому рейсу с 2019 по 2022 гг. Для дальнейшего анализа используются только те наблюдения, которые относятся к открытой части моря с глубинами более 1000 м.

Таблица 2.3 – Даты полевых исследований с 2019 по 2022 гг., количество выполненных станций с фиксацией рН и статистические характеристики величины рН, рассчитанные по каждой съемке

Год / дата	Количество станций в глубоководной части Черного моря	Среднее значение поля (ед. рН)	СКО поля рН (ед. рН)
2019 г.			
18 – 13 мая	87	8,34	0,0526
04 – 23 октября	41	8,35	0,0756
06 – 30 декабря	49	8,31	0,0637
2020 г.			
04 – 27 июня	63	8,28	0,0798
15 сентября – 10 октября	46	8,24	0,0718
27 ноября – 17 декабря	27	8,28	0,0675
2021 г.			
22 апреля – 15 мая	65	8,37	0,0632
29 июня – 09 июля	35	8,32	0,0832
30 июля – 09 августа	25	8,36	0,0491
07 сентября – 25 сентября	30	8,28	0,0721
2022 г.			
20 апреля – 13 мая	10	8,25	0,0508
07 – 30 июня	12	8,27	0,0233
16 августа – 08 сентября	16	8,33	0,0079
02 – 25 ноября	21	8,39	0,0202
02 – 24 декабря	18	8,40	0,0145

### 2.3 Данные Биогеохимического ре-анализа Черного моря

Ре-анализ CMEMS BS-Biogeochemistry (версия BLKSEA\_MULTIYEAR\_BGC\_007\_005) [Black Sea Biogeochemical Reanalysis Grégoire et al., 2020]. Этот ре-анализ выполнен на основе численной гидродинамической модели NEMO 4.2 с биогеохимическим блоком BAMBVI [Grégoire & Soetaert, 2010; Capet et al., 2016; Grégoire et al., 2008]. Используемый ре-анализ усваивает контактные и спутниковые данные по акватории Черного моря.

Результатом ре-анализа являются среднемесячные и среднесуточные поля данных на 59 горизонтах с пространственным разрешением  $\sim 2,5$  км по горизонтали за период с января 1992 по декабрь 2022 гг.

В модели, концентрация положительных ионов  $[H^+]$  и pH ( $pH = -\lg[H^+]$ ) рассчитана методом нелинейной процедуры поиска корня, таким как метод Ньютона-Рафсона или метод Брента [Press et al., 1997]. При интерпретации  $[H^+]$  и pH учтены сложные взаимодействия между биогеохимическими и физическими процессами, в результате которых образуются кислоты (включая протоны) или основания, с химическим равновесием, которое буферизует pH [Soetaert et al., 2006; Millero, 1995]. В качестве границ глубоководной части Чёрного моря задавался район в окрестности координат  $lon=29^\circ-41,3^\circ$  в.д. и  $lat=41,23^\circ-44,65^\circ$  с.ш.

#### 2.4 Верификация данных о pH биогеохимического ре-анализа Черного моря (CMEMS BS-Biogeochemistry) по результатам экспедиционных исследований 2019–2020 гг.

Верификация расчетных данных ре-анализа о величине pH, полученных с помощью биогеохимической модели BAMBBI из ре-анализа CMEMS BS-Biogeochemistry (версия BLKSEA\_MULTIYEAR\_BGC\_007\_005) [Grégoire, 2020; Grégoire, Soetaert, 2010; Capet, 2016; Grégoire et al., 2008], с использованием фактических измерений величины pH, выполненных в ходе экспедиционных исследований в Черном море в 2019–2020 гг. (параграф 2.2 Данные современных экспедиционных исследований 2019-2022 гг.).

Для верификации использованы данные экспедиций, которые выполнялись в различные сезоны года. Период первой экспедиции – с 18 апреля по 13 мая 2019 г., второй – с 06 по 30 декабря 2019 г. и третьей – с 15 сентября по 10 октября 2020 г. Для верификации результатов ре-анализа была использована информация о среднесуточных величинах pH, полученная с помощью интерполяции экспедиционных данных. По двум источникам данных сравнивались

среднесуточные значения в отдельных точках, общая пространственная структура полей рН, проводился корреляционный анализ.

Для получения среднесуточных величин рН по измеряемым «мгновенным» значениям для каждого суток был выбран район моря, в котором выполнялось несколько измерений рН в сутки на нескольких станциях (не менее 5-ти). Затем, внутри этого района задавались координаты точки, совпадающие с узлом регулярной сетки ре-анализа, в которые интерполировались измеренные величины рН. В результате получались искомые среднесуточные значения величины рН в точке, совпадающей с узлом сетки ре-анализа. Основным критерием для выбора этой точки служили расстояния между ней и станциями, выполненными в течение суток в ее окрестности. Из всего множества узлов ре-анализа выбирался тот узел, который характеризовался максимальной равноудаленностью от всех станций, выполненных за сутки в его окрестности. После этого производилась интерполяционная процедура с помощью пакета Surfer [Мальцев, Мухарамова, 2014]. Веса измеренных величин рН, входящих в интерполяционную процедуру, вычислялись методом обратных расстояний в квадрате (т.е., применялась параболическая интерполяция). Проинтерполированные среднесуточные значения рН сравнивались со среднесуточным значением из массива данных ре-анализа в соответствующем узле. Затем рассчитывался коэффициент корреляции между двумя выборками для каждой съемки и месяца. Поскольку размер анализируемых выборок невелик, использовался непараметрический метод ранговой корреляции Спирмена [Харькова, Соловьев, 2017].

В таблице 2.4 представлены разности среднесуточных значений измеренных и рассчитанных по данным ре-анализа величин рН для каждого узла сетки, в который были проинтерполированы данные измерений, а также коэффициент корреляции между двумя выборками для каждого месяца. Хорошо видно, что в период выполнения первой съемки (апрель-май 2019 г.) имело место систематическое занижение величины рН, рассчитанной в ре-анализе, по сравнению с измеренными значениями. В апреле 2019 г. оно превысило 0,13

единиц рН (в среднем за период с 18 по 30 апреля) и было статистически значимым. К концу апреля (после 28.04.2019) и в другие месяцы эта тенденция сохранилась, но существенно уменьшилась. Причем для всех месяцев (кроме апреля) она не была значима (табл. 2.4, рис. 2.6).

Таблица 2.4 – Результаты сравнения среднесуточных величин рН, полученных в ре-анализе, с данными наблюдений для выбранных узлов сетки ре-анализа,  $\Delta$  – разница величины рН между результатом прямых измерений, проинтерполированным в узлы сетки, и данными ре-анализа, R – коэффициент корреляции по Спирмену

Дата	Координаты точки		$\Delta$ , рН	R с уровнем значимости (p)
	Долгота, °	Широта, °		(*)/(**)/(***) ~ 0.025/0.01/0.001
18.04.2019	33,25	44,8	0,14	0,91**
19.04.2019	32,725	45,425	0,15	
20.04.2019	31,8	45	0,14	
22.04.2019	32,675	44,5	0,13	
23.04.2019	32,5	44	0,10	
24.04.2019	33,875	43,325	0,17	
25.04.2019	34,725	43,925	0,16	
26.04.2019	34,925	44,425	0,16	
27.04.2019	34,675	44,1	0,17	
28.04.2019	35,25	43,55	0,16	
29.04.2019	35,4	44,8	0,09	
30.04.2019	35,7	44,025	0,06	
01.05.2019	35,925	44,5	0,04	0,78*
02.05.2019	36,5	44,775	0,00	
05.05.2019	37,225	43,65	0,04	
06.05.2019	37,275	43,925	0,07	
07.05.2019	38,475	43,825	0,10	
08.05.2019	37,6	43,175	0,08	
09.05.2019	39,4	43,675	0,06	
10.05.2019	39,525	43,025	0,04	
11.05.2019	38,9	42,8	0,04	
06.12.2019	33,325	44,775	0,08	
07.12.2019	32,85	45,1	0,04	
08.12.2019	31,475	44,5	-0,06	

09.12.2019	31,9	44,3	-0,08	0,8***
10.12.2019	33,1	43,725	0,05	
11.12.2019	33,475	44,275	0,04	
12.12.2019	32,9	44,3	-0,04	
13.12.2019	33,75	44,275	0,04	
14.12.2019	33,5	43,5	-0,01	
15.12.2019	33,975	44,125	0,08	
16.12.2019	34,7	44	-0,03	
17.12.2019	35,05	44,025	0,02	
18.12.2019	35,325	44,525	0,1	
19.12.2019	35,675	44,45	0,04	
20.12.2019	36,4	44,175	-0,03	
21.12.2019	36,525	44,4	0,06	
25.12.2019	36,775	44,375	0,08	
26.12.2019	37,425	43,475	-0,06	
27.12.2019	38,35	43,95	0,05	
15.09.2020	33,25	44,525	0,03	0,87***
16.09.2020	32,225	43,8	-0,04	
17.09.2020	32,4	43,25	0,09	
18.09.2020	32,825	43,65	-0,03	
19.09.2020	33,75	44,1	0,1	
20.09.2020	34,075	44,175	-0,02	
21.09.2020	34,3	44,425	0,02	
22.09.2020	34,75	43,825	0,03	
30.09.2020	37,825	44,45	-0,01	
01.10.2020	38,225	44,175	-0,01	0,75*
02.10.2020	39,625	43,375	0,02	
03.10.2020	38,275	43,825	0,08	
04.10.2020	36,6	43,85	0,01	
05.10.2020	34,875	44,375	0,06	
06.10.2020	35,325	44,5	0,02	
07.10.2020	34,725	44,525	0,03	
08.10.2020	33,775	44,375	0,04	

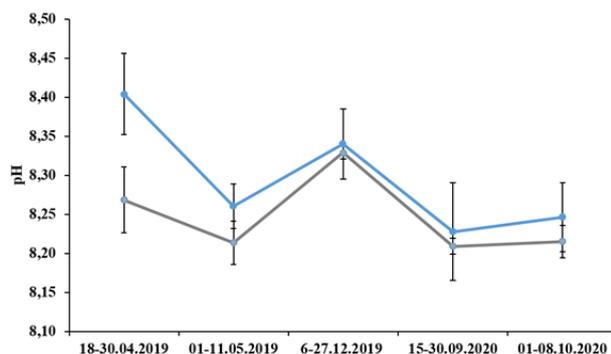


Рисунок 2.6 – Средние величины рН, рассчитанные для различных временных отрезков по среднесуточным величинам. Синим цветом показаны величины рН по данным наблюдений, серым – по данным ре-анализа. Вертикальные отрезки показывают доверительный интервал оценок при уровне значимости  $p=0,01$ , рассчитанный по критерию Стьюдента [Харькова, Соловьев, 2017]

Анализ крупномасштабной структуры полей рН, полученных по данным наблюдений и ре-анализа, показал их хорошую согласованность. Для примера, на рисунке 2.7 представлено пространственное распределение величин рН в период с 18 апреля по 11 мая 2019 г., построенное по двум выборкам и подтверждающее этот результат. Корреляционный анализ также показал высокую степень согласованности пространственно-временной изменчивости среднесуточных величин рН, оцененный по двум выборкам (см. табл. 2.4).

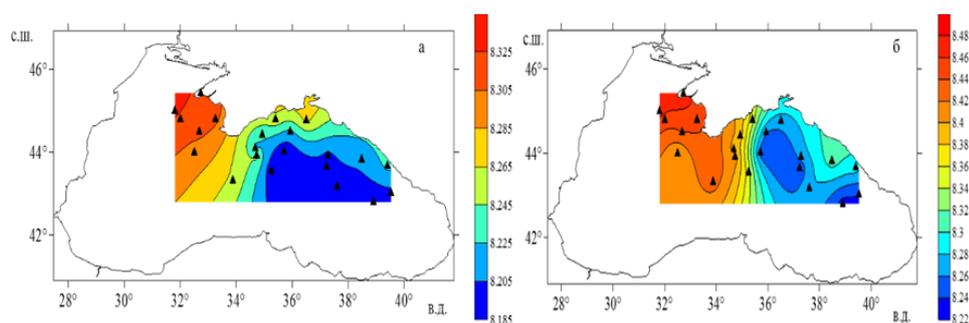


Рисунок 2.7 – Пространственная структура поля рН в период с 18 апреля по 11 мая 2019 г. а) по среднесуточным данным ре-анализа, б) по данным экспедиционных исследований. Зачерненные треугольники показывают положение точек, для которых проводилось сравнение результатов ре-анализа и экспедиционных данных

Таким образом, при хорошей согласованности пространственно-временной изменчивости величины рН, оцененной по двум независимым выборкам, отмечается систематическое завышение величины рН при прямых измерениях по сравнению с данными ре-анализа. Оно было особенно выражено и статистически значимо в период с 18 по 30 апреля 2019 г. Возможно, столь высокие величины рН по данным наблюдений в отдельные периоды времени обусловлены изменением химического состава проб морской воды во время их отбора (или хранения). Также следует отметить, что применение потенциометрического метода определения величины рН с использованием чувствительных к ионам водорода стеклянных электродов в сочетании с электродом сравнения может сопровождаться рядом неточностей:

- при калибровке электродов по буферным растворам перед началом измерений (например, из-за дрейфа стеклянного электрода и электрода сравнения, а также проблемы с потенциалом жидкостного перехода) [Dickson et al., 2007];
- при измерении температуры морской воды *in situ* и при определении рН в пробе на борту судна.

## 2.5 Дополнительные источники данных. Сток реки Дунай и биометрия мидий *Mytilus galloprovincialis*

Данные по стоку реки Дунай получены из глобальной базы гидрологических данных [Global Runoff Data Centre, 2023]. Сезонный ход стока р. Дунай рассчитан по усредненным среднемесячным данным за период 1957–1996 гг. с использованием метода гармонического анализа.

Размерные характеристики двустворчатых моллюсков взяты из работы [Вялова, 2023]. По данным работы [Вялова, 2023] экземпляры мидий *Mytilus galloprovincialis* были собраны на морской ферме, расположенной в бухте Ласпи (Черное море, Южный берег Крыма). Среднее значение длины раковины взрослой мидии составляло 55,71 мм.

## Выводы к Главе 2

Данные наблюдений рН в Чёрном море в XIX начале XX веков характеризуются пространственно-временной неоднородностью. Наиболее обеспечены измерениями северо-западный шельф, южные районы Черного моря и окрестности вековых разрезов, а также период с середины 1970-х до середины 1990-х гг. С глубиной и в зимние месяцы количество данных существенно уменьшается. Период исследования с 1956 по 1996 гг.

В ходе современных экспедиционных исследований концентрацию ионов водорода (рН) измеряли потенциометрическим методом непосредственно после отбора проб воды. Экспедиционные исследования в 2019-2022 гг. проводились в Чёрном море в пределах территориальных вод экономической зоны Российской Федерации.

Результатом ре-анализа CMEMS BS-biogeochemistry являются поля биогеохимических данных на 59 горизонтах с пространственным разрешением ~2,5 км по горизонтали за период с января 1992 по декабрь 2024 гг. В работе использованы среднемесячные данные за период январь 1992-декабрь 2022 гг.

Результат верификации показал, что пространственно-временная изменчивость среднесуточных величин рН, оцененная по двум выборкам, демонстрирует высокую степень согласованности. R –среднесуточных значений по каждому месяца составляет 0,75–0,91. При анализе разности среднесуточных величин рН в узлах регулярной сетки, рассчитанной по двум типам данных, обнаружено значимое завышение измеренных значений рН в период с 18 по 28 апреля 2019 г. Возможно причина выявленной систематической погрешности, заключается в методической ошибке в процессе измерения.

Полученные результаты свидетельствуют о применимости данной модели для анализа режима величины рН в Чёрном море.

## ГЛАВА 3

КЛИМАТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ВОДОРОДНОГО ПОКАЗАТЕЛЯ (pH)  
В ЧЁРНОМ МОРЕ3.1 Климатическое распределение поля pH в глубоководной части моря и его  
сезонная изменчивость

## 3.1.1 Климатическое поле pH на горизонте 0 м

На поверхности моря, исключая северо-западный шельф и мелководные участки моря, диапазон значений pH за весь исследуемый период и во все сезоны составляет 8,33–8,41, при среднем значении pH 8,38. Пониженные величины pH в восточной и западной части моря соответствуют центрам циклонических круговоротов, для которых характерен подъем подповерхностных и промежуточных вод с пониженными значениями pH. Этот результат соответствует общепринятым представлениям [Oguz et al., 1993]. В восточной части моря, на формирование минимальных значений pH влияет наличие здесь квазиперманентной циклонической вихревой структуры, формирующейся на восточной периферии ОЧТ [Зацепин и др., 2010].

В центральной части моря, между центрами циклонических круговоротов, находится область повышенных значений pH (диапазон изменений от 8,4 до 8,41). Между указанными областями располагается зона с повышенными горизонтальными градиентами pH (рис. 3.1). Она приблизительно совпадает с зоной температурного фронта, отделяющей холодные воды центров циклонических круговоротов от более теплых вод с нисходящими вертикальными движениями. Эта зона характеризуется повышенным содержанием биогенных элементов [Полонский, Гребнева, 2017; Polonsky, Grebneva, 2019].

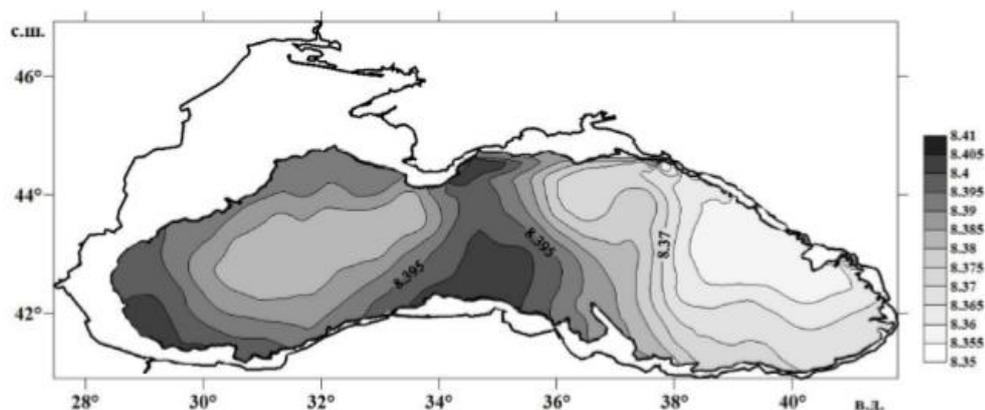


Рисунок 3.1 – Климатическое распределение величины рН на поверхности в глубоководной части Черного моря

### 3.1.2 Климатическое поле величины рН в слое 50–150 м.

На горизонте 50 м климатическая величина рН изменяется в пределах от 8,22 до 8,38 при среднем по полю значении 8,3. На этом горизонте, так же, как и на других глубинах, решающее значение в формировании пространственной неоднородности поля рН имеет динамическая структура вод. Области с невысокими средними значениями рН (от 8,22 до 8,26) приурочены к центрам циклических круговоротов (рисунок 3.2, а). Таким образом, в центрах циклонических круговоротов практически на всех горизонтах имеет место уменьшение величины водородного показателя по сравнению с периферийными водами. На горизонте 75 м диапазон значений рН по полю составляет 7,88–8,30 при среднем рН = 8,17 (рис. 3.2, б). На горизонте 100 м области с пониженными величинами рН (7,86–8,00) сосредоточены также в циклонических круговоротах и выражены даже лучше, чем на вышележащих горизонтах. Значения рН по полю изменяются от 7,86 до 8,22, среднее значение рН составляет 7,96 (рис. 3.2, в). Такое интенсивное падение величины рН согласуется с полученными ранее результатами для аналогичного периода по температуре и солености в слое 50–200 м, которые характеризуются наличием положительного тренда по солености, начиная с горизонта 75 м, и температуры, начиная с горизонта 100 м [Полонский, Шокурова,

2013]. Изменение термохалинных характеристик и величины рН свидетельствует о наличии сигнала, распространяющегося снизу вверх, и связанного, по-видимому, с интенсификацией подъема вод.

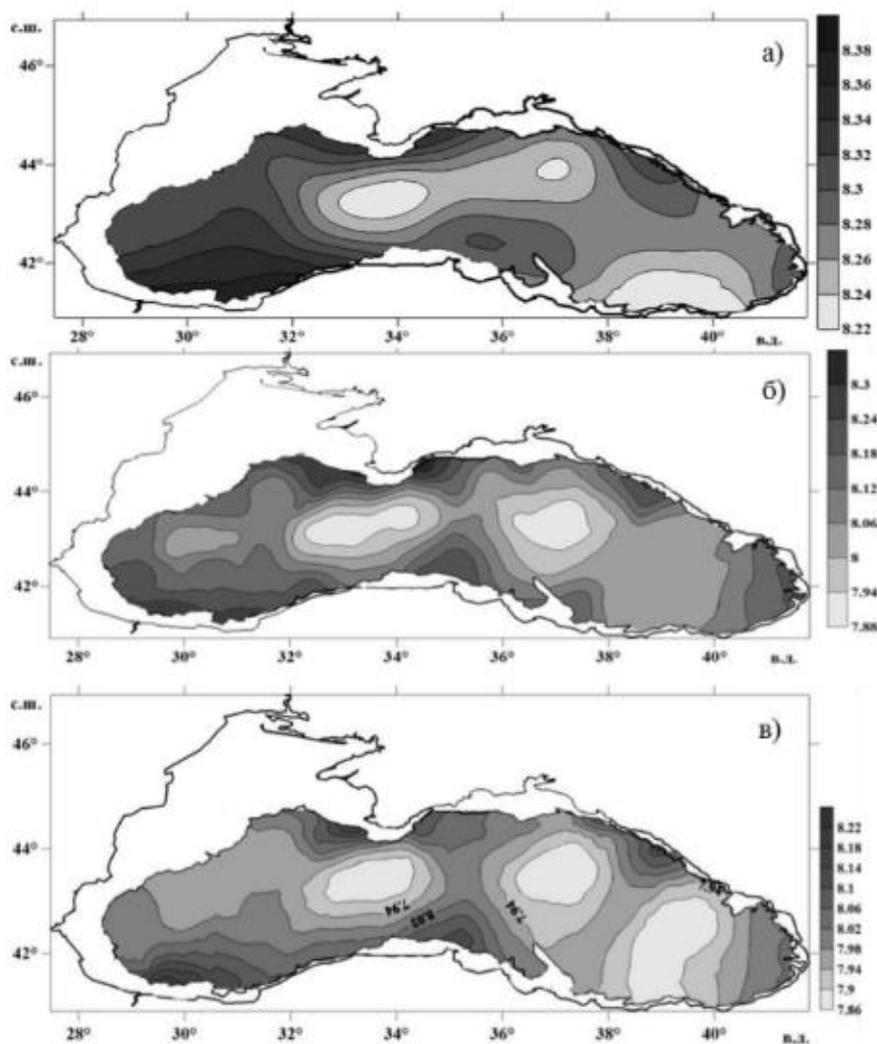


Рисунок 3.2 – Климатическое распределение величины рН на горизонтах 50 м (а); 75 м (б); 100 м (в) в глубоководной части Черного моря

### 3.1.3 Сезонная изменчивость горизонтального распределения рН

Вариации пространственного поля рН в подповерхностном слое в разные месяцы главным образом обусловлены сезонной изменчивостью геострофической циркуляции и связанной с ней скорости вертикальных движений. Так, например,

среднее значение по полю рН на горизонте 50 м в феврале-марте составляет 8,31, а пониженные значения рН (8,15–8,25) приурочены к областям подъема вод, который в этот период сезонного циркуляционного цикла наиболее интенсивен (рис. 3.3, а). Причем в марте единое циклоническое вращение вод достаточной интенсивности охватывает весь бассейн [Иванов, Белокопытов, 2011]. Минимум интенсивности циркуляции в Черном море приходится на конец лета – начало осени. Среднее значение рН в августе-сентябре на горизонте 50 м (8,33) мало отличается от приведенной выше величины для февраля-марта. Однако, в связи с ослаблением восходящих движений в центрах круговоротов, диапазон пониженных значений рН составляет (8,26–8,3), что значительно выше, чем в феврале-марте (рис. 3.3).

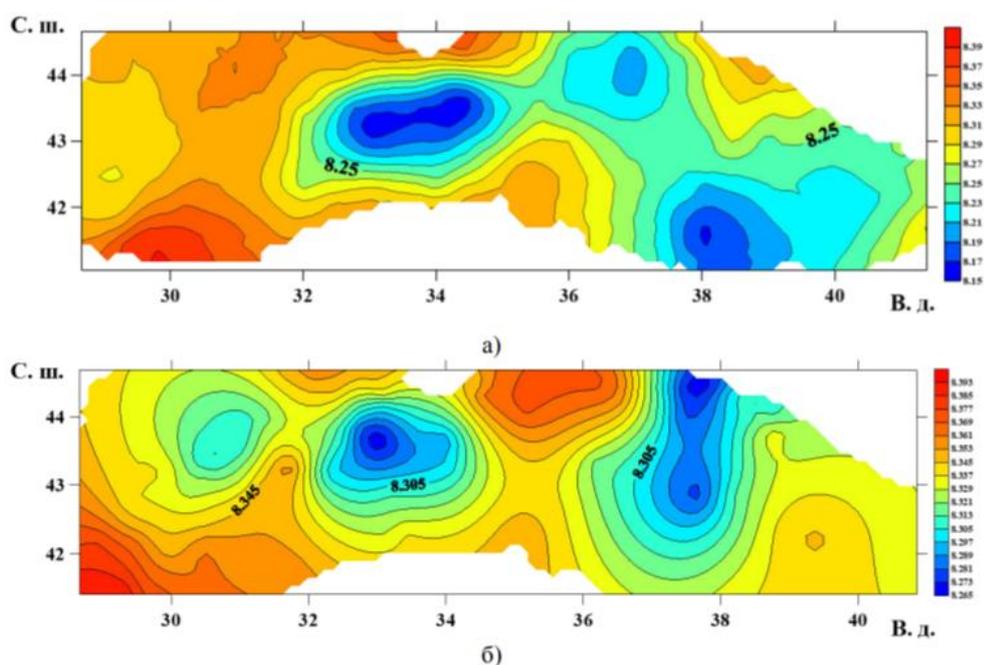


Рисунок 3.3 – Пространственное распределение величины рН в глубоководной части Черного моря, на горизонте 50 м: а) февраль-март; б) август-сентябрь

### 3.1.4 Сезонный ход рН в глубоководной части Чёрного моря

Осредненный сезонный хода величины рН в поверхностном слое открытой части моря хорошо описывается суперпозицией годовой и полугодовой гармоник.

Их вклад в суммарную дисперсию среднемесячных величин рН составляет более 85 % (48,54 и 36,54 %, соответственно). Размах осредненной сезонной изменчивости величины рН в поверхностном слое достигает 0,05 ед. (рисунок 3.4) и характеризуется двумя максимумами: весенним и осенним, которые отмечаются в марте и октябре. Наличие максимумов в эти периоды связано с процессами фотосинтеза, что согласуется с весенним и осенним пиками цветения фитопланктона [Добержанская, 1960]. Основной минимум рН в водах поверхностного слоя открытой части моря приходится на июль, вторичный – на декабрь-январь.

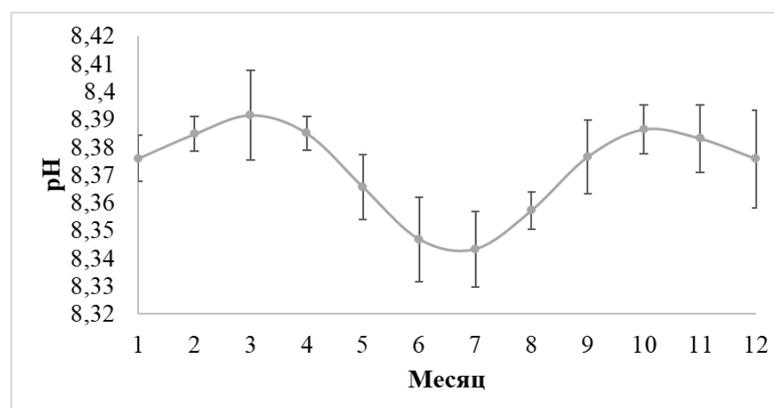


Рисунок 3.4 – Сезонный ход величины рН поверхностного слоя вод глубоководной части Черного моря. Вертикальные отрезки – среднеквадратическое отклонение среднемесячной величины рН

### 3.1.5 Вертикальная структура рН и ее сезонная изменчивость

На основании полученных данных рассчитан усредненный профиль вертикального распределения рН, который качественно подтвердил полученные ранее результаты (рисунок 3.5). Среднее значение рН уменьшается от 8,38 (на поверхности) до величин менее 8,0 (на горизонте 150 м). Величина рН в Черном море в целом понижается с глубиной (за исключением горизонтов 10–30 м в некоторые сезоны, см. ниже). Понижение рН в слое 60–150 м, по мнению ряда

исследователей, связано с уменьшением интенсивности вентиляции вод и окислением сероводорода в зоне сосуществования  $H_2S$  и  $O_2$  [Симонова, Альтмана, Гершановича, 1992]. По другим данным такая зона отсутствует [Безбородов, Новоселов, 1989].

На горизонте 10 м наблюдается слабый подповерхностный максимум (до 8,39), который носит сезонный характер (рисунок 3.5). Природа этого максимума связана с процессами фотосинтеза, так как в фотическом слое на динамику рН оказывают влияние биологические процессы – дыхание и фотосинтез, зависящие от сезона [Добржанская, 1960; Кретович, 1980].

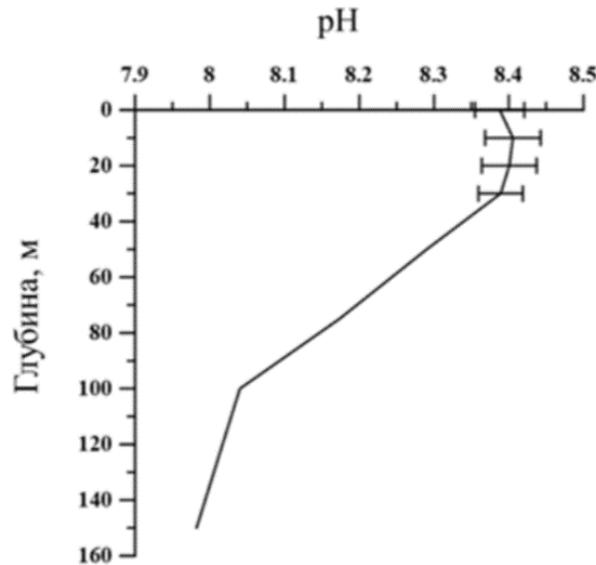


Рисунок 3.5 – Вертикальное климатическое распределение величины рН в слое 0–150 м с обозначенной величиной стандартного отклонения, обусловленного сезонной изменчивостью рН в верхнем 30-метровом слое

Глубина фотического слоя в зависимости от прозрачности воды составляет 40–70 м. Причем прозрачность воды в море наряду с изменениями региональных гидрометеорологических условий (освещенности, речного стока, осадков и др.) определяется интенсивностью протекающих в морской среде биологических процессов и характеризуется выраженной сезонностью. В зимний период прозрачность верхнего слоя вод (глубина видимости белого диска) изменяется в

пределах 10–18 м при среднем значении 14 м, а в месяцы интенсивного развития фитопланктона прозрачность уменьшается и становится меньше 14 м [Кукушкин, 2014; Маньковский и др., 2009]. В период цветения диатомовых водорослей их биомасса в открытой части может достигать значительных величин. В среднем при сезонном цветении в фотическом слое глубоководной части моря суммарная биомасса может достигать  $1 \text{ г/м}^3$  [Сеничкина и др., 1986]. Зимой она существенно понижается. Причем биомасса в этот период более равномерно распределена по вертикали из-за интенсивного перемешивания верхнего слоя [Георгиева, 1993], что и приводит к выравниванию профиля рН (рисунок 3.6, а).

Наибольшая слоистость фитопланктона наблюдается ранней осенью, в период существования мощного сезонного термоклина. Основная масса фитопланктона (~65% суммарной величины) сосредоточена над верхней границей термоклина в верхнем перемешанном слое (на глубинах 5–20 м) [Белогорская, Кондратьева, 1965; Суханова и др., 1987]. При сезонном цветении фитопланктона уровень рН может повышаться на величину до 0,1 ед. [Добржанская, 1960; Кретович, 1980]. В результате в осенний период на горизонте 10 м значения рН достигают на отдельных станциях 8,42. Конечно, при осреднении данных за сезон и по всей акватории открытой части моря величина рН в подповерхностном максимуме превышает величину рН на поверхности значительно меньше, чем на 0,1. Тем не менее, максимум этот хорошо выражен (рисунок 3.6, б).

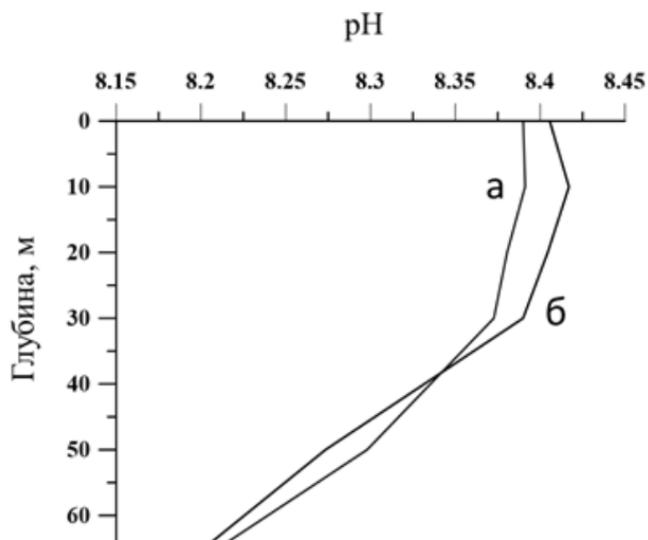


Рисунок 3.6 – Усредненные профили величины рН в глубоководной части Черного моря: а) январь – март; б) сентябрь – ноябрь

Общая амплитуда сезонного хода, выраженная в терминах среднеквадратического отклонения, плавно убывает с глубиной в верхнем перемешанном слое (от 0,047 на поверхности до 0,041 на горизонте 30 м) (рис. 3.5). Начиная с горизонта 50 м и глубже, сезонная вариабельность величины рН значительно уменьшается, что соответствует опубликованным результатам [Добржанская, 1960]. На глубинах 75–150 м во все сезоны наблюдается монотонное понижение величины рН от 8,17 до 7,97 (рис. 3.5).

### 3.2 Климатические характеристики водородного показателя вод северо-западной части Черного моря, приустьевой акватории у р. Дунай и его сезонная изменчивость

#### 3.2.1 Пространственная структура поля рН

В поверхностных водах исследуемого района диапазон климатических значений среднегодовых величин рН изменяется в пределах 8,42–8,47 при среднем

по полю 8,46 ед. рН (рис. 3.7). Максимальные величины (8,45–8,47 ед. рН) сосредоточены в районе трансформации и перемешивания речных и морских вод. Вблизи дельты р. Дунай (в области преваширования речных вод) наблюдались более низкие величины 8,42–8,44 ед. рН, потому что диапазон среднелиматических величин рН речной воды (в р. Дунае) обычно существенно ниже, чем в морских черноморских водах. По литературным данным он составляет 7,50–8,30 ед. рН [Water Quality in the Danube River Basin, 2006]. Описанные пространственные неоднородности в поле рН, а именно локальный максимум рН, формирующийся к востоку и юго-востоку от дельты реки, обусловлен поступлением распресненной речной воды, богатой биогенными элементами, способствующей возникновению резкой стратификации и интенсивного цветения в верхнем слое моря. Продолжительность цветения может составлять от одного до трех месяцев. Жизнедеятельность фито-, а также зоопланктона в анализируемой акватории (особенно в определенные фазы сезонного цикла) существенно увеличивают величину рН (до 9,00 ед. рН) [Экосистема узмор'я Української дельти Дунаю, 1998; Маккавеев и др., 2013; Нестерова, 1979].

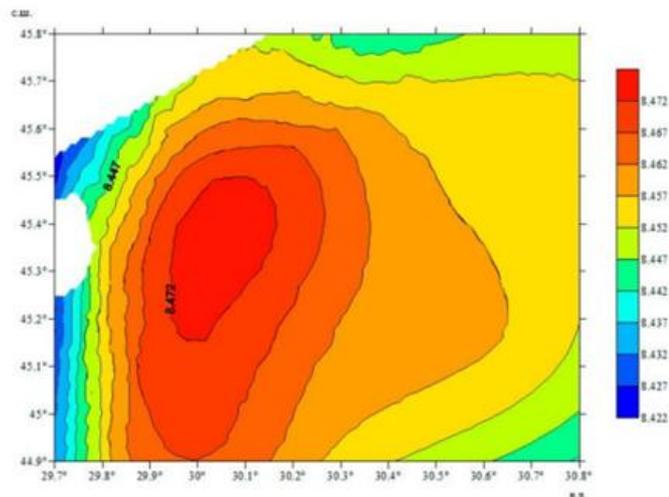


Рисунок 3.7 – Усредненное климатическое поле рН на акватории приустьевого взморья р. Дунай

### 3.2.2 Сезонный ход величина рН

Осредненный сезонный ход величины рН в анализируемой части моря хорошо описывается годовой гармоникой. Ее вклад в суммарную дисперсию среднемесячных величин рН составляет более 83%. Размах осредненной сезонной изменчивости величины рН в поверхностном слое достигает 0,22 ед. Сезонная динамика величин рН соответствует развитию продукционных процессов. От зимы к лету отмечается ее увеличение, а затем уменьшение к осени (рис. 3.8). В весенние месяцы происходит быстрый прогрев поверхностных вод, а также поступление большого количества биогенных элементов с речным стоком в период весеннего половодья. Эти процессы стимулируют развитие мелкоклеточных организмов, что подтверждается максимумом содержания пигмента хлорофилла – а (первичный фотосинтезирпигмент фитопланктона), в районе исследования, в этот период года и вызывает соответствующий рост величины рН. Максимальные значения рН весной достигают 8,45–8,50, а летом – 8,57 ед. рН, что являются следствием «цветения» [Кириленко, Евстигнеев, 2017]. Развитие продукционных процессов на взморье в этот период года вызвано резкой термохалинной стратификацией, препятствующей вертикальному перемешиванию. В эти месяцы начинается резкое ухудшение кислородных условий, которое, как правило, сопровождается обильным «цветением» воды и приводит к росту в поверхностном слое моря (от 0 до 5 м) величины рН [Богатова, 2013].

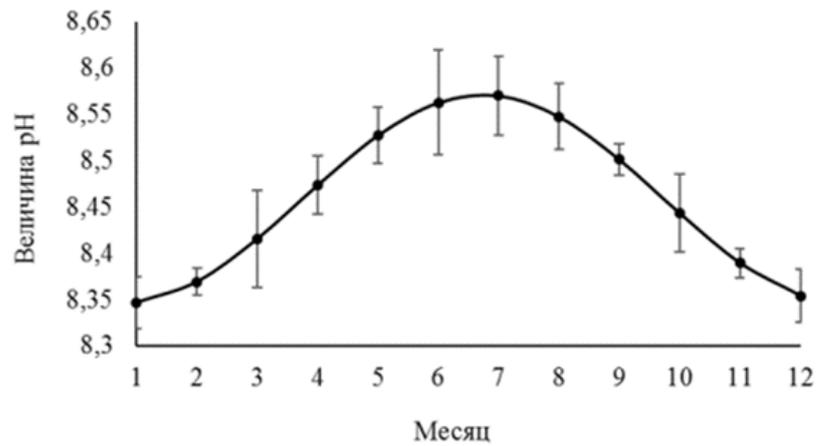


Рисунок 3.8 – Осредненный сезонный ход величины рН, аппроксимированный гармоникой с периодом 12 месяцев. Ежемесячные величины стандартного отклонения рН на приустьевой акватории р. Дунай обозначены вертикальными отрезками

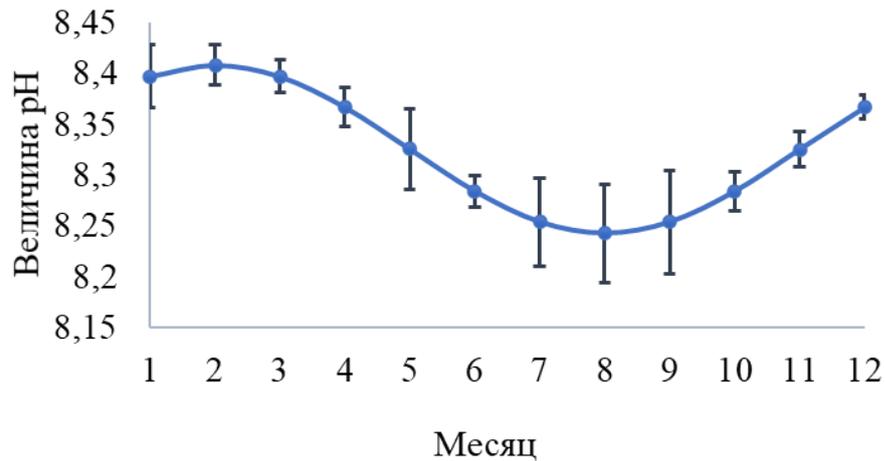


Рисунок 3.9 – Сезонный ход величины рН в СЗЧМ приустьевой акватории у р. Дунай в придонном слое моря аппроксимированный гармоникой с периодом 12 месяцев. Вклад в суммарную дисперсию среднемесячных величин рН составляет 77,7%. вертикальные отрезки – СКО

В придонном слое приустьевого взморья Дуная процесса фотосинтеза практически нет, там происходит активный процесс деструкции (разрушения). Сезонная динамика в придонном слое характеризуется летним минимумом величины рН.

Следует добавить, что отмечается высокая положительная корреляционная связь величины рН и температуры воды и отрицательная – с концентрацией кислорода. Летний максимум величины рН частично можно объяснить не только биологическими процессами, но и особенностями газообмена между атмосферой и поверхностными слоями морской воды. С повышением температуры воды происходит уменьшение растворимости и, соответственно, равновесных концентраций углекислого газа в поверхностных слоях морской воды, что, естественно, приводит к повышению рН [Газетов, Мединец, 2016]. В осенний период происходит снижение потока солнечной радиации и снижение температуры поверхностных вод, что приводит к уменьшению численности фитопланктона и сокращению его видового богатства. Тем не менее, в глубоководном районе в осенне-зимние месяцы наблюдается пик рН, которой характеризует осенне-зимнее «цветение» воды [Polonsky, Grebneva, 2019].

Гармонический анализ сезонного хода стока р. Дунай показал, что годовая гармоника описывает 91% общей дисперсии сезонной изменчивости стока (рис. 3.10, а). Максимальные величины стока р. Дунай за период с 1957 по 1996 гг. отмечаются с марта по июнь и достигают 8590 м<sup>3</sup> /мес, а минимальные – до 4446 м<sup>3</sup> /мес – в августе – ноябре, при средней величине – 6541 м<sup>3</sup> /мес., что близко к опубликованным данным [Global Runoff Data Centre, 2023; Oğuz, 2008].

Усредненные по месяцам значения водородного показателя в поверхностном слое изучаемого района положительно коррелирует с сезонной изменчивостью речного стока. Соответствующий коэффициент корреляции достигает максимума (около 0,95) при временном запаздывании первого ряда относительно второго на два месяца (рис. 3.10, б). К аналогичным результатам пришли авторы работы [Кириленко и др., 2009], у которых запаздывание максимумов хлорофилла - А и объема речного стока было определено в диапазоне от 2,5 до 1,5 мес. В работах [Кириленко, Евстигнеев, 2017; McQuatters-Gollop et al., 2008] среднесезонный максимум хлорофилла - а в придунайском районе был также отмечен с типичным запаздыванием в 2 месяца (в июне).

Таким образом, подтверждено на количественном уровне тесная связь величины рН с речным стоком. Вместе с тем, на формирование гидролого-гидрохимических условий взморья р. Дунай оказывают влияние не только объем, динамика и условие распространение в море речного стока, но и региональные метеоусловия, а также жизнедеятельность водных организмов, что подтверждается опубликованными данными [Косарев и др., 2001].

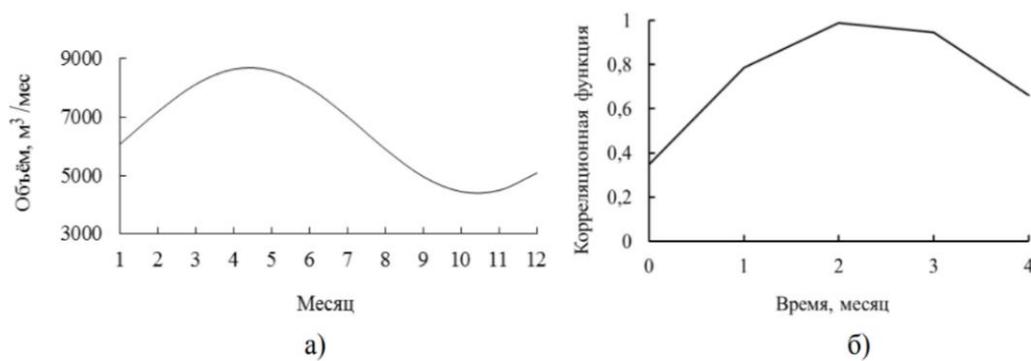


Рисунок 3.10 – Осредненный сезонный ход стока р. Дунай, аппроксимированный гармоникой с периодами 12 месяцев – а) и взаимная корреляционная функция сезонного хода речного стока и величины рН – б). Максимум корреляционной функции достигается при запаздывании величины рН на 2 месяца

### 3.3 Межгодовые изменения рН в глубоководной части Чёрного моря

#### 3.3.1 Расчет эквидистантного временного ряда рН в глубоководной части Чёрного моря. Спектральный анализ

##### Методика временной интерполяции

В связи с тем, что данные имеют пропуски главная задача состоит том, что необходимости получить эквидистантный временной ряд величины рН, разрешающий годовой цикл. В качестве первого шага был выполнен анализ временного хода рН с двухмесячным шагом, осредненного по глубоководной части Черного моря за период с 1957 по 1996 гг. (рис. 3.11) Двухмесячный период

осреднения (январь – февраль, март – апрель и так далее) с одной стороны увеличивает обеспеченность данными каждой приведенной на графике точки (по сравнению с месячным разрешением), а, с другой, позволяет точнее разрешить внутригодовой цикл.

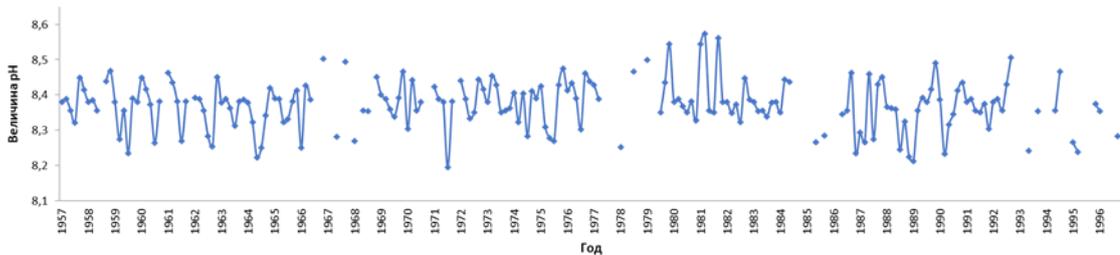
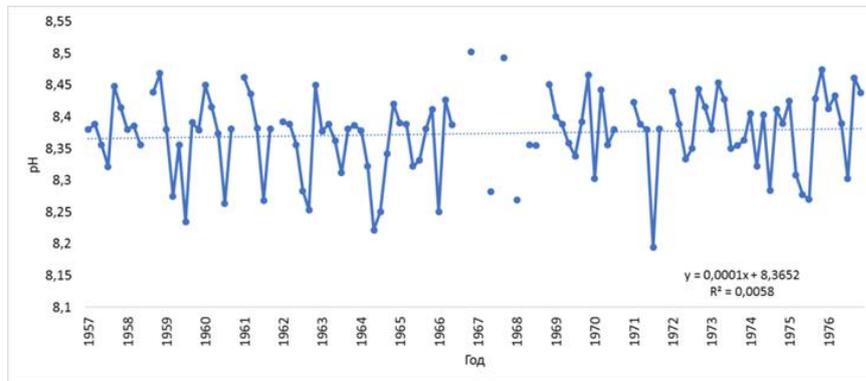


Рисунок 3.11 – Временной ход величины рН поверхностного слоя вод глубоководной части Черного моря за период с 1957 по 1996 гг. Величина рН усреднялась по двухмесячным отрезкам

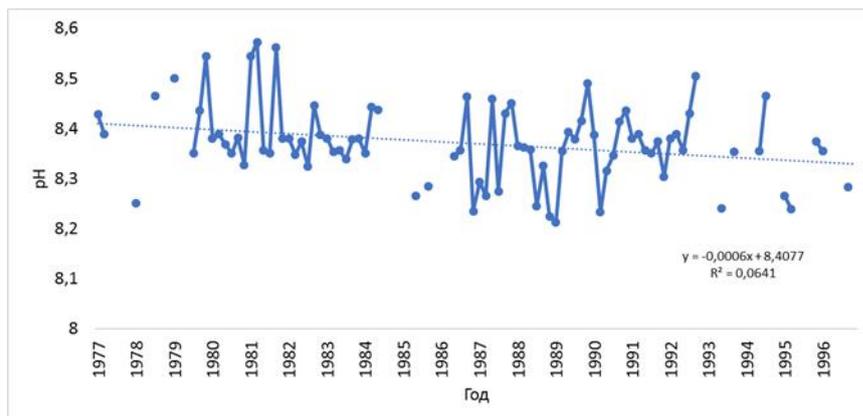
На графике (рис. 3.11) видны отсутствующие средние за два последовательных месяца текущие значения рН, обозначенные пропусками во временном ходе. Их общее количество за анализируемый период – 46 точек. Временная интерполяция этих значений рН выполнялась следующим образом. Искомые величины восстанавливались с учетом внутригодового хода величины рН в открытой части Черного моря. Сезонный ход величины рН, характеризуется двумя максимумами: весенним и осенним, которые достигаются в марте и октябре, а также летним минимумом (раздел 3.1.4 Сезонный ход рН в глубоководной части Чёрного моря, рис. 3.4).

Далее каждое восполненное значение рН подлежало корректировке на угол наклона линии тренда. На основании выполненных ранее исследований получено, что временной ряд рН поверхностного слоя Черного моря за период с 1957 по 1996 гг. делится на два отрезка с принципиально различным качеством данных по рН. Первый период продолжался с 1957 по 1976 гг., второй – начиная с 1977 и по 1996 гг. Линейный тренд рассчитан методом наименьших квадратов.

На рисунке 3.12 показаны временные реализации рН для этих двух периодов с линейными трендами. Отметим, что линейный тренд, выделенный по данным о величине рН с 1957 по 1976 гг., незначим.



а)



б)

Рисунок 3.12 – Графики временного хода величины рН и уравнение линейного тренда, где  $x$  – временной шаг (0,167 года) за период 1957–1976 гг. (а) и 1977–1996 гг. (б)

Согласно уравнениям линейных трендов, данные первого и второго временных отрезков были скорректированы на соответствующие величины. На рисунке 3.13 представлен полученный ряд.



Рисунок 3.13 – График временного ряда величины рН с 1957 по 1996 гг. с проинтерполированными с учетом сезонного хода величинами и скорректированными на углы наклона трендов для двух периодов

Следующим этапом для выравнивания ряда по дисперсии была добавка к проинтерполированным значениям белого шума. Производилась эта процедура следующим образом:

– для двух временных отрезков вычислялось среднеквадратическое отклонение ( $\sigma$ ). Оказалось, что для первого временного отрезка  $\sigma_1 = 0,0598$ , для второго временного  $\sigma_2 = 0,0699$ ;

– к каждому проинтерполированному значению внутри первого и второго временных отрезков с помощью генератора случайных чисел либо прибавлялась, либо вычиталась независимая случайная величина. Среднеквадратичное отклонение этих добавок ( $\sigma$ ) соответствовало первому или второму из приведенных выше величин в зависимости от того, в каком из временных отрезков находилось восстанавливаемое значение (рис. 3.14).

Таким образом, формула проинтерполированных значений имеет вид:

$$pH_i = pH_{i,j} \alpha_{1,2} \pm r_{1,2}, \quad (3.1)$$

где  $pH_{i,j}$  – среднемесячное значение с учетом сезонного хода (рисунок 3.4);  
 $\alpha_{1,2}$  – коэффициент, учитывающий угол наклона линии тренда для первого (1) или второго временного отрезков (2);

$r_{1,2}$  – независимая случайная величина, представляющая собой некоррелированный белый шум со среднеквадратическими отклонениями для двух временных отрезков, приведенными выше.

### Временной ряд рН

После добавления белого шума среднеквадратическое отклонение первого ряда составило 0,0596, второго 0,0700.

На рисунке 3.14 показан временной ряд рН с графиками линейных трендов для двух временных отрезков. Первый период характеризуется положительным (незначимым) трендом. С 1957 по 1976 гг. величина рН возрастала со скоростью 0,006 ед. рН за 10 лет. С 1977 до 1996 гг. происходит монотонное (и значимое) понижение рН со скоростью около 0,03 ед. рН за 10 лет.

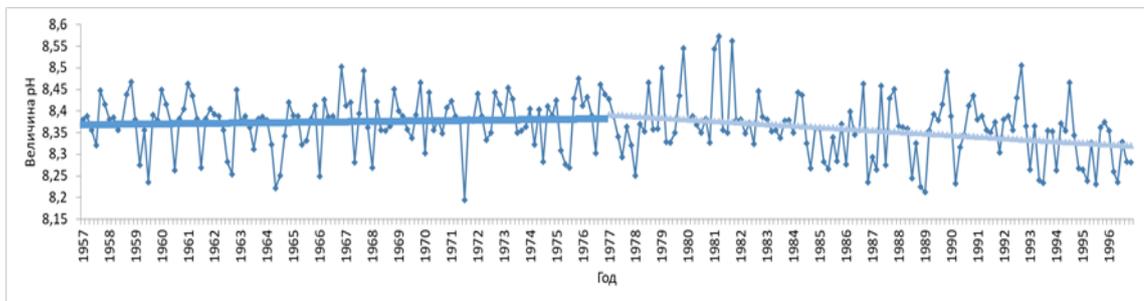


Рисунок 3.14 – Временной ряд и линейные тренды величины рН поверхностного слоя вод глубоководной части Черного моря за период с 1957 по 1996 гг. с проинтерполированными значениями согласно формуле (3.1)

Так как шум был генерирован для двух отрезков с разной дисперсией, то и проверку на стационарность проводим по двум отрезкам отдельно. Из полученного временного ряда удален линейный тренд для каждого из двух отрезков отдельно (рис. 3.15).

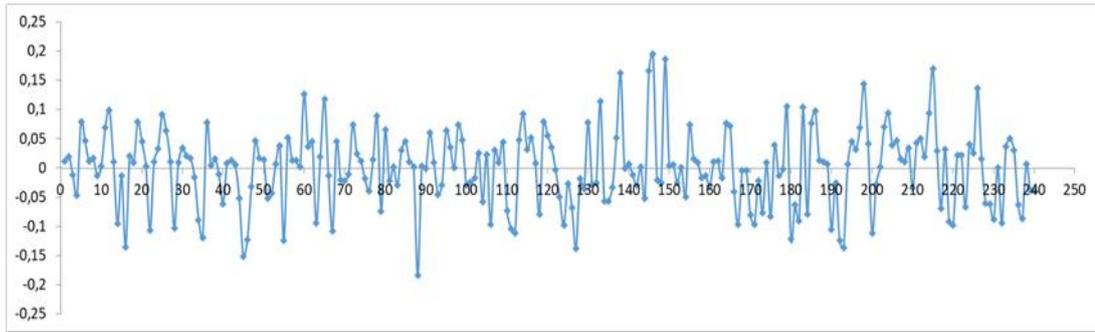


Рисунок 3.15 – График квазистационарного временного ряда величины рН с 1957 по 1996 гг.

Затем ряды проверялись на стационарность методом проверки гипотезы о постоянстве дисперсии временного ряда при разбиении каждого из двух исходных интервалов на три равные части. Этот метод использует двухсторонний критерий Фишера [Кремер, Путко, 2010]. При сравнении дисперсий двух независимых выборок из каждой генеральной совокупности гипотеза о постоянстве дисперсии подтверждается – ряды стационарны. Дисперсии по двум временным рядам показаны в табл. 3.1. В том числе, различие дисперсий двух временных отрезков, согласно двухстороннему критерию Фишера статистически незначимо. Получено, что эмпирическое значение критерия  $F_{эмп}$  (1,36) не превышает  $F_{крит}$  (1,43) при уровне значимости 0,05.

Таблица 3.1 – Дисперсии стационарного временного ряда при разбиении исходных интервалов на три равные части

	Временной ряд с 1957 по 1976 гг.	Временной ряд с 1977 по 1996 гг.
	Дисперсия	
Первая часть ряда	0,0034	0,0049
Вторая часть ряда	0,0038	0,0050
Третья часть ряда	0,0035	0,0045
Дисперсия всей части ряда	0,0035	0,0049
Среднеквадратическое отклонение всей части ряда	0,0596	0,0700

Определение преобладающих периодов межгодовых колебаний величины рН выполнялось методом спектрального анализа (рис. 3.16) [Зорич, 1984]. Так как цель этого анализа – получение межгодовых низкочастотных колебаний, то ряд был предварительно преобразован, а именно: для подавления шумов и фильтрации высокоамплитудных сезонных вариаций к временному ряду применен треугольный 9-точечный фильтр. Далее выполнялось прямое разложение полученной реализации в ряд Фурье. Для получения спектральных оценок проводилось сглаживание периодограммы по трем частотам с использованием треугольного фильтра.

В результате во временном ходе величины рН с 1957 по 1996 гг. выделена значимая (на уровне 80%-го доверительного интервала) квазипериодическая компонента с периодом 10 лет (рисунок 3.16).

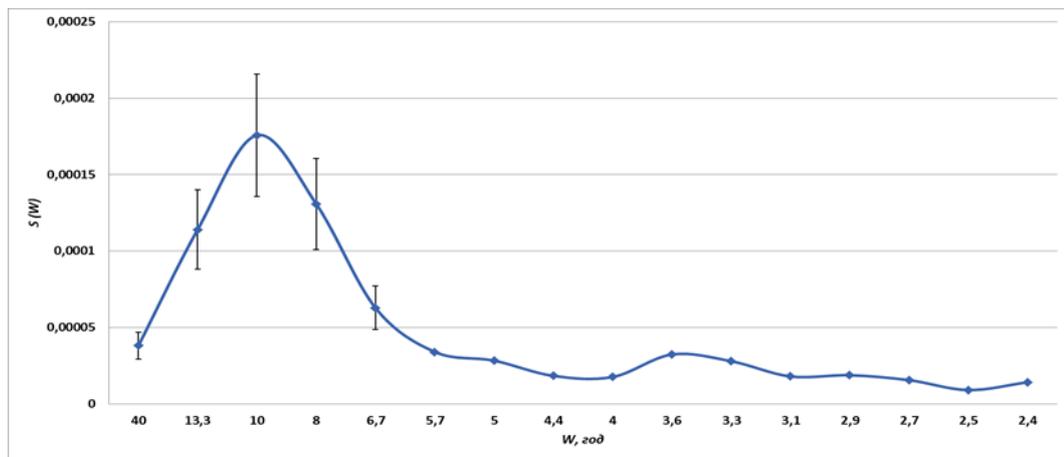


Рисунок 3.16 – Спектр временного ряда рН за период с 1957 по 1996 гг. Вертикальные отрезки – 80% доверительный интервал, рассчитанный по критерию Стьюдента

Очевидно, что межгодовая изменчивость величины рН в открытой части Черного моря связана с изменчивостью региональных гидрометеорологических условий в различные фазы климатических сигналов в системе океан – атмосфера, таких как САК, Восточно-атлантическое колебания (ВАК), Западно-Российское – Восточно-атлантические (ВА/ЗРК) и Скандинавское (СК). Известно, что

существует значимая связь аномалий осадков в Черноморском регионе с аномалиями температуры поверхности океана (ТПО) в Северной Атлантике, САК и ВАК [Нестеров, 2013]. Этот сигнал проявляется и в квазициклической компоненте усредненного по всей акватории значений временного ряда рН.

### 3.3.2 Роль региональных гидрометеорологических условий в формировании аномальных величин рН верхнего слоя вод глубоководной части черного моря

#### Методика расчета

В работе рассматриваются основные четыре моды разложения поля атмосферного давления в Атлантико-Европейском регионе – САК, ВАК, ВАЗРК и СК а также данные по величине рН (1957–1996 гг.) поверхностного слоя глубоководной части Черного моря. Среднемесячные данные по индексу взяты на сайте Национального управления океанических и атмосферных исследований США (NOAA) [NOAA / National Weather Service, 2022].

В качестве основного метода статистической обработки выбран композитный анализ. С использованием методики разностных композитов выполнен анализ влияния САК, ВАК, ВАЗРК и СК на аномалии величины рН в поверхностных водах открытой части Черного моря.

Процедура получения сигналов на основе разностных композитов состояла из нескольких этапов:

Во-первых, для величины рН (параграф 3.3.1 Расчет эквидистантного временного ряда рН в глубоководной части Чёрного моря. Спектральный анализ, рисунок 3.11) строился временной ряд. Временной ряд среднедвухмесячных данных индексов атмосферной циркуляции САК, ВАК, ВАЗРК и СК был рассчитан по аналогичному принципу.

Далее из временных рядов индексов и величины рН были удалены линейные тренды. Параметры линейных трендов рассчитаны с помощью метода наименьших

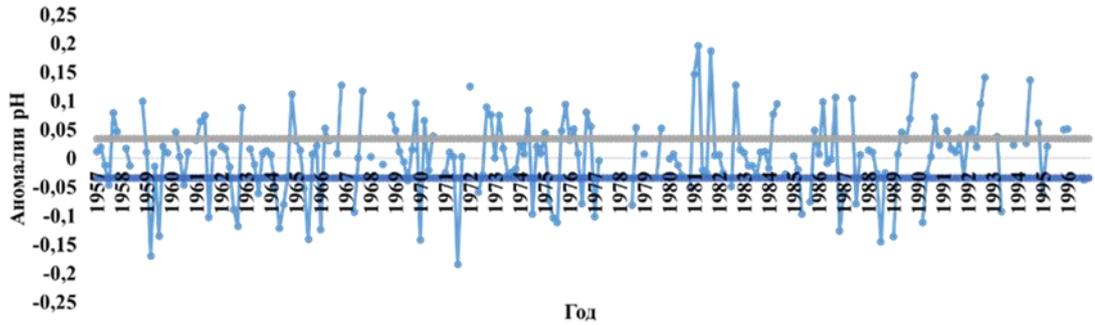
квадратов. Статистической обработке временного ряда величины рН и удалению линейного тренда посвящено отдельное исследование (параграф 3.3.1 Расчет эквидистантного временного ряда рН в глубоководной части Чёрного моря. Спектральный анализ).

Ряды индексов проверялись на стационарность методом проверки гипотезы о постоянстве дисперсии временного ряда при разбиении исходного интервала на две равные части с использованием двухстороннего критерия Фишера [Кремер, Путко, 2010]. При сравнении дисперсий двух независимых выборок одной генеральной совокупности гипотеза о постоянстве дисперсии подтверждается – исследуемые временные ряды индексов стационарны при уровне значимости 0,05. Проверка на стационарность ряда по рН описана в разделе (параграф 3.3.1 Расчет эквидистантного временного ряда рН в глубоководной части Чёрного моря. Спектральный анализ).

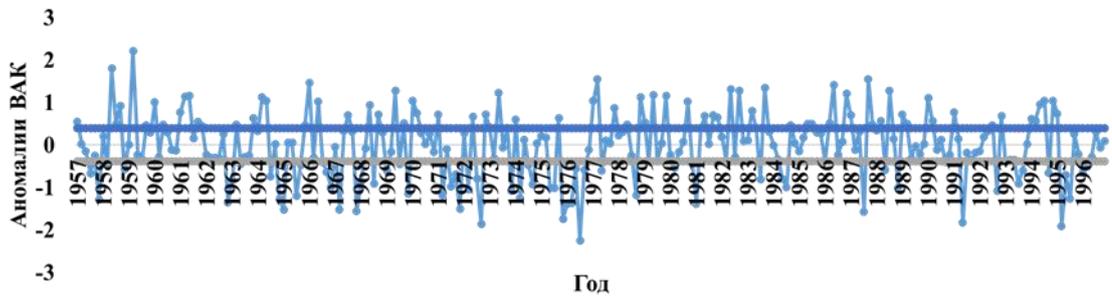
На следующем этапе для каждого ряда было рассчитано среднеквадратическое отклонение ( $\sigma$ ). В процессе формирования выборок для расчета композитов (рис. 3.17) половина среднеквадратического отклонения ( $0,5 \sigma$ ) принималась за пороговое значение абсолютной величины аномалий индексов и величины рН. Анализ проводился отдельно для двух периодов года – теплого (с мая по август) и холодного (с ноября по февраль). Далее формировался массив положительных и отрицательных аномалий индекса ВАК (превышающие по абсолютной величине  $0,5 \sigma$ ) и соответствующие массивы аномалий величины рН для каждого периода года. Затем вычислялось среднее значение по каждой выборке. Для массива отклика величины рН на аномальные значения индексов находилось точечное среднее значение для всей глубоководной части Черного моря и его уровень значимости по критерию Стьюдента [Харькова, Соловьев, 2017]. Подобная процедура нахождения сигнала рН и проверка его на значимость выполнялось для каждой фазы климатического сигнала и двух периодов года.

На следующем этапе был получен чистый сигнал посредством определения разности между средними по выборкам величинами рН при положительных и

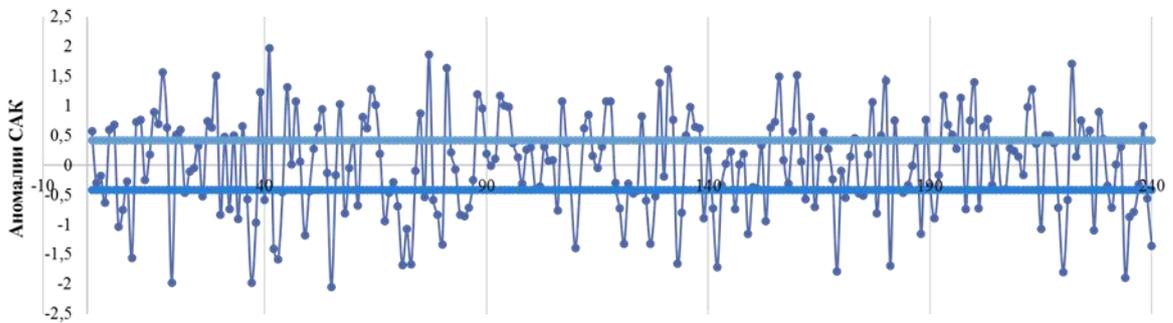
отрицательных аномалиях временного ряда индекса ВАК (то есть, разностный композит временного ряда). Затем была определена статистическая значимость полученного сигнала по стандартному алгоритму с использованием критерия Стьюдента.



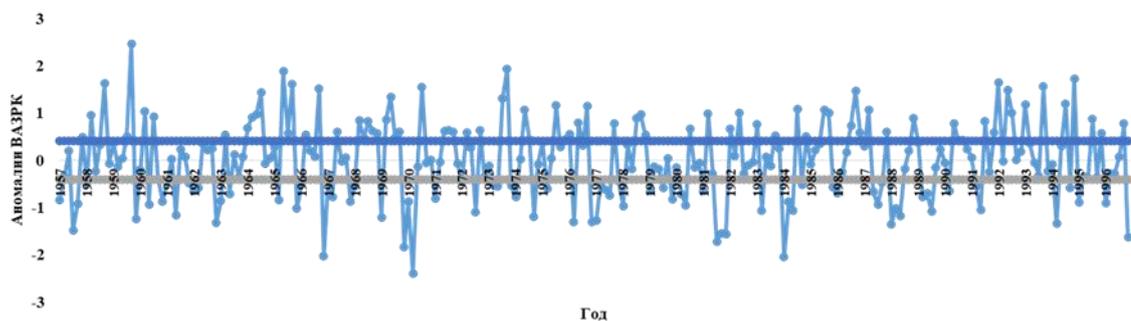
а)



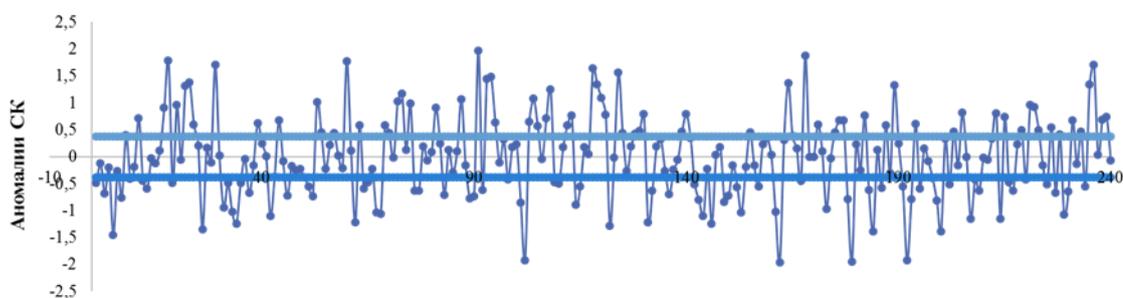
б)



в)



г)



д)

Рисунок 3.17 – Временной ход анализируемых индексов и величин рН, усредненных по двухмесячным отрезкам после удаления линейного тренда. Серая и синяя линии  $\pm 0,5$  СКО величины рН поверхностного слоя вод глубоководной части Черного моря – а); индекса ВАК – б); индекса САК – в); ВАСРК – г) и СК – д). За период с 1957 по 1996 гг.

В результате выполненного композитного анализа обнаружен значимый сигнал с Восточно-Атлантическим колебанием в зимний период года.

Влияние Восточно-Атлантического колебания на величину рН в холодный период года (с ноября по февраль)

ВАК в первую очередь проявляется в холодный период года и его воздействие на гидрохимические свойства морской среды также более выражено зимой. Это хорошо видно по величине разностного композита временного ряда рН анализируемого региона в период с ноября по февраль. Согласно полученным

результатам (табл. 3.2), для холодного периода года получен значимый на 90% уровне разностный композит величины рН между противоположными фазами ВАК. Разность между аномалиями величины рН на поверхности моря с ноября по февраль в положительную и отрицательную фазы ВАК составляет около 0,17 ед. рН. При отрицательной фазе ВАК аномалии рН положительны (около 0,09), а при положительной фазе ВАК – отрицательны (-0,08) [Полонский, 2023].

Таблица 3.2 – Средняя величина аномалий индекса ВАК и рН для двух (положительной и отрицательной) фаз ВАК и холодного периода года (с ноября по февраль). Пороговое значение абсолютной величины аномалий индексов и величины рН равная  $0,5\sigma$ . Значимые (на уровне 90%) результаты выделены жирным шрифтом

Кол-во случаев 10	
ВАК–	рН+
<b>-1,1</b>	<b>0,09</b>
Кол-во случаев 11	
ВАК+	рН–
<b>0,93</b>	<b>-0,08</b>

Вероятный механизм воздействия ВАК на величину рН верхнего слоя открытой части Черного моря в холодный период года заключается в следующем. При отрицательной фазе ВАК происходит ослабление зональной циркуляции. В этой фазе колебания, дипольная структура аномалий атмосферного давления проявляется в виде обширной положительной аномалией между Исландией и Великобританией и отрицательной в Восточной части Субтропической Атлантики [Нестеров, 2009]. При этом в Черноморско-Средиземноморском регионе происходит рост циклонической активности [Аверьянова, Губарев, 2022; Евстигнеев и др., 2017; Бардин и др., 2025]. Это вызывает интенсификацию вертикального турбулентного перемешивания верхнего слоя моря. По данным, опубликованным в работе [Грезе, 1979], в восточной части Черного моря в зимы с повышенной штормовой активностью наблюдаются значительные зимне-весенние

пики численности фитопланктона. Авторы объясняют наличие таких пиков тем обстоятельством, что усиленное штормовое перемешивание способствует мобилизации запасов биогенов и поступлению их с подповерхностных горизонтов в фотический слой. Этот вывод подтвержден данными, опубликованными в работе [Маштакова, 1968]. Отметим, что в работе [Аверьянова, Губарев, 2022] указано, что именно в восточной части Черного моря сигнал, связанный с интенсификацией циклонической деятельности наиболее выражен. При цветении фитопланктона уровень рН может повышаться на величину порядка 0,1 ед. рН [Добржанская, 1960]. В результате, в зимний период при отрицательной среднесезонной аномалии индекса ВАК (- 1,1) получена положительная среднесезонная аномалия величины рН<sup>+</sup> которая достигает 0,09 ед. рН (табл. 3.2).

В положительную фазу ВАК (ВАК<sup>+</sup>) преобладает зональный тип циркуляции [Нестеров, 2009; Бардин и др., 2015]. По данным [NOAA / National Weather Service, 2022] структура поля давления в свободной атмосфере для января характеризуется обширной областью отрицательной аномалии в районе Северной Атлантики и областью положительного давления над Средиземным и Черным морями. Преобладание антициклонического типа погоды является основной причиной ясной и тихой погоды в зимний период. В такие зимы при менее эффективном вертикальном турбулентном перемешивании количественные показатели фитопланктона уменьшаются как минимум на половину [Грезе, 1979]. Уровень метаболизма фитопланктона в зимний период также достигает минимальных значений, но значительно возрастает в последующий весенний сезон [Oguz, 2005]. При больших величинах индекса ВАК (до 0,93) среднесезонная аномалия рН составляет -0,08 ед. рН (табл. 3.2).

Для получения пространственного разностного композита для теплого и холодного периодов года были построены поля аномалий рН для противоположных фаз ВАК (ВАК<sup>+</sup> и ВАК<sup>-</sup>). Далее путем нахождения полуразности значений в каждом узле регулярной сетки между полями аномалий в разные фазы ВАК был получен пространственный композит величины рН. Для

расчета значимости композита в каждой точке открытой части Черного моря выбирались только те участки акватории, которые обеспечены не менее чем 4-мя независимыми измерениями величины рН на каждый узел регулярной сетки. Для примера на рисунке 3.18 показано типичное распределение станций с измерениями величины рН для одного из двухмесячных периодов при отрицательной фазе ВАК. В связи с ограниченным пространственным разрешением данных на некоторой части акватории определить значимость композита не удалось.

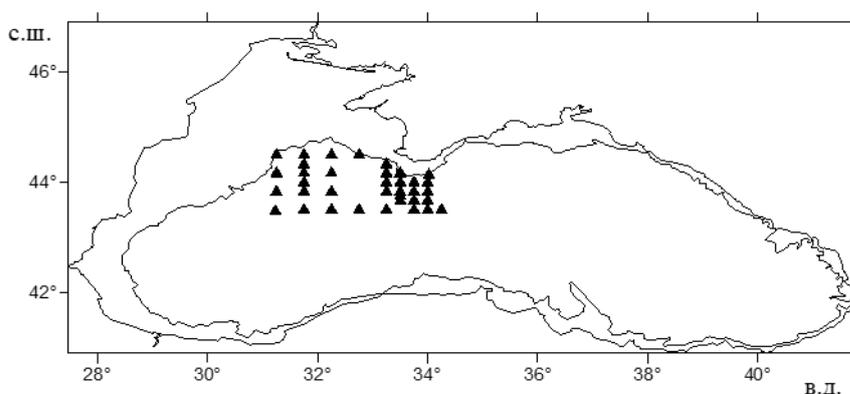


Рисунок 3.18 – Пространственное распределение станций, на которых определялась величина рН в отрицательную фазу ВАК в январе-феврале 1994 года. Показана изобата 1000 м

Недостаток обеспечения акватории данными измерений в некоторые периоды времени может приводить к возникновению ложного сигнала при анализе временной изменчивости величины рН, поскольку пространственное распределение водородного показателя в Черном море характеризуется выраженной неоднородностью (рисунок 3.1).

Для оценки величины этого ложного сигнала производилась следующая процедура. Для каждого анализируемого поля после проведения интерполяционной процедуры вычислялись средняя по этому полю величина рН с использованием значений, полученных в узлах регулярной сетки. Затем рассчитывалась разница полученного среднего и средней климатической величины рН во внутренней части Черного моря. После этого строился временной ход этой

разницы, величина которой и является оценкой амплитуды ложного сигнала в предположении о «замороженности» (постоянстве во времени) климатического поля рН.

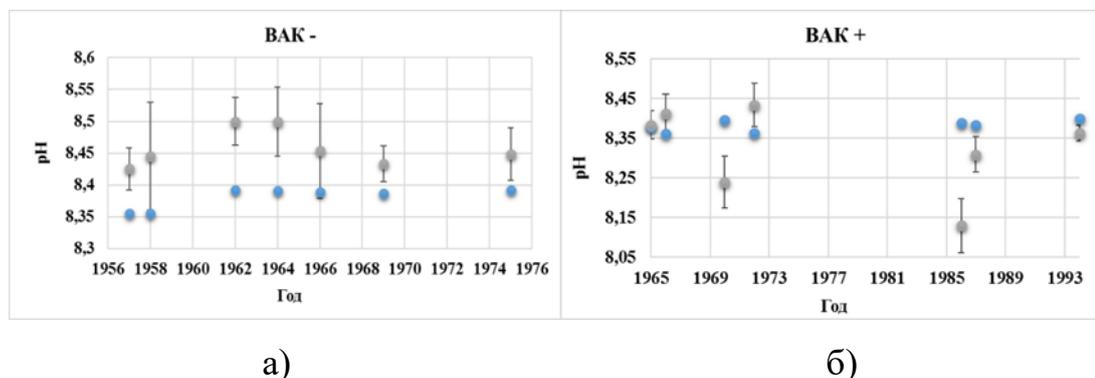


Рисунок 3.19 – Точечная диаграмма средних значений рН (серые точки), рассчитанных по пространственным областям, в которых производилась основная часть измерений рН в разные годы, при ВАК– а) и ВАК+ – б), синие точки – средние значения по соответствующим участкам акватории для климатического поля рН, характеризующие амплитуду ложного сигнала. Вертикальные отрезки – среднеквадратическое отклонение величины рН, проинтерполированной по анализируемой пространственной области

Диапазон пространственных изменений величин полуразностного композита рН в противоположные фазы ВАК ((ВАК+ минус ВАК-)/2) в целом по внутренней части моря составляет от  $-0,18$  до  $0,02$  (рисунок 3.20). В структуре этого композита (также, как и в среднем для всей внутренней части Черного моря) преобладают отрицательные значения.

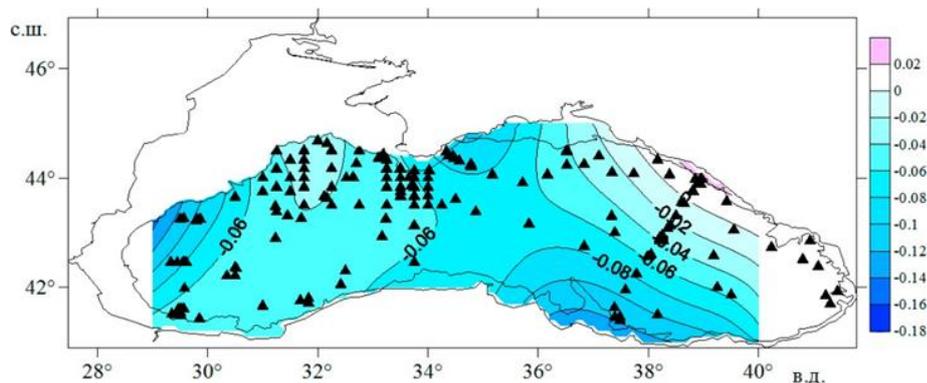


Рисунок 3.20 – Поле полуразностного композита величины рН для противоположных фаз ВАК в период с ноября по февраль за период 1957 по 1996 гг. (ВАК+ минус ВАК-). Количество случаев 7

Наиболее значимая (на уровне 90% доверительного интервала или выше) область отрицательных величин полуразностного композита рН располагается в восточной части моря, в районе так называемого «векового» разреза, выполняемого от побережья Кавказа до берегов Турции (рисунок 3.20). В западной части акватории область отрицательных величин в поле композита рН характеризуется величинами от  $-0,06$  до  $-0,18$  ед. рН. Значимость полученного сигнала оценена для района, ограниченного координатами  $31^{\circ}$ – $34^{\circ}$  в.д. и  $43,5^{\circ}$ – $44,8^{\circ}$  с.ш., достаточно полно обеспеченного данными измерений. Оказалось, что этот результат тоже значим на уровне 90% доверительного интервала. Подчеркнем еще раз, что значимость сигнала рассчитывалась только для районов, обеспеченных необходимым количеством данных наблюдений.

В теплый период года (с мая по август) ВАК ослабевает по сравнению с зимой. Неудивительно поэтому, что для теплого периода года выделить статистически значимый сигнал в разностном композите величины рН (ВАК+ минус ВАК-) не удалось.

На основании результатов, полученных при исследовании роли региональных гидрометеорологических условий в формировании аномальных величин рН верхнего слоя вод глубоководной части Чёрного моря, разработаны две программы для ЭВМ:

1. Программа предназначена для изучения влияния глобальных климатических мод на гидрохимические режимы морей и океанов. Программа осуществляет расчет пространственного распределения коэффициентов корреляции между индексами глобальных климатических сигналов и величин водородного показателя в поверхностных водах. Производит детрендрование временных рядов данных мониторинга с последующим корреляционным анализом. Рассчитывает и визуализирует диаграммы распределения величин коэффициентов синхронной корреляции Пирсона для временных рядов различных глобальных климатических мод и полей рН в акваториях. Определяет узлы сетки со статистически значимыми величинами коэффициентов корреляции и подсчитывает их количество, выраженное в процентах от общего количества узлов сетки. Визуализирует промежуточные и конечные результаты на всех этапах обработки данных. Тип ЭВМ: IBM PC-совмест. ПК; ОС: Windows 7/8/10.

Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ. № 2025660222. «Программа расчета коэффициентов корреляции между индексами атмосферной циркуляции и величинами рН» / Гребнева Е.А., Шишкин Ю.Е.: Дата государственной регистрации в Реестре программ для ЭВМ 22.04.2025 г. (Приложение А);

2. Программа предназначена для получения численных оценок распределения полей аномалий величин рН в поверхностных водах по данным мониторинга. Программа осуществляет расчет аномалий величины рН в поверхностных водах в различные фазы глобальных климатических сигналов, регистрируемых в атмосфере Северного полушария. Осуществляет преобразование данных мониторинга о величине рН путем удаления тренда, выраженного в виде полинома второй степени за каждый месяц года. Осуществляет выборку аномалий рН, которые регистрировались в периоды положительной и отрицательной фаз каждого климатического сигнала. По полученным выборкам рассчитывает поля средних аномалий рН в акватории, характерные для указанных фаз этих климатических мод. Вычисляет полуразность между средними

аномалиями рН в положительную и отрицательную фазы с оценкой статистической значимости. Визуализирует результаты на каждом этапе обработки данных. Тип ЭВМ: IBM PC-совмест. ПК; ОС: Windows 7/8/10.

Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ. № 2025660223. «Программа расчета аномалий величины рН в различные фазы климатических сигналов» / Гребнева Е.А., Шишкин Ю.Е.: Дата государственной регистрации в Реестре программ для ЭВМ 22.04.2025 г. (Приложение А).

### 3.4 Оценка климатического тренда рН в поверхностных водах открытой части Чёрного моря за период с 1957 по 2022 гг.

Оценка климатического тренда рН в глубоководной части Чёрного моря выполнена с использованием данных экспедиционных исследований рН за период 1957–1996 гг., современных натуральных наблюдений 2019–2022 гг. и численных данных ре-анализа 1992–2022 гг.

Данные о величине рН с 1957 по 1996 гг. представлены временным рядом, приведенным на рисунке 3.10 (параграф 3.2.1 Расчет эквидистантного временного ряда рН в глубоководной части Чёрного моря. Спектральный анализ). Напомним, что каждое значение временного ряда величины рН за период с 1957 по 1996 гг. - это средняя величина рН по всему бассейну глубоководной части Черного моря за два соседних месяца, а данные экспедиционных исследований 2019-2022 гг. - это средняя величина рН по акватории экономической зоны РФ с глубинами, превышающими 1000 м, за период каждой конкретной съемки (таблица 2.3, параграф 2.2 Данные современных экспедиционных исследований 2019-2022 гг.). Для дальнейшего анализа тренда осредненные данные полевых исследований, приведенные в таблице 2.3 (параграф 2.2 Данные современных экспедиционных исследований 2019-2022 гг), необходимо скорректировать введением поправок, учитывающих пространственно-временную неоднородность наблюдательной

системы. Эти поправки вводились с использованием следующей двухступенчатой процедуры.

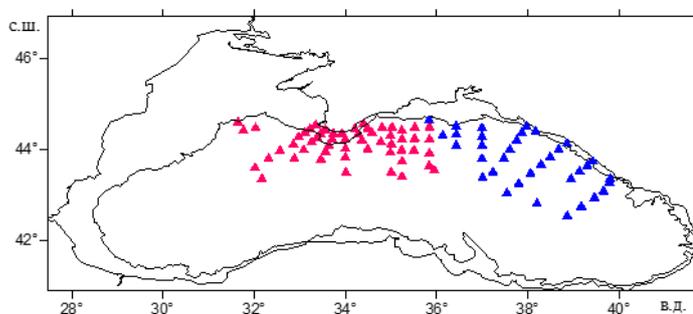
Расчет поправок и коэффициентов, минимизирующих погрешности расчета тренда за счет учета пространственно-временной неоднородности используемых данных наблюдений

На первом шаге устранялась неточность осреднения несинхронных данных съемок, не учитывающего особенности сезонного хода величины рН. Для этого выполнялся следующий анализ данных рН, полученных для каждого отдельного месяца во всех экспедиционных исследованиях за период с 2019 по 2022 гг. (таблица 3.3), который будет описан на примере одной из экспедиций 2019 г. Она началась 18 апреля, а закончилась 13 мая. Следовательно, данные получены за 13 дней второй половины апреля и 13 дней первой половины мая. На (рисунке 3.21, а) показано географическое положение станций с измерениями величины рН, выполненных с 18 по 30 апреля (красные точки) и с 01 по 13 мая 2019 г. (синие точки). Далее, методом пространственной интерполяции данных на основе локального полинома второй степени (подробности см. в работах [Мальцев, Мухарамова, 2014]) построены поля распределения рН (рис. 3.21, б) и по результатам интерполяции рассчитаны средние значения по каждому полю (см. первые две строчки в табл. 3.3).

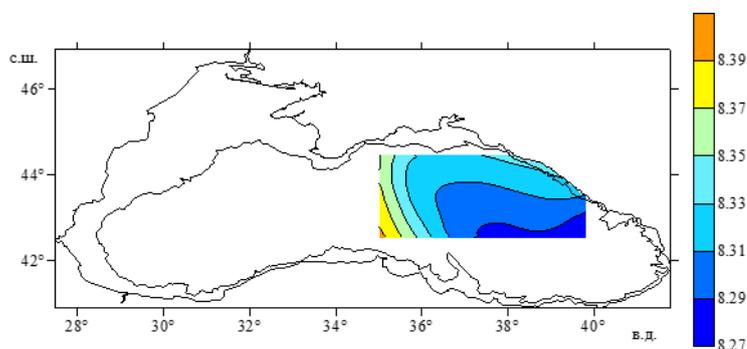
Таблица 3.3 – Даты съемок и средние значения полей рН по каждому месяцу, полученные в экспедициях за период с 2019 по 2022 гг.

Период экспедиции	Дата экспедиционных исследований по каждому месяцу	Среднее значение величины рН (ед. рН)
2019г.		
18 апреля – 13 мая	18–30 апреля	8,42
	01–13 мая	8,28
04 – 23 октября		8,35
06 – 30 декабря		8,30
2020 г.		

04 – 27 июня		8,28
15 сентября – 10 октября	15–30 сентября	8,16
	01–10 октября	8,32
27 ноября – 17 декабря 2020 г.	27 – 30 ноября	8,14
	01–17 декабря	8,38
2021 г.		
22 апреля 2021 – 15 мая	22 – 30 апреля	8,27
	01 – 15 мая	8,42
29 июня – 09 июля		8,32
30 июля – 09 августа		8,36
07 – 25 сентября		8,28
2022 г.		
20 апреля– 13 мая	20 – 30 апреля	8,14
	01 – 13 мая	8,36
07 – 30 июня		8,27
16 августа – 08 сентября	16 – 31 августа	8,35
	01 – 08 сентября	8,32
02 – 25 ноября		8,39
02 – 24 декабря		8,40



а)



б)

Рисунок 3.21 – Пространственное распределение станций с измерениями рН в ходе экспедиции с 18 апреля по 13 мая 2019 г. Красные точки – это станции,

выполненные с 18 по 30 апреля 2019 гг., синие точки - станции выполненные за период с 1 по 13 мая – а), поле величины рН, полученное в ходе съемки с 1 по 13 мая – б)

Далее был выполнен расчет поправки на внутригодовую динамику величины рН в глубоководной части Черного моря с учетом полученных ранее результатов о климатическом сезонном ходе этой величины (параграф 3.1.4 Сезонный ход рН в глубоководной части Чёрного моря, рисунок 3.4). Напомним, что размах осредненной сезонной изменчивости величины рН в поверхностном слое открытой части Черного моря составляет 0,05 ед. рН и характеризуется двумя максимумами: весенним и осенним, которые достигаются в марте и октябре, а также летним минимумом. Следовательно, согласно типичному сезонному ходу рН, с 1-го по 30-е число апреля наблюдается тенденция уменьшения значений средней величины рН. Так как 13 дней экспедиции в апреле приходятся на вторую половину месяца, то мы уточняем величину рН за первые 17 дней месяца, пользуясь выражениями (3.2) и (3.3), приведенными ниже (в предположении о справедливости восстановленного ранее сезонного хода рН).

$$pH_s = \overline{pH} \pm k_1 \quad (3.2)$$

где  $\overline{pH}$  – среднее значение поля экспедиции конкретного месяца;

$k_1$  – поправка на внутригодовую динамику рН, рассчитанная по формуле:

$$k_1 = \frac{|pH_i - pH_{i-1}|}{n} \alpha \quad (3.3)$$

где  $pH_i$  – среднемесячное значение рН из сезонного хода (рисунок 3.4);

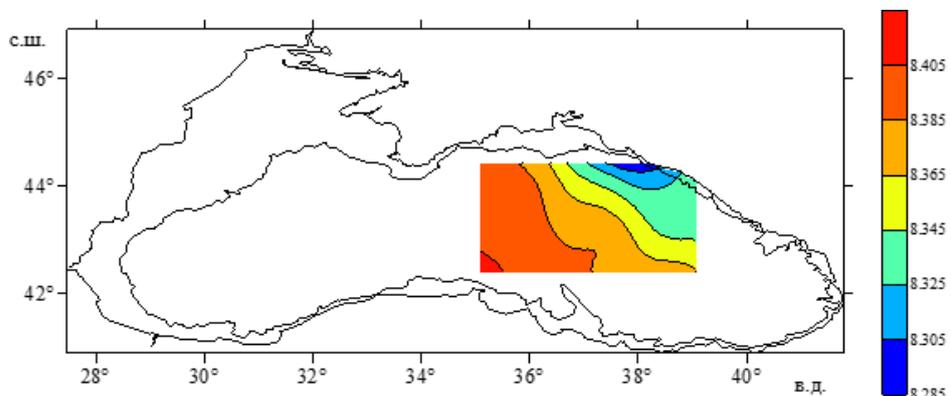
$pH_{i-1}$  – предыдущее среднемесячное значение рН из сезонного хода (рис.3.4);

$n$  – количество дней в месяце;

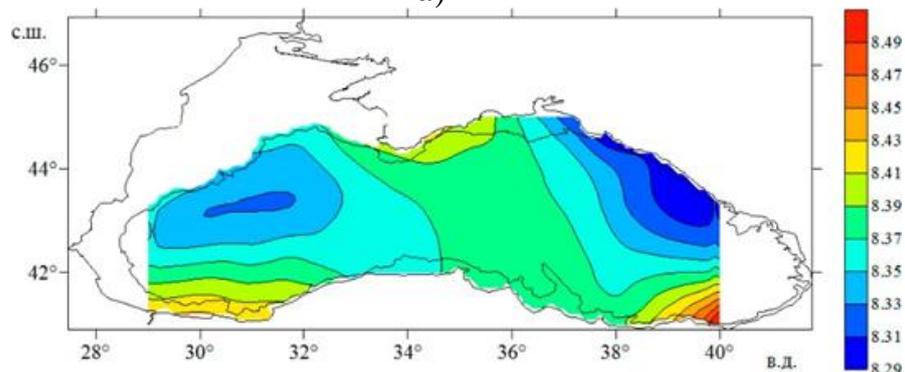
$\alpha$  – количество дней месяца, в котором отсутствовали полевые исследования.

Поправка  $k_1$  либо прибавляется, либо вычитается в зависимости от того, в какой части месяца отсутствовали полевые исследования. В данном случае она прибавляется к среднему значению рН, полученному в апреле 2019 г., так как, согласно сезонному ходу рН, первая часть месяца характеризуется более высокими величинами относительно второй его половины (параграф 3.1.4 Сезонный ход рН в глубоководной части Чёрного моря, рисунок 3.4).

После первой корректировки значений рН, учитывающей временную поправку, проводилась вторая корректировка, учитывающая отсутствие наблюдений рН в период проведения съемки на значительной части глубоководной части моря. Для этого по данным наблюдений за период с 1957 по 1996 гг. построены климатические среднемесячные поля рН. Границы этих полей соответствуют границам экспедиционных исследований по каждому месяцу (рисунок 3.22, а). Также построены климатические поля рН, усредненные за два соседних месяца по всей глубоководной части Черного моря (рисунок 3.22, б).



а)



б)

Рисунок 3.22 – Поля климатического распределения величины рН по данным наблюдений за период с 1957 по 1996 гг. Климатическое пространственное распределение рН в мае на акватории, ограниченной координатами станций, выполненными в ходе экспедиции с 1 по 13 мая 2019 г. – а), поле климатического распределения величины рН в глубоководной части Чёрного моря в мае -июне – б)

После этого получены оценки средних значений рН по климатическому среднемесячному полю района полевых исследований ( $\overline{pH}_m$ ) и климатическому полю всей глубоководной части моря, усредненному за два месяца ( $\overline{pH}_{M,N}$ ). Результат операции деления ( $\overline{pH}_m$ ) на ( $\overline{pH}_{M,N}$ ) позволяет получить поправочный коэффициент  $K_2$

$$K_2 = \frac{\overline{pH}_m}{\overline{pH}_{M,N}} \quad (3.4)$$

Затем полученные величины рН<sub>s</sub> (см. выражение 3.2) были скорректированы на коэффициент  $K_2$

$$pH_{s,sp} = \frac{pH_s}{K_2} \quad (3.5)$$

После корректировки данных экспедиционных исследований определялась вероятность того, что две выборки наблюдений (а именно, выборка исторических данных и данных актуальных экспедиционных исследований) являются частями одной генеральной совокупности. Статистический критерий U-критерий Манна-Уитни позволяет получить соответствующую оценку между двумя независимыми выборками по значению какого-либо признака, измеренного количественно [Mann, Whitney, 1947]. По результатам теста получено, что на уровне значимости  $p = 0,05$  различия между двумя этими выборками не являются статистически достоверными и носят случайный характер, а значит они относятся к одной генеральной

совокупности. Таким образом, по имеющимся объединенным данным о величине рН с 1957 по 2022 гг. (историческим для 20-го века и экспедиционным для периода 2019-2022 гг.) правомочен расчет уравнения линейного тренда рН в открытой части Черного моря, что и было выполнено методом наименьших квадратов с использованием стандартного алгоритма. Уровень значимости тренда определялся по критерию Стьюдента [Харькова, Соловьев, 2017; Mann, Whitney, 1947].

В результате получены статистические характеристики временного хода значений рН для периодов с 1957 по 1996 гг. и с 2019 по 2022 гг., представленные в таблице 4.2.

Таблица 4.2 – Статистические характеристики величины рН для двух временных отрезков (с 1957 по 1996 гг. и с 2019 по 2022 гг.)

Период, годы	Среднее значение, ед. рН	СКО
с 1957 по 1996 гг.	8,37	0,069
С 2019 по 2022 гг.	8,30	0,070

Временной ряд по данным ре-анализа рассчитан по аналогичному принципу. Узел ряда — это среднее значение рН по глубоководной части Черного моря за два соседних месяца (рисунок 3.23).

На рисунке 3.23 представлен график проанализированного временного хода величины рН с 1957 по 2022 гг. и рассчитанный линейный тренд. Скорректированные данные наблюдений совместно с архивными материалами и численными данными позволили получить достоверную скорость подкисления поверхностного слоя вод Черного моря. Это увеличение проявляется в статистически значимом уменьшении величины рН, которое составляет около -0,16 ед. рН за 65 лет [Гребнева, Шилин, 2025].

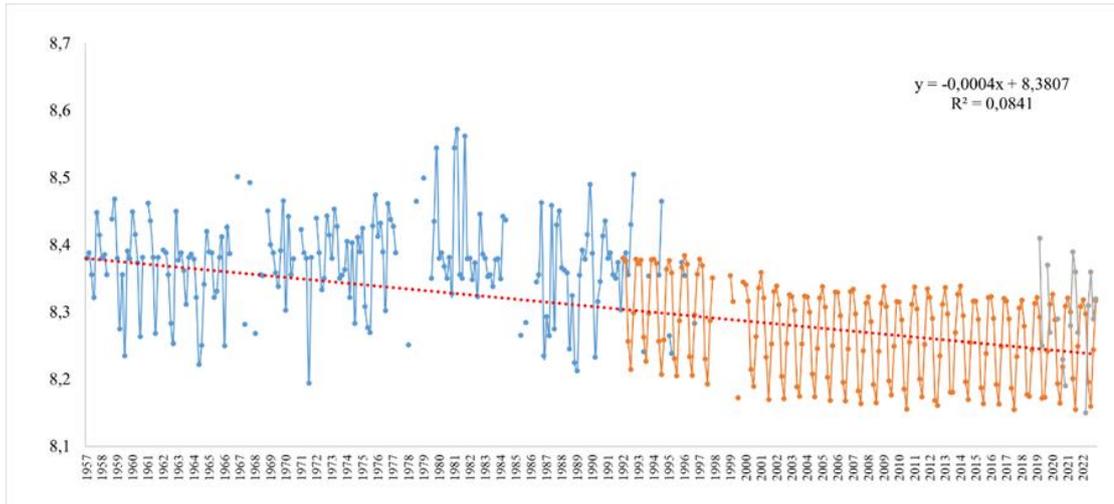
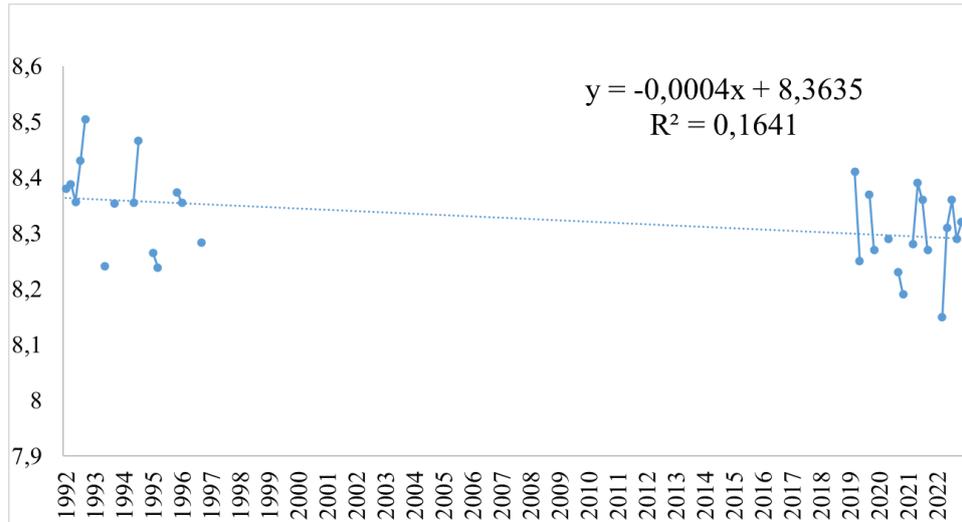
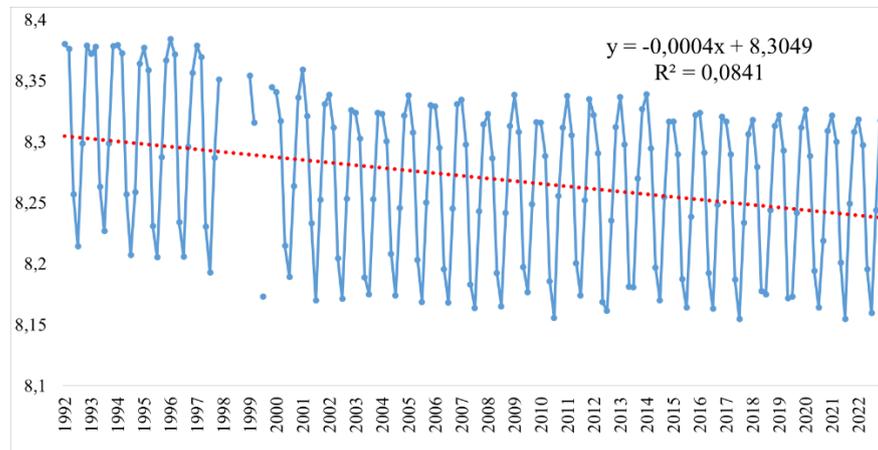


Рисунок 3.23 – График временного хода рН и урвнение линейного тенда, где  $x$  – шаг (период времени – 2 месяца) за 1957–2022 гг. Линейный тренд значим на уровне значимости 95%. Синий график – данные наблюдений в период 1957–1996 гг, оранжевый график данные о рН из ре-анализа СМЕМS BS-Biogeochemistry, серый график – современные данные экспедиционных исследований 2019–2022 гг.

Как указано во введении, в ряде работ доказано, что подкисление (или снижение величины рН) – является результатом сдвига кислотно-щелочного равновесия, вызванное увеличением концентрации  $\text{CO}_2$  в поверхностных водах Мирового океана. Аналогичные процессы наблюдаются и в региональных масштабах, в частности, в Чёрном море (рисунок 3.23) [Гребнева, Шилин, 2025]. Интеграция данных трех источников позволила оценить скорость изменения величины рН в глубоководной части Чёрного моря за период 1957–2022 гг. Результаты анализа показали, что скорость падения рН составила  $-0,024$  ед. рН за 10 лет (рисунок 3.23). При этом данные ре-анализа за период 1992–2022 гг. демонстрируют аналогичный отрицательный тренд, равный  $-0,024$  ед. рН за 10 лет (рисунок 3.24, а), что полностью согласуется с данными наблюдений за тот же период. Угол наклона линии тренда (коэффициент  $a$ ) за 1992–2022 гг. также составил  $-0,024$  ед. рН за 10 лет (рисунок 3.24, б), это подтверждает устойчивость и согласованность наблюдаемых изменений в кислотности вод Чёрного моря [Гребнева, Шилин, 2025].



а)



б)

Рисунок 4.4 – а) данные наблюдений 1992–2022 гг. и б) данные ре-анализа о рН 1992–2022 гг. Красная линия – линия тренда

### Выводы к Главе 3

Проведенный анализ пространственного распределения рН в Чёрном море выявил следующие закономерности. На поверхности моря 8,35–8,41 (среднее значение 8,38). На горизонте 50 м: рН = 8,22–8,38 (среднее 8,3). На горизонте 100 м: рН = 7,86–8,22 (среднее 7,96). Пониженные значения рН в центрах циклонических круговоротов. На поверхности, так же, как и на других глубинах, решающее значение в формировании пространственной неоднородности поля рН имеет динамическая структура вод.

Вертикальная структура. Среднее значение рН уменьшается от 8,38 (на поверхности) до величин менее 8,0 (на горизонте 150 м). Показано, что на фоне падения рН с глубиной отмечается слабый подповерхностный максимум, имеющий сезонный характер и обусловленный процессами фотосинтеза. Начиная с горизонта 50 м и глубже, диапазон сезонных изменения рН уменьшается по сравнению с верхним 30-метровым слоем.

Сезонная изменчивость: Осредненный сезонный ход величины рН в поверхностном слое открытой части моря хорошо описывается суперпозицией годовой и полугодовой гармоник. Размах осредненной сезонной изменчивости величины рН в поверхностном слое достигает 0,05 ед. и характеризуется двумя максимумами: весенним и осенним, которые отмечаются в марте и октябре. Наличие максимумов в эти периоды связано с процессами фотосинтеза, что согласуется с весенним и осенним пиками цветения фитопланкта. Основной минимум рН в водах поверхностного слоя открытой части моря приходится на июль, вторичный – на декабрь-январь.

Разработана методика интерполяции эквидистантного временного ряда рН.

Спектральный анализ выявил статистически значимую ( $p < 0.2$ ) квазипериодическую компоненту в изменчивости рН с периодом около 10 лет.

С использованием методики разностных композитов показано, что в зимний период ВАК оказывает значимое влияние на аномалии рН. ВАК+ вызывает снижение рН на 0,08 ед. ВАК- приводит к повышению рН на 0,09 ед. Разность между аномалиями величины рН на поверхности моря с ноября по февраль между ВАК+ и ВАК- составляет 0,17 ед. рН.

Объединенные данные подтвердили устойчивый отрицательный тренд изменения рН ( $-0,024$  ед. рН за 10 лет) как для длительного периода (1957–2022 гг.), так и для более короткого (1992–2022 гг.). Полученные результаты подчеркивают важность учета долгосрочных изменений кислотности вод Чёрного моря для понимания современных экологических процессов и прогнозирования их динамики.

## ГЛАВА 4

МОДЕЛИРОВАНИЕ ДОЛГОСРОЧНОЙ ДИНАМИКИ pH ЧЁРНОГО МОРЯ И  
ПРОГНОЗИРУЕМОЕ ВОЗДЕЙСТВИЕ НА *Mytilus galloprovincialis*

## 4.1 Прогностическая модель долгосрочных изменений pH

В настоящей главе диссертации представлен расчет прогностической модели pH, связывающей ожидаемую динамику закисления вод Чёрного моря с изменениями морфометрических показателей раковины *M. galloprovincialis* в долгосрочной перспективе (до 2300 года) на основе методологического подхода [Michaelidis, Ouzounis, Palmeras, Pörtner, 2005] по изучению влияния гиперкапнии на процессы биоминерализации у данного вида.

Акватория исследования. Северная граница:  $\sim 46.5^{\circ}$  с.ш. (охватывает Таманский залив и север Азовского моря) Южная граница:  $\sim 43.9^{\circ}$  с.ш. (мыс Сарыч, юг Крыма); Западная граница:  $\sim 32.0^{\circ}$  в.д. (запад Крыма) Восточная граница:  $\sim 39.0^{\circ}$  в.д. (район Сочи, восточное побережье Черного моря). На рисунке 4.1 представлена карта акватории, для которой производилась декомпозиция ременного ряда pH.



Рисунок 4.1 – Акватория исследования

Для построения временного хода рН среднемесячные значения усреднялись по пространству в слое 0,25–30,34 м за период с январь 1992 по декабрь 2022 гг (рисунок 4.2).

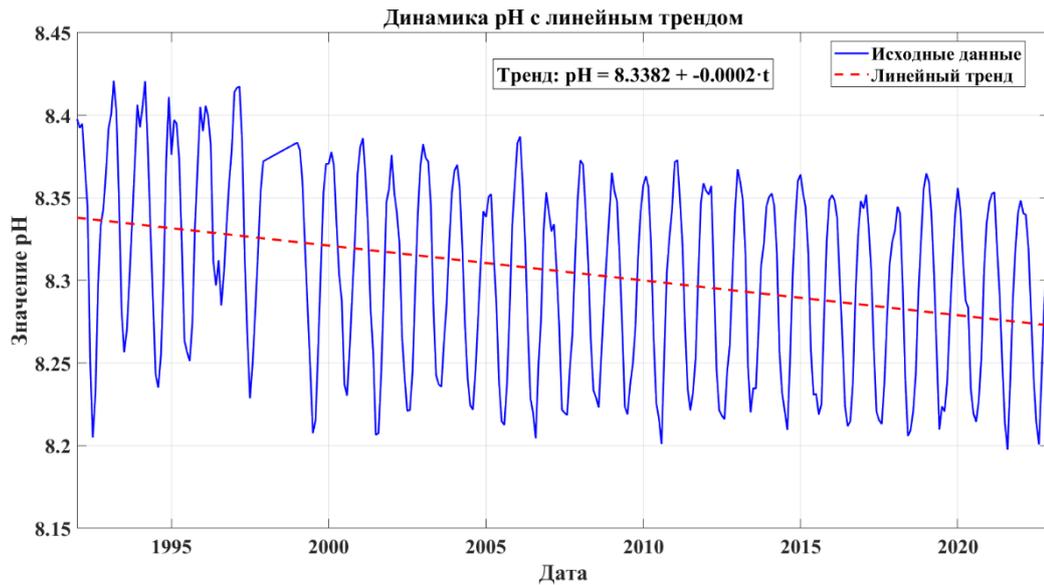


Рисунок 4.2 – Временной ход среднемесячных значений рН, усредненных в слое 0,25–32 м в акватории исследования, за период январь 1992 по декабрь 2022 гг. и уравнение линейного тренда, где  $x$  – шаг 1 месяц

При моделировании динамики водородного показателя (рН) в прибрежных водах Крыма–Краснодарского края было принято решение об использовании аддитивной модели временного ряда [Дробышевский и др., 2001]. Данный выбор обусловлен результатами предварительного анализа сезонных колебаний, который выявил относительную стабильность амплитуды сезонной компоненты ( $S_t$ ) на протяжении всего исследуемого периода.

Таким образом, аддитивный подход позволяет корректно разделить временной ряд на составляющие: тренд ( $T_t$ ), сезонную компоненту ( $S_t$ ), циклические колебания ( $C_t$ ) и случайную остаточную вариацию ( $R_t$ ) в виде:

$$Y_t = T_t + S_t + C_t + R_t \quad (4.1)$$

где  $T_t$  - трендовая компонента

$St$  - сезонная компонента

$Ct$  - циклическая компонента (долгосрочные колебания)

$Rt$  - остаточная компонента (шум)

Трендовая компонента  $Tt$  временного ряда была выделена с использованием метода наименьших квадратов (МНК). Для этого к исходным данным  $\{yt\}_{t=1}^n$  подбиралась линейная регрессионная модель вида:

$$T_t = \beta_0 + \beta_1 t + \varepsilon_t \quad (4.2)$$

где  $t=1,2,\dots,n$  — временные метки,

$\beta_0$  — свободный член (интерсепт),

$\beta_1$  — коэффициент наклона тренда,

$\varepsilon_t$  — остатки модели.

Оценки параметров  $\widehat{\beta}_0, \widehat{\beta}_1$  вычислялись путем минимизации суммы квадратов отклонений:

$$(\widehat{\beta}_0, \widehat{\beta}_1) = \arg \min_{\beta_0, \beta_1} \sum_{t=1}^n (y_t - \beta_0 - \beta_1 t)^2 \quad (4.3)$$

Сезонная составляющая  $St$  временного ряда определялась через метод скользящих средних с последующей коррекцией. Для ряда  $\{yt\}_{t=1}^n$  с месячной сезонностью (период  $s=12$ ) расчет проводился в три этапа:

$$S^{(m)} = \frac{1}{N_m} \sum_{\substack{t=1 \\ month(t)=m}}^n (y_t - \widehat{T}_t), m = 1, \dots, 12 \quad (4.4)$$

где  $\widehat{T}_t$  — оценка трудовой компоненты,

$N_m$  — количество наблюдений для месяца,  $m$ ,

$month(t)$  — функция, возвращающая номер месяца для временной метки  $t$

Центрирование сезонных эффектов:

$$\tilde{S}^{(m)} = S^{(m)} - \frac{1}{12} \sum_{k=1}^{12} S^{(k)} \quad (4.5)$$

Обеспечивает выполнение условий  $\sum_{m=1}^{12} \tilde{S}^{(m)} = 0$

Построение сезонной компоненты:

$$S_t = \tilde{S}^{(month(t))} \quad (4.6)$$

Для нахождения циклической компоненты выполнялся спектральный анализ остатков [Крук, Журавлева, 2013]. После удаления трендовой ( $T_t$ ) и сезонной ( $S_t$ ) компонент из исходного ряда  $\{y_t\}$ , получены остатки:

$$r_t = y_t - T_t - S_t \quad (4.7)$$

Для выявления значимых циклических компонент во временном ряду  $r_t$  использовался спектральный анализ с последующим поиском значимых пиков в периодограмме.

Выявление пиков периодограммы. Значимые периоды определялись как локальные максимумы периодограммы  $S(T_i)$ , превышающие пороговое значение:

$$S(T_i) > 0.1 \times \max(S(T)),$$

где  $S(T)$  – спектральная плотность мощности для периода  $T$

Для идентификации значимых периодических компонент во временном ряде после удаления тренда и сезонной компоненты применялся метод гармонической регрессии с последующей проверкой значимости циклов через F-тест. Алгоритм включал следующие шаги:

Гармоническая регрессия. Для каждого кандидата в циклы с периодом  $T_i$  (где  $i = 1, \dots, m$ ), модель строилась как

$$y(t) = \beta_1 \sin\left(\frac{2\pi t}{T_i}\right) + \beta_2 \left(\frac{2\pi t}{T_i}\right) + \epsilon(t), \quad (4.8)$$

где:  $y(t)$  – остатки временного ряда после удаления тренда и сезонной компоненты,  $\beta_1, \beta_2$  – коэффициенты, оцениваемые методом наименьших квадратов (МНК),  $\epsilon(t)$  – ошибка модели

Матрица регрессоров для периода  $T_i$ :

$$X = \left[ \sin\left(\frac{2\pi t}{T_i}\right), \cos\left(\frac{2\pi t}{T_i}\right) \right], \quad (4.9)$$

где  $t = [0, 1, \dots, n - 1]^T$  – вектор времени. Коэффициенты оценивались как:

$$\beta = (X^T X)^{-1} X^T y \quad (4.10)$$

Проверка значимости циклов (F-тест). Для каждого цикла вычислялась статистика Фишера:

$$F = \frac{\frac{SSR}{2}}{\frac{SSE}{n-3}}, \quad (4.11)$$

где: SSR – объяснённая сумма квадратов

$$SSR = \sum_{t=1}^n (\hat{y}(t) - \bar{y})^2, \quad (4.12)$$

$$\bar{y} = \frac{1}{n} \sum_{t=1}^n y(t) \quad (4.13)$$

где: SSE – остаточная сумма квадратов

$$SSE = \sum_{t=1}^n (y(t) - \hat{y}(t))^2 \quad (4.14)$$

Критическое значение  $F_{\text{крит}}$  определялось для уровня значимости  $\alpha = 0,05$  и степени свободы  $(2, n - 3)$ :

$$F_{\text{крит}} = F^{-1}(1 - \alpha; 2, n - 3), \quad (4.15)$$

где  $F^{-1}$  – квантиль  $F$ -распределения. Цикл считался значимым, если  $F > F_{\text{крит}}$

Отбор значимых циклов. В итоговую модель включались только циклы, прошедшие F-тест. Их суперпозиция формировала суммарную циклическую компоненту:

$$y_{\text{цикл}}(t) = \sum_{i \in S} \hat{y}_i \quad (4.16)$$

где  $S$  – множество индексов значимых циклов.

Периоды значимых пиков (месяцы): 30,1; 22,3; 19,7; 18,3; 16,0; 13,1; 8,3. График суперпозиции значимых циклов представлен на рисунке 4.3, третья панель.

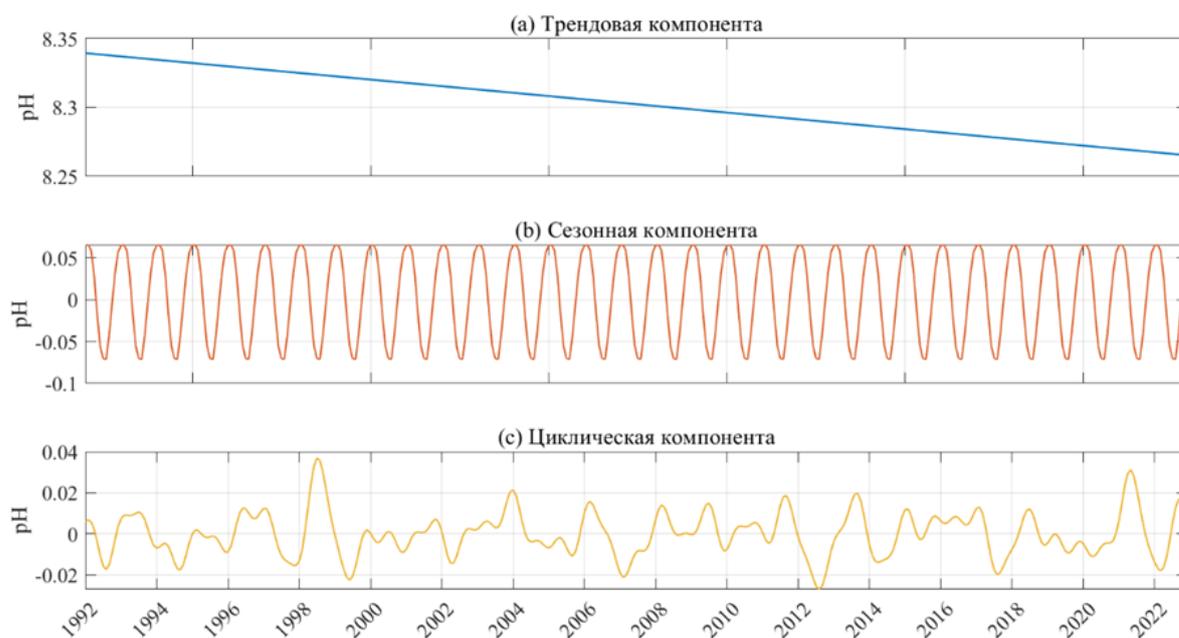


Рисунок 4.3 –Трендовая компонента (первая панель) показывает устойчивое снижение рН (~0,02 единицы/10 лет). Сезонные колебания –амплитуда ~0,065 (вторая панель). Циклическая компонента – суперпозиция гармоник с периодом 30,1; 22,3; 19,7; 18,3; 16,0; 13,1; 8,3 месяца (третья панель)

Для проверки гипотезы о постоянстве дисперсии остатков был применен тест Голдфелда-Квандта [Goldfeld, Quandt, 1965]. Полученные результаты: F-статистика = 0,6573 (df = k, k) p-value = 0,9899 >  $\alpha = 0,05$ . Гипотеза о гомоскедастичности не отвергается ( $p > 0.05$ ), что свидетельствует об отсутствии статистически значимой гетероскедастичности в остатках модели. Результаты диагностики остатков (рисунок 4.4) подтверждают адекватность спецификации модели. График остатков демонстрирует равномерный разброс вокруг нулевого уровня (рисунок 4.4)

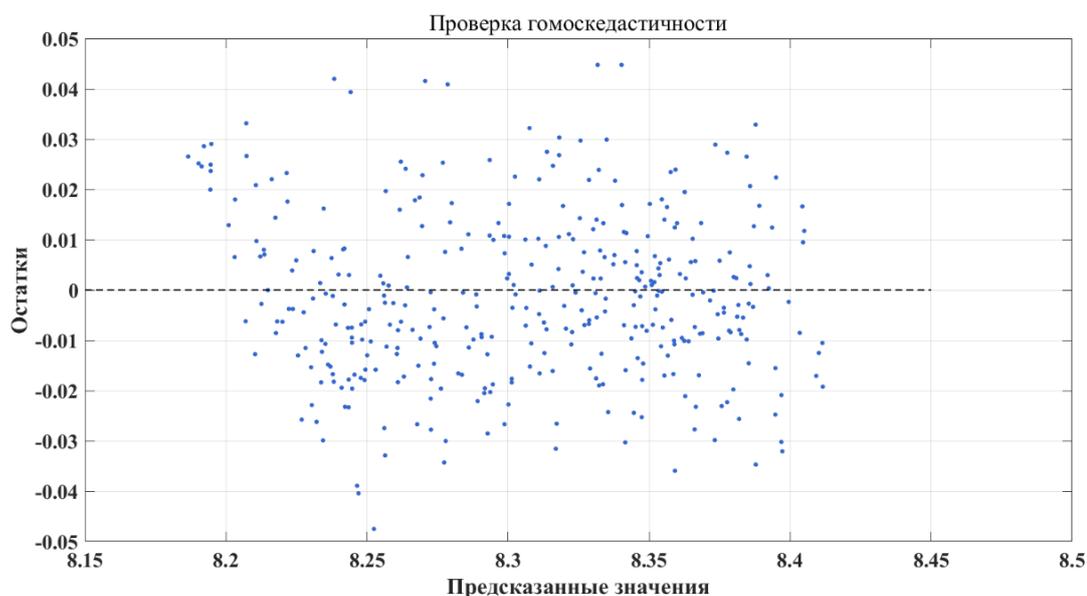


Рисунок 4.4 – Диаграмма рассеяния остатков относительно предсказанных значений рН

Для верификации предположения о нормальном распределении остатков был проведен комплекс статистических тестов. Тест Лиллиефорса [Lilliefors, 1967] (модификация Колмогорова-Смирнова) показал р-значение 0,0566 ( $T = X$ ,  $df = X$ ), что не позволяет отвергнуть нулевую гипотезу о нормальности распределения на стандартном уровне значимости  $\alpha=0,05$ . Аналогично, тест Харке-Бера [Jarque, Bera, 1987; Дайтч, 2018], основанный на оценке асимметрии и эксцесса, дал р-значение 0,0854 ( $JB = X$ ), что также подтверждает соответствие распределения остатков нормальному закону.

Полученные результаты ( $p > 0,05$  в обоих тестах) свидетельствуют об отсутствии статистически значимых отклонений от нормальности, что удовлетворяет ключевому предположению метода наименьших квадратов. Для дополнительной визуальной проверки были построены график квантиль-квантиль распределения и гистограмма с наложенной нормальной кривой, которые подтвердили отсутствие существенных отклонений от нормального распределения (рисунок 4.5).

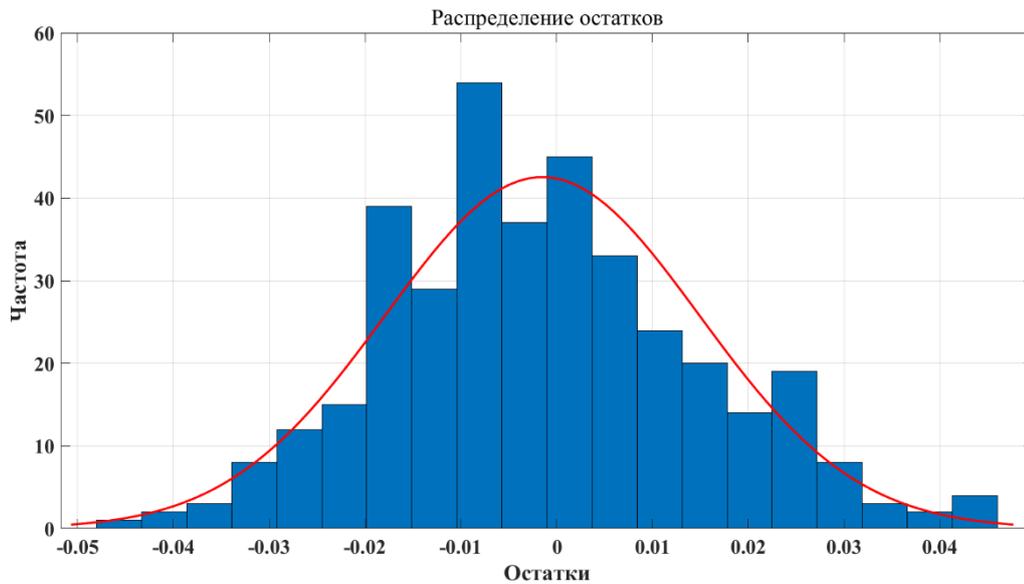


Рисунок 4.5 – Гистограмма распределения остатков регрессионной модели с наложенной кривой нормального распределения

Прогнозирование всех компонент выполнялось следующим образом:

Прогнозирование трендовой компоненты. Трендовая составляющая  $\hat{T}_t$  экстраполировалась на основе линейной модели:

$$\hat{T}_t = \beta_0 + \beta_1 t + \varepsilon_t, t \in [t_{\text{нач}}, t_{\text{кон}}] \quad (4.17)$$

Где  $t$  – временной индекс (в месяцах),

$\beta_0, \beta_1$  – коэффициенты, оцененные методом наименьших квадратов на основе исторических данных,

$$t_{\text{нач}} = \text{январь 2023.}, t_{\text{кон}} = \text{декабрь 2300 г.}$$

Прогнозирование сезонной компоненты. Сезонные эффекты  $\tilde{S}_t$  повторялись циклически с периодом 12 месяцев:

$$\hat{S}_t = \tilde{S}^{(\text{month}(t))}, \quad (4.18)$$

где  $\tilde{S}^{(m)}$  – центрированные сезонные коэффициенты для месяца  $m$ , полученные на исторических данных.

Прогнозирование циклической компоненты. Циклическая составляющая  $\hat{C}_t$  моделировалась как суперпозиция гармоник с периодами  $\tau_1, \tau_2 \dots \tau_7$ , выявленными спектральным анализом:

$$\hat{C}_t = \beta_1 \sin\left(\frac{2\pi t}{\tau_1}\right) + \beta_2 \cos\left(\frac{2\pi t}{\tau_1}\right) + \beta_3 \sin\left(\frac{2\pi t}{\tau_2}\right) + \beta_4 \cos\left(\frac{2\pi t}{\tau_2}\right) + \dots + \beta_{14} \sin\left(\frac{2\pi t}{\tau_7}\right) + \beta_{15} \cos\left(\frac{2\pi t}{\tau_7}\right), \quad (4.19)$$

где коэффициенты  $\beta_1, \beta_2, \dots, \beta_{15}, \beta_{16}$  оценены через регрессию на исторических данных.

Итоговый прогноз имеет вид (рисунок 4.6). Компоненты объединялись аддитивно:

$$\hat{y}_t = \hat{T}_t + \hat{S}_t + \hat{C}_t, \quad t \in [t_{\text{нач}}, t_{\text{кон}}] \quad (4.20)$$

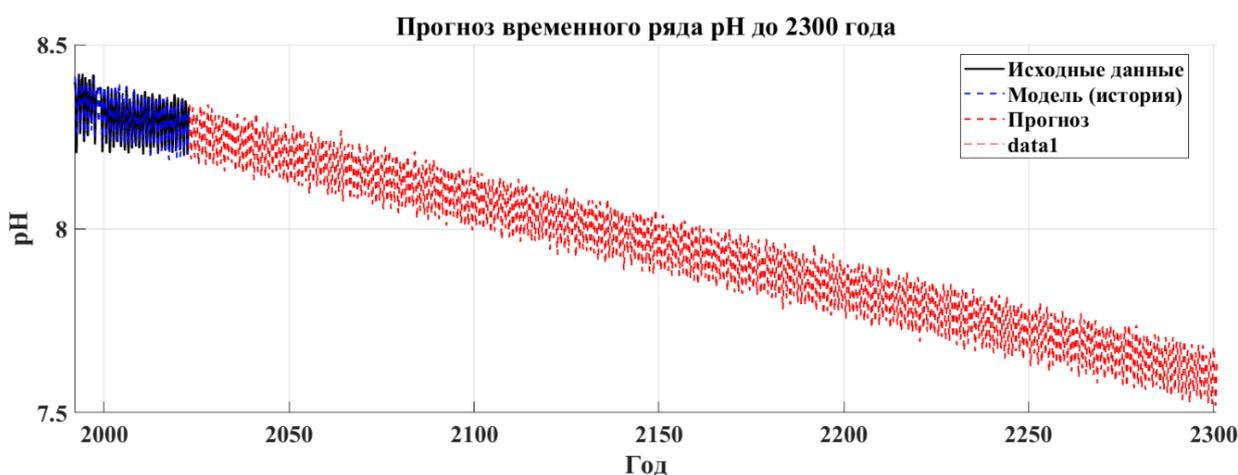


Рисунок – 4.5 График временного хода рН акватории исследования за период с 1992–2022 гг. (синий) и график прогноза основан на суперпозиции компонент: тренд, сезонность, циклическость до 2300 г. (красный)

В водах Мирового Океана закисление т.е. снижение рН морской воды, связанное с изменением системы карбонатного равновесия, является следствием большого количества антропогенного  $\text{CO}_2$  поглощается океаном. Как указано в главе 1 в настоящее время рН поверхностных вод мирового океана составляет

примерно 8,1–8,2 и, по прогнозам, снизится до 7,7–7,8 к 2100 году и 7,3–7,4 к 2300 году [Caldeira, Wickett, 2005; Orr et al., 2005]. Прогнозируемое подкисление вод Черного моря (рисунок 4.5) демонстрирует отличия от глобальных трендов, выявленные при сравнительном анализе с общеокеаническими моделями.

Согласно полученным результатам, к 2300 году ожидается менее выраженное снижение pH (7,5-7,65) по сравнению с прогнозами для Мирового океана (7,3-7,4), что обусловлено комплексом региональных факторов. Основной причиной выступает повышенная буферная емкость черноморских вод, формируемая интенсивным речным стоком и особенностями карбонатной системы в условиях постоянного сероводородного заражения глубинных слоев.

Методологически важно подчеркнуть, что разработанная модель учитывает специфические для Черного моря параметры: сезонную динамику продуктивности, пространственную неоднородность гидрохимических характеристик и антропогенную нагрузку в прибрежных районах. Это позволяет объяснить расхождение с глобальными прогнозами, где подобные региональные особенности нивелируются при осреднении.

#### 4.2 Влияние прогнозируемого снижения pH Чёрного моря на рост мидии *Mytilus galloprovincialis*

Биологические последствия для Черного моря, несмотря на относительно умеренное снижение pH, могут оказаться сопоставимыми с глобальными оценками из-за кумулятивного воздействия дополнительных стрессоров-факторов. Особую значимость приобретает синергетический эффект подкисления с сезонной гипоксией и эвтрофикацией, что создает уникальные, сложные условия для развития адаптационных механизмов у местных популяций кальцифицирующих организмов. В работе [Carpet et al., 2013] установили, что антропогенные факторы, включая выбросы CO<sub>2</sub>, способствуют не только снижению pH, но и усилению гипоксии в районе северо-западного шельфа. Эти результаты согласуются с

данными [Friedrich et al. 2002], которые изучали циклы питательных веществ и диагенетические процессы в северо-западной части Черного моря. Их работа показала, что антропогенное воздействие, включая эвтрофикацию и подкисление, приводит к значительным изменениям в химическом составе вод.

Полученные данные свидетельствуют, что даже при меньшей абсолютной величине изменения рН, критический порог задержки развития для основных видов-биоиндикаторов (в частности, *Mytilus galloprovincialis*) может достигаться раньше, чем в открытых океанических водах. Это подтверждают исследования влияния снижения рН на морских моллюсков, которые были осуществлены еще в середине XX века. Проведенные в тот период эксперименты, посвященные изучению воздействия нарушений кислотности, [Loosanoff, Tommers, 1947; Kawatani, Nishii, 1969; Knutzen, 1981; Bamber, 1987; Bamber, 1990; Harris et al., 1999] свидетельствуют, что прогнозируемое снижение рН, вероятно, не приведет к летальным исходам, но, исследования указывают на повышенную уязвимость процесса кальцификации [Ormerod, Angel, 1996]. Различные исследования демонстрируют критические пороги кислотности для морских организмов. Как отмечают некоторые авторы [Loosanoff, Tommers, 1947; Kawatani, Nishii, 1969; Knutzen, 1981; Bamber, 1987; Bamber, 1990; Harris et al., 1999], физиологические нарушения у кальцифицирующих видов начинают проявляться уже при  $\text{pH} > 7,5$ . В частности, в работе [Ormerod, Angel, 1996] сказано, что значение рН 7,5 представляет собой критический порог у кальцифицирующих организмов, при достижении которого наблюдаются значительные нарушения кальцификации раковины. Другие исследования выявляют более специфические эффекты. Работы [Kawatani, Nishii, 1969; Bamber, 1987] показывают, что у моллюсков, включая вид *Venerupis decussata* (L.), процесс растворения раковин активизируется при  $\text{pH} \leq 7,55$ .

Согласно данным экспериментальных исследований [Michaelidis et al., 2005], продолжительное воздействие условий гиперкапнии (состояние повышенного содержания углекислого газа ( $\text{CO}_2$ ;  $\text{pH} < 7,5$ )) вызывает достоверное уменьшение

темпов линейного роста у мидии *Mytilus galloprovincialis*. В условиях хронического стресса, соответствующего повышенной концентрации растворенного углекислого газа, наблюдалось статистически значимое снижение скорости роста моллюсков на 18,7% относительно контрольной группы, содержащейся в нормальных условиях. На основании представленных экспериментальных данных можно сделать следующие расчёты для черноморской популяции мидий:

Детализированное объяснение расчета с учетом методологии исходного исследования [Michaelidis et al., 2005]:

Группа при нормальных условиях рН среды средняя длина раковины = 26,5 мм (после 90 дней эксперимента).

Группа при прогнозируемом снижении рН (в условиях гиперкапнии).

Длина раковины = 20 мм

Рассчитаем относительное снижение роста:

$$\text{Снижение} = \frac{26,5-20}{26,5} \times 100\% = 24,53\% \quad (4.21)$$

Экстраполяция на черноморскую популяцию:

Средняя длина раковины = 55,71 мм

Применяем выявленный коэффициент снижения:

Длина раковины *Mytilus galloprovincialis* = 55,71 мм × (1–0,2453) = 42,044 мм

Прогнозируемый размер раковины снизится до 42,04 мм (Δ=13.67 мм)

Проведенный расчет демонстрирует, что в условиях прогнозируемого подкисления водной среды можно ожидать достоверного снижения максимального размера раковины черноморской мидии *Mytilus galloprovincialis*. На основании экспериментальных данных [Michaelidis et al., 2005] с учетом специфики черноморской популяции получены следующие результаты. Количественная оценка эффекта составляет:

$$L_{pH} = 55,71 \times (1 - 0,2453) = 42,04 \text{ мм} \quad (4.22)$$

## Выводы к Главе 4

Разработанная модель, учитывающая региональные особенности Черного моря, позволяет более точно прогнозировать последствия подкисления по сравнению с глобальными моделями. По результатам декомпозиции определены устойчивые сезонные колебания водородного показателя со средней амплитудой 0,055 единиц рН, что свидетельствует о выраженной годичной цикличности гидрохимического режима. Обнаружены значимые циклические компоненты с характерными периодами, варьирующимися от краткосрочных (около 8 месяцев) до колебаний (свыше 2 лет). Установлен статистически значимый ( $p < 0,05$ ) отрицательный тренд величиной -0,024 единицы рН за десятилетие, отражающий процесс прогрессирующего подкисления водной среды.

Прогнозируемое снижение рН до 7,5-7,65 к 2300 году будет менее выраженным, чем в Мировом океане (7,3-7,4). Но даже умеренное подкисление в сочетании с другими стресс-факторами (гипоксия, эвтрофикация) может привести к значительным нарушениям у кальцифицирующих организмов. Для мидии *Mytilus galloprovincialis* прогнозируется снижение максимального размера раковины на 24,5% (с 55,71 мм до 42,04 мм), что соответствует потере 13,67 мм абсолютного прироста.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В диссертационной работе на основе анализа данных наблюдений установлены ключевые закономерности пространственно-временной изменчивости водородного показателя (рН) Черном море. В глубоководной части моря получены закономерности климатического распределения рН в верхнем стометровом слое и его сезонная изменчивость. Определен сезонный ход и вертикальное климатическое распределение рН в слое 0–150 м. Исследование северо-западного шельфа и приустьевых районов Дуная позволило установить характерные особенности пространственного распределения рН и его сезонной изменчивости в поверхностных и придонных водах. Оценено влияние стока реки Дунай и связанных с ним биологических процессов на формирование пространственно-временной изменчивости водородного показателя. Особенно значимым оказалось воздействие речных вод на сезонную динамику рН, проявляющееся через изменение биологической продуктивности и стратификации водных масс. Разработана оригинальная методика реконструкции временных рядов, позволившая выявить квазидекадную цикличность колебаний рН и установить их связь с глобальными климатическими индексами Северного полушария. На основе интеграции натурных данных и численного моделирования впервые проведена точная оценка скорости подкисления вод Черного моря за 65-летний период (1957-2022 гг.). На основе данных численного моделирования создана региональная прогностическая модель подкисления, учитывающая специфические гидрологические и биогеохимические особенности Черного моря, что обеспечивает более точные прогнозы по сравнению с глобальными моделями.

Основные научные результаты диссертационной работы:

1. Выявлены характеристики климатического поля рН в глубоководной части Черного моря и его сезонные вариации. На горизонте 0 м климатическая величина рН изменяется в пределах от 8,22 до 8,38 при среднем по полю значении 8,3. На этом горизонте, так же, как и на других глубинах, решающее значение в

формировании пространственной неоднородности поля рН имеет динамическая структура вод. Области с невысокими средними значениями рН (от 8,22 до 8,26) приурочены к центрам циклических круговоротов. В центрах циклонических круговоротов практически на всех горизонтах имеет место уменьшение величины водородного показателя по сравнению с периферийными водами. На горизонте 75 м диапазон значений рН по полю составляет 7,88–8,30 при среднем рН = 8,17. На горизонте 100 м области с пониженными величинами рН (7,86–8,00) сосредоточены также в циклонических круговоротах и выражены даже лучше, чем на вышележащих горизонтах. Значения рН по полю изменяются от 7,86 до 8,22, среднее значение рН составляет 7,96.

Определено, что главной причиной сезонной вариации рН в подповерхностном слое главным образом обусловлены сезонной изменчивостью геострофической циркуляции и связанной с ней скорости вертикальных движений. В центрах циклонических круговоротов на востоке и западе моря отмечаются пониженные значения рН, особенно хорошо выраженные в период интенсификации циркуляционных процессов в конце зимы – начале весны. Определено, что среднее значение рН уменьшается от 8,38 (на поверхности) до величин менее 8,0 (на горизонте 150 м). Показано, что на фоне падения рН с глубиной отмечается слабый подповерхностный максимум, имеющий сезонный характер и обусловленный процессами фотосинтеза. Начиная с горизонта 50 м и глубже, диапазон сезонных изменения рН уменьшается по сравнению с верхним 30-метровым слоем.

Получено, что осредненный сезонный ход величины рН в поверхностном слое открытой части моря хорошо описывается суперпозицией годовой и полугодовой гармоник. Размах осредненной сезонной изменчивости величины рН в поверхностном слое достигает 0,05 ед. и характеризуется двумя максимумами: весенним и осенним, которые отмечаются в марте и октябре. Наличие максимумов в эти периоды связано с процессами фотосинтеза, что согласуется с весенним и осенним пиками цветения фитопланкта. Основной минимум рН в водах

поверхностного слоя открытой части моря приходится на июль, вторичный – на декабрь-январь.

2. Определён диапазон климатических значений среднегодовых величин рН в поверхностных водах северо-западной части Чёрного моря, акватории приустьевого взморья р. Дунай. Величины рН изменяется в пределах 8,42–8,47 при среднем по полю 8,46 ед. рН. Максимальные (8,45–8,47 ед. рН) сосредоточены в районе трансформации и перемешивания речных и морских вод. Вблизи дельты р. Дунай (в области превалирования речных вод) наблюдались более низкие величины 8,42–8,44 ед. рН.

Сезонная динамика величины рН на поверхности в значительной степени определяется сезонным циклом в развитии биопродукционных процессов, зависящих от температурных условий и вертикальной стратификации, на которые существенным образом влияет объем стока речных вод. Корреляционная функция, характеризующая влияние расходов р. Дунай на величину рН, достигает максимума при временном сдвиге (запаздывании рН) на два месяца. Получено, что в придонном слое приустьевого взморья Дуная процесса фотосинтеза практически нет, там происходит активный процесс деструкции (разрушения). Сезонная динамика в придонном слое характеризуется летним минимумом величины рН.

3. Разработана методика интерполяции, которая позволила восстановить эквидистантный временной ряд значений рН. На основе спектрального анализа установлена квазидекадная циклическая компонента с периодом 10 лет. С применением метода разностных композитов установлена связь рН с региональными гидрометеорологическими условиями в различные фазы глобальных климатических мод. Получено, что положительная фаза ВАК (ВАК+) вызывает снижение рН в среднем на 0,08 единиц, тогда как отрицательная фаза (ВАК-) приводит к повышению показателя на 0,09 единиц. Таким образом, разница значений рН между противоположными фазами колебания достигает 0,17 единиц, что свидетельствует о значительной роли крупномасштабных атмосферных процессов в формировании гидрохимических характеристик поверхностных вод

Черного моря в зимний сезон. Получена достоверная оценка климатического тренда рН. За период с 1957–2022 гг. средние величины рН снижались со средней скоростью 0,024 ед. рН / 10 лет.

4. Разработанная прогностическая модель рН, учитывающая региональные особенности (Крым–Краснодарский край) Черного моря, выявила выраженную сезонную цикличность с амплитудой колебаний 0,055 единиц рН, значимые циклические компоненты с характерными периодами, варьирующимися от краткосрочных (около 8 месяцев) до колебаний (свыше 2 лет). Также в акватории исследования установлен статистически значимый тренд подкисления со скоростью 0,024 единицы рН за десятилетие. Согласно прогнозу, к 2300 году ожидается снижение рН до 7,5-7,65, что, хотя и менее выражено по сравнению с глобальными оценками 7,3-7,4, но в сочетании с другими стресс-факторами может вызвать существенные экологические последствия. Для мидии *Mytilus galloprovincialis* моделирование предсказывает уменьшение максимального размера раковины на 24,5% с 55,71 мм до 42,04 мм, что свидетельствует о потенциально значительном воздействии на кальцифицирующие организмы даже при умеренном снижении рН.

## СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

ОЧТ – Основное черноморское течение

САК – Северо-Атлантическое колебание

ВАК – Восточно-Атлантические колебание

ВА/ЗРК – Восточно-Атлантическое–Западно-Российское колебание

СК – Скандинавское колебание

СЗЧМ – Северо-западная часть Чёрного моря

ТПО – Температура поверхности океана

СПМ – Спектральная плотность мощности

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Аверьянова Е.А., Губарев А.В., Полонский А.Б. Влияние североатлантического и восточно-атлантического колебаний на завихренность касательного напряжения трения ветра над Черным морем // Метеорология и гидрология. 2022. № 1. С. 24–35.
2. Алекин О.А., Семенов А.Д., Скопинцев Б.А. Руководство по химическому анализу вод суши. Л.: Гидрометеиздат, 1973. 272 с.
3. Андрусов Н.И. Некоторые результаты экспедиции "Черноморца". К вопросу о происхождении сероводорода в водах Черного моря // Известия Императорского Русского географического общества. 1892. Т. 28, вып. 4. С. 37–397.
4. Бардин М.Ю., Платова Т.В., Самохина О.Ф. Особенности изменчивости циклонической активности в умеренных широтах Северного полушария, связанные с ведущими модами атмосферной циркуляции в Атлантико-Европейском секторе // Фундаментальная и прикладная климатология. 2015. Т. 2. С. 14–40.
5. Безбородов А.А., Новоселов А.А. Новые данные о распределении кислорода на границе аэробных вод в Черном море. Пересмотр устоявшихся представлений. Севастополь: МГИ АНУ, 1989. 18 с. Деп. в ВИНТИ № 6773-В 89.
6. Белогорская Е.В., Кондратьева Т.М. Распределение фитопланктона в Черном море // Исследования планктона Черного и Азовского морей. Киев: Наук. думка, 1965. С. 36–68.
7. Берлинский Н.А., Деньга Ю.М., Попов Ю.И. и др. К вопросу о трансграничном влиянии в устьевой области Дуная // Вестник Одесского университета. 2010. Т. 15, вып. 10. С. 93–103.
8. Богатова Ю.И. Гидрохимический режим украинского участка взморья Дуная // Водные ресурсы. 2013. Т. 40, № 3. С. 295–305.

9. Бруевич С.В. Химия и биологическая продуктивность Черного моря // Труды Института океанологии АН СССР. 1953. Т. 7. С. 135.
10. Васильев В.П. Аналитическая химия. В 2 кн. Кн. 2. Физико-химические методы анализа. М.: Дрофа, 2002. 384 с.
11. Вялова О.Ю. Метаболический отклик культивируемых двустворчатых моллюсков на закисление Черного моря // Экологическая безопасность прибрежной и шельфовой зон моря. 2023. № 4. С. 73–86. EDN OVFSHX.
12. Газетов Е.И., Мединец В.И. Исследование изменчивости основных физико-химических характеристик морских вод вблизи острова Змеиный в 2004–2013 гг. // Вісник ОНУ. Сер.: Географічні та геологічні науки. 2016. Т. 21, вип. 2. С. 24–45.
13. Георгиева Л.В. Видовой состав и динамика фитоцена // Планктон Черного моря. Киев: Наук. думка, 1993. С. 31–55.
14. Грезе В.Н. (ред.). Основы биологической продуктивности Черного моря. Киев: Наук. думка, 1979. 392 с.
15. Гребнева Е.А., Шилин М.Б. Анализ долгосрочных изменений рН в Чёрном море: верификация данных реанализа CMEMS BS-Biogeochemistry и натуральных измерений // Естественные и технические науки, №3, 2025. С. 198-211. DOI: 10.25633/ETN.2025.03.19
16. Гребнева Е.А., Шилин М.Б. Долгосрочные изменения водородного показателя (рН) в водах Мирового океана и Чёрного моря: от первых исследований до современных тенденций // Естественные и технические науки, №3, 2025. С. 212-221. DOI: 10.25633/ETN.2025.03.20
17. Дайтч А.Г. Прикладная эконометрика. М.: Дело, 2018. 576 с.
18. Добржанская М.А. Основные черты гидрохимического режима Черного моря // Труды СБС ЛИ СССР. 1960. Т. 13. С. 325–378.
19. Дробышевский С., Носко В., Энтов Р., Юдин А. Эконометрический анализ динамических рядов основных макроэкономических показателей. М.: Институт экономики переходного периода, 2001. 248 с.

20. Евстигнеев В.П., Наумова В.А., Воскресенская Е.Н. и др. Ветроволновые условия прибрежной зоны Азово-Черноморского региона. – Севастополь: ИПТС, 2017. 320 с.
21. Екосистема узмор'я Української дельти Дунаю / Відп. ред. Л.В. Воробйова. – Одеса: Астропринт, 1998. 332 с.
22. Зацепин А.Г., Кременецкий В.В., Станичный С.В. и др. Бассейновая циркуляция и мезомасштабная динамика Черного моря под ветровым воздействием // Современные проблемы динамики океана и атмосферы. 2010. С. 347–368.
23. Зорич В.А. Математический анализ. М.: Физматлит, 1984. 544 с.
24. Кириленко Н.Ф., Евстигнеев В.П. Изменчивость содержания Хлорофилла-А в северо-западной части Черного моря в современных климатических условиях // Системы контроля окружающей среды. 2017. Вып. 10 (30). С. 80–87.
25. Кириленко Н.Ф., Кушнир В.М., Лемешко Е.М. Влияние речного стока на экологические условия северо-западной области черноморского региона по данным контактных и дистанционных измерений // Геоинформатика. 2009. № 4. С. 1–7.
26. Коновалов С.К., Рябинин А.И. Водородный показатель (рН) вод Черного моря // Метеорология и гидрология. 1987. № 10. С. 75–81.
27. Косарев А.Н., Архипкин В.С., Катышева М.В. Гидрологическая структура вод северо-западной части Черного моря // Вестник Московского университета. 2001. С. 50–55.
28. Кремер Н.Ш., Путко Б.А. Эконометрика. М.: ЮНИТИ-ДАНА, 2010. 328 с.
29. Кретович В.Л. Биохимия растений. М.: Высшая школа, 1980. 268 с.
30. Крук Б.И., Журавлева О.Б. Основы спектрального анализа. М.: Горячая линия Телеком, 2013. 148 с. ISBN 978-5-9912-0327-2.

31. Кукушкин А.С. Многолетняя сезонная изменчивость прозрачности вод в поверхностном слое глубоководной части Черного моря // *Метеорология и гидрология*. 2014. № 3. С. 63–74.
32. Куфтаркова Е.А. Сезонный карбонатный цикл изменений карбонатной системы в Севастопольской бухте // *Экология моря*. 1980. Вып. 1. С. 41–47.
33. Маккавеев П.Н., Полухин А.А., Степанова С.В. Работы по изучению приустьевых областей малых и средних рек в прибрежной зоне российского сектора Черного моря // *Экологическая безопасность прибрежной и шельфовой зон и комплексное использование ресурсов шельфа*. 2013. № 27. С. 412–417.
34. Мальцев К.А., Мухарамова С.С. Построение моделей пространственных переменных (с применением пакета Surfer). Казань: Казанский университет, 2014. 103 с.
35. Маньковский В.И., Соловьев М.В., Маньковская Е.В. Гидрооптические характеристики Черного моря. Севастополь: МГИ НАН Украины, 2009. С. 10–24.
36. Матишов Г.Г., Бердников С.В., Жичкин А.П. и др. Атлас климатических изменений в больших морских экосистемах Северного полушария (1878–2013). Регион 2. Чёрное, Азовское и Каспийское моря. Ростов н/Д: ЮНЦ РАН, 2014. 256 с.
37. Маштакова Г.П. Сезонная динамика фитопланктона восточной части Черного моря // *Труды Института рыбного хозяйства и океанографии*. 1968. Вып. 27. С. 60–72.
38. Международная комиссия по охране реки Дунай (ICPDR). Качество воды в бассейне реки Дунай за 2006 год: Ежегодник TNMN–2006. Вена: ICPDR, 2009. 40 с.
39. Набоженко М.В. Современное распределение двустворчатых моллюсков (*Mollusca: Bivalvia*) северо-восточной части Чёрного моря // *Вестник Южного научного центра РАН*. 2011. Т. 7, № 3. С. 79–86.
40. Нестеров Е.С. О восточно-атлантическом колебании циркуляции атмосферы // *Метеорология и гидрология*. 2009. № 12. С. 32–40.

41. Нестеров Е.С. Северо-Атлантическое колебание: атмосфера и океан. М.: Триада ЛТД, 2013. 144 с.
42. Нестерова Д.А. Развитие *Euxiviella cordata* и явление «красного прилива» в северо-западной части Черного моря // Биология моря. 1979. Вып. 5. С. 24–29.
43. Иванов В.А., Белокопытов В.Н. Океанография Черного моря. Севастополь: МГИ НАН Украины, 2011. 212 с.
44. Полонский А.Б., Гребнева Е.А. Влияние Восточно-атлантического колебания на аномалии рН в верхнем слое открытой части Черного моря // Системы контроля окружающей среды. 2023. № 1 (51). С. 13–24.
45. Полонский А.Б., Гребнева Е.А. Климатическое распределение рН в глубоководной части Черного моря // Системы контроля окружающей среды. 2017. № 10 (30). С. 88–95.
46. Полонский А.Б., Гребнева Е.А. О межгодовой изменчивости величины рН в поверхностном слое глубоководной части Черного моря // Системы контроля окружающей среды. 2022. Вып. 2 (48). С. 12–21. DOI: 10.33075/2220-5861-2022-2-12-21.
47. Полонский А.Б., Шокурова И.Г. Долговременная изменчивость температуры и солености в Черном море и ее причины // Доклады НАН Украины. 2013. № 1. С. 105–110.
48. Розанов А.Г. Окислительно-восстановительная стратификация воды Чёрного моря // Океанология. 1995. Т. 35, № 4. С. 544–549.
49. Рябинин А.И., Шибеева С.А. Инструментальные методы анализа в экологии. Севастополь: СИЯЭиП, 2002. 168 с.
50. Сенечкина Л.Г., Бочарова Р.К., Манжос Л.А. Фитопланктон глубоководной зоны черного моря в июне 1985 г. // Современные проблемы океанологии Черного моря. Севастополь: МГИ, 1986. Ч. 1. С. 74–82.
51. Симонов А.И., Альтман Э.Н., Гершанович Д.Е. (ред.). Гидрометеорология и гидрохимия морей СССР. Т. 4: Черное море. Вып. 2.

Гидрохимические условия и океанологические основы формирования биологической продуктивности. СПб.: Гидрометеиздат, 1992. 220 с.

52. Скопинцев Б.А. Формирование современного химического состава вод Чёрного моря. Л.: Гидрометеиздат, 1975. 336 с.

53. Суханова И.Н., Георгиева Л.В., Микаэлян А.С. и др. Фитопланктон открытых вод Черного моря в поздневесенний период // Современное состояние экосистемы Черного моря. М.: Наука, 1987. С. 86–97.

54. Харьковская О.А., Соловьев А.Г. Статистические методы и математическое моделирование. Архангельск: СГМУ, 2017. 164 с.

55. Кнунянц И.Л. [и др.]. Химическая энциклопедия. М.: Советская энциклопедия, 1988. Т. 1: Абл–Дар. 623 с.

56. Хорн Р. Морская химия. М.: Мир, 1972. – 398 с.

57. Чигирин Н.И. Концентрация водородных ионов, щелочности и свободной углекислоты в Черном море // Труды 2-го Всесоюзного гидрологического съезда в Ленинграде, 20–27 апреля 1928 г. Ч. III. 1930. 581 с.

58. Источник: РБК. 2019. Краснодарский край – третий в России по производству устриц и мидий. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://kubnews.ru/ekonomika/2019/07/18/krasnodarskiy-kray-zanyal-trete-mesto-v-rossii-po-obemam-proizvodstva-ustrits-i-midiy>. – Дата обращения: 01.02.2021.

59. Andersson A.J., Mackenzie F.T., Bates N.R. Life on the margin: implications of ocean acidification on Mg-calcite, high latitude and cold-water marine calcifiers // Marine Ecology Progress Series. 2008. Vol. 373. P. 265–273.

60. Atkins W.R.G. The Hydrogen Ion Concentration of Sea Water in its Relation to Photosynthetic Changes. Part II // Journal of the Marine Biological Association of the United Kingdom. 1923. Vol. 13(01). P. 93. <https://doi.org/10.1017/s0025315400010948>.

61. Atkins W.R.G. The hydrogen ion concentration of sea water in its biological relations // Journal of the Marine Biological Association of the United Kingdom. 1922. Vol. 12. P. 717–771.

62. Bamber R.N. The effects of acidic sea water on young carpet-shell clams *Venerupis desussata* (L.) (*Mollusca: Veneracea*) // *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology*. 1987. Vol. 108. P. 241–260.
63. Bamber R.N. The effects of acidic seawater on three species of lamellibranch mollusc // *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology*. 1990. Vol. 143. P. 181–191.
64. Bates N.R. Interannual variability of the oceanic CO<sub>2</sub> sink in the subtropical gyre of the North Atlantic Ocean over the last 2 decades // *Journal of Geophysical Research: Oceans*. 2007. Vol. 112. Art. C09013.
65. Bates N.R. Multi-decadal uptake of carbon dioxide into subtropical mode water of the North Atlantic Ocean // *Biogeosciences*. 2012. Vol. 9. P. 2649–2659.
66. Bates N.R., Astor Y.M., Church M.J., Currie K., Dore J.E., González-Dávila M., Lorenzoni L., Muller-Karger F., Olafsson J., Santana-Casiano J.M. A time-series view of changing ocean chemistry due to ocean uptake of anthropogenic CO<sub>2</sub> and ocean acidification // *Oceanography*. 2014. V. 27(1). P. 126-141. <https://doi.org/10.5670/oceanog.2014.16>
67. Bechmann R.K., Taban I.C., Westerlund S., et al. Effects of ocean acidification on early life stages of shrimp (*Pandalus borealis*) and mussel (*Mytilus edulis*) // *Journal of Toxicology and Environmental Health*. 2011. Vol. 74(7–9). P. 424–438. <https://doi.org/10.1080/15287394.2011.550460>.
68. Birge E.A., Juday C. The Inland Lakes of Wisconsin: The Dissolved Gases of the Water and Their Biological Significance // *Wisconsin Geological and Natural History Survey Bulletin*. 1911. No. 22. Madison: State of Wisconsin. 259 p.
69. Black Sea SCENE [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.blackseascene.net>. – Дата обращения: 06.01.2019.
70. Boyer T.P., Antonov J.I., Baranova O.K., et al. World Ocean Database 2013 // *NOAA Atlas NESDIS*. 2013. Vol. 72. 209 p.

71. Broecker W., Clark E. A dramatic Atlantic dissolution event at the onset of the last glaciation // *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*. 2001. Vol. 2. Art. 2001GC000185.
72. Buch K. Über die Alkalinität, Kohlensäure und Wasserstoffionenkonzentration in der Pojowiek (Finnischer Meerbusen) // *Fennia: Bulletin de la Société de Géographie de Finlande*. 1914. Vol. 35, No. 3. 24 p.
73. Buch K. Über die Alkalinität, Wasserstoffionenkonzentration, Kohlen-säure und Kohlensäuretenion in Wasser der Finland umgebenden Meere // *Societas Scientiarum Fennica, Commentationes Physico-Mathematicae*. 1917. No. 14. 135 p.
74. Byrne R.H., Mecking S., Feely R.A., Liu X.W. Direct observations of basinwide acidification of the North Pacific Ocean // *Geophysical Research Letters*. 2010. Vol. 37. Art. L02601.
75. Caldeira K., Wickett M.E. Anthropogenic carbon and ocean pH // *Nature*. 2003. Vol. 425. P. 365. <https://doi.org/10.1038/425365a>
76. Caldeira K., Wickett M.E. Ocean model predictions of chemistry changes from carbon dioxide emissions to the atmosphere and ocean // *Journal of Geophysical Research: Oceans*. 2005. Vol. 110. Art. C09S04. <https://doi.org/10.1029/2004JC002671>.
77. Cameron J.N., Iwama G.K. Compensation of progressive hypercapnia in channel catfish and blue crabs // *Journal of Experimental Biology*. 1987. Vol. 133. P. 183–197.
78. Capet A., Beckers J.M., Grégoire M. Drivers, mechanisms and long-term variability of seasonal hypoxia on the Black Sea northwestern shelf – is there any recovery after eutrophication? // *Biogeosciences*. 2013. Vol. 10(6). P. 3943–3962. <https://doi.org/10.5194/bg-10-3943-2013>.
79. Capet A. et al. Integrating sediment biogeochemistry into 3D oceanic models: A study of benthic-pelagic coupling in the Black Sea // *Ocean Modelling*. 2016. Vol. 101. P. 83–100.

80. Chambers C.O. The relation to dissolved oxygen and carbon dioxide, with special reference to carbonates // 23rd Annual Report, Missouri Botanical Garden. 1912. P. 171–207.
81. Cociasu A., Dorogan L., Humborg C., Popa L. Long-term ecological changes in Romanian coastal waters of the Black Sea // Marine Pollution Bulletin. 1996. Vol. 32(1). P. 32–38. [https://doi.org/10.1016/0025-326X\(95\)00106-W](https://doi.org/10.1016/0025-326X(95)00106-W).
82. Dickson A.G., Sabine C.L., Christian J.R. (eds.) Guide to Best Practices for Ocean CO<sub>2</sub> Measurements. Sidney, BC: North Pacific Marine Science Organization (PICES), 2007. 191 p. <https://doi.org/10.25607/OBP-1342>
83. Dore J.E., Lukas R., Sadler D.W., et al. Physical and biogeochemical modulation of ocean acidification in the central North Pacific // Proceedings of the National Academy of Sciences. 2009. Vol. 106. P. 12235–12240.
84. Egleston E.S., Sabine C.L., Morel F.M.M. Revelle revisited: Buffer factors that quantify the response of ocean chemistry to changes in DIC and alkalinity // Global Biogeochemical Cycles. 2010. Vol. 24. Art. GB1002.
85. Elge M. Analysis of Black Sea Ocean Acidification // International Journal of Environment and Geoinformatics. 2021. Vol. 8(4). P. 467–474.
86. EMODnet Geonetwork: European Marine Observation and Data Network [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://emodnet.ec.europa.eu/geonetwork/srv/eng/catalog.search#/home>. – Дата обращения: 05.06.2025.
87. Feely R.A., Doney S.C., Cooley S.R. Ocean acidification: Present conditions and future changes in a high-CO<sub>2</sub> world // Oceanography. 2009. Vol. 22. P. 36–47.
88. Friedrich J., Dinkel C., Friedl G., et al. Benthic nutrient cycling and diagenetic pathways in the north-western Black Sea // Estuarine, Coastal and Shelf Science. 2002. Vol. 54(3). P. 369–383. <https://doi.org/10.1006/ecss.2000.0653>.
89. Fitzer S.C. et al. Ocean acidification and temperature increase impact mussel shell shape and thickness: problematic for protection? // Ecology and Evolution. 2015. Vol. 5(21). P. 4875–4884. <https://doi.org/10.1002/ece3.1756>.

90. Fyhn H.J., Costlow D.J. Anaerobic sampling of body fluids in bivalve molluscs // *Comparative Biochemistry and Physiology Part A: Physiology*. 1975. Vol. 52. P. 265–268.
91. Gattuso J.-P., Hansson L. Ocean acidification: background and history // *Ocean Acidification*. Oxford: Oxford University Press, 2011. P. 1–20.
92. Gattuso J.-P., Magnan A., Billé R., et al. Contrasting futures for ocean and society from different anthropogenic CO<sub>2</sub> emissions scenarios // *Science*. 2015. Vol. 349. Art. aac4722.
93. Gazeau F., Parker L.M., Comeau S., Gattuso J.-P., O'Connor W.A., Martin S., Pörtner H.-O., Ross P.M. Impacts of ocean acidification on marine shelled molluscs // *Marine Biology*. 2013. Vol. 160, no. 8. P. 2207-2245. <https://doi.org/10.1007/s00227-013-2219-3>
94. Global Runoff Data Centre (GRDC) [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://www.bafg.de/GRDC>. – Дата обращения: 15.10.2023.
95. Goldfeld S.M., Quandt R.E. Some Tests for Homoscedasticity // *Journal of the American Statistical Association*. 1965. Vol. 60(310). P. 539–547. <https://doi.org/10.1080/01621459.1965.10480811>.
96. Goyet C., Bradshaw A.L., Brewer P.G. The carbonate system in the Black Sea // *Deep Sea Research Part A: Oceanographic Research Papers*. 1991. Vol. 38. P. S1049–S1068. [https://doi.org/10.1016/S0198-0149\(10\)80023-8](https://doi.org/10.1016/S0198-0149(10)80023-8).
97. Grégoire M., Raick C., Soetaert K. Numerical modeling of the deep Black Sea ecosystem functioning during the late 80's (eutrophication phase) // *Progress in Oceanography*. 2008. Vol. 76(9). P. 286–333.
98. Grégoire M., Soetaert K. Carbon, nitrogen, oxygen and sulfide budgets in the Black Sea: A biogeochemical model of the whole water column coupling the oxic and anoxic parts // *Ecological Modelling*. 2010. Vol. 221(19). P. 2287–2301.
99. Grégoire M., Vandembulcke L., Capet A. Black Sea Biogeochemical Reanalysis (CMEMS BS-Biogeochemistry) (Version 1) [Электронный ресурс]. – Режим доступа:

[https://doi.org/10.25423/CMCC/BLKSEA\\_REANALYSIS\\_BIO\\_007\\_005\\_BAMHBI](https://doi.org/10.25423/CMCC/BLKSEA_REANALYSIS_BIO_007_005_BAMHBI). –

Дата обращения: 13.01.2024.

100. Guppy M., Withers P. Metabolic depression in animals: physiological perspectives and biochemical generalizations // *Biological Reviews*. 1999. Vol. 74(1). P. 1–40. <https://doi.org/10.1017/S0006323198005258>.

101. Harris J.O., Maguire G.B., Edwards S.J., Hindrum S.M. Effect of pH on growth rate, oxygen consumption rate, and histopathology of gill and kidney tissue for juvenile greenlip abalone, *Haliotis laevigata* Donovan and blacklip abalone, *Haliotis rubra* Leach // *Journal of Shellfish Research*. 1999. Vol. 18. P. 611–619.

102. Helland-Hansen B. Eine Untersuchungsfahrt im Atlantischen Ozean mit dem Motorschiff «Armauer Hansen» im Sommer 1913 // *Internationale Revue der gesamten Hydrobiologie und Hydrographie*. 1914. Vol. 7. P. 61.

103. Hawaii Carbon Dioxide Time-Series [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://www.pmel.noaa.gov/co2/file/Hawaii+Carbon+Dioxide+Time-Series>. – Дата обращения: 09.01.2024.

104. Jarque C.M., Bera A.K. A Test for Normality of Observations and Regression Residuals // *International Statistical Review*. 1987. Vol. 55(2). P. 163–172. DOI: 10.2307/1403192.

105. Kawatani Y., Nishii T. Effects of pH of culture water on the growth of the Japanese pearl oyster // *Bulletin of the Japanese Society of Scientific Fisheries*. 1969. Vol. 35. P. 342–350.

106. Knutzen J. Effects of decreased pH on marine organisms // *Marine Pollution Bulletin*. 1981. Vol. 12. P. 25–29.

107. Konovalov S.K., Murray J.W. Variations in the chemistry of the Black Sea on a time scale of decades (1960-1995) // *Journal of Marine Systems*. 2001. Vol. 31(1-3). P. 217–243. DOI: 10.1016/S0924-7963(01)00054-9.

108. Langenbuch M., Pörtner H.O. Changes in metabolic rate and N excretion in the marine invertebrate *Sipunculus nudus* under conditions of environmental

hypercapnia: identifying effective acid-base variables // *Journal of Experimental Biology*. 2002. Vol. 205. P. 1153–1160.

109. Leseurre C., Monaco C.L., Reverdin G., et al. Ocean carbonate system variability in the North Atlantic Subpolar surface water (1993-2017) // *Biogeosciences*. 2020. Vol. 17. P. 2553–2577.

110. Lilliefors H.W. On the Kolmogorov-Smirnov Test for Normality with Mean and Variance Unknown // *Journal of the American Statistical Association*. 1967. Vol. 62(318). P. 399–402. DOI: 10.1080/01621459.1967.10482916.

111. Lindinger M.I., Lauren D.J., McDonald D.G. Acid-base balance in the sea mussel, *Mytilus edulis*. III. Effects of environmental hypercapnia on intra- and extracellular acid-base balance // *Marine Biology Letters*. 1984. Vol. 5. P. 371–381.

112. Loosanoff V.L., Tommers F.D. Effect of low pH upon rate of water pumping of oysters, *Ostrea virginica* // *Anatomical Record*. 1947. Vol. 99. P. 668–669.

113. Mann H.B., Whitney D.R. On a test of whether one of two random variables is stochastically larger than the other // *Annals of Mathematical Statistics*. 1947. Vol. 18. P. 50–60.

114. Mayer A.G. Detecting ocean currents by observing their hydrogen ion concentration // *Proceedings of the American Philosophical Society*. 1919. Vol. 58. P. 150.

115. McClendon J.F. On changes in the sea and their relation to organisms // *Publications of the Carnegie Institution of Washington*. 1916. No. 252. P. 213–285.

116. McQuatters-Gollop A., Mee L.D., Raitsos D.E., Shapiro G.I. Non-linearities, regime shifts and recovery: The recent influence of climate on Black Sea chlorophyll // *Journal of Marine Systems*. 2008. Vol. 74. P. 649-658. <https://doi.org/10.1016/j.jmarsys.2008.07.001>

117. MEDAR/MEDATLAS Database [Электронный ресурс]– Режим доступа: <http://medar.ieo.es/>. – Дата обращения: 05.06.2018.

118. Michaelidis B., Ouzounis C., Paleras A., Pörtner H.O. Effects of long-term moderate hypercapnia on acid-base balance and growth rate in marine mussels *Mytilus galloprovincialis* // *Marine Ecology Progress Series*. 2005. Vol. 293. P. 109–118.
119. Midorikawa T., Inoue H.Y., Ishii M., et al. Decreasing pH trend estimated from 25-yr time series of carbonate parameters in the western North Pacific // *Tellus B: Chemical and Physical Meteorology*. 2010. Vol. 62(5). P. 649–659.
120. Millero F.J. Thermodynamics of the carbon dioxide system in the oceans // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1995. Vol. 59. P. 661–677.
121. Moiseenko O.G., Konovalov S.K., Kozlovskaya O.N. Intraannual and long-term variations of the carbonate system of the aerobic zone in the Black Sea // *Physical Oceanography*. 2011. Vol. 20. P. 435–450. <https://doi.org/10.1007/s11110-011-9097-3>.
122. NOAA / National Weather Service, Center for Weather and Climate Prediction [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://www.cpc.ncep.noaa.gov/data/teledoc/ea.shtml>. – Дата обращения: 20.01.2022.
123. NOAA / National Weather Service, Center for Climate Prediction [Электронный ресурс]. – Режим доступа: [https://www.cpc.ncep.noaa.gov/data/teledoc/ea\\_map.shtml](https://www.cpc.ncep.noaa.gov/data/teledoc/ea_map.shtml). – Дата обращения: 06.09.2022.
124. Oguz T. Black Sea Ecosystem Response to Climatic Teleconnections // *Oceanography*. 2005. Vol. 18(2). P. 122–133.
125. Oguz T., et al. Circulation in the surface and intermediate layer of the Black Sea // *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*. 1993. Vol. 40. P. 1597–1612.
126. Oguz T. (ed.) *State of the Environment of the Black Sea (2001–2006/7)*. Istanbul: Commission on the Protection of the Black Sea Against Pollution, 2008. 448 p. ISBN: 978-9944-245-20-7
127. Olafsson J., Olafsdottir S.R., Benoit-Cattin A., et al. Rate of Iceland Sea acidification from time series measurements // *Biogeosciences*. 2009. Vol. 6. P. 2661–2668.

128. Ormerod B., Angel M. Ocean storage of carbon dioxide // In: Workshop 2: Environmental impact. International Energy Agency, Greenhouse Gas R&D Programme. Cheltenham, 1996. P. 9–40.
129. Orr J.C., et al. Anthropogenic ocean acidification over the twenty-first century and its impact on calcifying organisms // *Nature*. 2005. Vol. 437. P. 681–686.
130. Orr J.C., Fabry V.J., Aumont O., et al. Anthropogenic ocean acidification over the twenty-first century and its impact on calcifying organisms // *Nature*. 2005. Vol. 437. P. 681–686.
131. Orr J.C., Pantoja S., Pörtner H.O. Introduction to special section: The ocean in a high-CO<sub>2</sub> world // *Journal of Geophysical Research: Oceans*. 2005. Vol. 110. Art. C09S01.
132. Parker L.M., Ross P.M., O'Connor W.A., et al. Predicting the response of molluscs to the impact of ocean acidification // *Biology*. 2013. Vol. 2(2). P. 651–692. <https://doi.org/10.3390/biology2020651>.
133. PANGAEA Data Publisher [Электронный ресурс] // World Data Center for Marine Environmental Sciences (WDC-MARE). – Режим доступа: <https://www.pangaea.de>. – Дата обращения: 05.06.2019.
134. Polonsky A. Had Been Observing the Acidification of the Black Sea Upper Layer in XX Century? // *Turkish Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*. 2012. V. 12. P 391-396.
135. Polonsky A.B., Grebneva E.A. The spatiotemporal variability of pH in waters of the Black Sea // *Doklady Earth Sciences*. 2019. No. 486 (2). P. 669–674.
136. Press W.H., Teukolsky S.A., Vetterling W.T., Flannery B.P. *Numerical Recipes in FORTRAN 77: The Art of Scientific Computing*. 3rd ed. Cambridge: Cambridge University Press, 1997. 933 p. ISBN 0-521-43064-X
137. Quéré C. Le, Andrew R.M., Friedlingstein P., et al. Global Carbon Budget 2018 // *Earth System Science Data*. 2018. Vol. 10(4). P. 2141–2194.
138. Rhein M., Rintoul S.R., Aoki S., Campos E., Chambers D., Feely R.A., Gulev S., Johnson G.C., Josey S.A., Kostianoy A., Mauritzen C., Roemmich D., Talley

L.D., Wang F. Observations: Ocean // Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. Cambridge: Cambridge University Press, 2013. P. 255-316.

139. Ries J.B. Skeletal mineralogy in a high-CO<sub>2</sub> world // Journal of Experimental Marine Biology and Ecology. 2011. Vol. 403. P. 54–64.

140. Ross P.M., Parker L., Byrne M. The impact of ocean acidification on reproduction, early development and settlement of marine organisms // Water. 2011. Vol. 3, no. 4. P. 1005-1030. <https://doi.org/10.3390/w3041005>

141. Sabine C.L., Feely R.A., Gruber N., Key R.M., Lee K., Bullister J.L., Wanninkhof R., Wong C.S., Wallace D.W.R., Tilbrook B., Millero F.J., Peng T.-H., Kozyr A., Ono T., Rios A.F. The oceanic sink for anthropogenic CO<sub>2</sub> // Science. 2004. Vol. 305(5682). P. 367-371. <https://doi.org/10.1126/science.1097403>

142. Santana-Casiano J.M., González-Dávila M., Rueda M.J., et al. The interannual variability of oceanic CO<sub>2</sub> parameters in the northeast Atlantic subtropical gyre at the ESTOC site // Global Biogeochemical Cycles. 2007. Vol. 21. Art. GB1015.

143. Schulz K.G., Barcelos e Ramos J., Zeebe R.E., et al. CO<sub>2</sub> perturbation experiments: similarities and differences between dissolved inorganic carbon and total alkalinity manipulations // Biogeosciences. 2009. Vol. 6(10). P. 2145–2153.

144. SeaDataNet: Black Sea data [Электронный ресурс] – Режим доступа: <https://www.seadatanet.org/Data-Access>. – Дата обращения: 06.01.2020.

145. SeaDataNet [Электронный ресурс] – Режим доступа: <http://www.seadatanet.org>. – Дата обращения: 06.01.2020.

146. SeaDataNet: Pan-European Infrastructure for Ocean and Marine Data Management [Электронный ресурс] – Режим доступа: <https://www.seadatanet.org/Data-Access/Data-policy>. – Дата обращения: 06.01.2020.

147. Soetaert K., Hofmann A.F., Middelburg J.J., et al. The effect of biogeochemical processes on pH // Marine Chemistry. 2007. Vol. 105. P. 30–51. DOI: 10.1016/j.marchem.2006.12.012.

148. Sorensen S.P.L., Palitzsch S. Über die Messung der Wasserstoffionenkonzentration des Meerwassers // *Biochemische Zeitschrift*. 1910. Vol. 24. P. 387.

149. Terhaar J., Frölicher T.L., Joos F. Ocean acidification in emission-driven temperature stabilization scenarios: the role of TCRE and non-CO<sub>2</sub> greenhouse gases // *Environmental Research Letters*. 2023. Vol. 18. Art. 024033.

150. Tugrul S., Murray J.W., Friederich G.E., Salihoglu I. Spatial and temporal variability in the chemical properties of the oxic and suboxic layers of the Black Sea // *Journal of Marine Research*. 1992. Vol. 50(4). P. 567–596. DOI: 10.1357/002224092784797629.

151. Thomsen J., Casties I., Pansch C., Körtzinger A., Melzner F. Food availability outweighs ocean acidification effects in juvenile *Mytilus edulis*: laboratory and field experiments // *Global Change Biology*. 2013. Vol. 19, iss. 4. P. 1017–1027. <https://doi.org/10.1111/gcb.12109>.

152. TU-Black Sea Project Database [Электронный ресурс] – Режим доступа: <http://sfp1.ims.metu.edu.tr/TU-Black-Sea/inventory>. – Дата обращения: 05.06.2022.

153. World Ocean Database (WOD) [Электронный ресурс] Режим доступа: <https://www.ncei.noaa.gov/products/world-ocean-database>. – Дата обращения: 05.06.2019.

154. Yakushev E.V., Podymov O.I., Chasovnikov V.K. Long-term changes of the hydrochemical structure of the Black Sea // *Marine Chemistry*. 2011. Vol. 126(1-4). P. 11–23. DOI: 10.1016/j.marchem.2011.03.004.

155. Zeebe R.E., Wolf-Gladrow D. CO<sub>2</sub> in Seawater: Equilibrium, Kinetics, Isotopes. Elsevier Oceanography Series, 2001. 346 p.

156. Zhao X., et al. Ocean acidification decreases mussel byssal attachment strength and induces molecular byssal responses // *Marine Ecology Progress Series*. 2017. Vol. 565. P. 67–77. DOI: 10.3354/meps11992.

## ПРИЛОЖЕНИЕ А

## Свидетельства о регистрации программ для ЭВМ

На Рисунке А.1 представлена скан-копия свидетельства о регистрации программы для ЭВМ



Рисунок А.1 – Свидетельство о регистрации программы для ЭВМ «Программа расчетов коэффициентов корреляции между индексами атмосферной циркуляции и величинами рН»

