

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РФ  
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ  
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«РОССИЙСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ГИДРОМЕТЕОРОЛОГИЧЕСКИЙ  
УНИВЕРСИТЕТ»

*На правах рукописи*

Гребнева Елена Александровна

ОЦЕНКА ВОДОРОДНОГО ПОКАЗАТЕЛЯ pH КАК ИНДИКАТОРА  
ИЗМЕНЕНИЙ ГЕОСИСТЕМЫ ЧЁРНОГО МОРЯ ПОД ВЛИЯНИЕМ  
КЛИМАТИЧЕСКИХ ФАКТОРОВ И БИОГЕОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Специальность 1.6.21 Геоэкология

ДИССЕРТАЦИЯ  
на соискание учёной степени  
кандидата географических наук

Научный руководитель:  
доктор географических наук,  
профессор,  
Шилин Михаил Борисович

Санкт-Петербург – 2026

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
ГЛАВА 1. ОБЗОР ИССЛЕДОВАНИЙ ВОДОРОДНОГО ПОКАЗАТЕЛЯ pH В ВОДАХ МИРОВОГО ОКЕАНА И ЧЁРНОГО МОРЯ.....	14
1.1 Водородный показатель pH как характеристика состояния водной среды.....	14
1.2 Водородный показатель pH в водах Мирового океана.....	16
1.3 Водородный показатель pH в водах Чёрного моря.....	22
Выводы к Главе 1.....	30
ГЛАВА 2. СОБРАННЫЙ МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ ЕГО ОБРАБОТКИ.....	33
2.1 Источники данных и методы определения pH в Чёрном море.....	33
2.1.1 Характеристика данных и методы анализа в глубоководной части Чёрного моря конца XIX – начала XX веков.....	36
2.1.2 Характеристика данных наблюдений и методы анализа в северо- западной части Чёрного моря, приустьевой акватории р. Дунай, конца XIX – начала XX века.....	40
2.2 Данные современных экспедиционных исследований 2019–2022 гг....	43
2.3 Данные биогеохимического реанализа Чёрного моря.....	46
2.4 Оценка достоверности биогеохимического реанализа Чёрного моря по экспедиционным наблюдениям 2019–2020 гг.....	47
2.5 Дополнительные источники данных. Сток реки Дунай и биометрия мидий <i>Mytilus galloprovincialis</i> .....	53
Выводы к Главе 2.....	53
ГЛАВА 3. ПРОСТРАНСТВЕННО-ВРЕМЕННАЯ ИЗМЕНЧИВОСТЬ ВОДОРОДНОГО ПОКАЗАТЕЛЯ pH В ЧЁРНОМ МОРЕ.....	55
3.1 Среднеголетние характеристики водородного показателя pH в глубоководной части Чёрного моря.....	55

3.1.1 Среднемноголетнее поле водородного показателя рН на горизонте 0 м.....	55
3.1.2 Среднемноголетние поля водородного показателя рН на горизонтах 50–150 м.....	56
3.1.3 Сезонная изменчивость крупномасштабной структуры поля водородного показателя рН в подповерхностном слое.....	58
3.1.4 Внутригодовая динамика рН в глубоководной части Чёрного моря.....	60
3.1.5 Вертикальная структура рН в верхнем 150-метровом слое и её сезонная изменчивость.....	61
3.2 Среднемноголетние характеристики водородного показателя рН вод северо-западной части Чёрного моря, приустьевой акватории р. Дунай.....	64
3.2.1 Среднемноголетнее поле водородного показателя рН в приустьевой акватории р. Дунай.....	64
3.2.2 Внутригодовая динамика водородного показателя рН в приустьевой акватории реки Дунай .....	65
3.3 Межгодовая изменчивость рН в глубоководной части Чёрного моря и ее связь с крупномасштабными атмосферными процессами.....	71
3.3.1 Анализ квазипериодических колебаний рН на основе восстановленного ряда данных.....	71
3.3.2 Роль крупномасштабных атмосферных процессов в формировании аномалий рН в Чёрном море.....	78
3.4 Оценка климатического тренда рН в поверхностных водах открытой части Чёрного моря за период с 1957 по 2022 гг.....	91
Выводы к Главе 3.....	101

ГЛАВА 4. МОДЕЛИРОВАНИЕ ДОЛГОСРОЧНОЙ ДИНАМИКИ pH ЧЁРНОГО МОРЯ И ПРОГНОЗИРУЕМОЕ ВОЗДЕЙСТВИЕ НА <i>MYTILUS GALLOPROVINCIALIS</i> .....	105
4.1 Прогностическая модель долгосрочных изменений pH.....	105
4.2 Влияние прогнозируемого снижения pH Чёрного моря на рост мидии <i>Mytilus galloprovincialis</i> .....	115
Выводы к Главе 4.....	118
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	119
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ.....	124
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ.....	125

## ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность темы исследования.** Функционирование системы Мирового океана неразрывно связано с абсорбцией углекислого газа, поступающего в приземный слой атмосферы. Значительная доля (порядка 30%) антропогенного  $\text{CO}_2$  абсорбируется водной толщей. Как показано в исследовании [Quéré et al., 2018], за период с 1960 по 2017 гг. зафиксирован трёхкратный рост объёмов выбросов этого парникового газа. Возрастающая нагрузка на карбонатную систему океана провоцирует нарушение кислотно-щелочного равновесия, что находит отражение в отрицательной динамике водородного показателя pH [Gattuso, Hansson, 2011].

Водородный показатель pH – одна из важнейших интегральных характеристик, выражающих направленность биогеохимических процессов в морской среде. Тенденцию изменения pH, наряду с глобальным потеплением, признано считать одним из основных индикаторов изменения климата антропогенного происхождения [Schulz et al., 2009; Gattuso, Hansson, 2011; Gattuso et al., 2015]. Имеются многочисленные свидетельства долговременного подкисления поверхностного слоя вод различных частей Мирового океана и его окраинных морей: например, за период с 1950 по 2020 гг. средняя величина pH в них снизилась с 8,15 до 8,05 или около 0,014 ед. pH 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 pH снижалась со скоростью 0,017 ед. pH за десятилетие [Leseurre, Monaco, Reverdin et al., 2020].

Повышение кислотности океанических вод приводит к уменьшению насыщения карбонатом кальция. Снижение pH уменьшает доступность карбонат-ионов  $\text{CO}_3^{2-}$ , необходимых для формирования раковин из  $\text{CaCO}_3$ . Морские виды, использующие карбонат кальция для формирования защитных покровов или скелетных элементов (кальцифицирующие организмы), сталкиваются с серьёзной

опасностью на протяжении всего жизненного цикла: во время развития личинок, роста молоди и у взрослых особей [Ross et al., 2011; Vechmann et al., 2011; Gazeau et al., 2013; 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 [Fitzer et al., 2015; Zhao et al., 2017; Wang et al., 2020]. Истончение раковины приводит к уязвимости перед хищниками и механическими повреждениями [Michaelidis et al., 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 потенциально опасна для многих кальцифицирующих морских видов.

Особую актуальность эти выводы приобретают в контексте Чёрного моря. В этих условиях особенно уязвимыми становятся 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 оценки влияния закисления на черноморскую мидию *M. galloprovincialis* приобретает особую научную и практическую значимость. Морские хозяйства выращивают этот основной промысловый вид мидии. Большое количество ферм расположено вдоль береговой линии Чёрного моря, включая Крымский полуостров и Краснодарский край [Вялова, 2023; Набоженко, 2011; Шилин и др., 2009]. 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 ее долгопериодной тенденции изменения. В отличие от этого, исследования

климатических параметров рН в Чёрном море на обширном материале ранее не проводились. Имеющиеся данные носят преимущественно эпизодический характер [Чигирин, 1930; Бруевич, 1953; Скопинцев, 1975; Куфтаркова, 1980; Коновалов, Рябинин, 1987; Симонов, Альтман, 1992], а тенденции изменения рН, представленные в работах [Polonsky, 2012; Elge, 2021], ограничены периодом второй половины XX века в связи с недостатком региональных данных.

Между тем, Чёрное море представляет собой уникальную морскую геосистему [Дроздов, 2015], характеризующуюся сложным взаимодействием гидрологических, биогеохимических и климатических процессов [Yücel et al., 2026]. Являясь меромиктическим бассейном с устойчивой стратификацией водной толщи, оно обладает высокой чувствительностью к внешним воздействиям, включая климатические колебания и антропогенную нагрузку.

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

**Объект исследования** – водородный показатель рН в Чёрном море.

**Предмет исследования** – пространственно-временная изменчивость водородного показателя рН и его роль как индикатора состояния геосистемы Чёрного моря под влиянием климатических факторов и биогеохимических процессов.

**Цель исследования** – оценка водородного показателя рН как индикатора изменений геосистемы Чёрного моря, обусловленных климатическими факторами и биогеохимическими процессами.

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

1. Установить среднемноголетние характеристики пространственно-временной изменчивости рН в глубоководной части Чёрного моря, включая особенности его распределения на различных горизонтах, вертикальную структуру и сезонную динамику.

2. Установить среднемноголетние характеристики пространственно-временной изменчивости рН в северо-западной части Чёрного моря, приустьевой акватории р. Дунай, включая особенности сезонной динамики в поверхностном и придонном горизонтах, а также определить роль речного стока в формировании выявленных закономерностей сезонного и климатического распределения рН.

3. Оценить влияние региональных гидрометеорологических характеристик, формируемых циклонической активностью в различные фазы климатических мод: Северо-Атлантическое колебание, Восточно-Атлантическое колебание, Восточно-Атлантическое–Западно-Российское и Скандинавское колебание, на пространственно-временную изменчивость водородного показателя рН в глубоководной части Чёрного моря.

4. Выполнить количественную оценку долгосрочного тренда рН в поверхностных водах Чёрного моря за период 1957–2022 гг.

5. Разработать прогностическую модель многолетней динамики рН для северо-восточной части Чёрного моря и выполнить оценку прогнозируемого воздействия снижения рН на морфометрические показатели черноморской мидии *Mytilus galloprovincialis* в долгосрочной перспективе.

**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»;

14. «Научные основы организации геоэкологического мониторинга природотехнических систем и обеспечение их экологической безопасности, разработка средств контроля состояния окружающей среды».

**Научная значимость результатов.** Настоящее исследование вносит вклад в развитие геоэкологии, раскрывая комплексные взаимосвязи между климатическими изменениями и состоянием морских экосистем Чёрного моря. Работа посвящена решению актуальной научной проблемы – изучению пространственно-временной динамики водородного показателя рН под действием биогеохимических и климатических процессов в условиях изменения климата, обусловленного глобальным антропогенным воздействием на морскую среду.

**Практическая значимость.** Выявленные закономерности могут быть использованы при разработке стратегий адаптации прибрежных зон и морских экосистем к изменению климата, а также в системах экологического мониторинга и прогнозирования состояния морской среды Черноморского региона.

На примере черноморской мидии *Mytilus galloprovincialis* показано, что установленные закономерности долгосрочной динамики рН и её связь с состоянием биоты демонстрируют каскадный характер антропогенного воздействия в системе «атмосфера – гидросфера – биота». Аномалии рН, формирующиеся под влиянием климатических факторов на фоне устойчивого отрицательного тренда, могут достигать экстремально низких значений в отдельные периоды. Выявленные зависимости создают основу для прогнозирования таких событий и оценки их потенциального воздействия на морские экосистемы.

**Материалы и методы исследования.** Работа выполнена на основе данных реанализа BLKSEA\_MULTIYEAR\_BGC\_007\_005 [Grégoire et al., 2020], исторических данных контактных наблюдений [PANGAEA Data Publisher, 2019; World Ocean Database WOD, 2019; EMODnet, 2019; SeaDataNet, 2020; Отчёт, 1963; Палубный журнал, 1963; Отчёт, 1973; Научно-технический отчет, 1974; Отчёт,

1974; Суммарное содержание взвешенного вещества, 1976; Отчёт, 1976а; Отчёт, 1976b; Отчёт, 1976с; Отчёт, 1976d; Отчёт, 1976е; Отчёт, 1976f; Отчёт, 1976g; Отчёт, 1976h; Отчёт, 1976i; Отчёт, 1976j; Отчёт, 1976k; Отчёт, 1978; Отчёт, 1991] и данных актуальных экспедиционных исследований [Отчёт, 2019, Отчёт, 2020а; Отчёт, 2020b; Отчёт, 2021а; Отчёт, 2021b; Отчёт, 2022а; Отчёт, 2022b; Отчёт, 2022с] с применением современных объективных методов обработки данных и математической статистики.

**Основные положения, выносимые на защиту**, содержат результаты, полученные автором впервые, что и определяет их научную новизну.

1. Закономерности пространственно-временной изменчивости рН в глубоководной части Чёрного моря, раскрывающие особенности его климатического режима, включая пространственное распределение на поверхности и в слое 50–150 м, сезонную изменчивость пространственного распределения, вертикальную структуру и внутригодовую динамику.

2. Закономерности пространственно-временной изменчивости рН в северо-западной части Чёрного моря и приустьевой акватории р. Дунай, раскрывающие особенности его климатического режима, включая пространственное распределение в зоне смешения речных и морских вод, а также сезонную динамику в поверхностном и придонном слоях.

3. Оценка вклада атмосферных процессов в формирование пространственно-временной изменчивости водородного показателя рН в поверхностном слое глубоководной части Чёрного моря.

4. Оценка климатического тренда рН в поверхностных водах глубоководной части Чёрного моря с 1957 по 2022 гг.

5. Разработка прогностической модели долгосрочной динамики рН вод северо-восточной части Чёрного моря и количественная оценка влияния прогнозируемой динамики рН на рост раковин мидии *Mytilus galloprovincialis*.

**Личный вклад автора** заключается в непосредственном участии на всех этапах исследования, включая подготовку и обработку исходных данных,

проведение расчетов с применением методов математической статистики и анализ полученных результатов.

Автор участвовал в представлении, обсуждении и интерпретации результатов, подготовке научных публикаций. Автор лично представлял все результаты на научных конференциях, семинарах и школах.

### **Степень достоверности и апробация результатов исследования.**

Достоверность полученных результатов обеспечивается:

1. Использованием современных данных численного моделирования из независимого массива реанализа;
2. Привлечением 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;
3. Применением аппарата математической статистики;
4. Оценкой погрешностей расчета.

Основные результаты диссертационной работы выполнены при исполнении темы НИР № FSZU-2023-0002 «Бесшовное численное моделирование одновременного изменения климата, погоды, газового и аэрозольного состава атмосферы в глобальном и региональном масштабах и создание цифровой географической информационной системы обработки баз данных о составе и структуре атмосферы» ФГБОУ ВО «Российский государственный гидрометеорологический университет».

Проведенные исследования были выполнены с использованием данных наблюдений, полученных в Центре коллективного пользования НИС «Профессор Водяницкий» ФГБУН ФИЦ «Институт биологии южных морей имени А.О. Ковалевского РАН»

Основные результаты диссертационной работы докладывались на объединённом семинаре Кафедр: Информационные технологии и системы

безопасности; Высшей математики и физики Института информационных систем и геотехнологий ФГБОУ ВО «РГГМУ».

Апробация материалов исследования проведена на следующих международных и всероссийских научных конференциях и школах: Международная научно-практическая конференция «Системы контроля окружающей среды» (Севастополь, 2016–2024 гг.); Всероссийская конференция «Гидрометеорология и экология: достижения и перспективы развития» (Санкт-Петербург, 2018 г.); Всероссийская научная конференция «Моря России» (Севастополь, 2019–2024 гг.); Всероссийская он-лайн научная конференция «Актуальные проблемы изучения черноморских экосистем-2020» (Севастополь, 2020 г.); VI всероссийская научная конференция 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.); Международная конференция «Изменения климата: причины, риски, последствия, проблемы адаптации и регулирования. Климат–2023» (Москва, 2023 г.); XII–XIII-ая международная научно-практическая конференция «Морские исследования и образование: MARESEDU» (Москва, 2023–2024 гг.); всероссийская научная конференция «Неделя науки Инженерно-строительного института 2025» (Санкт-Петербург, 2025 г.); Международная научно-практическая конференция «ИНФОГЕО 2025: Единое геоинформационное пространство для обеспечения устойчивого развития регионов: от сбора данных к интеграции» (Санкт-Петербург, 2025 г.).

**Публикации.** Научные результаты диссертации опубликованы в 5 статьях рекомендованных ВАК при Министерстве науки и высшего образования Российской Федерации, входящих в наукометрическую базу РИНЦ по специальности 1.6.21 – «Геоэкология», и опубликовано 22 тезиса докладов, представленных на всероссийских и международных конференциях.

**Структура и объём диссертации.** Диссертация состоит из введения, четырёх глав, заключения и списка использованных источников. Каждая глава разбита на параграфы и завершается выводами. Диссертационная работа содержит 148 страниц машинописного текста, 44 рисунка и 8 таблиц в основном тексте работы, список использованных источников включает 206 наименований.

**Благодарности.** Автор выражает искреннюю признательность своему научному руководителю, д.г.н., проф. М.Б. Шилину, а также глубокую благодарность д.т.н., проф. Е.П. Истомину за внимательное отношение и ценные советы при обсуждении результатов работы.

## ГЛАВА 1

ОБЗОР ИССЛЕДОВАНИЙ ВОДОРОДНОГО ПОКАЗАТЕЛЯ pH В ВОДАХ  
МИРОВОГО ОКЕАНА И ЧЁРНОГО МОРЯ

## 1.1 Водородный показатель pH как характеристика состояния водной среды

По определению, водородный показатель pH – это количественная характеристика кислотности водной среды. Он отражает кислотно-щелочное равновесие, определяемое активностью и соотношением ионов водорода ( $H^+$ ) и гидроксид-ионов ( $OH^-$ ), образующихся при диссоциации молекул воды. pH – это способ выражения активности катионов водорода в растворе. Численно он равен отрицательному десятичному логарифму активности ионов водорода ( $H^+$ ), выраженной в молях на литр. В сильно разбавленных растворах активность можно считать равной равновесной молярной концентрации  $[H^+]$  [Кнунянц и др., 1988].

$$pH = -\lg a(H^+) \quad (1.1)$$

где,  $a(H^+)$  – активность ионов водорода (термодинамическая концентрация с учётом межионных взаимодействий)

$$pH \approx -\lg [H^+]$$

где,  $[H^+]$  – равновесная молярная концентрация ионов водорода

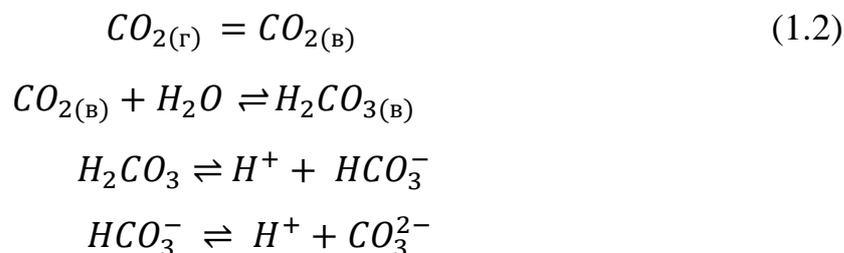
Понятие «pH» было введено в 1909 г. датским химиком Сёренем Петером Лаурицем Сёренсеном (Soeren Peter Lauritz Soerensen). Показатель называется pH, по первым буквам латинских слов *potentia hydrogenii* — сила водорода, или *pondus hydrogenii* — вес водорода. Вообще в химии сочетанием pX принято обозначать

величину, равную  $-\lg X$ . Например, силу кислот часто выражают в виде  $pK_a = -\lg K_a$ .

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

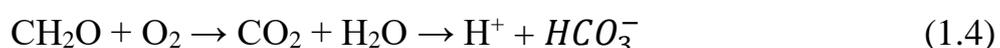
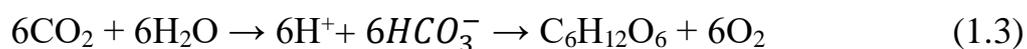
На изменение рН в морской среде оказывают влияние: парциальное давление углекислого газа в атмосфере, а именно растворимость  $CO_2$  в морской воде, гидрофизические и биогеохимические процессы.

Реакции, протекающие при растворении углекислого газа в воде, можно представить следующей серией равновесий (1.2) [Хорн, 1972; Zeebe, Wolf-Gladrow, 2001]



Растворение углекислого газа в воде способствует увеличению свободных положительно заряженных ионов водорода [ $H^+$ ] (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 сопровождается выделением углекислого газа и уменьшением рН (1.4).



Таким образом, под влиянием естественных биологических процессов концентрация ионов водорода может изменяться на порядок и более (что соответствует изменению рН на 1 и более) в различных пространственных и временных масштабах [Добржанская, 1960].

## 1.2 Водородный показатель рН в водах Мирового океана

Первые измерения уровня рН были проведены в 1908 г. Сидней Рингер (Sydney Ringer) с использованием электрического метода. Им 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, 1922; 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 в 1910 г. [Sorensen, Palitzsch, 1910] усовершенствовали колориметрический метод, предложенный в 1909 г. 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 гг., 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 Kurt Buch [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 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 рН в Финском заливе. Летом значения рН на поверхности воды составляли здесь 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, J.F. McClendon 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 [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 pH 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 (TC), парциального давления  $\text{CO}_2$  ( $p\text{CO}_2$ ) и общей щелочности (TA). 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 pH поверхностных вод океана.

На рисунке 1.1 представлены изменения pH, 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.

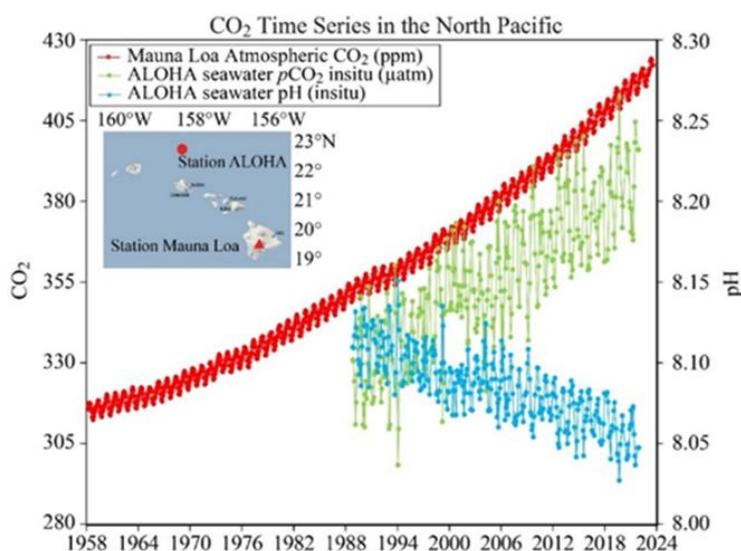


Рисунок 1.1. Временной ряд pH (синий график) [Hawaii Carbon Dioxide Time-Series, 2025].

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 [Broecker, Clark, 2001; Caldeira, Wickett, 2003;]. С начала индустриальной эпохи среднее снижение рН океанических вод составило 0,1 единицы, что соответствует увеличению концентрации ионов водорода [ $\text{H}^+$ ] 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  $\text{CO}_2$ . 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; Santana-Casiano et al., 2007; Dore et al., 2009; Olafsson et al., 2009; Bates, 2012]. 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  $\text{CO}_2$  и рН в северо-западной части Тихого

океана (зимой:  $-0,0018 \pm 0,0002$  год<sup>-1</sup>; летом:  $-0,0013 \pm 0,0005$  год<sup>-1</sup>) [Midorikawa et al., 2010]. В Южном океане изменения pH в поверхностных водах изучены менее подробно из-за недостатка данных длительных наблюдений. Однако измерения pCO<sub>2</sub>, собранные в рамках программы «Ships of Opportunity (SOOP)», указывают на схожие темпы подкисления [Olafsson et al., 2009].

Многочисленные исследования демонстрируют значительное негативное воздействие снижения 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 pCO<sub>2</sub>) у мидий *Mytilus edulis* наблюдается значительное снижение внутриклеточного pH 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 pH 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 pH 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

эмбрионов и личинок (до 60% при pH 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].

В целом, длительное воздействие пониженного pH приводит к необратимым изменениям в популяциях кальцифицирующих организмов.

Согласно моделированию, проведенному [Caldeira, Wickett, 2003; Caldeira, Wickett, 2005], при сохранении текущих темпов антропогенных выбросов CO<sub>2</sub> к 2100 году ожидается снижение среднего значения pH океана на 0,3-0,5 единиц по сравнению с доиндустриальным уровнем, а к 2300 году - на 0,7-0,8 единиц. По данным [IPCC, 2021] к 2100 г. в некоторых регионах Мирового океана прогнозируемое падение pH составит 7,8. Авторы [Orr et al., 2005] с использованием 13-ти современных океанических моделей для прогноза изменений pH и карбонатной системы океана до 2100 года пришли к выводу, что к 2100 году pH 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 pH за последние 300 млн лет.

### 1.3. Водородный показатель pH в водах Чёрного моря

Чёрное море обладает уникальной гидрохимической структурой и является крупнейшим в мире меромиктическим бассейном [Розанов, 1995]. Ключевой особенностью, определяющей эту структуру, является наличие устойчивой границы между аэробными и анаэробными водами. Детальный анализ этой переходной зоны с помощью непрерывных вертикальных профилирований подтвердил, что граница раздела оксиг/аноксиг поднимается, а в зоне контакта

отсутствует одновременное присутствие кислорода и сероводорода [Codispoti et al., 1991]. Дальнейшие исследования привели к концепции субоксической зоны — слоя, где концентрации  $O_2$  и  $H_2S$  крайне низки. Было показано, что, несмотря на разную глубину залегания, эта зона и связанные с ней редокс-процессы приурочены к определенным слоям плотности воды [Murray et al., 1995].

В этой уникальной гидрохимической обстановке формируется пространственно-временная изменчивость водородного показателя (рН). Значения рН и его вертикальная структура в Чёрном 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, обусловленными, с одной стороны, интенсивным развитием фитопланктона в эвфотической зоне, а с другой — накоплением углекислоты в глубинных водах в результате окисления органического вещества и сульфатредукции [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 колориметрического 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 Чёрного моря наиболее часто регистрировались значения рН в диапазоне от 8,31 до 8,33 [Чигирин, 1928; Бруевич, 1953]. Эти ранние работы заложили фундамент понимания гидрохимической структуры моря и позволили выявить основные закономерности вертикального распределения рН, связанные с наличием сероводородной зоны. Чигирин Н.И. выполнил одни из первых систематических определений рН в Черном море, что нашло отражение в трудах гидрологических съездов того времени [Skopintsev, 1962].

Фундаментальное обобщение знаний о химическом составе вод Чёрного моря было выполнено С.В. Бруевичем в монографии «Химия и биологическая продуктивность Чёрного моря» [Бруевич, 1953], где рН рассматривался в контексте общих гидрохимических процессов и биологической продуктивности. Позднее, в работе Б.А. Скопинцева [Скопинцев, 1975] были детально проанализированы процессы формирования химического состава вод, включая карбонатную систему, и дана количественная оценка интенсивности этих процессов [Скопинцев, 1975].

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) наблюдаются более высокие значения рН (~8,0–8,2) из-за процессов фотосинтеза, а глубинные воды (ниже 200 м) характеризуются пониженным рН (~7,6–7,8) вследствие сероводородного заражения и отсутствия кислорода.

В коллективной монографии Симонова А.И., Альтмана Э.Н. и Гершановича Д.Е. [Симонов и др., 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. На Крымском побережье и в Кавказском регионе, в районах Севастополя, Ялты и Новороссийска, отмечены сезонные колебания рН 8,1–8,4 летом и 7,9–8,1 зимой. В глубоководной центральной части моря, в зоне

циркуляционных круговоротов, например, в Крымском и Кавказском циклонических вихрях, выявлен резкий градиент рН на границе кислородной и сероводородной зон ~100–150 м.

Принципиально важным методологическим подходом стал анализ гидрохимических данных в функции плотности воды, предложенный в работе [Tugrul et al., 1992]. По данным экспедиции R/V Bilim в 1988–1991 гг. на 40 станциях по всему морю авторы провели анализ пространственной и временной изменчивости химических свойств окисических и субокисических слоёв Чёрного моря. Использование изопикнического анализа (в координатах плотности  $\sigma_\theta$ ) позволило отличить долгопериодные тренды от естественных флуктуаций. Было установлено, что верхняя граница сероводородной зоны оставалась стационарной с 1969 года, тогда как промежуточная субокисическая зона расширилась, что привело к сокращению общей толщины кислородсодержащего верхнего слоя примерно на 20 м. Авторы 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  $\text{CO}_2$ . Усредненный диапазон значений рН в поверхностных водах составил ~8,0–8,2, а в субокисическом 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  $\text{CO}_2$  оказывают значительное влияние на кислотность вод, особенно в прибрежных районах.

Исследования редокс-стратификации вод Чёрного моря были выполнены А.Г. Розановым [Розанов, 1995]. В работе показано, что редокс-стратификация формируется последовательностью биохимических процессов, маркируемых горизонтами максимумов и минимумов концентраций редокс-элементов. Появление этих горизонтов при снижении содержания кислорода в воде обусловлено термодинамикой окисления органического вещества с участием других химических компонентов:  $\text{NO}_3^-$  ( $\text{NO}_2^-$ ),  $\text{Mn(IV)}$ ,  $\text{Fe(III)}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{CO}_2$ .

Горизонты максимумов-минимумов располагаются в слоях определенной плотности ( $\sigma_\theta$ ) благодаря бактериальной природе хемосинтеза, поддерживаемого гидродинамической и биологической структурой вод Чёрного моря.

Масштабное обобщение многолетних изменений химического состава вод Чёрного моря за период 1960–1995 гг. представлено в работе [Kononov, Murray, 2001]. Анализ данных 52 экспедиций показал, что за этот период химический состав Чёрного моря претерпел значительные изменения. Увеличение концентрации  $\text{CO}_2$  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. Авторы детально проанализировали декадную изменчивость основных химических характеристик (кислород, сероводород, нитраты, фосфаты и силикаты) по всей толще вод Чёрного моря [Kononov, Murray, 2001].

Аналогичные выводы были сделаны в работе [Yakushev et al., 2011], где исследована межгодовая изменчивость химических характеристик редокс-слоя и холодного промежуточного слоя Чёрного моря [Yakushev et al., 2011]. Авторы подтвердили, что увеличение концентрации  $\text{CO}_2$  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 двустворчатых 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 Чёрного 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 [Краснодарский край – третий в России по производству устриц и мидий, 2019]. В 2018 году регион произвел 22,5 тыс. тонн устриц, тогда как лидеры рейтинга показали 27,6 тыс. тонн в Ростовской области и 27,2 тыс. тонн в Карелии. 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.

Динамика развития отрасли в последние годы демонстрирует устойчивый рост. В 2025 году производство мидий в Краснодарском крае увеличилось до 281 тонны, что на 63,4% больше показателя 2024 года, когда было добыто 172 тонны. Рост объясняется частичным восстановлением мощностей, поврежденных штормом в 2023 году [АБН24, 2026]. В Крыму также наблюдается позитивная динамика, в 2025 году производство в отрасли выросло в среднем на 17%, причем лидерами стали живые моллюски. На полуострове работают 137 предприятий, в том числе 25 мидийно-устричных ферм, и их число продолжает расти [РИА Новости Крым, 2025].

Однако развитие марикультуры в Черноморском регионе сталкивается с серьезными вызовами, связанными с изменением климата и закислением вод. Исследования, проведенные учеными [Andreyeva, 2024] на марикультурной ферме у берегов Севастополя, показали, что мидии *Mytilus galloprovincialis* способны выдерживать закисление воды (снижение pH до 7,3) и недостаток кислорода лишь в течение шести дней [Andreyeva, 2024]. При более длительном воздействии в гемолимфе моллюсков происходят патологические изменения: уменьшается количество гемоглобинов, на 40% снижается фагоцитарная активность (поглощение

чужеродных частиц), что свидетельствует об ухудшении иммунитета и замедлении обмена веществ [Андреева et al., 2024].



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

Международные исследования подтверждают серьезность угрозы. В Средиземноморском регионе, экологически близком к Чёрному морю, эксперименты с долгосрочным воздействием закисления показали, что мидии уже сейчас испытывают летний температурный стресс, при котором смертность достигает 40% в современных условиях, а при сценариях, прогнозируемых к 2050 году, ожидается почти полная гибель мидийных хозяйств [Pernet et al., 2025].

Таким образом, черноморская аквакультура, являясь важным сектором региональной экономики, сталкивается с комплексом вызовов, среди которых ключевое место занимает закисление вод. Эти данные подчеркивают необходимость тщательного мониторинга pH в водах Чёрного моря.

Закономерно, что количественная оценка процессов ацидификации вод Чёрного 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 pH, тогда как в другие – преобладает положительная тенденция [Elge, 2021; Polonsky, 2012;].

В работе [Elge, 2021] получено, что величина pH в верхнем слое Черного моря снижалась между серединой 1980-х и 2000 гг. на  $-0,2$  ед. pH за 10 лет, в то время как в период с начала 1970-х по середину 1980-х годов величина pH в целом была высокой. В результате в 1970-2000-х гг. одах наблюдался значительный параболический тренд pH. Как указано в работе [Polonsky, 2012], причиной проанализированных десятилетних колебаний pH 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; Гребнева, Шилин, 2025a] 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. 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. 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%). 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.

## Выводы к Главе 1

Проведенный анализ долгосрочных изменений водородного показателя (pH) в водах Мирового океана и Чёрного моря позволил выявить ряд ключевых закономерностей. Исторический обзор первых измерений pH, начиная с работ Ringer и Sorensen, 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.

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.

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. Важную роль играет также пространственно-временная неоднородность региональных данных о рН. Из этого следует, что в настоящее время отсутствует единое мнение о долгосрочной тенденции изменения рН в Чёрном море. Установление достоверного тренда рН приобретает особую значимость в связи с высокой чувствительностью 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. Экспериментальные исследования демонстрируют, что при снижении рН до 7,3 в сочетании с гипоксией у мидий уже через шесть дней наблюдаются патологические изменения иммунной системы: уменьшение

количества гемоцитов и снижение фагоцитарной активности на 40%, что свидетельствует об ухудшении иммунитета и замедлении метаболизма. Более того, согласно прогнозным сценариям для Средиземноморского региона, экологически близкого к Черному морю, к 2050 году ожидается критическое увеличение смертности мидий, до 40% уже в современных условиях вплоть до почти полной гибели мидийных хозяйств.

## ГЛАВА 2

### СОБРАННЫЙ МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ ЕГО ОБРАБОТКИ

#### 2.1 Источники данных и методы определения рН в Чёрном море

Для диссертационного исследования объём первичной гидрохимической информации по водородному показателю рН был извлечен из архивных фондов, содержащих материалы экспедиций научно-исследовательских судов «Миклухо-Маклай», «Михаил Ломоносов», «Академик Вернадский» «Академик А. Ковалевский» и «Профессор Водяницкий». [Отчёт, 1963; Палубный журнал, 1963; Отчёт, 1973; Научно-технический отчет, 1974; Отчёт, 1974; Суммарное содержание взвешенного вещества, 1976; Отчёт, 1976а; Отчёт, 1976b; Отчёт, 1976с; Отчёт, 1976d; Отчёт, 1976е; Отчёт, 1976f; Отчёт, 1976g; Отчёт, 1976h; Отчёт, 1976i; Отчёт, 1976j; Отчёт, 1976k; Отчёт, 1978; Отчёт, 1991]. Кроме этого, были привлечены оцифрованные массивы данных из международных проектов и баз данных, таких как [PANGAEA Data Publisher, 2019; World Ocean Database WOD, 2019; EMODnet, 2019; SeaDataNet, 2018], которые аккумулируют результаты многолетних наблюдений в Чёрном море.

Экспедиционные исследования в Чёрном море имеют более чем вековую историю, и понимание современного состояния его экосистемы невозможно без ретроспективного анализа накопленных данных. Ниже представлен обзор основных этапов изучения гидрохимических параметров, и прежде всего рН, в акватории Чёрного моря.

Ранние экспедиционные исследования 1920–1950-х гг. в Чёрном море были осуществлены под руководством Н.И. Чигирин [Чигирин, 1928]. Районы этих исследований охватили северо-западную часть Чёрного моря и прибрежные воды Крыма. По результатам этих работ начаты первые систематические измерения рН, были предприняты попытки связать его динамику с сероводородной зоной.

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

Особое значение имели исследования, выполненные 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 в 1990-2010 гг. отличался участием зарубежных научных судов: американского R/V Knorr и турецкого R/V Bilim [Goyet et al., 1991; Konovalov & Murray, 2001]. На этом этапе основное внимание уделялось изучению глубоководных котловин и зоны аноксии. Исследования шельфовых зон, в частности районов устья Дуная и Крымского побережья, проводились на российских научных судах: «Профессор Водяницкий» и «Михаил Ломоносов» [Moiseenko et al., 2011; Yakushev et al., 2011].

Продолжили традицию комплексных наблюдений регулярные экспедиции на НИС «Профессор Водяницкий». В современный период исследования охватывают как прибрежные, так и глубоководные районы Чёрного моря. Программа работ включает гидрофизические и гидрохимические исследования, что обеспечило высокую репрезентативность полученных материалов и позволило выявить современную тенденцию исследуемого параметра.

Современные данные 2019–2022 гг. получены в ходе регулярных экспедиционных исследований на НИС «Профессор Водяницкий». Основой для анализа послужили материалы, собранные в этот период и представленные в научно-технических отчетах [Отчёт, 2019; Отчёт, 2020a; Отчёт, 2020b; Отчёт, 2021a; Отчёт, 2021b; Отчёт, 2022a; Отчёт, 2022b; Отчёт, 2022c].

На протяжении всей истории изучения рН в Чёрном море исследователи использовали общепринятые методики гидрохимических определений, подробно описанные 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 могла достигать до 0,1 [Васильев, 2002].

Впоследствии стали использовать потенциометрический 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 Чёрного моря и окрестности вековых разрезов, а во временном отношении - период с середины 1970-х до середины 1990-х гг. С глубиной и в зимние месяцы количество данных существенно уменьшается (рисунок 2.1).

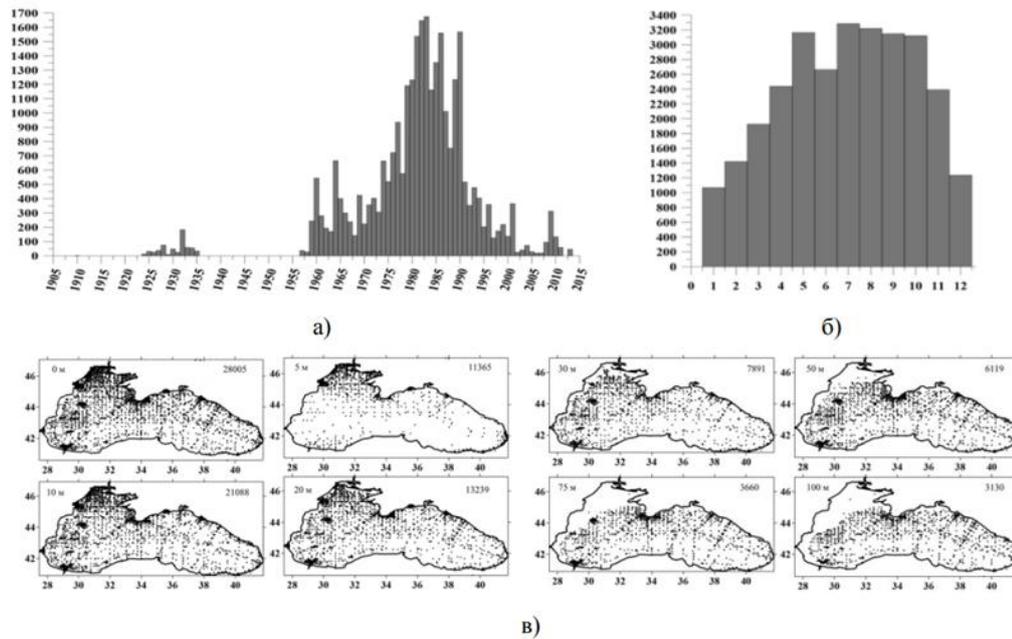


Рисунок 2.1. Распределение количества станций с регистрацией рН по всей акватории Чёрного моря: а) – по годам; б) – по месяцам; в) – пространственное распределение станций по некоторым стандартным горизонтам.

### 2.1.1 Характеристика данных и методы анализа в глубоководной части Чёрного моря конца XIX – начала XX веков

Для обеспечения корректности дальнейшего анализа и интерпретации пространственно-временной изменчивости водородного показателя (рН) в качестве основной акватории исследования выбрана глубоководная часть Чёрного моря, ограниченная изобатой 1000 м в координатах  $29^{\circ}$ – $41,3^{\circ}$  в.д. и  $41,23^{\circ}$ – $44,65^{\circ}$  с.ш. Выбор данного района обусловлен тем, что здесь влияние речного стока и его межгодовых колебаний на изменчивость рН существенно слабее по сравнению с прибрежными и шельфовыми зонами.

Исходный массив данных для этой акватории включает 6989 станций, выполненных в период с 1957 по 1996 год. Указанный временной интервал характеризуется наибольшей обеспеченностью регулярными наблюдениями рН, что позволяет использовать его в качестве основы для климатического анализа.

Распределение измерений по месяцам и стандартным горизонтам представлено в таблице 2.1.

На этапе предварительной обработки данных применялась процедура статистического контроля, включающая отбраковку аномальных значений с использованием процентильного метода. Из выборки исключались наблюдения, попадающие в нижние 10% и верхние 10% ранжированного ряда, что составляло около 10% от общего объёма данных.

Анализ данных для поверхностного слоя проводился с месячным разрешением. Начиная с горизонта 30 м, обработка выполнялась для двухмесячных интервалов, объединяющих смежные месяцы со сходными гидролого-гидрохимическими условиями. Для слоя 75–150 м, где сезонная изменчивость выражена слабо [Добржанская, 1960], расчёты выполнялись без деления на сезоны, что также отражено в таблице 2.1.

Таблица 2.1. Количество измерений в глубоководной части Чёрного моря по месяцам и горизонтам.

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												

Анализ распределения данных во времени показал существенные различия в обеспеченности наблюдениями между первой и второй половинами исследуемого периода 1957–196 гг. В интервале с 1957 по 1976 гг. основная часть измерений (51%) приходилась на тёплый сезон – с июня по сентябрь (рис. 2.2, а). В период с 1977 по 1996 гг. распределение измерений по месяцам становится более

равномерным, с незначительным преобладанием осенних месяцев: октябрь – 11%, ноябрь – 12%, декабрь – 13% от общего числа наблюдений (рис. 2.2, б). Рисунок 2.2 иллюстрирует временную неоднородность архивных данных в виде гистограммы относительного распределения количества измерений рН по месяцам для двух рассматриваемых временных интервалов.

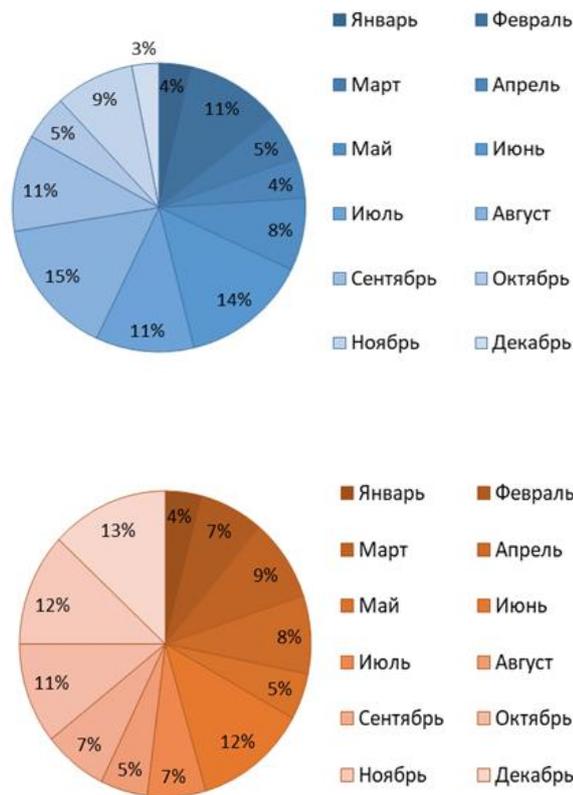
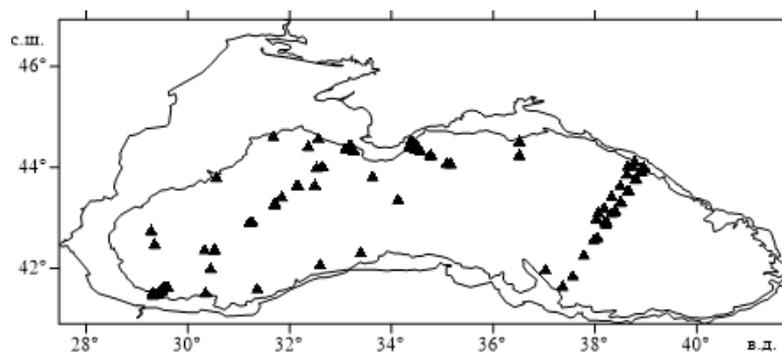
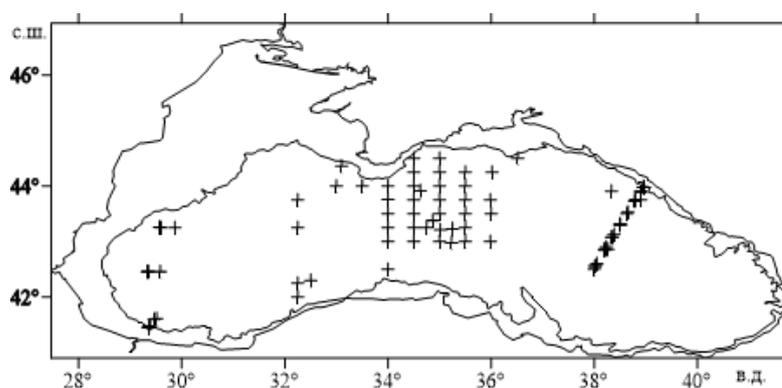


Рисунок 2.2 Круговые диаграммы распределения количества измерений рН по месяцам: а) период 1957–1976 гг.; б) период 1977–1996 гг.

Пространственное распределение станций также характеризовалось неравномерностью в пределах каждого отдельного месяца. В качестве иллюстрации на рисунке 2.4 представлены два характерных примера расположения станций с измерениями рН: 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).

Для восполнения пробелов в данных и получения регулярных полей рН применялась процедура пространственной интерполяции. Для каждого месяца в период с 1957 по 1996 г. выполнялось восстановление значений в узлах регулярной сетки с использованием локального полинома второй степени. Согласно [Мальцев, Мухарамова, 2014], данный подход обеспечивает результаты, близкие к оптимальной интерполяции.

Параметры полинома определялись по наблюдениям, попадавшим в пределы поискового эллипса с центром в расчетной точке. Коэффициенты полинома находились методом взвешенных наименьших квадратов. Во избежание резких скачков интерполированных значений на границах соседних участков размер поискового эллипса подбирался таким образом, чтобы обеспечить частичное перекрытие данных, используемых для интерполяции в смежных узлах. Шаг сетки

по осям X и Y выбирался из расчета общего числа узлов около 4550 на одну карту. Все расчеты выполнялись с использованием программного пакета Surfer [Мальцев, Мухарамова, 2014].

В результате для каждого месяца всего рассматриваемого периода были восстановлены поля рН. На основе проинтерполированных среднемесячных полей рассчитывались:

- среднемноголетнее поле рН на горизонте 0 м – путем осреднения 12 среднемесячных полей в каждом узле сетки;
- среднемноголетние поля на горизонтах 30–50 м – по данным, сгруппированным в шесть двухмесячных интервалов;
- среднемноголетние поля на горизонтах 75 м и глубже – по данным, объединенным за все месяцы (согласно табл. 2.1).

Дополнительно для каждого месяца вычислялось среднее по акватории глубоководной части моря значение рН, что позволило построить сезонный ход показателя в поверхностном слое. Анализ внутригодовой динамики выполнялся методом гармонического анализа.

### 2.1.2 Характеристика данных наблюдений и методы анализа в северо-западной части Чёрного моря, приустьевой акватории р. Дунай, конца XIX – начала XX века

Район исследования охватывает акваторию от дельты р. Дунай до зоны преобладания морских вод. Границы приустьевой зоны: 44,9°–45,80° с.ш. и 29,7°–30,8° в.д. (рис. 2.4) и участок, непосредственно примыкающий к дельте реки Дунай. Координаты этой зоны: 45° – 45.55° с.ш. и 29.7° – 30.2° в.д. Граница второй акватории определена по геохимической границе речного экотона, которая соответствует изогалине 6 ‰ [Берлинский, 2010].

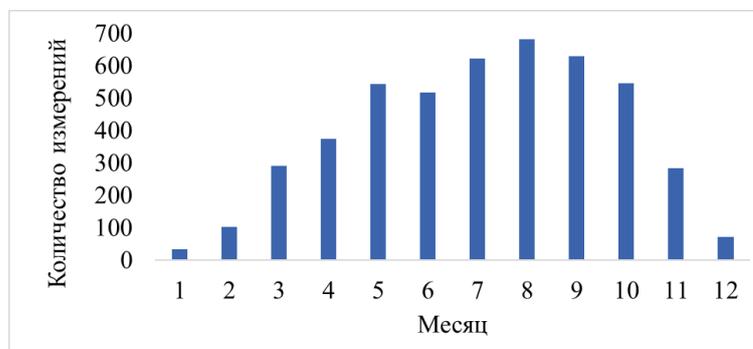


Рисунок 2.4. Карта Чёрного моря с выделением области исследования.

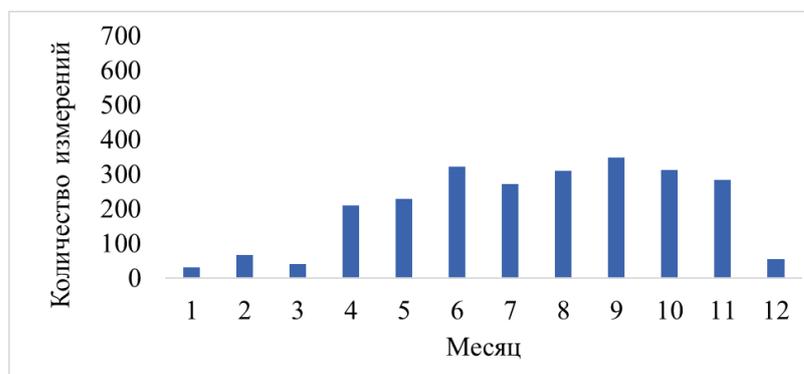
В приустьевой акватории р. Дунай анализ выполнен для двух горизонтов: поверхностного 0 м и придонного 40 м. Выбор горизонта 40 м для анализа придонного слоя обусловлен его гидрологической репрезентативностью. Согласно батиметрическим данным [GEBSCO, 2023], глубины на основной части исследуемой акватории приустьевого взморья Дуная ( $44.9 - 45.8^\circ$  с.ш.,  $29.7 - 30.8^\circ$  в.д., за исключением мелководной дельтовой зоны  $\sim 45^\circ - 45.55^\circ$  с.ш.,  $29.7^\circ - 30.2^\circ$  в.д.) варьируют от 10–15 метров до 45–55 м на границе шельфа. Таким образом, глубина 40 м является характерной для значительной части акватории, что позволяет рассматривать процессы, типичные для придонного слоя внешнего шельфа, исключая прямое влияние крайне динамичной поверхностной воды. В акватории в непосредственной близости к дельте реки Дунай анализ проводился в слое 0 м ( $45^\circ - 45.55^\circ$  с.ш. и  $29.7^\circ - 30.2^\circ$  в.д.)

Исходные данные рН за период 1957–1996 гг., прошедшие предварительный контроль качества, были сгруппированы по месяцам (рис. 2.5). Количество измерений по каждому месяцу показано на рисунке 2.5. и общее количество измерений по каждому горизонту представлено в таблице 2.2. Пространственно-временное распределение станций характеризуется выраженной

неравномерностью как в течение года, так и по акватории (рис. 2.5). Наибольшая обеспеченность измерениями приходится на теплый период года (мая–октябрь).



а)



б)

Рисунок 2.5. Ежемесячное количество измерений величины рН на акватории приустьевое взморья р. Дунай за период с 1957 по 1996 гг. а) – на поверхности и б) – на горизонте 40 м.

Таблица 2.2. Количество наблюдений в поверхностном и придонном горизонтах в приустьевой акватории р. Дунай и акватории непосредственной близости к дельте реки Дунай.

Горизонт, м	Приустьевое взморье р. Дунай (44.9° – 45.8° с.ш. и 29.7° – 30.8° в.д.)	Акватория в непосредственной близости к дельте реки Дунай в слое 0 м (45° – 45.55° с.ш. и 29.7° – 30.2° в.д.)
0	4549	1826
40	2499	

Для восстановления пропущенных значений в узлах регулярной сетки применялся метод оптимальной интерполяции [Мальцев, Мухарамова, 2014].

На основе проинтерполированных среднемесячных полей путем осреднения по 12 месяцам в каждом узле сетки было построено климатическое поле рН.

В акватории приустьевых взморья р. Дунай внутригодовая динамика величины рН рассчитан по данным, осредненным по всей анализируемой акватории, за исключением района, прилегающего к устью р. Дунай. Граница акватории прилегающей к устью реки Дунай определена по геохимической границы речного экотона. При типичных величинах стока р. Дунай обычно принимается изогалина 6‰ [Берлинский и др., 2010]. На основании анализа климатического поля солености границы этой зоны:  $45^{\circ} - 45.55^{\circ}$  с.ш. и  $29.7^{\circ} - 30.2^{\circ}$  в.д. Для акватории непосредственной близости к дельте р. Дунай внутригодовая динамика рассчитана для района  $45^{\circ} - 45.55^{\circ}$  с.ш. и  $29.7^{\circ} - 30.2^{\circ}$  в.д. При расчете сезонного хода применен метод гармонического анализа.

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

В диссертации использованы данные экспедиционных наблюдений, выполненные в период с 2019 по 2022 год.

Район экспедиционных исследований охватывал акваторию в координатах  $\sim 43-46^{\circ}$  с.ш. и  $31,5-40^{\circ}$  в.д., включая шельфовые зоны Крымского и Кавказского побережий, а также глубоководные участки в пределах исключительной экономической зоны Российской Федерации (рис. 2.6).

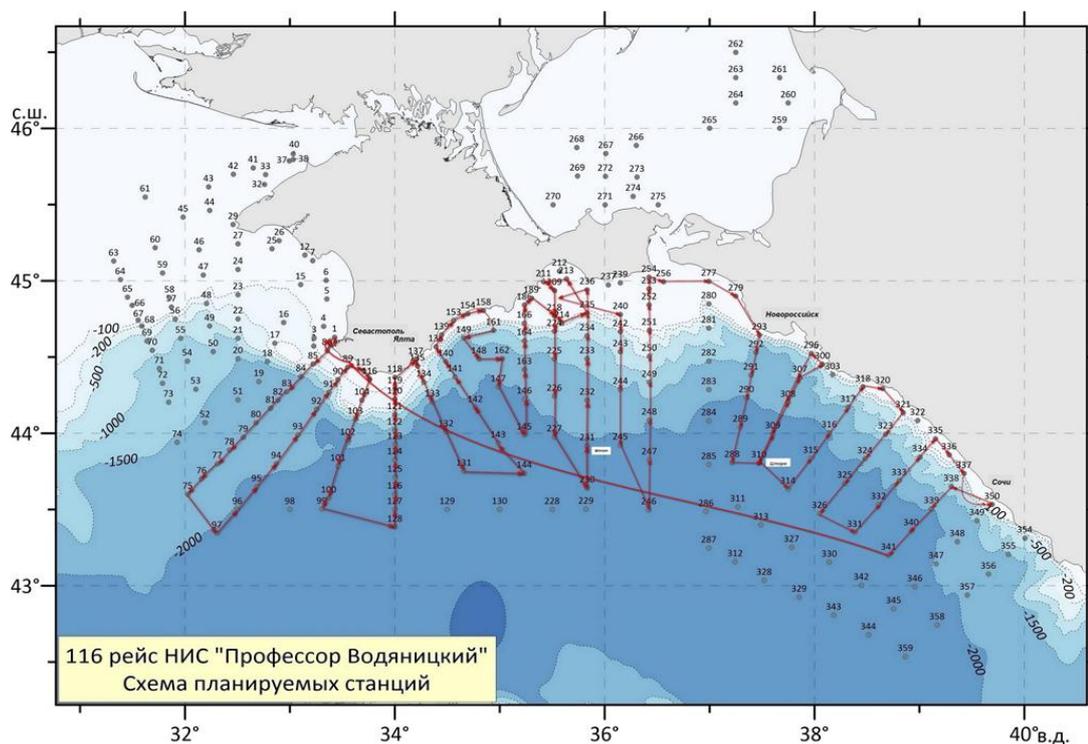


Рисунок 2.6. Схема района исследований и выполненных станций в экспедиции 116-го рейса НИС «Профессор Водяницкий» 22 апреля – 15 мая 2021 г [Отчёт, 2021a].

В ходе экспедиций определение величины рН проводилось потенциометрическим методом с использованием лабораторного рН-метра, оснащённого стеклянным измерительным и хлорсеребряным вспомогательным электродами. Измерения выполнялись непосредственно после отбора проб, которые отбирались батометрами с поверхности и заданных горизонтов.

Поскольку температура и давление в момент измерений отличались от натуральных условий, в полученные значения рН вводилась температурная поправка согласно рекомендациям [Рябинин, Шibaева, 2002].

Для последующего анализа отбирались только станции, расположенные в глубоководной части моря с глубинами более 1000 м. Схема расположения станций одной из экспедиций (НИС «Профессор Водяницкий», 4–23 октября 2019 г.) представлена на рисунке 2.7.

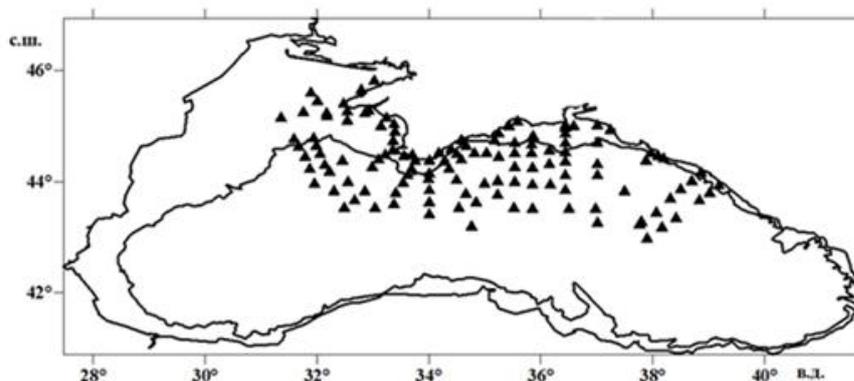


Рисунок 2.7. Схема выполненных станций с фиксацией величины рН в ходе экспедиции НИС «Профессор Водяницкий» с 04 по 23 октября 2019 г.

В таблице 2.3 приведены сведения о сроках проведения экспедиционных исследований, номерах рейсов и основные статистические характеристики выполненных измерений рН за период 2019–2022 гг.

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	№ рейса	Количество станций в глубоководной части Черного моря	Среднее значение поля (ед. рН)	СКО поля рН (ед. рН)
2019 г.				
18 – 13 мая	106	87	8,34	0,0526
04 – 23 октября	110	41	8,35	0,0756
06 – 30 декабря	111	49	8,31	0,0637
2020 г.				
04 – 27 июня	113	63	8,28	0,0798
15 сентября – 10 октября	114	46	8,24	0,0718
27 ноября – 17 декабря	115	27	8,28	0,0675
2021 г.				
22 апреля – 15 мая	116	65	8,37	0,0632
29 июня – 09 июля	117	35	8,32	0,0832

30 июля – 09 августа	117	25	8,36	0,0491
07 сентября – 25 сентября	119	30	8,28	0,0721
	2022 г.			
20 апреля – 13 мая	121	10	8,25	0,0508
07 – 30 июня	122	12	8,27	0,0233
16 августа – 08 сентября	123	16	8,33	0,0079
02 – 25 ноября	125(1)	21	8,39	0,0202
02 – 24 декабря	125(2)	18	8,40	0,0145

### 2.3 Данные биогеохимического реанализа Чёрного моря

В работе использованы данные реанализа CMEMS BS-Biogeochemistry версии BLKSEA\_MULTIYEAR\_BGC\_007\_005 [Black Sea Biogeochemical Reanalysis, Grégoire et al., 2020], выполненного на основе гидродинамической модели NEMO 4.2 с биогеохимическим блоком VAMNBI [Grégoire & Soetaert, 2010; Capet et al., 2016; Grégoire et al., 2008]. Реанализ интегрирует контактные и спутниковые наблюдения по всей акватории Чёрного моря, предоставляя среднемесячные и среднесуточные поля данных с пространственным разрешением ~2,5 км на 59 горизонтах за период 1992–2022 гг. Для анализа выделена глубоководная часть моря в координатах 29°–41,3° в.д. и 41,23°–44,65° с.ш.

Вычисление pH в модели VAMNBI выполняется согласно методологии, изложенной в [Soetaert et al., 2007]. Карбонатный модуль оперирует двумя ключевыми консервативными переменными: DIC (общий растворённый неорганический углерод) и  $\Sigma[-]$  (избыточный отрицательный заряд). Последний параметр учитывает вклад всех кислотно-основных равновесий, включая сульфиды, что особенно важно для корректного моделирования бескислородных зон Чёрного моря.

Решение системы уравнений для DIC и  $\Sigma[-]$  с привлечением констант диссоциации угольной кислоты, а также с учётом температуры, солёности и давления позволяет определить: величину pH; концентрации отдельных форм неорганического углерода ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ).

Концентрация ионов  $\text{H}^+$  и pH ( $\text{pH} = -\lg[\text{H}^+]$ ) находятся численно с использованием методов поиска корня (Ньютона–Рафсона или Брента) [Press et al., 1997]. При интерпретации результатов учитываются сложные взаимодействия между биогеохимическими и физическими процессами, влияющие на кислотно-основное равновесие [Soetaert et al., 2006; Millero, 1995].

На основе рассчитанного парциального давления  $\text{CO}_2$  ( $\text{pCO}_2$ ) оцениваются потоки углекислого газа на границе «океан–атмосфера». Важной особенностью модели является явное включение анаэробных процессов — денитрификации, анаммокса и сульфатредукции, что обеспечивает корректный расчёт баланса зарядов и pH как в кислородных, так и в бескислородных водах.

#### 2.4 Оценка достоверности биогеохимического реанализа Чёрного моря по экспедиционным наблюдениям 2019–2020 гг.

Для оценки достоверности данных реанализа CMEMS BS-Biogeochemistry, полученных с использованием модели BAHNBI [Grégoire et al., 2020; Grégoire, Soetaert, 2010; Carpet et al., 2016], проведено их сравнение с результатами экспедиционных измерений pH в Чёрном море в 2019–2020 гг. (параграф 2.2).

Материалами для верификации послужили данные трёх экспедиций, выполненных в разные сезоны 2019–2020 гг. Путём интерполяции натурных измерений в узлы сетки реанализа были получены среднесуточные значения pH, которые затем сопоставлялись с расчётными. Сравнение проводилось для отдельных точек, анализировалась пространственная согласованность полей и рассчитывался коэффициент корреляции.

Для получения среднесуточных величин рН из мгновенных экспедиционных измерений применялась следующая процедура. Для каждых суток выделялся район, в котором выполнялось не менее пяти измерений на нескольких станциях. В пределах этого района выбирался узел регулярной сетки реанализа, максимально равноудалённый от всех станций, выполненных за сутки. В этот узел методом обратных расстояний в квадрате (параболическая интерполяция) с использованием пакета Surfer [Мальцев, Мухарамова, 2014] восстанавливалось среднесуточное значение рН, которое затем сопоставлялось с соответствующим значением из массива реанализа.

Для каждой съёмки и месяца рассчитывался коэффициент корреляции между двумя выборками. Ввиду небольшого объёма данных применялся непараметрический метод ранговой корреляции Спирмена [Харькова, Соловьев, 2017]. В таблице 2.4 представлены разности среднесуточных значений измеренных и рассчитанных по данным реанализа 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 съёмки (апрель-май 2019 г.) имело место систематическое занижение величины рН, рассчитанной в реанализе, 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. 2.8).

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

Дата	Координаты точки		$\Delta$ , рН	R с уровнем значимости (p) (*)(**)(***) ~ 0.025/0.01/0.001
	Долгота, °	Широта, °		
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	0,8***
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	
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	

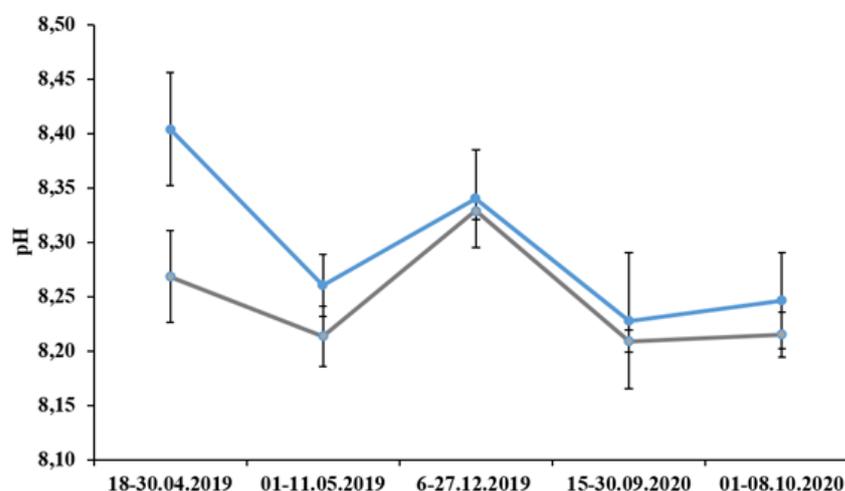


Рисунок 2.8. Средние величины рН, рассчитанные для различных временных отрезков по среднесуточным величинам. Синим цветом показаны величины рН по данным наблюдений, серым – по данным реанализа. Вертикальные отрезки показывают доверительный интервал оценок при уровне значимости  $p=0,01$ , рассчитанный по критерию Стьюдента [Харькова, Соловьев, 2017].

Сопоставление крупномасштабной структуры полей рН, построенных по данным наблюдений и реанализа, свидетельствует об их хорошей согласованности. В качестве примера на рисунке 2.9 приведено пространственное распределение рН за период 18 апреля – 11 мая 2019 г., полученное по двум независимым источникам. Высокая степень соответствия подтверждается также результатами

корреляционного анализа пространственно-временной изменчивости среднесуточных значений рН (табл. 2.4).

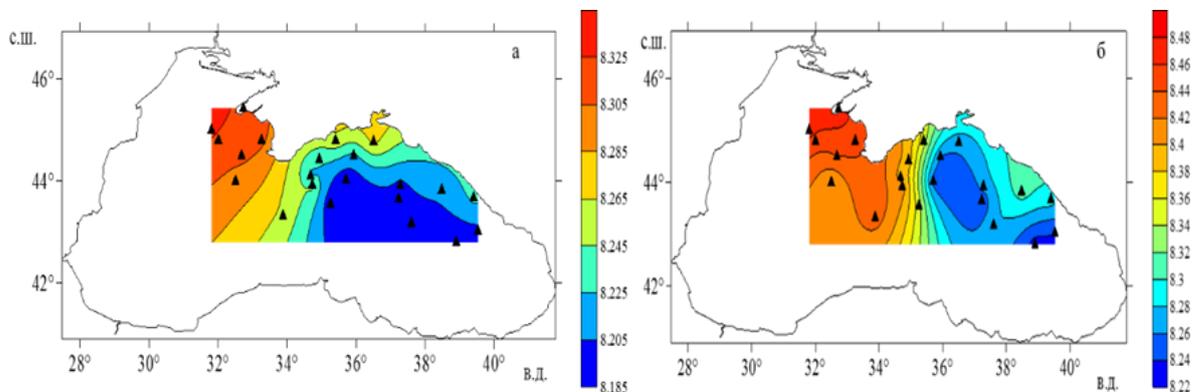


Рисунок 2.9. Пространственная структура поля рН в период с 18 апреля по 11 мая 2019 г.: а) по среднесуточным данным реанализа, б) по данным экспедиционных исследований. Треугольники показывают положение точек, для которых проводилось сравнение результатов реанализа и экспедиционных данных.

Таким образом, при общей хорошей согласованности пространственно-временной изменчивости рН по двум независимым источникам, выявлено систематическое завышение прямых измерений по сравнению с данными реанализа. Наиболее выраженное и статистически значимое расхождение зафиксировано в период 18–30 апреля 2019 г.

Возможными причинами завышения натуральных значений рН могут являться:

- изменение химического состава проб при отборе или хранении;
- погрешности потенциометрического метода, связанные с калибровкой электродов по буферным растворам (дрейф стеклянного электрода и электрода сравнения, нестабильность потенциала жидкостного перехода) [Dickson et al., 2007];
- неточности при измерении температуры *in situ* и 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 (GRDC) [Global Runoff Data Centre, 2023]. GRDC, функционирующий под эгидой Всемирной метеорологической организации (ВМО), выполняет функцию многолетнего архива, аккумулируя и систематизируя исторические ряды наблюдений, предоставленные национальными гидрологическими службами. База данных содержит ряды наблюдений, начало которых относится к XIX веку, включая запрошенный период 1957–1996 гг. для р. Дунай. Сезонный ход стока рассчитан по усредненным среднемесячным данным за указанный период с использованием метода гармонического анализа.

Размерные характеристики двустворчатых моллюсков взяты из работы [Вяловой, 2023]. В указанном исследовании мидии *Mytilus galloprovincialis* были собраны на морской ферме, расположенной в бухте Ласпи (Чёрное море, Южный берег Крыма). Автором проводились ежесезонные сборы материала в течение 2020–2021 гг., что позволило охарактеризовать размерную структуру популяции культивируемой мидии в различных условиях нагула. Промеры проводились по стандартной ихтиологической методике с использованием штангенциркуля (точность измерения — 0,1 мм). Среднее значение длины раковины (наибольший переднезадний размер) взрослой особи в выборке составило 55,71 мм, что соответствует промысловому размеру мидий в данном районе Черного моря.

### Выводы к Главе 2

Данные наблюдений рН в Чёрном море, накопленные за период с середины XX века по настоящее время, характеризуются существенной пространственно-временной неоднородностью. Наибольшая обеспеченность измерениями приходится на северо-западный шельф, южные районы моря, окрестности вековых

разрезов, а также на временной интервал с середины 1970-х до середины 1990-х годов. С увеличением глубины и в зимние месяцы количество наблюдений резко сокращается. Основной массив архивных данных охватывает период 1956–1996 гг.

Современный этап исследований представлен экспедиционными работами 2019–2022 гг., выполненными в российской части акватории Чёрного моря. Измерения pH проводились потенциометрическим методом непосредственно после отбора проб.

Наряду с натурными данными, в работе использованы результаты реанализа CMEMS BS-Biogeochemistry, предоставляющего поля биогеохимических характеристик на 59 горизонтах с пространственным разрешением ~2,5 км за период 1992–2024 гг. В настоящем исследовании привлекались среднемесячные данные с января 1992 по декабрь 2022 г.

Для оценки достоверности расчётных данных выполнена их верификация по материалам экспедиционных наблюдений. Установлено, что пространственно-временная изменчивость среднесуточных величин pH по двум независимым источникам демонстрирует высокую степень согласованности: коэффициенты корреляции для отдельных месяцев составляют 0,75–0,91. Вместе с тем при сравнении абсолютных значений выявлено систематическое завышение натурных данных в отдельные периоды, наиболее значимое — с 18 по 28 апреля 2019 г. Вероятной причиной расхождений могут быть методические погрешности, связанные с процедурой измерений.

В целом полученные результаты подтверждают применимость модели ВАНВІ и данных реанализа CMEMS для изучения режима pH в Чёрном море.

## ГЛАВА 3

ПРОСТРАНСТВЕННО-ВРЕМЕННАЯ ИЗМЕНЧИВОСТЬ ВОДОРОДНОГО  
ПОКАЗАТЕЛЯ pH В ЧЁРНОМ МОРЕ3.1 Среднемноголетние характеристики водородного показателя pH в  
глубоководной части Чёрного моря

## 3.1.1 Среднемноголетнее поле водородного показателя pH на горизонте 0 м

В поверхностном слое глубоководной части Чёрного моря (за исключением северо-западного шельфа и прибрежных мелководных районов) величина pH за весь период инструментальных наблюдений 1957–1996 гг. варьирует в пределах 8,33–8,41, при этом среднемноголетнее значение составляет 8,38.

Минимальные значения pH 8,33–8,38 приурочены к восточному и западному секторам акватории, в которых локализованы центры циклонических круговоротов. В данных областях наблюдается подъем подповерхностных и промежуточных водных масс, характеризующихся пониженными значениями pH, что соответствует существующим представлениям о характере циркуляции вод в Чёрном море [Oguz et al., 1993]. Формированию минимума pH в восточной части моря способствует устойчивая циклоническая вихревая структура, существующая на восточной периферии Основного Черноморского течения [Зацепин и др., 2010].

В центральной части моря, в межциклонической зоне, располагающейся между центрами двух основных круговоротов, фиксируются максимальные значения pH, достигающие 8,40–8,41 [Шилин, Гребнева, 2025b]. Переходная зона, разделяющая области с высокими и низкими значениями pH, характеризуется повышенными горизонтальными градиентами данного показателя (рис. 3.1). Пространственно эта зона совпадает с положением температурного фронта, маркирующего границу между холодными водами в ядрах циклонических

круговоротов и более теплыми водами областей с нисходящими вертикальными движениями. В пределах данной фронтальной зоны также отмечается повышенное содержание биогенных элементов.

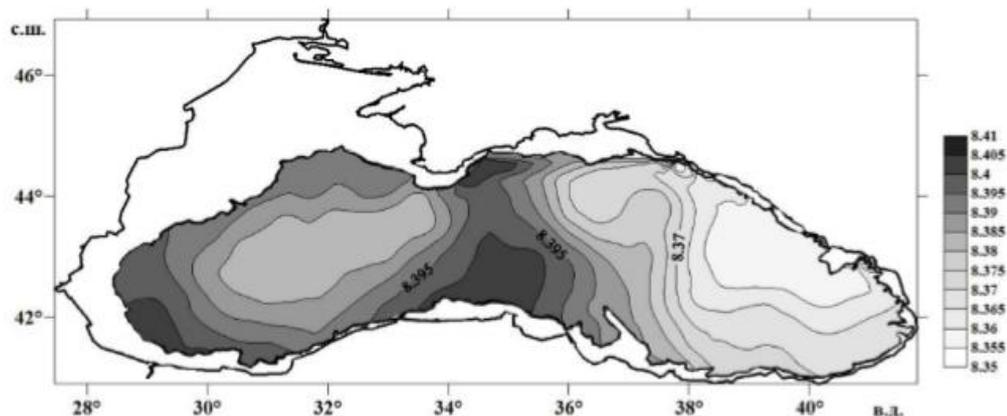


Рисунок 3.1. Среднегодовое распределение величины рН на поверхности в центральной глубоководной части Чёрного моря.

### 3.1.2 Среднегодовые поля водородного показателя рН на горизонтах 50–150 м

На горизонте 50 м величина рН варьирует в пределах 8,22–8,38 при среднем значении 8,3. Пространственная дифференциация показателя, как и на иных горизонтах, детерминируется особенностями динамики вод: минимальные значения 8,22–8,26 фиксируются в зонах циклонических круговоротов (рис. 3.2, а). Следовательно, в пределах данных структур на всех глубинах прослеживается устойчивое снижение водородного показателя относительно периферийных акваторий.

Для горизонта 75 м диапазон изменений рН составляет 7,88–8,30 при среднем по акватории 8,17 (рис. 3.2, б). На глубине 100 м локализация пониженных значений 7,86–8,00 также приурочена к циклоническим образованиям, причем данная закономерность проявляется здесь более отчетливо по сравнению с вышележащими слоями. Общий диапазон на этом горизонте составляет 7,86–8,22,

среднее значение — 7,96 (рис. 3.2, в). Усиление контрастов рН с глубиной в пределах циклонических структур связано с особенностями вертикальной стратификации вод Черного моря и более интенсивным подъемом глубинных вод, обогащенных  $\text{CO}_2$ , именно в зонах циклонической циркуляции [Скопинцев, 1975].

Кроме того, установлено, что формирование областей пониженных значений рН в центрах циклонических круговоротов может усиливаться за счет локальных процессов апвеллинга, в том числе на восточной периферии Основного Черноморского течения [Зацепин и др., 2010], а также в прибрежных зонах, где ветровой апвеллинг способствует подъему вод с иными гидрохимическими характеристиками [Боровская и др., 2005; Gazyetov, 2015].

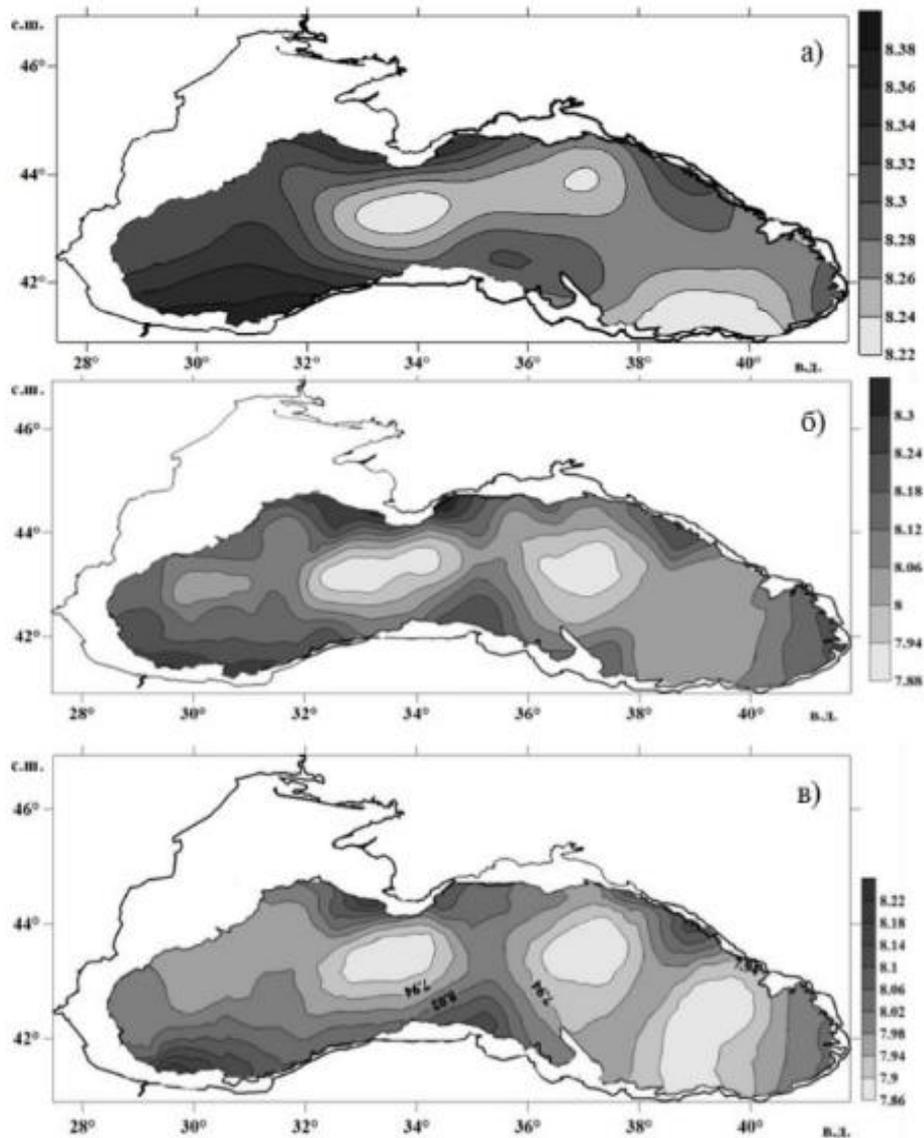


Рисунок 3.2. Среднегодовое распределение величины рН на горизонтах 50 м (а); 75 м (б); 100 м (в) в глубоководной части Чёрного моря.

### 3.1.3 Сезонная изменчивость крупномасштабной структуры поля водородного показателя рН в подповерхностном слое

Сезонные различия в пространственном распределении рН в подповерхностном слое определяются главным образом внутригодовой изменчивостью геострофической циркуляции и интенсивностью вертикального перемешивания. В фазе наибольшего развития циклонической циркуляции

февраль–март, характеризующейся формированием интенсивного циклонического вихря, охватывающего весь бассейн [Иванов, Белокопытов, 2011], осредненная величина рН на горизонте 50 м достигает 8,31. Зоны минимальных значений 8,15–8,25 пространственно совпадают с участками наиболее выраженного подъема вод (рис. 3.3, а).

В летне-осенний период август–сентябрь, соответствующий фазе ослабления циркуляционной активности, средний показатель рН 8,33 сохраняет значения, сопоставимые с зимне-весенним периодом. Вместе с тем, редукция вертикальных восходящих потоков в центрах циклонических образований обуславливает сдвиг диапазона минимальных рН в сторону более высоких величин 8,26–8,30 (рис. 3.3, б).

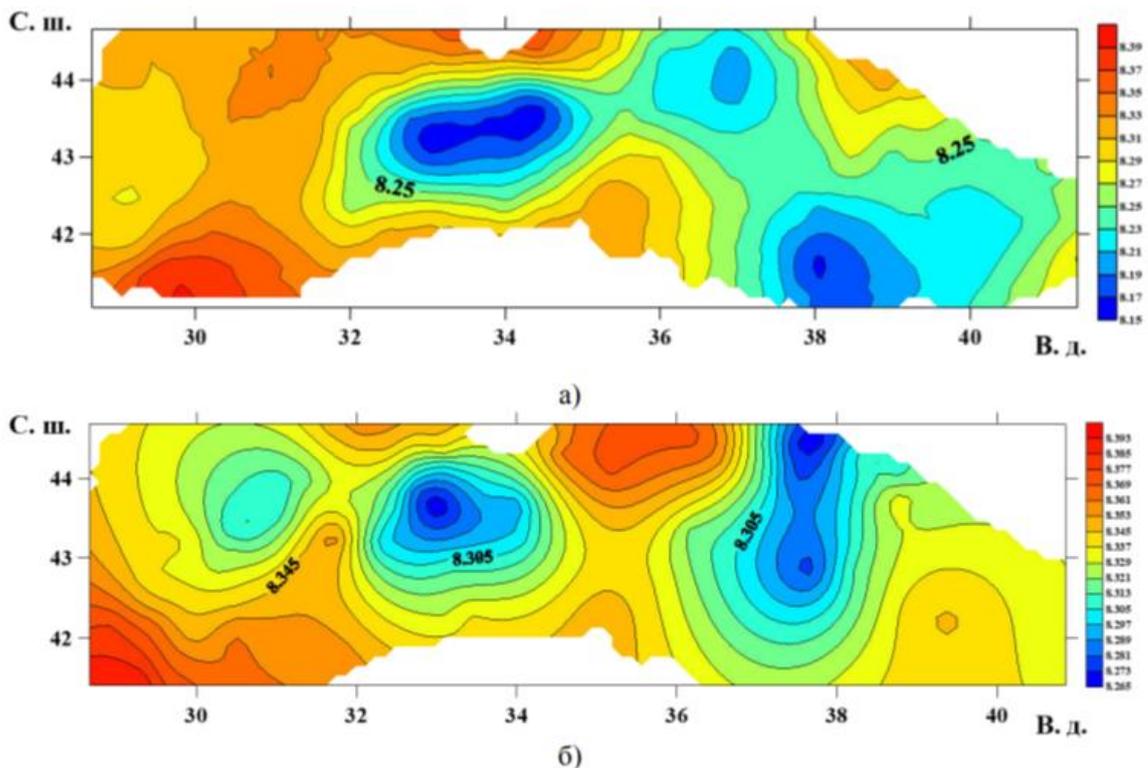


Рисунок 3.3. Пространственное распределение величины рН в глубоководной части Чёрного моря, на горизонте 50 м: а) февраль-март; б) август-сентябрь.

### 3.1.4 Внутригодовая динамика рН в глубоководной части Чёрного моря

Осредненная внутригодовая динамика рН в поверхностном слое открытой части моря хорошо аппроксимируется суммой годовой и полугодовой гармоник, совокупный вклад которых в дисперсию среднемесячных значений превышает 85% это 48,54 и 36,54% соответственно. Амплитуда внутригодовой динамики достигает 0,05 ед. рН (рис. 3.4).

В годовом ходе выделяются два максимума: весенний в марте и осенний в октябре. Повышение значений рН в эти периоды обусловлено активизацией фотосинтетических процессов, поскольку в ходе ассимиляции углекислоты фитопланктоном происходит сдвиг карбонатного равновесия в сторону увеличения рН. Установлено, что сезонный цикл развития фитопланктона в глубоководных районах Чёрного моря имеет U-образную форму с максимумами в зимне-весенний и осенний периоды [Финенко, 2001; Финенко и др., 2016]. Весенний пик цветения, приходящийся на март–апрель, формируется преимущественно мелкоклеточными диатомовыми водорослями, тогда как осенний максимум сентябрь–октябрь связан с развитием как диатомовых, так и кокколитофорид [Silkin et al., 2024].

Основной минимум рН приходится на июль, что совпадает с периодом летней депрессии фитопланктона в глубоководной части моря, когда его биомасса достигает минимальных значений [Финенко, 2001; Финенко и др., 2016]. Вторичный минимум рН наблюдается в декабре–январе и связан, по-видимому, с низкой интенсивностью фотосинтеза в зимний период при одновременном усилении вертикального перемешивания, способствующего поступлению в поверхностный слой вод с пониженными значениями рН из нижележащих горизонтов.

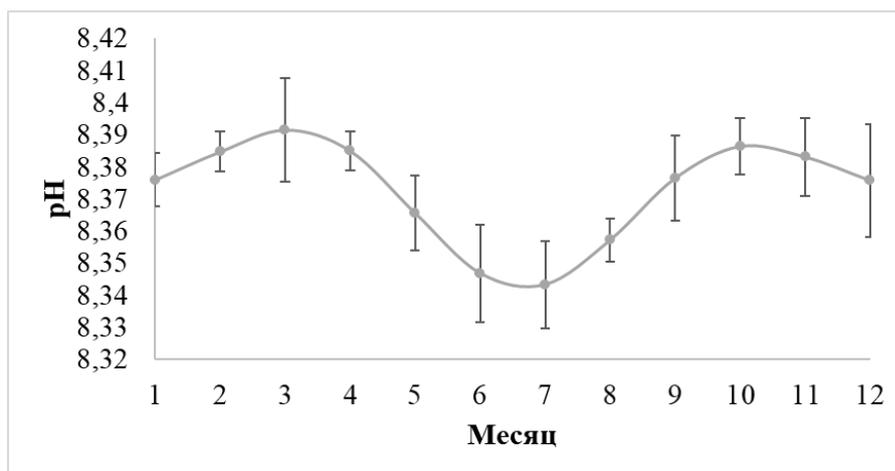


Рисунок 3.4. Внутригодовая динамика величины рН поверхностного слоя вод глубоководной части Чёрного моря. Вертикальные отрезки – среднеквадратическое отклонение среднемесячной величины рН.

### 3.1.5 Вертикальная структура рН в верхнем 150-метровом слое и её сезонная изменчивость

Среднее значение рН уменьшается от 8,38 на поверхности до величин менее 8,0 на горизонте 150 м. Величина рН в Чёрном 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 и др., 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 планктона и фотосинтез, зависящие от сезона [Добржанская, 1960; Кретович, 1980].

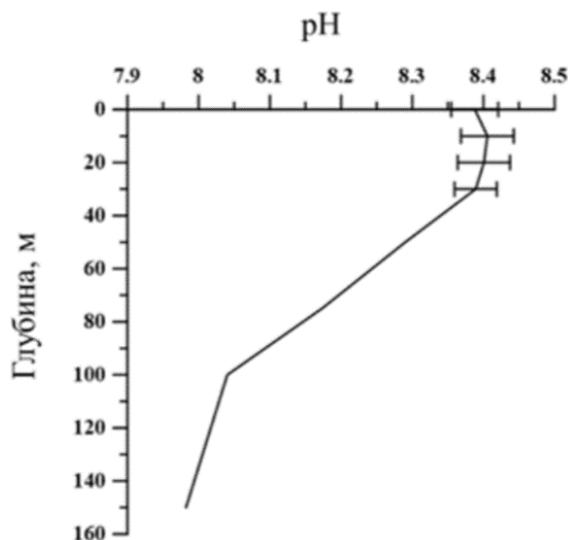


Рисунок 3.5. Вертикальное климатическое распределение величины рН в слое 0–150 м с обозначенной величиной стандартного отклонения, обусловленного сезонной изменчивостью рН в верхнем 30-метровом слое.

Глубина фотического слоя в зависимости от прозрачности воды составляет 40 – 70 м. Необходимо отметить, что 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 [Маньковский и др., 2009; Кукушкин, 2014]. 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. При этом 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 величины 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).

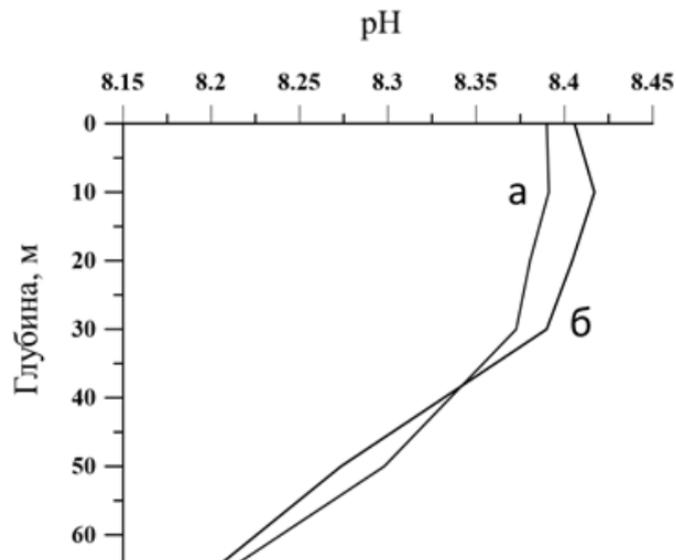


Рисунок 3.6. Усредненные профили величины рН в глубоководной части Чёрного моря: а) январь – март; б) сентябрь – ноябрь.

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 Среднегодовое поле водородного показателя рН вод северо-западной части Чёрного моря, приустьевой акватории р. Дунай

#### 3.2.1 Среднегодовое поле водородного показателя рН в приустьевой акватории р. Дунай

В поверхностных водах исследуемого района диапазон среднегодовых значений рН варьирует в пределах 8,42–8,47, при среднем по акватории значении 8,46 (рис. 3.7). Максимальные величины 8,45–8,47 приурочены к зоне трансформации и смешения речных и морских вод. В придельтовом участке р. Дунай, где доминирует речной сток, зафиксированы пониженные значения рН 8,42–8,44, что обусловлено существенно более низкими величинами рН в водах Дуная по сравнению с черноморскими водами. Согласно литературным данным, диапазон среднегодовых значений рН в р. Дунай составляет 7,9–8,3 [Main surface water quality parameters..., 2024]. Отмеченная пространственная неоднородность в поле рН, выражающаяся в формировании локального максимума к востоку и юго-востоку от дельты реки, обусловлена поступлением распресненных речных вод, обогащенных биогенными элементами. Это способствует формированию резкой стратификации вод и развитию интенсивного «цветения» в поверхностном слое моря. Продолжительность периодов «цветения» может достигать от одного до трех месяцев. Жизнедеятельность фито- и зоопланктона в рассматриваемой акватории, особенно в определенные фазы сезонного цикла, приводит к существенному повышению рН — вплоть до 9,00 [Нестерова, 1979; Экосистема узмор'я Української дельти Дунаю, 1998; Маккавеев и др., 2013]. В частности, Д.А. Нестеровой [Нестерова, 1979] было зафиксировано

явление «красного прилива» в северо-западной части Черного моря, вызванное массовым развитием перидиней *Exuviella cordata*, сопровождавшееся экстремальными значениями рН.

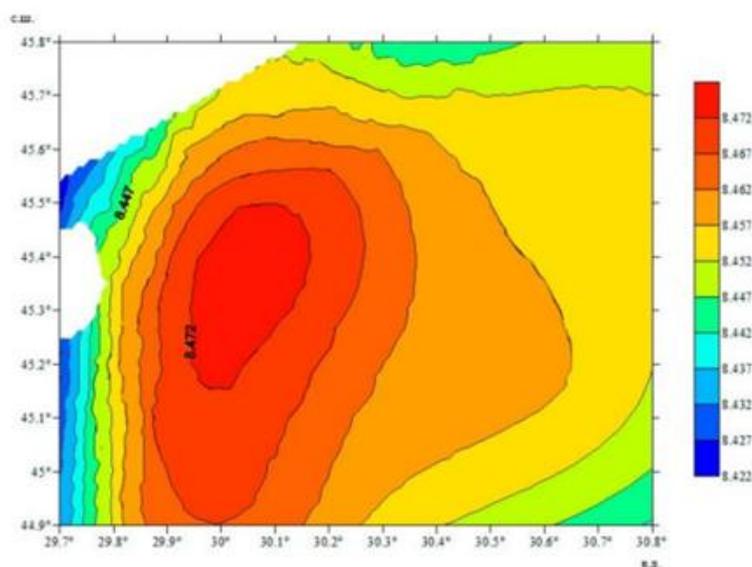


Рисунок 3.7. Среднемноголетнее поле рН на акватории приустьевоего взморья р. Дунай.

### 3.2.2. Внутригодовая динамика водородного показателя рН в приустьевой акватории реки Дунай

Установлено, что сезонные колебания рН в исследуемой акватории подчиняются годовой гармонике, которая объясняет более 83% дисперсии среднемесячных показателей. Амплитуда этих изменений в поверхностных водах достигает 0,22 единицы. Динамика показателя тесно связана с интенсивностью фотосинтеза: рост рН наблюдается от зимы к лету с последующим спадом к осени (рис. 3.8).

Весной активизация продукционных процессов обусловлена двумя факторами: быстрым прогреванием поверхностного слоя и поступлением биогенов с паводковыми водами. Это создает благоприятные условия для развития мелкоклеточного фитопланктона, о чем свидетельствует пик концентрации

хлорофилла-«а». Интенсивный фотосинтез приводит к сдвигу рН в щелочную сторону. Максимальные значения приходятся на периоды «цветения»: весной они составляют 8,45–8,50, а летом поднимаются до 8,57.

Как отмечают исследователи, резкая термохалинная стратификация вод в этот период препятствует вертикальному перемешиванию, что дополнительно стимулирует развитие фитопланктона в прибрежной зоне. Однако следствием этого процесса становится не только рост рН в верхнем пятиметровом слое, но и начало ухудшения кислородного режима (рис. 3.8).

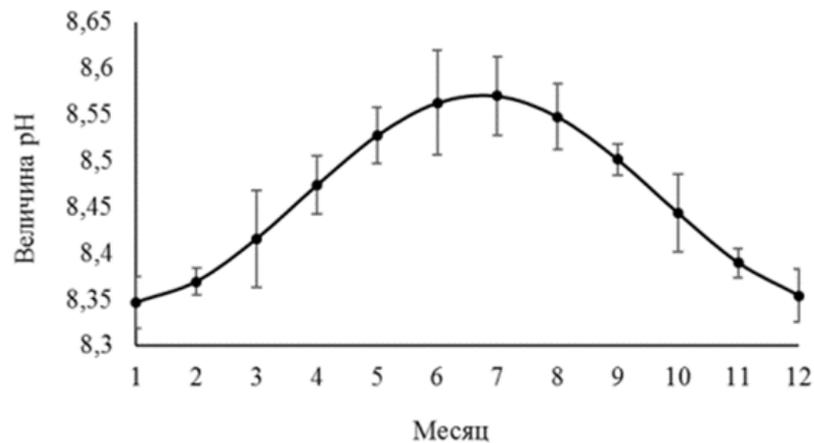


Рисунок 3.8. Осредненная внутригодовая динамика величины рН, аппроксимированная гармоникой с периодом 12 месяцев. Вертикальные отрезки — величины стандартного отклонения.

Следует добавить, что при этом 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].

Гидрохимические условия в придонном горизонте приустьевого взморья Дуная существенно отличаются от поверхностного слоя (рис. 3.9). Фотосинтетическая активность здесь резко ограничена из-за высокой мутности воды, обусловленной поступлением аллохтонных взвешенных частиц, которые значительно снижают светопропускание. Формирующаяся в теплый период года устойчивая стратификация водной толщи, вызванная прогревом и распреснением, способствует интенсивной деструкции органического вещества, протекающей преимущественно с весны до осени. Данный процесс является ключевым звеном в трансформации органического материала и круговороте биогенных элементов. В аэробных условиях деструкция сопровождается активным потреблением растворенного кислорода и выделением диоксида углерода ( $\text{CO}_2$ ), с последующим образованием и диссоциацией угольной кислоты. Увеличение концентрации ионов водорода ( $\text{H}^+$ ) в результате этих реакций приводит к снижению величины рН, которое в придонном слое в период летней стратификации может достигать 7.40 [Кондратьев, 2014; Рижинашвили, 2008].

При интенсивном поступлении аллохтонного органического вещества скорость его окисления может превышать скорость реоксигенации, приводя к дефициту кислорода. Это создает предпосылки для накопления  $\text{CO}_2$  и формирования субокисических и анаэробных условий. В гипоксической среде при микробном разложении органики выделяется молекулярный водород, выступающий в качестве восстановителя для сульфат-ионов ( $\text{SO}_4^{2-}$ ). Восстановление сульфатов является биохимической основой сероводородного закисления, результатом которого становится образование сероводорода ( $\text{H}_2\text{S}$ ). Вследствие описанных процессов в придонных водах исследуемого района нередко развивается гипоксия, а в отдельные периоды фиксируются локальные очаги

сероводородного загрязнения [Фесюнов, Назаренко, 1991]. Таким образом, сезонная динамика водородного показателя в придонном горизонте характеризуется выраженным минимумом в августе  $pH = 8.24$  и максимумом в феврале  $pH = 8.40$  (рис. 3.9). На глубине 40 м годовая гармоника также является основной, объясняя 77.9% дисперсии при амплитуде 0.16 единиц (рис. 3.9).

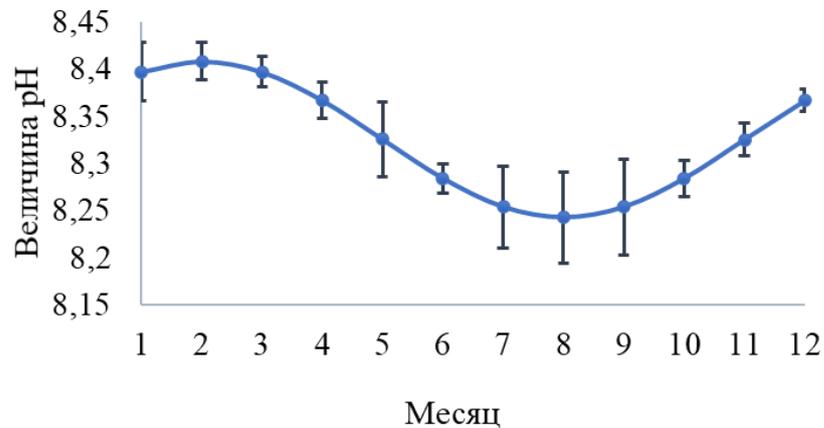


Рисунок 3.9. Внутригодовая динамика величины pH в приустьевой акватории у р. Дунай в придонном слое моря аппроксимированная гармоникой с периодом 12 месяцев. Вклад в суммарную дисперсию среднемесячных величин pH составляет 77,7%. Вертикальные отрезки – среднеквадратическое отклонение (СКО).

В акватории непосредственной близости к дельте реки ( $45^{\circ}$ – $45.55^{\circ}$  с.ш.,  $29.7^{\circ}$ – $30.2^{\circ}$  в.д.), сезонный ход величины pH аппроксимируют сумма двух гармоник: годовая – 73% и четырехмесячная – 12.5%. Большой вклад в изменчивость процесса вносит годовая гармоника, следует отметить, что четырехмесячный сигнал характеризуется майским минимумом  $pH=8.47$ , который отсутствует в акватории смещения двух водных масс речных и морских (приустьевом взморье), вероятно этот минимум связан с сезонной динамикой стока реки. Максимальные значения отмечаются летом, в июле – 8.6, минимальные зимой, январь – 8.29, декабрь – 8.32 (рис. 3.10).

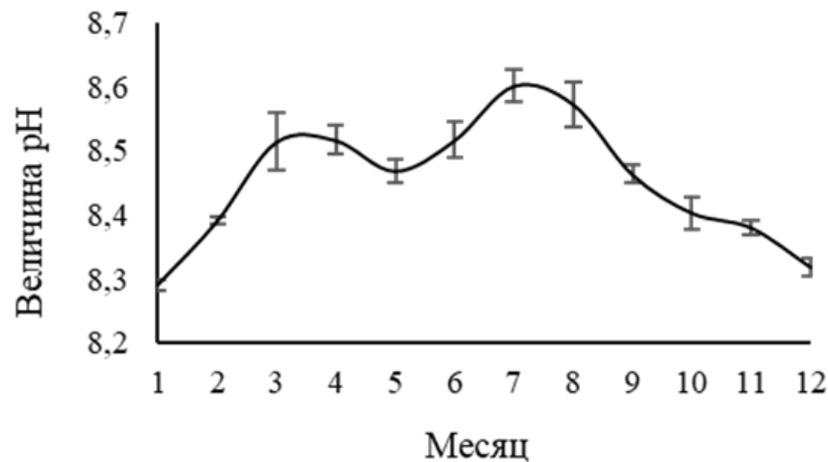


Рисунок 3.10. Сезонный ход величины рН в акватории прилегающей к устью реки Дунай аппроксимирован суммой двух гармоник: годовая и четырехмесячная (85 % общей дисперсии).

Гармонический анализ позволил выявить выраженную сезонную цикличность в изменении стока реки Дунай. Годовая гармоника объясняет 91% общей дисперсии этих внутригодовых колебаний (3.11). В течение исследуемого периода 1957–1996 гг. максимальные значения стока, достигавшие 8444 м<sup>3</sup>/с, регистрировались весной и в начале лета, с марта по июнь. Минимумы, опускавшиеся до 4970 м<sup>3</sup>/с, наблюдались в конце лета и осенью, август–ноябрь. Средний многолетний расход за указанный период составил 6597 м<sup>3</sup>/с, что согласуется с литературными данными [Oguz, 2008; Global Runoff Data Centre, 2023].

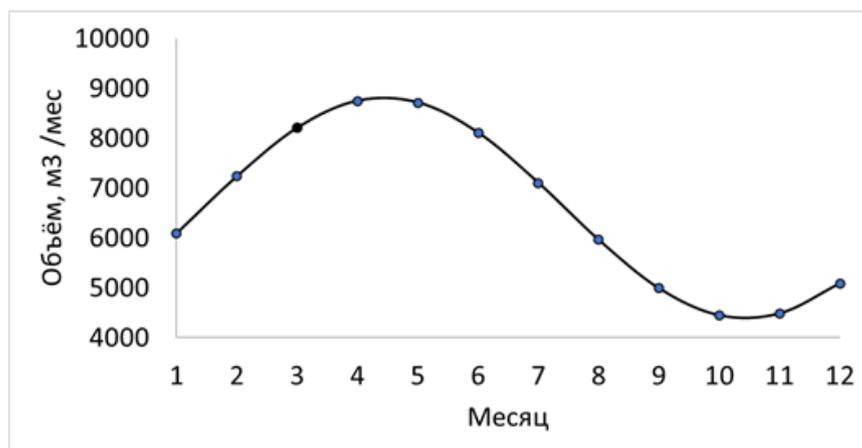


Рисунок 3.11. Среднегодовая сезонная динамика стока реки Дунай, аппроксимированная гармоникой с периодом 12 месяцев.

Усреднённые по месяцам величины рН в поверхностном слое приустьевой акватории положительно коррелируют с сезонными колебаниями речного стока. Наиболее тесная связь, коэффициент корреляции около 0.95, наблюдается при смещении временного ряда рН относительно ряда стока на два месяца (рис. 3.12, а). Эти выводы согласуются с результатами исследований других авторов. Так, в работе [Кириленко, 2017] отмечается запаздывание пика концентрации хлорофилла-а относительно максимума стока на 1.5–2.5 месяца. Согласно данным [Кириленко, 2017; McQuatters-Gollop, 2008], среднегодовой максимум содержания хлорофилла-а в этом районе наблюдается в июне, что также соответствует двухмесячному сдвигу относительно весеннего пика речного стока.

В акватории, находящейся под непосредственным влиянием стока р. Дунай такая функция достигает максимума при временном сдвиге в три месяца (0.99) (рис. 3, 12, б).

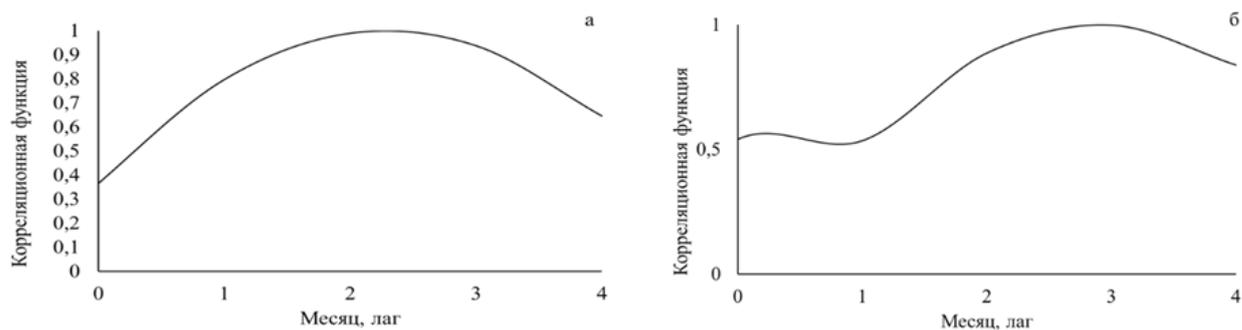


Рисунок 3.12. Взаимная корреляция между сезонной динамикой речного стока и величиной рН: а) в акватории приустьевого взморья реки Дунай – максимальная корреляция наблюдается при отставании рН на 2 месяца; б) в акватории, находящейся под прямым воздействием стока реки Дунай – пик корреляции соответствует сдвигу рН на 3 месяца.

Таким образом, подтверждена на количественном уровне 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 - гидробионтов, что подтверждается опубликованными данными [Косарев и др., 2001].

### 3.3. Межгодовая изменчивость рН в глубоководной части Чёрного моря и ее связь с крупномасштабными атмосферными процессами

#### 3.3.1. Анализ квазипериодических колебаний рН на основе восстановленного ряда данных

Поскольку в собранных данных встречаются пробелы, необходимо привести их к единому временному ряду с равными промежутками, который отражал бы сезонные изменения рН. Для начала проанализированы средние значения рН за двухмесячные периоды (январь–февраль, март–апрель и т.д.) в глубоководной

части Чёрного моря с 1957 по 1996 год (см. рис. 3.13). Такой подход позволяет сделать каждую точку на графике более надежной, благодаря усреднению по большему числу данных, но при этом не теряет детализации годового цикла.

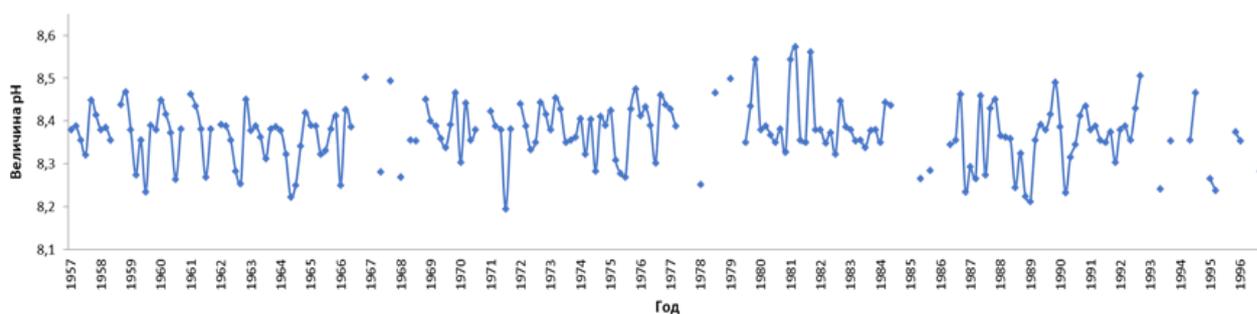


Рисунок 3.13. Временной ход величины рН поверхностного слоя вод глубоководной части Черного моря за период с 1957 по 1996 гг. Величина рН усреднялась по двухмесячным отрезкам.

На графике (рис. 3.13) 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: Внутригодовая динамика рН в глубоководной части Чёрного моря, рис. 3.4).

После процедуры восстановления пропусков каждое значение рН было скорректировано с учетом угла наклона линии тренда. Предварительный анализ показал, что исследуемый временной ряд рН поверхностного слоя Чёрного моря 1957–1996 гг. неоднороден по своему составу и отчетливо делится на два этапа, различающихся характеристикой исходных данных. Первый этап охватывает

1957–1976 гг., второй 1977–1996 гг. Расчет линейного тренда для каждого из выделенных периодов выполнялся методом наименьших квадратов.

Графики временной изменчивости рН с наложенными линиями тренда для обоих отрезков представлены на рисунке 3.14. Важно отметить, что линейный тренд, рассчитанный для периода 1957–1976 гг., статистически незначим.

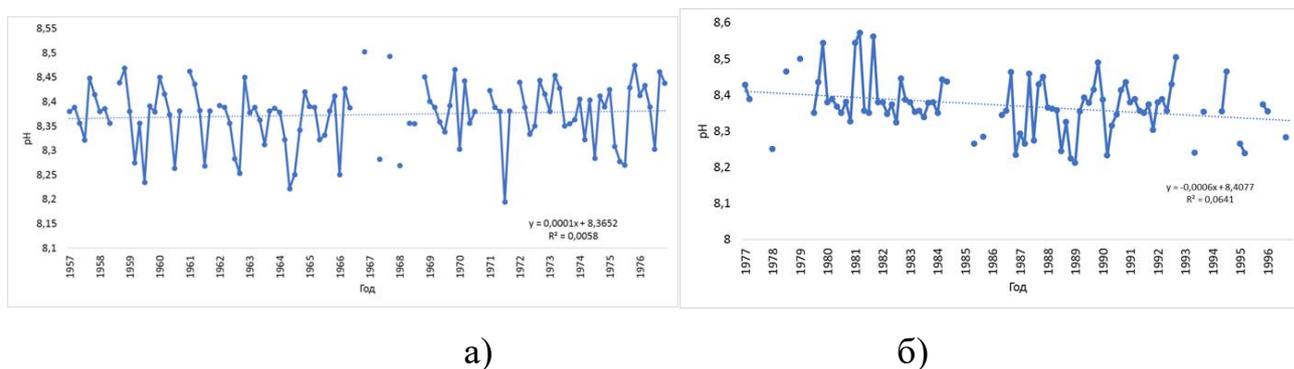


Рисунок 3.14. Графики временного хода величины рН и уравнение линейного тренда, где  $x$  – временной шаг (0,167 года) за период 1957–1976 гг. (а) и 1977–1996 гг. (б).

Согласно уравнениям линейных трендов, данные первого и второго временных отрезков были скорректированы на соответствующие величины. На рисунке 3.15 представлен полученный ряд.

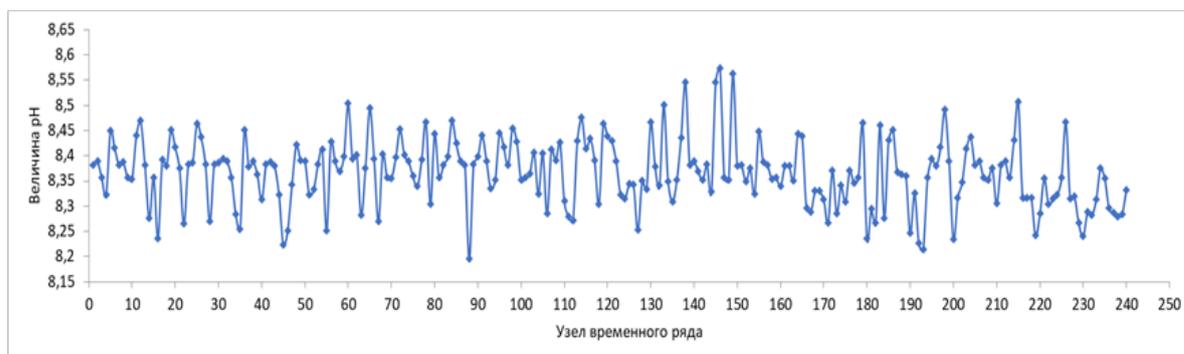


Рисунок 3.15. График временного ряда величины рН с 1957 по 1996 гг. с проинтерполированными с учетом сезонного хода величинами и скорректированными на углы наклона трендов для двух периодов.

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.

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

На рисунке 3.16 показан временной ряд  $pH$  с графиками линейных трендов для двух временных отрезков. Первый период характеризуется положительным (незначимым) трендом. С 1957 по 1976 гг. величина  $pH$  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.

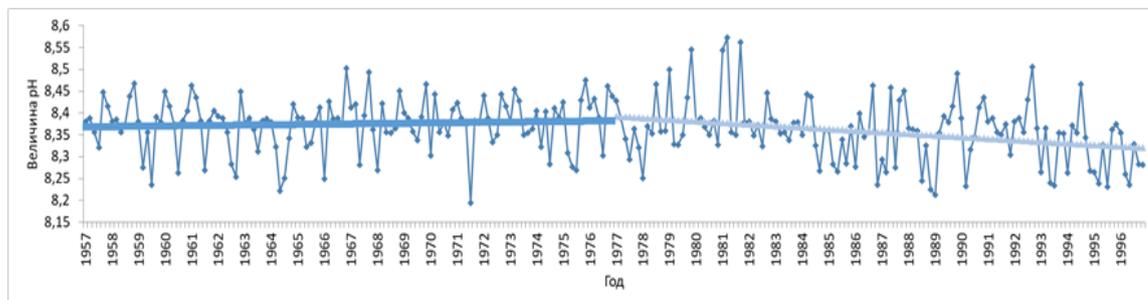


Рисунок 3.16. Временной ряд и линейные тренды величины рН поверхностного слоя вод глубоководной части Чёрного моря за период с 1957 по 1996 гг. с проинтерполированными значениями согласно формуле (3.1).

Поскольку генерация шума осуществлялась для двух интервалов, характеризующихся различными значениями дисперсии, проверка гипотезы о стационарности выполнялась отдельно для каждого из этих отрезков. Соответственно, процедура удаления линейного тренда также проводилась отдельно для двух временных промежутков. Результат этой процедуры представлен на рисунке 3.17.

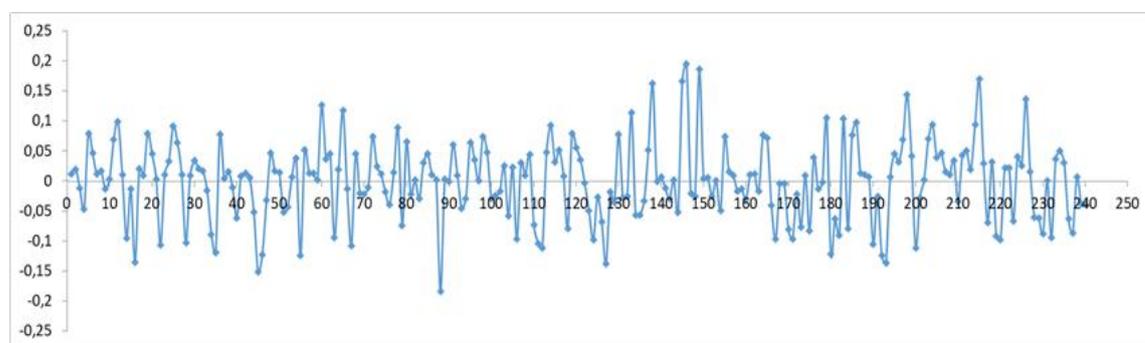


Рисунок 3.17. График квазистационарного временного ряда величины рН с 1957 по 1996 гг.

На следующем этапе была проведена проверка полученных рядов на стационарность. Для этого каждый из двух временных интервалов разделялся на три равные части, после чего тестировалась гипотеза о равенстве дисперсий на этих участках. В качестве критерия использовался двусторонний тест Фишера [Кремер, Путко, 2010].

Результаты проверки подтвердили стационарность рядов: при сравнении дисперсий независимых выборок гипотеза об их постоянстве не отвергается. Значения дисперсий для обоих рядов представлены в таблице 3.1. Дополнительно было установлено, что различие между дисперсиями двух временных отрезков также статистически незначимо: рассчитанное значение F-критерия ( $F_{эмп} = 1,36$ ) не превышает критического ( $F_{крит} = 1,43$ ) для уровня 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

Для выявления доминирующих периодов межгодовой изменчивости рН был применен метод спектрального анализа (рис. 3.18) [Зорич, 1984]. Поскольку целью являлось выделение именно низкочастотных (межгодовых) колебаний, исходный

ряд подвергся предварительной обработке: для подавления высокочастотных шумов и исключения сезонной составляющей использовалось треугольное 9-точечное сглаживание. После этого для полученной реализации было выполнено прямое преобразование Фурье. С целью повышения устойчивости спектральных оценок периодограмма дополнительно сглаживалась по трем частотам с помощью треугольного фильтра.

В результате проведенного анализа во временной изменчивости рН за 1957–1996 гг. была обнаружена квазипериодическая компонента с периодом около 10 лет, значимая на 80%-ном доверительном уровне (рис. 3.18).

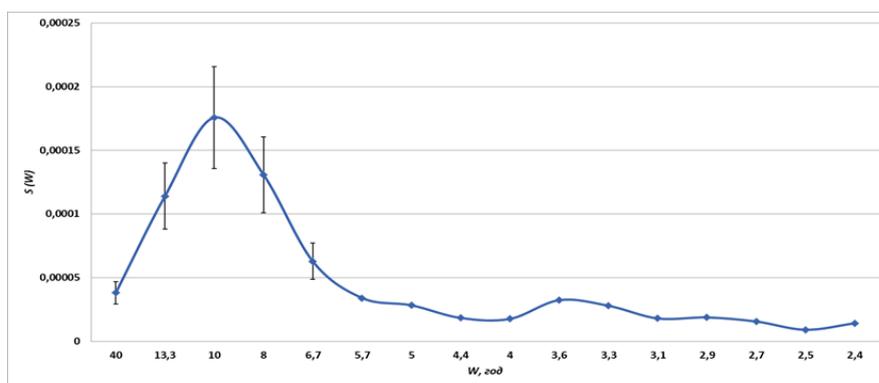


Рисунок 3.18. Спектр временного ряда рН за период с 1957 по 1996 гг. Вертикальные отрезки – 80% доверительный интервал, рассчитанный по критерию Стьюдента.

Квазипериодические колебания рН в открытых водах Чёрного моря, по-видимому, обусловлены изменчивостью региональных гидрометеорологических условий, формирующихся под влиянием крупномасштабных климатических сигналов в системе океан–атмосфера. Ключевым фактором, определяющим эти региональные условия на масштабах от нескольких лет до десятилетий, является характер циркуляции в Северной Атлантике. Как отмечают исследователи, именно атлантические процессы задают основную пространственно-временную изменчивость климата Европы и Средиземноморско-Черноморского бассейна [Kozuchowski, 1993; Rogers, 1997]. Атмосферная циркуляция Северного

полушария характеризуется рядом устойчивых макромасштабных мод, проявляющихся в квазициклических аномалиях давления с периодами от двух до десяти лет [Barnston, 1987]. Наиболее значимыми для Атлантико-Европейского региона, включая акваторию Чёрного моря, являются Североатлантическое (САК), Восточно-Атлантическое (ВАК), Скандинавское (СК) и Восточно-Атлантическое – Западно-Российское (ВАЗРК) колебания. Эти моды оказывают определяющее влияние на формирование погодных условий [Hurrell, 1995; Нестеров, 1998; Thompson, 1998].

Изменение фаз перечисленных колебаний вызывает пространственно-временные аномалии атмосферного давления, температуры воздуха, количества осадков и ветрового стресса над морской поверхностью. Это, в свою очередь, модифицирует стратификацию водной толщи, интенсивность вертикального перемешивания, а также активизирует апвеллинг и даунвеллинг [Аверьянова и др., 2022; Евстигнеев и др., 2017; Lionello et al., 2006]. Совокупность этих процессов напрямую сказывается на гидрохимическом режиме моря и функционировании его экосистем [Oguz et al., 2006; Grégoire, 2010; Podymov et al., 2013]. В частности, предполагается, что межгодовая динамика рН в открытой части Чёрного моря тесно связана с региональными гидрометеорологическими условиями, которые формируются под воздействием вышеупомянутых глобальных климатических сигналов.

### 3.3.2. Роль крупномасштабных атмосферных процессов в формировании аномалий рН в Чёрном море

В диссертации рассматриваются основные четыре моды разложения поля атмосферного давления в Атлантико-Европейском регионе – САК, ВАК, ВАЗРК и СК, а также данные по величине рН за период 1957 – 1996 гг. поверхностного слоя глубоководной части Чёрного моря. Среднемесячные данные по индексам атмосферной циркуляции 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 Чёрного моря.

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

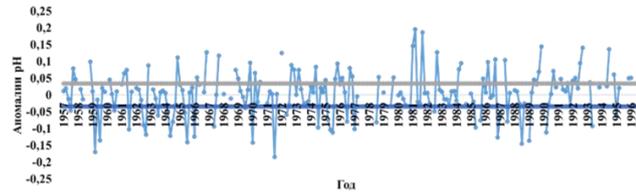
Во-первых, для величины рН (параграф 3.3.1 - Анализ квазипериодических колебаний рН на основе восстановленного ряда данных, рисунок 3.13) строился временной ряд. Временной ряд средnedвухмесячных данных индексов атмосферной циркуляции САК, ВАК, ВАЗРК и СК был рассчитан по аналогичному принципу.

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 - Анализ квазипериодических колебаний рН на основе восстановленного ряда данных).

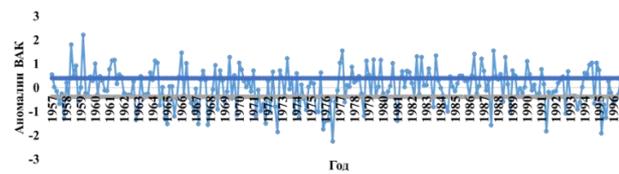
Ряды индексов проверялись на стационарность методом проверки гипотезы о постоянстве дисперсии временного ряда при разбиении исходного интервала на две равные части с использованием двухстороннего критерия Фишера [Кремер, Путко, 2010]. При сравнении дисперсий двух независимых выборок одной генеральной 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 - Анализ квазипериодических колебаний рН на основе восстановленного ряда данных).

На следующем этапе для каждого ряда было рассчитано среднеквадратическое отклонение ( $\sigma$ ). В процессе формирования выборок для расчета аномалий индексов (рис. 3.19) половина среднеквадратического

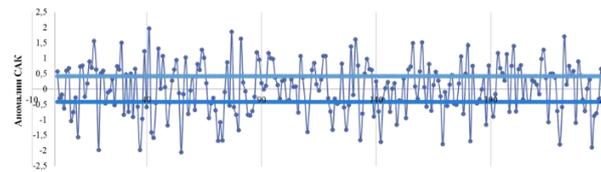
отклонения ( $0,5 \sigma$ ) принималась за пороговое значение абсолютной величины аномалий индексов.



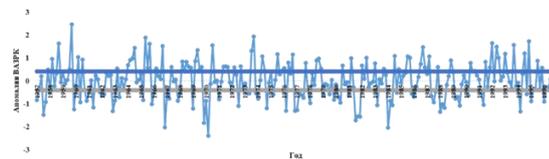
а)



б)



в)



г)



д)

Рисунок 3.19. 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 ВАРК – б); индекса САК – в); ВАРК – г) и СК – д). За период с 1957 по 1996 гг.

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 Чёрного 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 отклика рН при положительных и отрицательных аномалиях временного ряда индекса ВАК.

В результате обнаружен значимый сигнал с Восточно-Атлантическим колебанием в зимний период года. ВАК наиболее ярко проявляется в холодный период года, когда его воздействие на гидрохимические характеристики морской среды становится более выраженным. Это отчетливо прослеживается по величине аномалии рН в районе исследования в период с ноября по февраль. Согласно полученным результатам (табл. 3.2), для холодного сезона установлен значимый на 90%-м уровне отклик величины рН. При отрицательной фазе ВАК аномалии рН являются положительными (около 0,09), тогда как при положительной фазе ВАК они принимают отрицательные значения ( $-0,08$ ).

Таблица 3.2. Средние величины аномалий индекса ВАК и рН для двух фаз ВАК в холодный период года, ноябрь–февраль. Пороговое значение абсолютной величины аномалий индекса ВАК составляет  $0,5\sigma$ . Результаты значимы на 90%-м доверительном уровне.

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 Чёрного 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 [Евстигнеев и др., 2017; Аверьянова и др., 2022; Бардин и др., 2025]. Это вызывает интенсификацию вертикального турбулентного перемешивания верхнего слоя моря. По данным, опубликованным в работе [Грезе, 1979], в восточной части Чёрного 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 Чёрного моря сигнал, связанный с интенсификацией циклонической деятельности, наиболее выражен. При цветении фитопланктона уровень рН может повышаться на величину около 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+, которая достигает 0,09 ед. рН (табл. 3.2).

В положительную фазу ВАК (ВАК+) 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 Чёрным 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 развития 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). По данным натурных наблюдений за период 1957–1996 гг., в теплый период года, май–август выделить статистически значимый сигнал отклика рН на сигнал ВАК не удалось.

Пространственный композит рН для холодного периода был получен путем расчета разности между полями аномалий в фазы ВАК+ и ВАК– в узлах регулярной сетки. Значимость композита оценивалась для участков акватории, обеспеченных не менее чем 4 измерениями рН на узел сетки. В связи с ограниченным пространственным разрешением натурных данных значимая область была выделена лишь в восточной части моря 31°–34° в.д., 43,5°–44,8° с.ш., где значения разностного композита составили от -0,04 до -0,1 ед. рН (рис. 3.20).

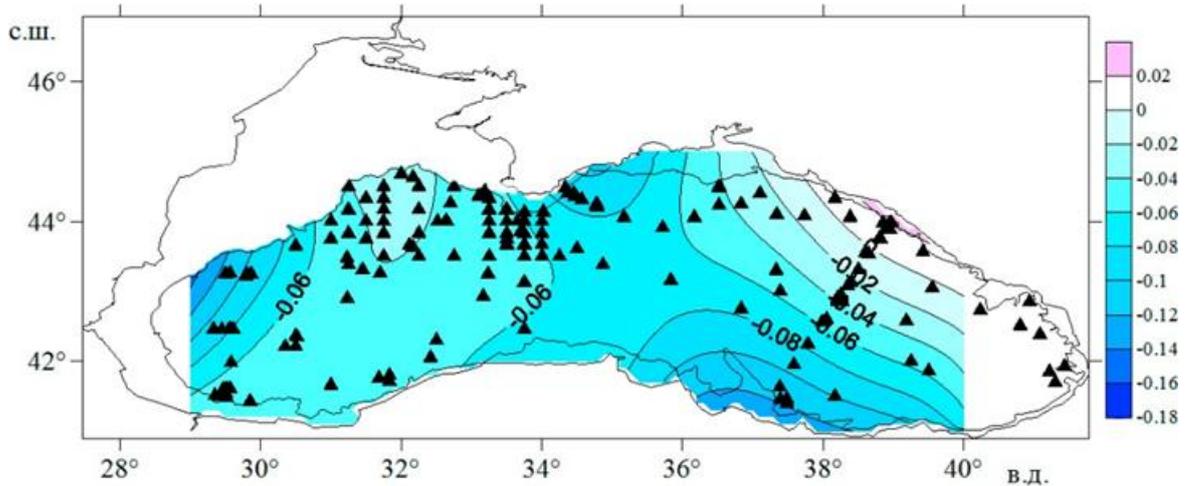


Рисунок 3.20. Поле полуразностного композита величины рН для противоположных фаз ВАК в период с ноября по февраль за период 1957 по 1996 гг. (ВАК+ минус ВАК-). Количество случаев – 7.

Детальный пространственный анализ сезонной структуры отклика рН на фазы ВАК выполнен по данным реанализа CMEMS BS-Biogeochemistry [Black Sea Biogeochemical Reanalysis, Grégoire et al., 2020] охватывающий современный период январь 1992 – декабрь 2022 гг.

Работа с данными реанализа выполнялась в несколько этапов по следующей методике. На первом этапе для каждого из двенадцати календарных месяцев было рассчитано среднемесячное климатическое поле рН за весь период. Аналогично, по индексу ВАК были сформированы месячные временные ряды за 1992–2022 гг. Для исключения многолетнего тренда как из поля рН в каждом узле расчётной сетки, так и из временного ряда индекса ВАК, был удалён долгопериодный тренд, аппроксимированный полиномом второго порядка [Харькова, 2017]. Квадратичная модель тренда была выбрана, поскольку она точнее линейной описывала долгосрочную изменчивость обоих параметров, о чём свидетельствовали более высокие значения коэффициента детерминации ( $R^2$ ).

Для оценки влияния ВАК на поле рН применялся метод композитного анализа отдельно для каждого месяца. Для каждого месяца по детрендрованному ряду индекса ВАК отбирались годы, когда индекс превышал по модулю одно

стандартное отклонение, формируя выборки для выраженных положительной ВАК+ и отрицательной ВАК– фаз. Для каждой фазы и месяца вычислялось среднее поле аномалий рН по отобранным годам, после чего рассчитывалось поле полуразностного композита как разность между композитными полями аномалий рН для фаз ВАК+ и ВАК–. Статистическая значимость разностного поля в каждом узле сетки оценивалась с помощью t-критерия Стьюдента, области с уровнем значимости  $p < 0,1$  считались значимыми.

Анализ проводился как синхронно, так и с временным сдвигом. В первом случае композитные поля рН строились для тех же месяцев, к которым относились фазы ВАК. Для выявления запаздывающего отклика анализ повторялся со сдвигом до шести месяцев, при котором индекс ВАК лидировал. Например, поле рН за июль соотносилось с фазой ВАК за январь того же года.

На основе данных этого реанализа за период 1992–2022 гг. с применением описанной методики разностных композитов были получены следующие результаты. Во-первых, подтверждены выявленные ранее закономерности реакции рН на фазы Восточно-Атлантического колебания для холодного сезона, что позволило существенно их уточнить. Во-вторых, впервые установлены статистически значимые закономерности для теплого периода года. Проведённый композитный анализ показал, что реакция водородного показателя на фазы ВАК имеет выраженную сезонную зависимость (рис. 3.21).

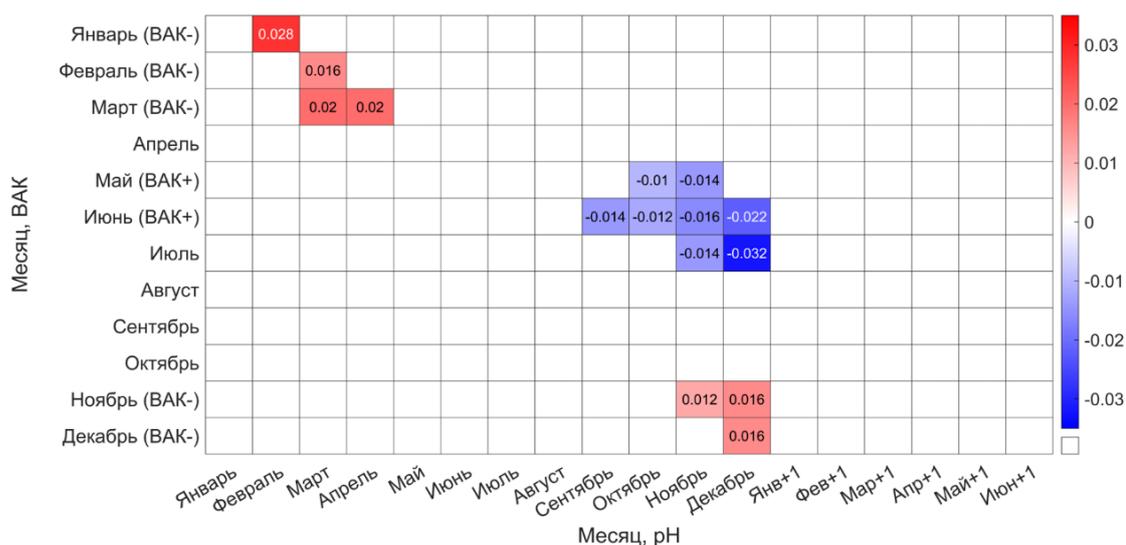


Рисунок 3. 21. Величины аномалии полуразностного композита, характеризующие отклик водородного показателя на сигнал ВАК, по месяцам года.

В холодный период года практически синхронно возникает положительная аномалия рН на отрицательную фазу ВАК. Так, в фазы ВАК– в январе, феврале, марте, ноябре и декабре наблюдаются устойчивые положительные аномалии рН величиной от +0,012 до +0,028 (рис. 3.21). В тёплый период, напротив, при положительной фазе ВАК (ВАК+) регистрируются отрицательные аномалии рН (рН–) с временным запаздыванием от 3 до 6 месяцев (рис.3.21). Майская положительная фаза ВАК+ приводит к понижению рН в октябре –0,01 и ноябре – 0,014. На положительную фазу ВАК+ в июне аномалии рН с сентября по декабрь от –0,014 до –0,022 (рис. 3.21). Положительная фаза ВАК (ВАК+) в июле способствует формированию отрицательных аномалий рН в ноябре –0,014 и декабре –0,032 (рис. 3.21). В случаях запаздывающего отклика наблюдается устойчивая тенденция к усилению отрицательных аномалий рН от первого месяца проявления ко второму.

Анализ композитных карт выявил пространственную преемственность полей от месяца к месяцу. Для иллюстрации на рисунке (3.22, а, б) приведены поля для

холодного периода, из которых видно, что в случае синхронного сигнала область значимых положительных аномалий рН до 0,012 охватывает центральную часть моря (рис. 3.22, а). При запаздывающем отклике (индекс ВАК – ноябрь, поле рН – декабрь) положительные аномалии рН возрастают до 0,016 в центральной части, а зона значимости смещается западнее центра относительно синхронного отклика (рис. 3.22, б).

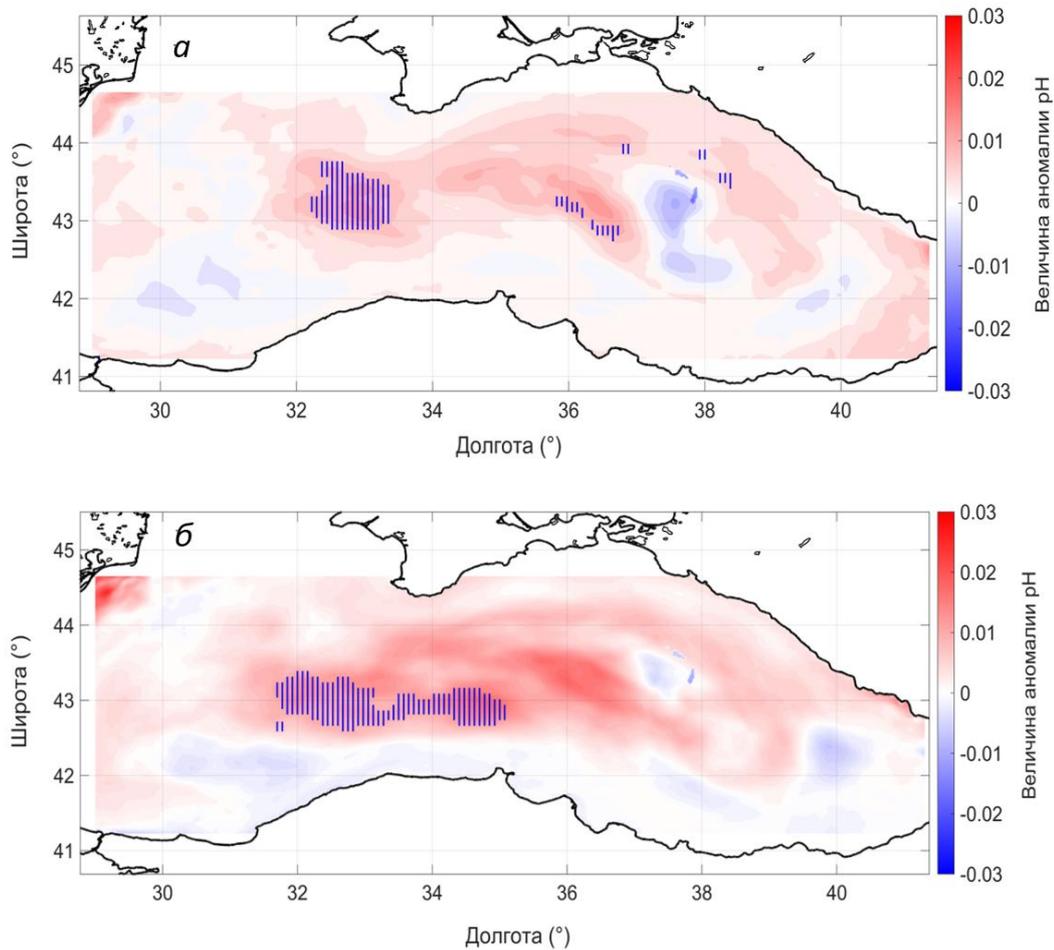


Рисунок 3.22. Поле полуразностного композита аномалий водородного показателя (рН) в ноябре на сигнал ВАК в ноябре – синхронно (а) и поле аномалий рН в декабре на сигнал ВАК в ноябре – запаздывающий отклик (б). Синие вертикальные линии обозначают область значимости при отрицательной фазе ВАК–.

Выявленный почти синхронный отклик рН на зимнюю отрицательную фазу ВАК– в холодный сезон может быть объяснён механизмом, связывающим атмосферную циркуляцию с биогеохимическими процессами. Согласно установленной концепции, описанной выше и современным представлениям [Грезе, 1979; Маштакова, 1968], в отрицательную фазу ВАК– над регионом усиливается циклоническая активность [Нестеров, 2009], что интенсифицирует ветровое перемешивание и вертикальный водообмен. Эти процессы обогащают поверхностный слой биогенными элементами, стимулируя всплеск продуктивности фитопланктона [Грезе, 1979; Маштакова, 1968]. Последующее активное потребление растворённого  $\text{CO}_2$  в ходе фотосинтеза [Добржанская, 1960] приводит к повышению рН, что и наблюдается в виде положительной аномалии (рН+).

В тёплый период года, напротив, статистически значимый сигнал выявлен для положительной фазы ВАК (ВАК+). Этот сигнал характеризуется запаздывающим откликом, проявляющимся в виде отрицательных аномалий рН–. Положительные аномалии индекса ВАК+, наблюдаемые в мае, июне и июле, не вызывают немедленной реакции рН. Соответствующие отрицательные аномалии формируются с запаздыванием от 3 до 6 месяцев, достигая максимальных значений к декабрю (рис. 3.21).

Пространственная структура данного влияния сохраняет устойчивость при различных временных запаздываниях. Анализ композитных полей выявил их выраженную преемственность от месяца к месяцу, как и в холодный период года. Отрицательные аномалии рН устойчиво приурочены к центрально-восточной акватории (рис. 3.23, а, б).

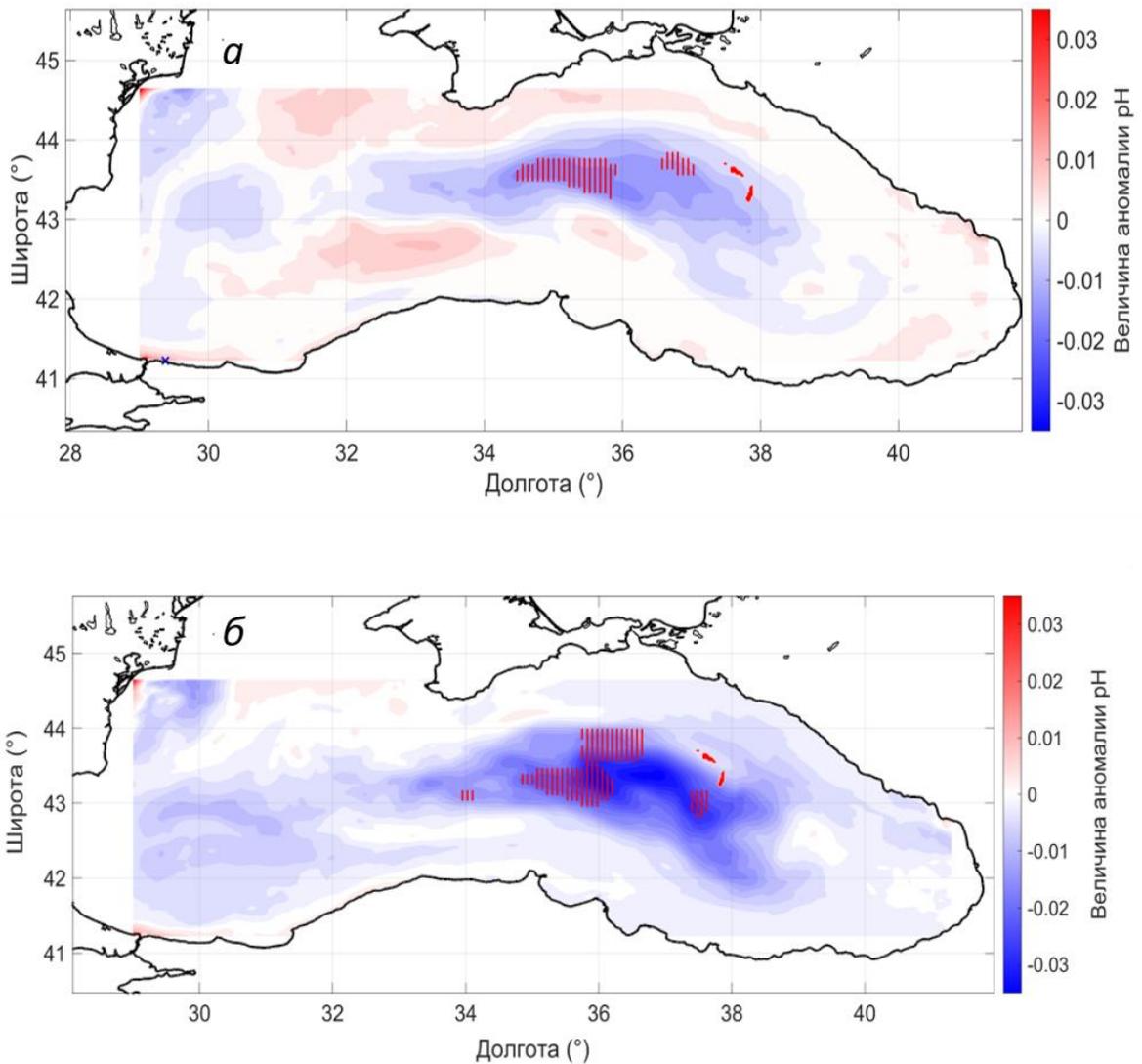


Рисунок 3.23. Поле полуразностного композита аномалий водородного показателя (рН) в ноябре на сигнал ВАК в июле – запаздывание 4 м (а) и поле аномалий рН в декабре на сигнал ВАК в июле – запаздывание 5 м (б). Красные вертикальные линии обозначают область значимости при положительной фазе ВАК+.

Для примера приведён отклик рН на июльский сигнал ВАК+. В ноябре средняя отрицательная аномалия рН составляет  $-0,014$  ед. рН, с максимум в центрально-восточной части моря (рис. 3.23, а). К декабрю величина отклика возрастает до  $-0,032$  ед. рН, что делает этот сигнал наиболее сильным среди всех запаздывающих откликов (рис. 3.23, б). Пространственная картина отрицательных

аномалий при этом сохраняется, что указывает на развитие и возможную адвекцию изменённых водных масс.

Вероятный механизм выявленных запаздывающих связей можно объяснить комплексным воздействием ВАК на гидрометеорологические условия и последующие биогеохимические циклы Черного моря. В положительную фазу ВАК над регионом устанавливается антициклонический режим [Нестеров, 2009]. В тёплый период года устанавливаются антициклонические условия. Они способствуют формированию положительных температурных аномалий, маловетренной погоды и ослаблению ветрового перемешивания, что создаёт благоприятные условия для прогрева поверхностного слоя моря. Согласно классическим представлениям, такие условия в весенне-летний сезон способны существенно модифицировать сезонный цикл развития фитопланктона [Грезе, 1979], способствуя развитию сообществ, адаптированных к условиям летней стратификации (например, кокколитофорид) [Sokasar et. al., 2004], и создавая предпосылки для накопления органического вещества в фотическом слое. Его последующее погружение и реминерализация в подповерхностных слоях, где формируются низкие величины рН [Grégoire et. al., 2010; Podymov, 2013].

К осени и зиме сезонное усиление ветров активизирует вертикальное перемешивание и общую циклоническую циркуляцию в Чёрном море [Иванов, Белокопытов, 2011]. Однако этот процесс пространственно неоднороден. Наиболее интенсивный и устойчивый подъём глубинных вод наблюдается в восточной части моря. Этому способствует постоянная область циклонической завихренности, расположенная здесь в течение всего года [Ефимов, Анисимов, 2011], активность которой резко возрастает в холодный сезон. В ноябре–декабре начинается период доминирования интенсивной циклонической циркуляции, максимум которой смещается именно в восточный район к январю–марту [Иванов, Белокопытов, 2011], что также подтверждается сезонным ходом динамических высот [Sokasar et. al., 2004]. Исходя из этого, сезонно усиливающаяся циклоническая циркуляция в восточной части моря, по-видимому, обеспечивает механизм для интенсивного

подъёма вод из подповерхностных слоёв. Этот усиленный вертикальный обмен выносит к поверхности, обогащённые продуктами реминерализации летнего органического вещества, которые несут сигнал низкого рН. Следовательно, атмосферный режим лета (ВАК+), способствовавший накоплению органики, через механизмы сезонной вертикальной циркуляции «проявляет» сигнал подкисления в поверхностных водах к концу осени и началу зимы, преимущественно в восточной части моря.

#### 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 натурных 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 3.3.1. Анализ квазипериодических колебаний рН на основе восстановленного ряда данных). Каждое значение временного ряда величины рН за период с 1957 по 1996 гг. представляет собой среднюю величину рН по всему бассейну глубоководной части Чёрного 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

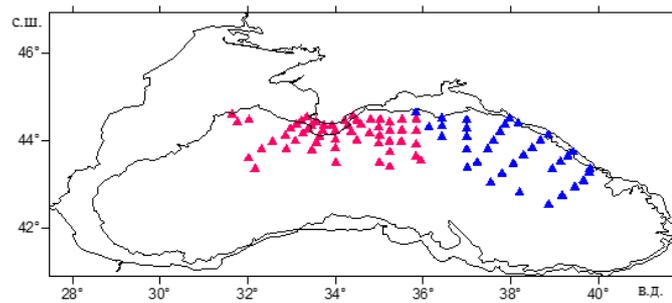
системы. Эти поправки вводились с использованием следующей двухступенчатой процедуры.

Первым шагом было устранение неточности, связанной с осреднением несинхронных данных съемок, которая возникает из-за игнорирования сезонного хода рН. Для этого был проведен анализ данных рН, полученных в ходе экспедиционных исследований за период 2019–2022 гг. по каждому месяцу отдельно (таблица 3.3). Данная процедура описана на примере экспедиции 2019 г., работы которой выполнялись с 18 апреля по 13 мая. Следовательно, измерения охватывают последние 13 дней апреля и первые 13 дней мая. Географическое положение станций отображено на рисунке 3.24, а: красные точки соответствуют станциям, выполненным с 18 по 30 апреля, синие – с 1 по 13 мая. С использованием метода пространственной интерполяции на базе локального полинома второй степени [Мальцев, Мухарамова, 2014] были построены поля распределения рН (рис. 3.24, б), на основе которых рассчитаны средние значения (первые две строки в табл. 3.3).

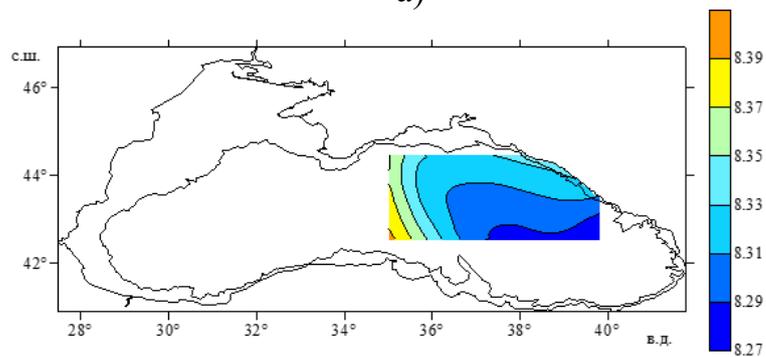
Таблица 3.3 – Даты съемок и средние значения полей рН по каждому месяцу, полученные в экспедициях за период с 2019 по 2022 гг.

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		8,35
01 – 08 сентября		8,32
02 – 25 ноября		8,39
02 – 24 декабря		8,40



а)



б)

Рисунок 3.24. 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 была рассчитана поправка на внутригодовую динамику рН в глубоководной части Чёрного моря с использованием ранее полученных данных о климатическом сезонном ходе этой величины (параграф 3.1.4, рисунок 3.4). Как было показано, размах осредненной сезонной изменчивости рН в поверхностном слое открытой части моря составляет 0,05 ед. рН и характеризуется двумя максимумами — весенним (март) и осенним (октябрь), а также летним минимумом. Согласно типичному сезонному ходу рН, в течение апреля наблюдается тенденция к снижению средних значений показателя.

Без учета этой динамики осреднение разновременных данных могло бы привести к искажению оценок средних значений, особенно при сопоставлении материалов, полученных в разные фазы сезонного цикла. Поскольку 13 дней экспедиционных измерений в апреле приходятся на вторую половину месяца, была выполнена корректировка значений рН для первых 17 дней апреля с использованием выражений (3.1) и (3.2). Выражение (3.1) позволяет восстановить ожидаемые значения рН для любого дня на основе линейной интерполяции климатического сезонного хода, а выражение (3.2) используется для расчета поправочного коэффициента как разности между восстановленным средним за первые 17 дней и фактическим средним по измерениям во второй половине месяца.

Аналогичная процедура была выполнена для всех экспедиционных данных за период 2019–2022 гг., что позволило привести все измерения к единой временной основе и минимизировать погрешности, связанные с неравномерным внутримесячным распределением наблюдений.

$$pH_s = \overline{pH} \pm k_1 \quad (3.1)$$

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

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

$$k_1 = \frac{|pH_i - pH_{i-1}|}{n} \alpha \quad (3.2)$$

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;

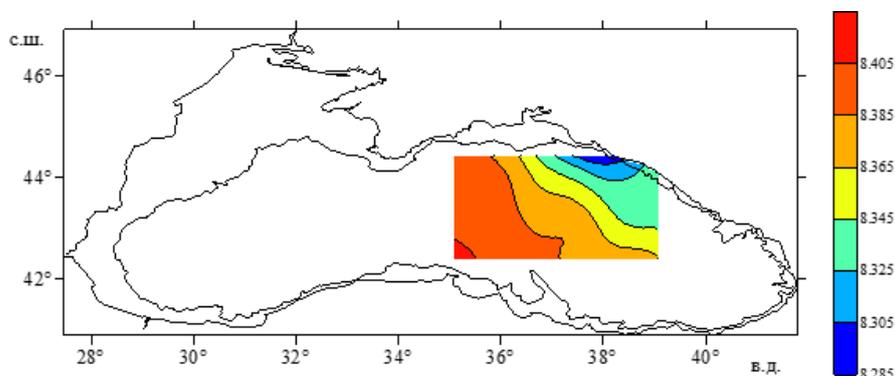
$\alpha$  – количество дней месяца, в котором отсутствовали полевые исследования.

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. Внутригодовая динамика рН в глубоководной части Чёрного моря рис. 3.4).

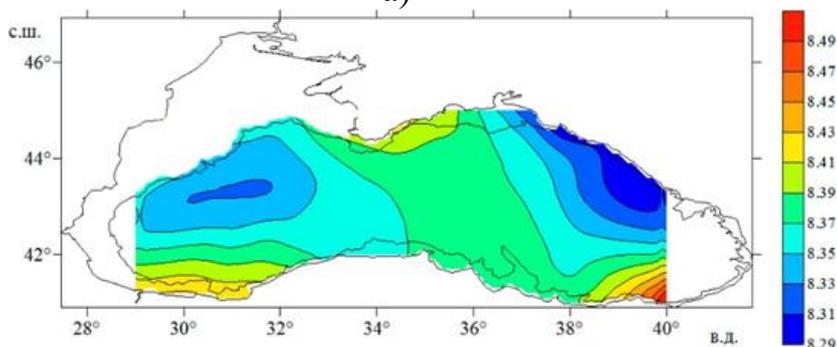
После выполнения первой корректировки, направленной на устранение погрешностей, связанных с неравномерным внутримесячным распределением наблюдений, была проведена вторая процедура коррекции. Ее целью являлось компенсирование искажений, возникающих из-за отсутствия данных измерений рН на значительной части глубоководной акватории Чёрного моря в период проведения отдельных экспедиционных съемок.

Для решения этой задачи были привлечены климатические среднемесячные поля рН, построенные по данным наблюдений за период 1957–1996 гг. Пространственные границы этих полей задавались в соответствии с фактическим охватом акватории экспедиционными исследованиями для каждого месяца (рисунок 3.25, а). Кроме того, были построены климатические поля рН, осредненные за два смежных месяца, но уже для всей глубоководной части Чёрного моря (рисунок 3.25, б). Такой подход позволил оценить систематическую погрешность, возникающую при экстраполяции результатов измерений на

неохваченные съемкой районы, и ввести соответствующие поправочные коэффициенты.



а)



б)

Рисунок 3.25. 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  $K_2$

$$K_2 = \frac{\overline{\text{pH}}_m}{\overline{\text{pH}}_{M,N}} \quad (3.3)$$

Затем полученные величины  $\text{pH}_s$  (см. выражение 3.1) были скорректированы на коэффициент  $K_2$

$$\text{pH}_{s,sp} = \frac{\text{pH}_s}{K_2} \quad (3.4)$$

Следующим этапом обработки данных экспедиционных исследований стала проверка статистической однородности двух выборок: исторических данных 1957–1996 гг. и материалов современных экспедиций 2019–2022 гг. Обоснованность их объединения является необходимым условием для последующего расчета долговременных трендов рН.

Для оценки принадлежности обеих выборок к одной генеральной совокупности был применен непараметрический U-критерий Манна–Уитни [Mann, Whitney, 1947]. Выбор данного критерия обусловлен тем, что он не требует предположения о нормальности распределения и позволяет сравнивать две независимые выборки по значению количественного признака. Проверка проводилась на уровне значимости  $p=0,05$ . Полученные результаты свидетельствуют об отсутствии статистически значимых различий между сравниваемыми выборками ( $p>0,05$ ), что позволяет интерпретировать выявленные расхождения как случайные и не нарушающие однородности совокупности данных.

Таким образом, исторические данные 1957–1996 гг. и результаты экспедиционных измерений 2019–2022 гг. могут рассматриваться как единый массив наблюдений, репрезентативный для оценки долговременной изменчивости рН в открытой части Чёрного моря. На основе объединенного ряда данных был выполнен расчет линейного тренда рН с использованием метода наименьших квадратов. Оценка статистической значимости полученного тренда проводилась с

помощью t-критерия Стьюдента [Харькова, Соловьев, 2017]. 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 3.4.

Таблица 3.4. Статистические характеристики величины рН для двух временных отрезков (с 1957 по 1966 гг. и с 2019 по 2022 гг.).

Период, годы	Среднее значение, ед. рН	СКО
с1957 по 1996 гг.	8,37	0,069
С 2019 по 2022 гг.	8,30	0,070

Временной ряд по данным реанализа рассчитан по аналогичному принципу. Узел ряда — это среднее значение рН по глубоководной части Чёрного моря за два соседних месяца (рисунок 3.26).

На рисунке 3.24 представлены 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 Чёрного моря. Это увеличение проявляется в статистически значимом уменьшении величины рН, которое составляет около -0,16 ед. рН за 65 лет [Гребнева, Шилин, 2025b].

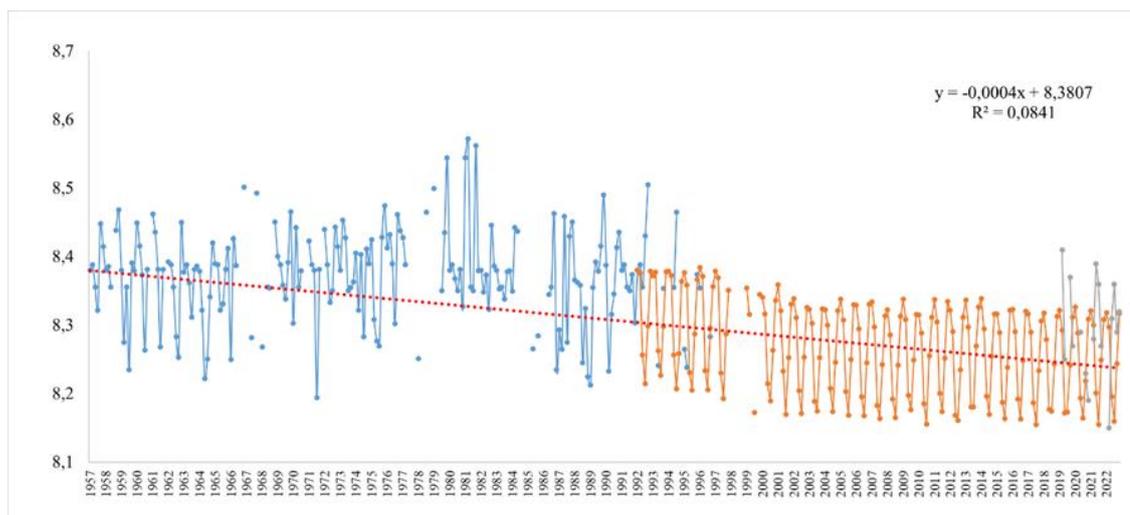


Рисунок 3.26. График временного хода рН и урвнение линейного тенда, где  $x$  – шаг (период времени – 2 месяца) за 1957–2022 гг. Линейный тренд значим на уровне значимости 95%. Синий график – данные наблюдений в период 1957–1996 гг, оранжевый график данные о рН из реанализа CMEMS BS-Biogeochemistry, серый график – современные данные экспедиционных исследований 2019–2022.

гг.

Как указано во введении, в ряде работ доказано, что подкисление (снижение величины рН) является результатом сдвига кислотно-щелочного равновесия, вызванного увеличением концентрации  $\text{CO}_2$  в поверхностных водах Мирового океана. Аналогичные процессы наблюдаются и в региональных масштабах, в частности, в Чёрном море (рисунок 3.26) [Гребнева, Шилин, 2025b].

Интеграция данных трех источников — натуральных наблюдений за период 1957–1996 гг., экспедиционных измерений 2019–2022 гг. и реанализа CMEMS BS-Biogeochemistry за 1992–2022 гг. — позволила впервые оценить скорость многолетнего изменения величины рН в глубоководной части Чёрного моря на временном масштабе более полувека. Объединенный временной ряд, охватывающий 65 лет, обеспечивает высокую репрезентативность получаемых оценок и позволяет снизить неопределенность, связанную с межгодовой изменчивостью.

Результаты анализа показали, что скорость падения рН составила  $-0,024$  ед. рН за 10 лет (рисунок 3.26). Полученная величина статистически значима на 95%-м доверительном уровне ( $p < 0,05$ ) и хорошо согласуется с оценками скорости подкисления, полученными для других регионов Мирового океана, где аналогичные значения составляют от  $-0,01$  до  $-0,03$  ед. рН за десятилетие.

При этом данные реанализа за период 1992–2022 гг. демонстрируют аналогичный отрицательный тренд, равный  $-0,024$  ед. рН за 10 лет (рисунок 3.27, 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 3.27, б). Это подтверждает устойчивость и согласованность наблюдаемых изменений кислотности вод Чёрного моря [Гребнева, Шилин, 2025b].

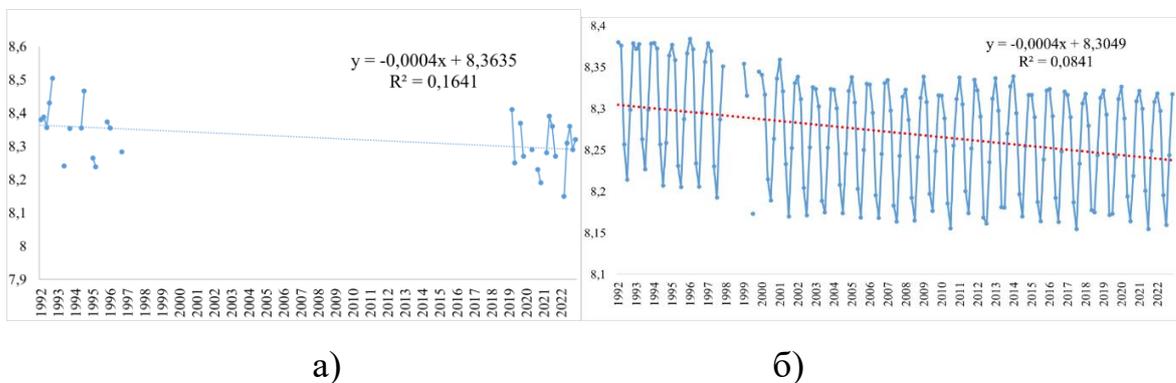


Рисунок 3.27. а) данные наблюдений 1992–2022 гг. и б) данные реанализа о рН 1992–2022 гг. Красная линия – линия тренда.

Высокая степень согласия между независимыми источниками данных (натурные наблюдения и реанализ) свидетельствует о надежности полученных оценок и позволяет исключить возможность того, что выявленный тренд обусловлен артефактами, связанными с особенностями конкретного массива данных. Более того, совпадение оценок тренда для двух разных временных интервалов 1957–2022 гг. и 1992–2022 гг. указывает на устойчивый характер

процесса подкисления в Чёрном море, по крайней мере, на протяжении последних шести десятилетий.

Настоящая работа впервые представляет количественную оценку скорости этого процесса подкисления основе объединения максимально полного массива данных наблюдений и реанализа.

Выявленная скорость подкисления ( $-0,024$  ед. рН за 10 лет) сопоставима с темпами закисления, наблюдаемыми в открытом океане, что свидетельствует о высокой уязвимости черноморской экосистемы к антропогенному воздействию. Учитывая важность рН как ключевого фактора, влияющего на физиологические процессы морских организмов (особенно кальцификаторов), полученные результаты имеют важное значение для прогнозирования экологических последствий изменения химического состава вод Чёрного моря в условиях продолжающегося глобального потепления и роста атмосферной концентрации  $\text{CO}_2$ .

### Выводы к Главе 3

Проведенный анализ пространственного распределения рН в Чёрном море выявил следующие закономерности. На поверхности моря величина рН составляет 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 отмечены 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.

Анализ вертикальной структуры показал, 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.

Анализ сезонной изменчивости показал, 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, соответственно, в марте и октябре. Наличие максимумов в эти периоды связано с процессами фотосинтеза, что согласуется с весенним и осенним пиками цветения фитопланктона. Основным минимумом рН в водах поверхностного слоя открытой части моря приходится на июль, вторичный – на декабрь - январь.

Пространственное распределение рН в северо-западной части Чёрного моря характеризуется среднегодовыми значениями в поверхностных водах 8,42–8,47 среднее по акватории 8,46. Максимальные величины 8,45–8,47 приурочены к зоне смешения речных и морских вод, тогда как в придельтовом участке, испытывающем прямое влияние стока р. Дунай рН воды 7,9–8,3, значения снижаются до 8,42–8,44.

Сезонная динамика рН в поверхностном слое зоны смешения имеет выраженный годовой цикл вклад 83%, с летним максимумом до 8,57 и зимним минимумом 8,33–8,34, обусловленный развитием фитопланктона. В придонном слое динамика 77,9% дисперсии контролируется деструкцией органического вещества, что приводит к летнему снижению рН до 8,24 при максимуме в феврале (8,40). Жизнедеятельность фито- и зоопланктона в отдельные периоды может вызывать экстремальное повышение рН – вплоть до 9,00, в том числе в явлениях «красных приливов».

В зоне прямого влияния стока (близ дельты) сезонный ход рН усложняется: вклад годовой гармоник снижен 73%, дополнительно проявляется четырёхмесячная составляющая 12,5%. Характерной особенностью является майский минимум рН = 8,47, отсутствующий в зоне смешения. Максимум значений

здесь отмечается летом: июнь, до 8,6, минимум — зимой: январь, 8,29; декабрь, 8,32). Отклик экосистемы на речной сток происходит с запаздыванием, обусловленным временем трансформации биогенной нагрузки в биомассу фитопланктона. В зоне смешения речных и морских вод максимум корреляции достигается через 2 месяца, в зоне прямого влияния стока (близ дельты) временной лаг увеличивается до 3 месяцев.

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

За период 1957–1996 гг. выполнен анализ влияния крупномасштабных атмосферных моде САК, ВАК, ВАЗРК и СК на изменчивость водородного показателя рН в Чёрном море. По данным натурных наблюдений получено, что в зимний период ВАК оказывает значимое влияние на аномалии рН. Положительная фаза (ВАК+) вызывает снижение рН на 0,08 ед., а отрицательная фаза (ВАК–) – повышение на 0,09 ед. рН. Данные реанализа за период 1992–2022 гг. позволили существенно детализировать выявленные закономерности и определить пространственную структуру поля отклика рН. В холодный период года установлено, что значимый отклик формируется преимущественно под воздействием отрицательной фазы ВАК, проявляясь как синхронно, так и с пролонгацией на следующий месяц. Наиболее выраженные положительные аномалии рН (до +0,028 ед.) наблюдаются в феврале в ответ на январский сигнал ВАК–. Устойчивые положительные аномалии величиной +0,016 ед. фиксируются в марте на сигнал ВАК– в феврале, а также +0,02 ед. рН в марте и апреле на сигнал ВАК– в марте. Отрицательные аномалии индекса ВАК– в ноябре и декабре приводят к возникновению положительных аномалий рН с ноября по декабрь величиной от 0,012 до 0,016 ед. рН. Пространственно данный сигнал устойчиво локализован в центрально-западной части моря. При этом для положительной фазы ВАК+ в холодный сезон статистически значимого отклика рН не обнаружено.

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 *M. 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 et al., 2005] по изучению влияния гиперкапнии на процессы биоминерализации у данного вида.

Основу исследования составили среднемесячные данные по водородному показателю pH морской среды, полученные из биогеохимического реанализа Чёрного моря [Grégoire, et al., 2020], а также морфометрические параметры двустворчатых моллюсков, заимствованные из работы [Вялова, 2023]. В соответствии с источником [Вялова, 2023], биологическим объектом изучения выступили взрослые особи мидии *Mytilus galloprovincialis*, собранные на аквакультурной ферме в бухте Ласпи (Чёрное море, южное побережье Крыма), средняя длина раковины которых составляла 55.71 мм.

Акватория исследования ограничена следующими границами. 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 Чёрного моря) (рис. 4.1).



Рисунок 4.1. Акватория исследования.

Временной ход величин рН рассчитан путем усреднения значений по пространству и в слое 0,25–30,34 м. Усреднение проводилось для каждого месяца за период с январь 1992 по декабрь 2022 гг (рис. 2, Азовское море не учитывается).

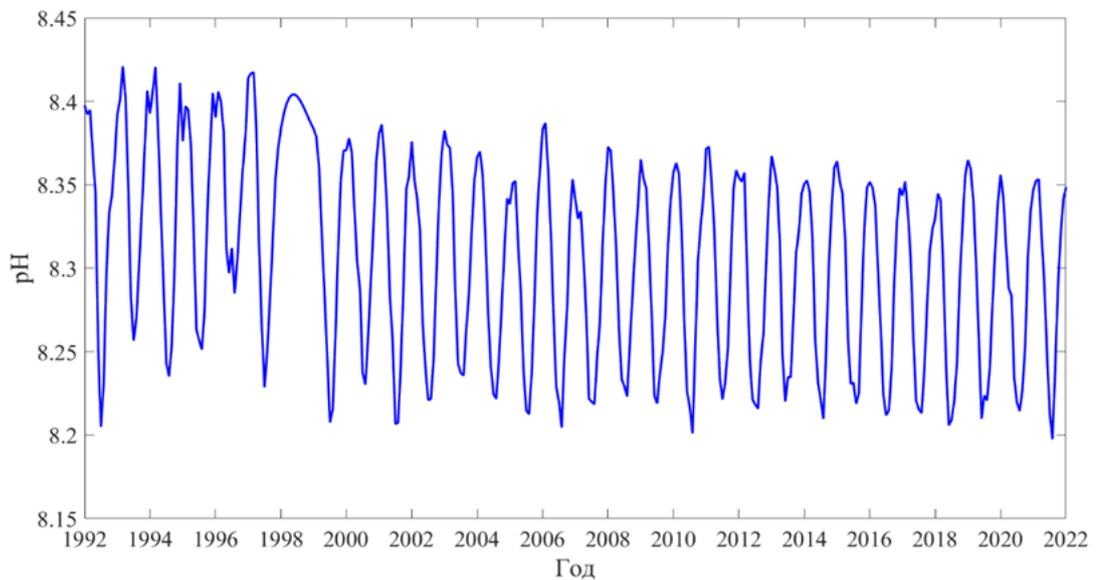


Рисунок 4.2. График временного хода водородного показателя (рН) за период: январь 1992 – декабрь 2022 гг., в районе 43.9°–46.5°с.ш. – 32°–39° в.д.

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,

$S_t$  - сезонная компонента,

$C_t$  - циклическая компонента (долгосрочные колебания)

$R_t$  - остаточная компонента (шум)

Трендовая компонента  $T_t$  временного ряда была выделена с использованием метода наименьших квадратов (МНК) [Drapet, 1998]. Для этого к исходным данным  $\{y_t\}_{t=1}^n$  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  $S_t$  (рис. 4.3, б) временного ряда определялась через метод скользящих средних с последующей коррекцией. Для ряда  $\{y_t\}_{t=1}^n$  с месячной сезонностью (период  $s=12$ ) расчет проводился в три этапа:

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

где  $N_m$  – количество наблюдений для месяца,  $m$ ,

Поскольку сумма полученных индексов  $S_m$  не равна нулю, для устранения смещения применялась процедура центрирования:

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

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

Построение сезонной компоненты:

$$S_t = \tilde{S}_{m(t)} \quad (4.6)$$

Для выявления циклических колебаний (рис 4.3, с) из временного ряда  $(y_t)$  были удалены трендовая  $(T_t)$  и сезонная  $(S_t)$ , компоненты  $(r_t = y_t - T_t - S_t)$ . После этого к остаточному сигналу  $(r_t)$  был применен спектральный анализ [Крук, Журавлева, 2013]. с последующей статистической проверкой значимости (F-тест) обнаруженных периодичностей [Draper, Smith, 1998]. Выявленные периодичности принимались статистически значимыми, если они обнаруживались на уровне доверия 95%.

Итоговая циклическая компонента  $C_t$  сформирована как суперпозиция  $k$  статистически значимых гармонических колебаний, выявленных в результате анализа:

$$C_t = \left[ \sum_{j=1}^k \hat{\beta}_{1j} \cdot \sin\left(\frac{2\pi t}{T_j}\right) + \hat{\beta}_{2j} \cdot \cos\left(\frac{2\pi t}{T_j}\right) \right] \quad (4.7)$$

где  $T_j$  – период значимой циклической составляющей, обнаруженный как значимый пик в периодограмме ряда остатков  $r_t$ ;  $\hat{\beta}_{1j}$ ,  $\hat{\beta}_{2j}$  – коэффициенты, оцененные методом наименьших квадратов для модели соответствующей периоду  $T_j$ ;  $k$  – общее количество значимых циклических компонент.

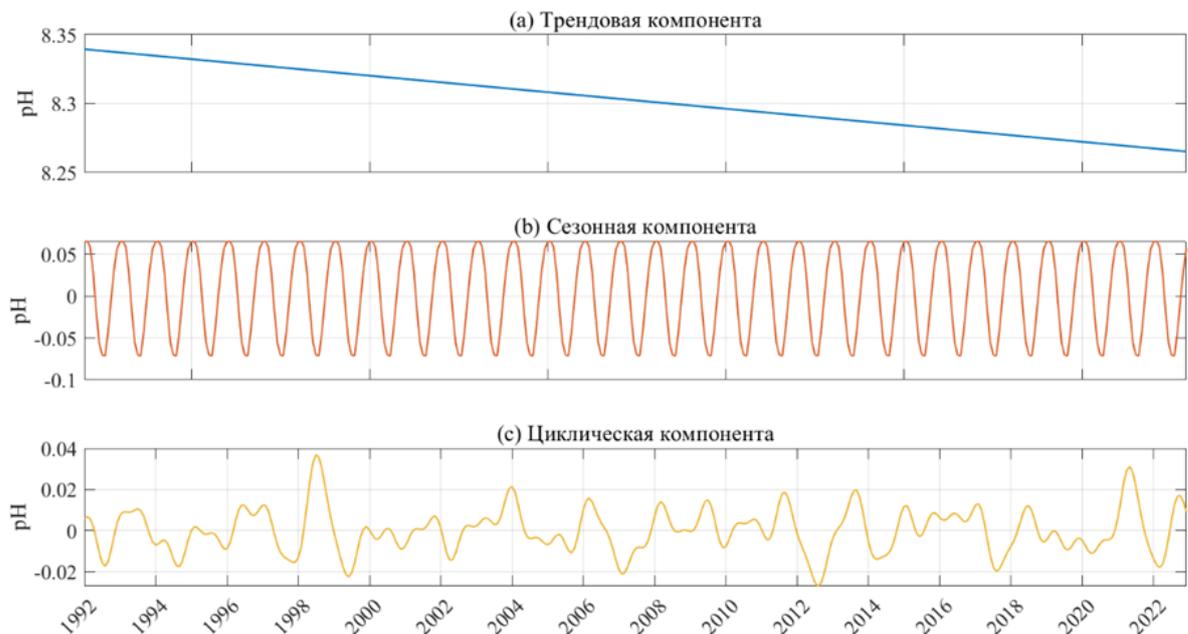


Рисунок 4.3. Результат декомпозиции временного хода рН. Трендовая компонента (а). Сезонные колебания (б). Циклическая компонента (с).

Для проверки гипотезы о постоянстве дисперсии остатков был применен тест Голдфелда-Квандта [Goldfeld, Quandt, 1965]. В соответствии с полученными результатами, 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).

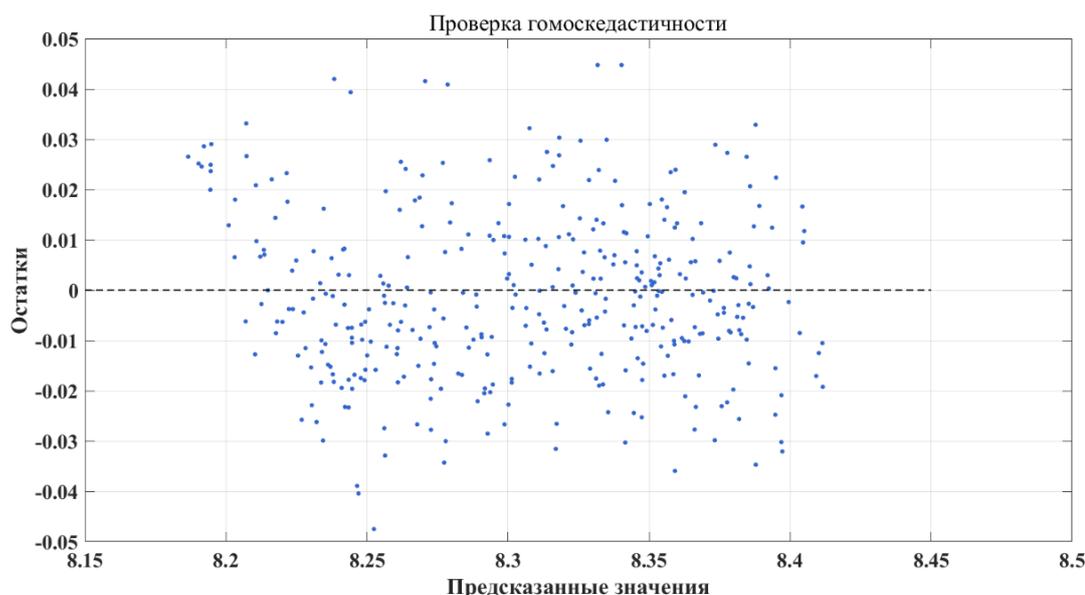


Рисунок 4.4. Диаграмма рассеяния остатков относительно предсказанных значений рН.

Для верификации предположения о нормальном распределении остатков был проведен комплекс статистических тестов. Тест Лиллиефорса [Lilliefors, 1967] (модификация Колмогорова-Смирнова) показал  $p$ -значение 0,0566, 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  $p$ -значение 0,0854, 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).

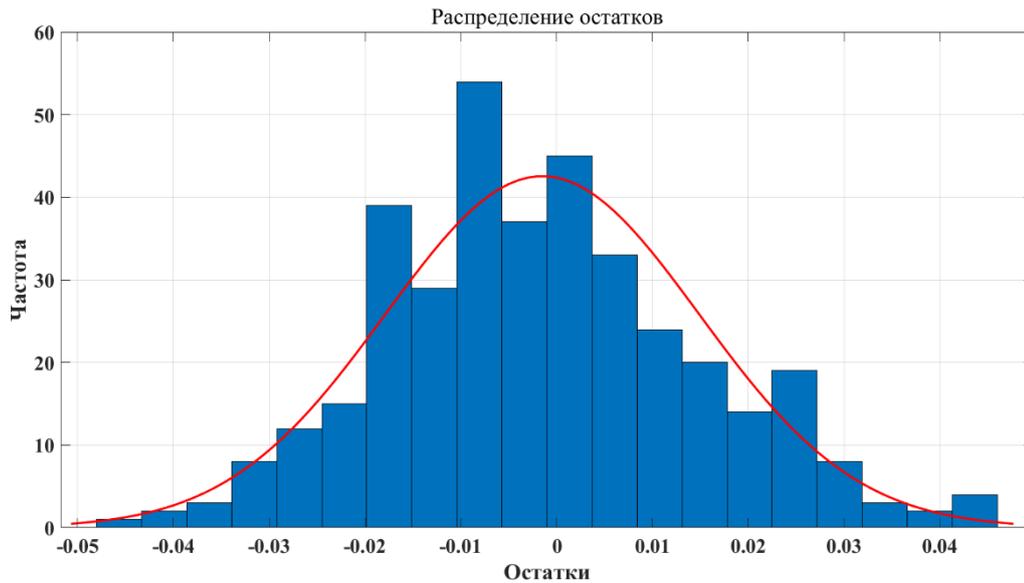


Рисунок 4.5. Гистограмма распределения остатков регрессионной модели с наложенной кривой нормального распределения.

Анализ остаточной компоненты подтвердил отсутствие в ней статистически значимых закономерностей, что соответствует свойствам «белого шума». Это свидетельствует о корректности выполненной декомпозиции и полноте выделения сигнала из исходного ряда.

На следующем этапе путём аддитивного объединения трёх компонент: трендовой, сезонной и циклической (рис. 4.3) был получен итоговый прогноз на период с января 2023 года по декабрь 2300 года (рис. 4.6).

За период с 1992 по 2022 год (рис. 4.6) определена устойчивая тенденция к снижению водородного показателя рН со скоростью около 0,02 единиц за десятилетие. Размах сезонных колебаний составляет 0,065 единиц. Циклическая

составляющая представлена наложением нескольких гармонических колебаний с периодами 30,1, 22,3, 19,7, 18,3, 16,0, 13,1 и 8,3 месяцев.

Прогнозное моделирование показывает, что к 2100 году значения водородного показателя рН могут находиться в диапазоне 8,00–8,16, а к 2300 году — снизиться до интервала 7.50–7.65. Полученная оценка ацидификации вод Чёрного моря демонстрирует определённые различия с глобальными трендами, представленными в общеокеанических моделях.

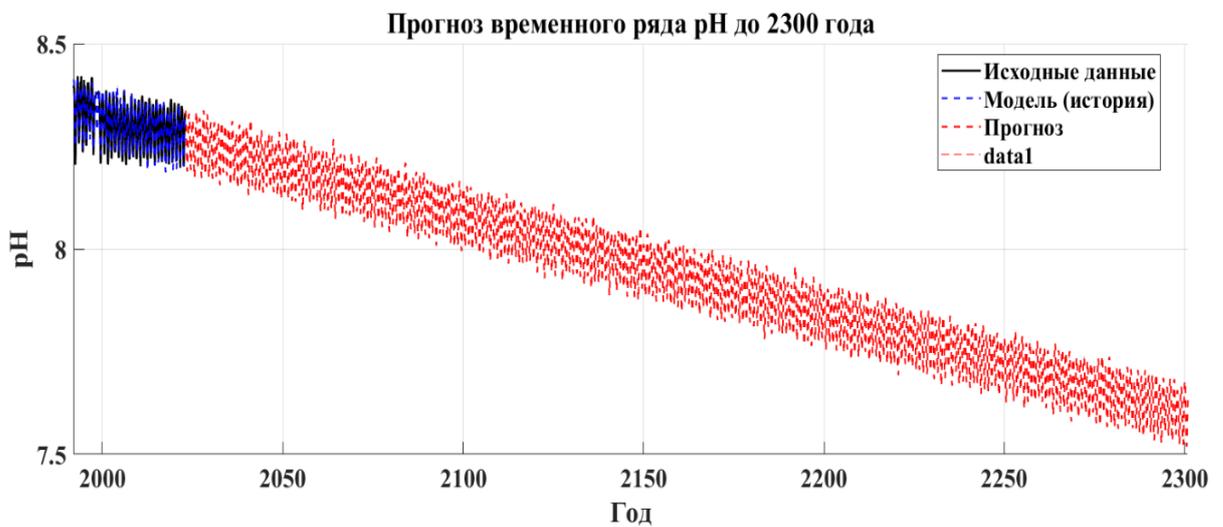


Рисунок 4.6. График временного хода рН акватории исследования за период с 1992–2022 гг. (синий) и график прогноза основан на суперпозиции компонент: тренд, сезонность, цикличность до 2300 г. (красный).

Современные представления о долгосрочных трендах закисления океана во многом основаны на фундаментальных работах [Caldeira, Wickett, 2003; Caldeira, Wickett, 2005]. В исследовании [Caldeira, Wickett, 2003] впервые была количественно оценена прямая связь между антропогенными выбросами  $\text{CO}_2$  и снижением рН морской воды. Авторы продемонстрировали, что поглощение океаном углекислого газа ведёт не к простому «растворению», а к химической реакции, смещающей равновесие карбонатной системы и повышающей

концентрацию ионов водорода. В последующей работе [Caldeira, Wickett, 2005] были представлены результаты численного моделирования с использованием океанической модели промежуточной сложности (НАМОСС). Модельный подход, использованный в исследовании, включал симуляцию ключевых процессов, определяющих состояние карбонатной системы: газообмен на границе раздела, океан-атмосфера, вертикальную адвекцию и перемешивание, а также биологический насос, опосредующий перенос углерода через продукцию и реминерализацию органического вещества. На основе этого было детально смоделировано взаимодействие растворённого  $\text{CO}_2$  с водой, приводящее к сдвигу равновесия в системе карбонатных ионов ( $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ) и, как следствие, к снижению рН и уровня насыщения карбонатом кальция.

Прогнозная методология, заложенная в этих работах, предполагала сценарий непрерывного роста концентрации  $\text{CO}_2$  в атмосфере. Моделирование показало, что к 2100 году средний рН океана может снизиться на 0,3–0,5 единицы относительно доиндустриального уровня, а к 2300 году — на 0,7–0,8 единицы. Эти выводы, полученные на заре системного изучения проблемы закисления океана, легли в основу более поздних и сложных моделей [Orr et. al., 2005]. В работе [Orr et. al., 2005] был реализован многомодельный подход к оценке будущего закисления океана. Авторы провели сравнительный анализ результатов 13 независимых трёхмерных биогеохимических моделей, что на тот момент стало наиболее масштабным проектом по согласованию прогнозов в данной области и существенно повысило надёжность выводов. Моделирование выполнялось по сценарию, предполагавшему рост концентрации  $\text{CO}_2$  в атмосфере до ~800 ppm к концу XXI века. Согласованный прогноз ансамбля моделей показал, что к 2100 году среднее снижение рН поверхностного слоя океана составит 0,3–0,4 единицы относительно доиндустриального периода, тем самым уточнив предыдущие оценки [Caldeira, Wickett, 2003; Caldeira, Wickett, 2005].

Развивая подход, заложенный в исследованиях [Caldeira, Wickett, 2003; Caldeira, Wickett, 2005], авторы работы [Orr et. al., 2005] также выполнили

комплексную оценку изменений не только водородного показателя (pH), но и ключевых параметров карбонатной системы, в первую очередь — степени насыщения морской воды карбонатом кальция, критически важным для организмов с минеральным скелетом. Авторы подтвердили, что главная опасность заключается не в снижении pH как таковом, а в сопутствующем падении степени насыщения морской воды карбонатом кальция, особенно его метастабильной формой — арагонитом. Дефицит карбоната кальция в воде создаёт для живых организмов двойную проблему [Orr et. al., 2005]. Во-первых, низкая концентрация доступного карбоната ( $\Omega < 1$ ) делает процесс построения раковин и скелетов (биогенная кальцификация) физиологически чрезвычайно трудным и энергозатратным. Во-вторых, в такой химически агрессивной (недонасыщенной) среде вода начинает растворять уже существующие кальциевые структуры, приводя к прямой коррозии раковин и скелетов. Согласно результатам моделирования: к 2050 году поверхностные воды Южного океана станут недонасыщенными по арагониту. А к 2100 году эта зона недонасыщения распространится на весь Южный океан и проникнет в субарктическую часть Тихого океана [Orr et. al., 2005]. Это означает, что первые экосистемы, где условия станут непригодными для арагонитовых кальцификаторов, появятся в течение жизни одного-двух поколений, а не через столетия. В результате установило, что вред для кальцифицирующих организмов — это не отдалённая гипотетическая угроза, а неизбежное следствие текущих выбросов CO<sub>2</sub>, первые последствия которого могут проявиться в высокоширотных экосистемах уже к середине XXI века.

В отличие от этих глобальных прогнозов, результаты нашего регионального моделирования для северо-восточной части Чёрного моря указывают на менее выраженную динамику закисления (рис. 4.6) [Caldeira, Wickett, 2003; Caldeira, Wickett, 2005; Orr et. al., 2005]. Одна из причин этого расхождения связана с особенностью карбонатной системы Чёрного моря. В поверхностных водах величины pH на 0.1 – 0.3 выше, чем в водах Мирового океана [Скопинцев, 1975].

Важно также отметить, что представленная модель включает расчёт пространственно-временной неоднородности водородного показателя в прибрежных водах, подверженных существенному влиянию хозяйственной деятельности. В глобальных оценках эти локальные особенности теряются при усреднении данных.

#### 4.2 Влияние прогнозируемого снижения рН Чёрного моря на рост мидии *M. Galloprovincialis*

Биологические последствия для Чёрного моря, несмотря на относительно умеренное снижение рН, могут оказаться сопоставимыми с глобальными оценками из-за кумулятивного воздействия дополнительных стрессоров-факторов. Особую значимость приобретает совместный 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 рН, 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 Чёрного 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 pH, вероятно, не приведёт 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 pH 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 *M. 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.

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

Группа при нормальных условиях pH 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:

$$\text{Снижение} = \frac{26,5-20}{26,5} \times 100\% = 24,53\% \quad (4.8)$$

(2). Экстраполяция на черноморскую популяцию:

$$\text{Средняя длина раковины} = 55,71 \text{ мм}$$

Применяем выявленный коэффициент снижения:

$$\text{Длина раковины } M. \text{ galloprovincialis} = 55,71 \text{ мм} \times (1-0,2453) = 42,044 \text{ мм}$$

Прогнозируемый размер раковины снизится до 42,04 мм ( $\Delta=13.67$  мм)

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

Количественная оценка эффекта составляет:

$$L_{pH} = 55,71 \times (1 - 0,2453) = 42,04 \text{ мм} \quad (4.9)$$

Следовательно, в условиях прогнозируемого подкисления вод (рН 7,5–7,65) к концу XXIII века, линейный размер раковины черноморской мидии *M. galloprovincialis* может сократиться на 13,67 мм, составив 42,04 мм.

Разработанная регрессионная модель получена для уровня антропогенной нагрузки, амплитуды естественной изменчивости и экосистемных связей в историческом периоде 1992–2022 гг. Вероятные будущие изменения биоты, регионального климата и антропогенных факторов при построении регрессионных соотношений не учитывались. Прямая экстраполяция закономерностей выявленной изменчивости рН в историческом периоде до 2300 г. носит оценочный

характер и необходима для понимания масштаба вероятных будущих изменений рН в рассматриваемой акватории [Гребнева, Шилин, 2026].

#### Выводы по Главе 4

Разработанная модель, учитывающая региональные особенности Чёрного моря, позволяет более точно прогнозировать последствия подкисления по сравнению с глобальными моделями. По результатам декомпозиции определены устойчивые сезонные колебания водородного показателя со средней амплитудой 0,065 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 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 *M. 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 Чёрном море. Для глубоководной части моря получены закономерности среднемноголетнего 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 воздействием речных вод на сезонную динамику рН, проявляющееся через изменение биологической продуктивности и стратификации водных масс.

Определены квазидекадные циклические колебания рН и оценена их связь с климатическими процессами. Показано, что изменчивость водородного показателя в геосистеме Чёрного моря обусловлена влиянием крупномасштабной атмосферной циркуляции, что подтверждается значимыми результатами композитного анализа с индексом Восточно-Атлантического колебания (ВАК).

На основе интеграции натуральных данных и численного моделирования впервые проведена точная оценка скорости подкисления вод Чёрного моря за 65-летний период 1957-2022 гг. На основе данных численного моделирования создана региональная прогностическая модель подкисления, учитывающая специфические гидрологические и биогеохимические особенности Чёрного моря, что обеспечивает более точные прогнозы по сравнению с глобальными моделями.

Основные научные результаты диссертационной работы могут быть сведены к следующему.

1. Выявлены характеристики климатического поля рН в глубоководной части Чёрного 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 значениями 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 сезонные 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 фитопланктона. 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 изменяются в пределах 8,42–8,47 при среднем по полю значении 8,46. Максимальные значения 8,45–8,47 сосредоточены в районе трансформации и перемешивания речных и морских вод, тогда как вблизи дельты р. Дунай, в области превалирования речных вод, наблюдаются более низкие величины – 8,42–8,44.

Установлено, что в поверхностном слое зоны смешения сезонная динамика рН имеет выраженный годовой цикл (вклад 83% дисперсии) с летним максимумом до 8,57 и зимним минимумом 8,33–8,34, что обусловлено развитием фитопланктона, стимулируемым поступлением биогенов со стоком реки. В придонном слое динамика (77,9% дисперсии) контролируется преимущественно процессами деструкции органического вещества, приводящими к снижению рН в летний период до 8,24 при максимуме в феврале 8,40.

В акватории непосредственной близости к дельте, находящейся под прямым влиянием стока, сезонный ход рН аппроксимируется суммой двух гармоник: годовой (73%) и четырёхмесячной (12,5%). Вклад годовой гармоник здесь снижен, а сигнал усложняется, что указывает на более сложную и быструю реакцию гидрохимического режима на локальные изменения речного стока. Характерной особенностью является майский минимум рН = 8,47, отсутствующий в зоне смешения, максимальные значения отмечаются летом: июнь, до 8,6, минимальные – зимой: январь – 8,29, декабрь – 8,32.

Количественная оценка временной связи между гидрологическим и биогеохимическим циклами показала, что отклик экосистемы на сток происходит с характерным запаздыванием. В зоне смешения речных и морских вод максимум корреляции достигается через 2 месяца, что соответствует периоду трансформации биогенной нагрузки в биомассу фитопланктона. В зоне прямого влияния стока (близ дельты) временное запаздывание увеличивается до 3 месяцев.

3. По данным наблюдений 1957–1996 гг. получено, что в зимний период, ВАК оказывает значимое влияние на возникновение аномалий рН в поверхностном слое центральной части Чёрного моря. Положительная фаза (ВАК+) вызывает снижение рН на 0,08 ед., а отрицательная фаза (ВАК–) – повышение на 0,09 ед. Данные реанализа за период 1992–2022 гг. детализировали выявленные закономерности. В холодный период года установлено, что значимый отклик формируется преимущественно под воздействием отрицательной фазы ВАК, проявляясь как синхронно, так и с пролонгацией на следующий месяц. Наиболее выраженные положительные аномалии рН (до +0,028 ед.) наблюдаются в феврале в ответ на январский сигнал ВАК–. Устойчивые положительные аномалии величиной +0,016 ед. фиксируются в марте на сигнал ВАК– в феврале, а также +0,02 ед. рН в марте и апреле на сигнал ВАК– в марте. Отрицательные аномалии индекса ВАК– в ноябре и декабре приводят к возникновению положительных аномалий рН с ноября по декабрь величиной от 0,012 до 0,016 ед. рН. Пространственно данный сигнал устойчиво локализован в центрально-западной части моря. При этом для положительной фазы ВАК+ в холодный сезон статистически значимого отклика рН не обнаружено.

4. Объединённые данные контактных наблюдений и результатов численного моделирования подтвердили наличие устойчивого отрицательного тренда рН в поверхностных водах глубоководной части Чёрного моря. Величина тренда составила –0,024 ед. рН за 10 лет как для длительного периода 1957–2022 гг., так и для более короткого 1992–2022 гг., что свидетельствует о высокой устойчивости выявленной тенденции и её независимости от периода осреднения.

5. Разработанная прогностическая модель рН, учитывающая региональные особенности в северо-восточной части Чёрного моря, выявила выраженную сезонную цикличность с амплитудой колебаний 0,065 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 *M. 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

ВАК – ВОСТОЧНО-АТЛАНТИЧЕСКИЕ КОЛЕБАНИЕ

ВА/ЗРК – ВОСТОЧНО-АТЛАНТИЧЕСКОЕ–ЗАПАДНО-РОССИЙСКОЕ  
КОЛЕБАНИЕ

ВМО – ВСЕМИРНАЯ МЕТЕОРОЛОГИЧЕСКАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ

МНК – МЕТОД НАИМЕНЬШИХ КВАДРАТОВ

ОЧТ – ОСНОВНОЕ ЧЕРНОМОРСКОЕ ТЕЧЕНИЕ

САК – СЕВЕРО-АТЛАНТИЧЕСКОЕ КОЛЕБАНИЕ

СЗЧМ – СЕВЕРО-ЗАПАДНАЯ ЧАСТЬ ЧЁРНОГО МОРЯ

СК – СКАНДИНАВСКОЕ КОЛЕБАНИЕ

СКО – СРЕДНЕКВАДРАТИЧЕСКОЕ ОТКЛОНЕНИЕ

ТПО – ТЕМПЕРАТУРА ПОВЕРХНОСТИ ОКЕАНА

GRDC – GLOBAL RUNOFF DATA CENTRE

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Аверьянова Е. А. Влияние североатлантического и восточно-атлантического колебаний на завихренность касательного напряжения трения ветра над Чёрным морем / Е. А. Аверьянова, А. В. Губарев, А. Б. Полонский // Метеорология и гидрология. – 2022. – № 1. – С. 24–35.
2. Алекин О. А. Руководство по химическому анализу вод суши / О. А. Алекин, А. Д. Семенов, Б. А. Скопинцев. – Ленинград : Гидрометеиздат, 1973. – 272 с.
3. Андрусов Н. И. Некоторые результаты экспедиции «Черноморца». К вопросу о происхождении сероводорода в водах Чёрного моря // Известия Императорского Русского географического общества. – 1892. – Т. 28, вып. 4. – С. 37–397.
4. АБН24, 2026: Общий объем добычи водных биоресурсов на Кубани увеличился на 54% // АБН24 : [сайт]. – 2026. – 6 февраля. – URL: <https://abnews.ru/ug/news/krasnodar/2026/2/6/obshhij-obem-dobychi-vodnyh-bioresursov-na-kubani-velichilsya-na-54> (дата обращения: 22.03.2026).
5. Бардин М. Ю. Особенности изменчивости циклонической активности в умеренных широтах Северного полушария, связанные с ведущими модами атмосферной циркуляции в Атлантико-Европейском секторе / М. Ю. Бардин, Т. В. Платова, О. Ф. Самохина // Фундаментальная и прикладная климатология. – 2015. – Т. 2. – С. 14–40.
6. Безбородов А. А. Новые данные о распределении кислорода на границе аэробных вод в Черном море. Пересмотр устоявшихся представлений / А. А. Безбородов, А. А. Новоселов. – Севастополь : МГИ АНУ, 1989. – 18 с. – Деп. в ВИНТИ 1989, № 6773-В 89. – Текст : непосредственный.
7. Белогорская Е. В. Распределение фитопланктона в Чёрном море / Е. В. Белогорская, Т. М. Кондратьева // Исследования планктона Чёрного и Азовского морей. – Киев : Наукова думка, 1965. – С. 36–68.

8. Берлинский Н. А. К вопросу о трансграничном влиянии в устьевой области Дуная / Н. А. Берлинский, Ю. М. Деньга, Ю. И. Попов [и др.] // Вестник Одесского университета. – 2010. – Т. 15, вып. 10. – С. 93–103.
9. Богатова Ю. И. Гидрохимический режим украинского участка взморья Дуная // Водные ресурсы. – 2013. – Т. 40, № 3. – С. 295–305.
10. Боровская Р. В. Прибрежный черноморский апвеллинг и межгодовая изменчивость его интенсивности / Р. В. Боровская, Б. Н. Панов, Е. О. Спиридонова, Л. А. Лексикова, М. В. Кириллова // Экологическая безопасность прибрежной и шельфовой зон и комплексное использование ресурсов шельфа. – Севастополь, 2005. – Вып. 12. – С. 42–48.
11. Бруевич С. В. Химия и биологическая продуктивность Черного моря // Труды Института океанологии АН СССР. – 1953. – Т. 7. – С. 135.
12. Васильев В. П. Аналитическая химия : в 2 книгах / Москва : Дрофа, 2002. – Кн. 2 : Физико-химические методы анализа. – 384 с.
13. Вялова О. Ю. Метаболический отклик культивируемых двустворчатых моллюсков на закисление Черного моря // Экологическая безопасность прибрежной и шельфовой зон моря. – 2023. – № 4. – С. 73–86.
14. Газетов Е. И. Исследование изменчивости основных физико-химических характеристик морских вод вблизи острова Змеиный в 2004–2013 гг. / Е. И. Газетов, В. И. Мединец // Вісник ОНУ. Серія: Географічні та геологічні науки. – 2016. – Т. 21, вип. 2. – С. 24–45.
15. Газетов Е. И. Особенности вертикального распределения гидрологических и гидрохимических параметров вокруг Змеиного острова в водах Чёрного моря в период 2003–2013 годов // Вісник Одеського національного університету. Географічні та геологічні науки. – 2014. – Т. 19, вип. 2. – С. 122–134.
16. Георгиева Л. В. Видовой состав и динамика фитоценоза // Планктон Черного моря. – Киев : Наукова думка, 1993. – С. 31–55.
17. Гидрометеорология и гидрохимия морей СССР / под редакцией А. И. Симонова, Э. Н. Альтмана, Д. Е. Гершановича. – Санкт-Петербург :

Гидрометеиздат, 1992. – Т. 4 : Черное море. – Вып. 2 : Гидрохимические условия и океанологические основы формирования биологической продуктивности. – 220 с.

18. 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. – 2025а. – № 3. – С. 212–221.

19. 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. – 2025b. – № 3. – С. 198–211.

20. Гребнева Е. А., Шилин М. Б. Воздействие динамики водородного показателя рН на кальцифицирующие организмы на примере черноморской мидии *Mytilus galloprovincialis* // Грозненский естественнонаучный бюллетень. – 2026. – Т. 11, № 1 (43). – С. 20–28.

21. Дайтч А. Г. Прикладная эконометрика / Москва : Дело, 2018. – 576 с.

22. Добржанская М. А. Основные черты гидрохимического режима Черного моря // Труды СБС ЛИ СССР. – 1960. – Т. 13. – С. 325–378.

23. Дробышевский С. Эконометрический анализ динамических рядов основных макроэкономических показателей / С. Дробышевский, В. Носко, Р. Энтов, А. Юдин. – Москва : Институт экономики переходного периода, 2001. – 248 с.

24. Дроздов В. В. Комплексная геоэкологическая оценка состояния экосистем внутренних морей: научно-практические подходы и методы // Ученые записки. – 2015. – № 41. – С. 174–187.

25. Евстигнеев В. П. Ветроволновые условия прибрежной зоны Азово-Черноморского региона / В. П. Евстигнеев, В. А. Наумова, Е. Н. Воскресенская [и др.]. – Севастополь : ИПТС, 2017. – 320 с.

26. Екосистема узмор'я Української дельти Дунаю / відп. ред. Л. В. Воробйова. – Одеса : Астропринт, 1998. – 332 с.
27. Ефимов В. В. Климатические характеристики изменчивости поля ветра в Черноморском регионе – численный реанализ региональной атмосферной циркуляции / В. В. Ефимов, А. Е. Анисимов // Известия РАН. Физика атмосферы и океана. – 2011. – Т. 47, № 3. – С. 1–13.
28. Зацепин А. Г. Бассейновая циркуляция и мезомасштабная динамика Черного моря под ветровым воздействием / А. Г. Зацепин, В. В. Кременецкий, С. В. Станичный [и др.] // Современные проблемы динамики океана и атмосферы. – Москва : ТРИАДА ЛТД, 2010. – С. 347–368.
29. Зорич В. А. Математический анализ. – Москва : Физматлит, 1984. – 544 с.
30. Кириленко Н. Ф. Изменчивость содержания Хлорофилла-А в северо-западной части Черного моря в современных климатических условиях / Н. Ф. Кириленко, В. П. Евстигнеев // Системы контроля окружающей среды. – 2017. – Вып. 10 (30). – С. 80–87.
31. Кириленко Н. Ф. Влияние речного стока на экологические условия северо-западной области черноморского региона по данным контактных и дистанционных измерений / Н. Ф. Кириленко, В. М. Кушнир, Е. М. Лемешко // Геоинформатика. – 2009. – № 4. – С. 1–7.
32. Коновалов С. К. Водородный показатель (рН) вод Черного моря / С. К. Коновалов, А. И. Рябинин // Метеорология и гидрология. – 1987. – № 10. – С. 75–81.
33. Косарев А. Н. Гидрологическая структура вод северо-западной части Черного моря / А. Н. Косарев, В. С. Архипкин, М. В. Катышева // Вестник Московского университета. Серия 5: География. – 2001. – № 5. – С. 50–55.
34. Кондратьев С. И. Особенности пространственного распределения кислорода в водах приустьевого взморья Дуная в 1997–2010 годах // Морской гидрофизический журнал. – 2014. – № 3. – С. 60–76.

35. Кремер Н. Ш. Эконометрика / Н. Ш. Кремер, Б. А. Путко. – Москва : ЮНИТИ-ДАНА, 2010. – 328 с.
36. Кретович В. Л. Биохимия растений / В. Л. Кретович. – Москва : Высшая школа, 1980. – 268 с.
37. Крук Б. И. Основы спектрального анализа / Б. И. Крук, О. Б. Журавлева. – Москва : Горячая линия – Телеком, 2013. – 148 с.
38. Краснодарский край – третий в России по производству устриц и мидий // РБК : [сайт]. – 2019. – 18 июля. – URL: <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).
39. Кукушкин А. С. Многолетняя сезонная изменчивость прозрачности вод в поверхностном слое глубоководной части Черного моря / А. С. Кукушкин // Метеорология и гидрология. – 2014. – № 3. – С. 63–74.
40. Куфтаркова Е. А. Сезонный карбонатный цикл изменений карбонатной системы в Севастопольской бухте / Е. А. Куфтаркова // Экология моря. – 1980. – Вып. 1. – С. 41–47.
41. Маккавеев П. Н. Работы по изучению приустьевых областей малых и средних рек в прибрежной зоне российского сектора Черного моря / П. Н. Маккавеев, А. А. Полухин, С. В. Степанова // Экологическая безопасность прибрежной и шельфовой зон и комплексное использование ресурсов шельфа. – 2013. – № 27. – С. 412–417.
42. Мальцев К. А. Построение моделей пространственных переменных (с применением пакета Surfer) / К. А. Мальцев, С. С. Мухарамова. – Казань : Казанский университет, 2014. – 103 с.
43. Маньковский В. И. Гидрооптические характеристики Черного моря / В. И. Маньковский, М. В. Соловьев, Е. В. Маньковская. – Севастополь : МГИ НАН Украины, 2009. – С. 10–24.

44. Маштакова Г. П. Сезонная динамика фитопланктона восточной части Черного моря / Г. П. Маштакова // Труды Института рыбного хозяйства и океанографии. – 1968. – Вып. 27. – С. 60–72.

45. Научно-технический отчёт [по результатам] 63-го рейса НИС «Миклухо-Маклай» (Чёрное море, западная часть) (15 августа – 29 сентября 1974 года) / АН УССР, Институт биологии южных морей имени А. О. Ковалевского, Одесское отделение // Научный архив ИнБЮМ. – 1974. – Ед. хр. 206. – 48 л. ; прил. 13 л.

46. 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.

47. Нестеров Е. С. О восточно-атлантическом колебании циркуляции атмосферы // Метеорология и гидрология. – 2009. – № 12. – С. 32–40.

48. Нестеров Е. С. Особенности состояния океана и атмосферы в разных фазах североатлантического колебания // Метеорология и гидрология. – 1998. – № 8. – С. 74–82.

49. Нестерова Д. А. Развитие *Exuviella cordata* и явление «красного прилива» в северо-западной части Черного моря // Биология моря. – 1979. – Вып. 5. – С. 24–29.

50. Основы биологической продуктивности Черного моря / под редакцией В. Н. Грезе. – Киев : Наукова думка, 1979. – 392 с.

51. Отчёт отряда биологии [по результатам] Атлантической экспедиции Морского гидрофизического института АН УССР, 14-й рейс НИС «Михаил Ломоносов» (август-ноябрь 1963 г.) / АН УССР, Институт биологии южных морей // Научный архив ИнБЮМ. – Севастополь, 1963. – 22 л.

52. Отчёт отряда гидробиологии [по результатам] 7-го рейса НИС «Академик Вернадский» (26 апреля – 18 августа 1973 г.) / Морской гидрофизический институт АН УССР; Институт биологии южных морей АН УССР // Научный архив ИнБЮМ. – 1973. Оп. № 4 (Т2). Ед. хр. 1901. – 27 л.

53. Отчёт отряда биологии [по результатам] 9-го рейса НИС «Академик Вернадский» / АН УССР, Институт биологии южных морей имени А. О. Ковалевского // Научный архив ИнБЮМ. – 1974. Ед. хр. 291. – 40 л.
54. Отчёт отряда биолюминесценции [по результатам] 30-й Атлантической экспедиции НИС «Михаил Ломоносов» (15.04. – 28.08. 1976 г.) / АН УССР, Институт биологии южных морей ; Морской гидрофизический институт // Научный архив ИнБЮМ. – Севастополь, 1976а. – Инв. № 321. – 60 л.
55. Отчёт отряда пищевых цепей [по результатам] 30-й Атлантической экспедиции НИС «Михаил Ломоносов» (15.04. – 28.08. 1976 г.) / АН УССР, Институт биологии южных морей; Морской гидрофизический институт // Научный архив ИнБЮМ. – Севастополь, 1976б. – Инв. № 318. – 45 л.
56. Отчёт отряда гидрохимии [по результатам] 30-й Атлантической экспедиции НИС «Михаил Ломоносов» (15.04. – 28.08. 1976 г.) / АН УССР, Институт биологии южных морей; Морской гидрофизический институт // Научный архив ИнБЮМ. – Севастополь, 1976с. – Инв. № 330. – 58 л.
57. Отчёт отряда зоопланктона [по результатам] 30-й Атлантической экспедиции НИС «Михаил Ломоносов» (15.04. – 28.08. 1976 г.) / АН УССР, Институт биологии южных морей; Морской гидрофизический институт // Научный архив ИнБЮМ. – Севастополь, 1976д. – Инв. № 356. – 71 л.
58. Отчёт отряда гидрологии [по результатам] 30-й Атлантической экспедиции НИС «Михаил Ломоносов» (15.04. – 28.08. 1976 г.) / АН УССР, Институт биологии южных морей; Морской гидрофизический институт // Научный архив ИнБЮМ. – Севастополь, 1976е. – Инв. № 332. – 53 л.
59. Отчёт отряда гидробиологии [по результатам] 30-й Атлантической экспедиции НИС «Михаил Ломоносов» (15.04. – 28.08. 1976 г.) / АН УССР, Институт биологии южных морей; Морской гидрофизический институт // Научный архив ИнБЮМ. – Севастополь, 1976ф. – Инв. № 333. – 53 л.
60. Отчёт отряда рельефа дна [по результатам] 30-й Атлантической экспедиции НИС «Михаил Ломоносов» (15.04. – 28.08. 1976 г.) / АН УССР,

Институт биологии южных морей имени; Морской гидрофизический институт // Научный архив ИнБЮМ. – Севастополь, 1976g. – Инв. № 312. – 71 л.

61. Отчёт отряда взвесей и растворённого органического вещества [по результатам] 30-й Атлантической экспедиции НИС «Михаил Ломоносов» (15.04. – 28.08. 1976 г.) / АН УССР, Институт биологии южных морей; Морской гидрофизический институт // Научный архив ИнБЮМ. – Севастополь, 1976h. – Инв. № 326. – 44 л.

62. Отчёт отряда течений [по результатам] 30-й Атлантической экспедиции НИС «Михаил Ломоносов» (15.04. – 28.08. 1976 г.) / АН УССР, Институт биологии южных морей; Морской гидрофизический институт // Научный архив ИнБЮМ. – Севастополь, 1976i. – Инв. № 314. – 33 л.

63. Отчёт группы главного инженера [по результатам] 30-й Атлантической экспедиции НИС «Михаил Ломоносов» (15.04. – 28.08. 1976 г.) / АН УССР, Институт биологии южных морей; Морской гидрофизический институт // Научный архив ИнБЮМ. – Севастополь, 1976j. – Инв. № 329. – 102 л.

64. Отчёт начальника экспедиции о проделанной работе с 17 апреля по 03 августа 1976 г. [по результатам] 30-й Атлантической экспедиции НИС «Михаил Ломоносов» (15.04. – 28.08. 1976 г.) / авт. А. В. Ковалев ; АН УССР, Институт биологии южных морей; Морской гидрофизический институт // Научный архив ИнБЮМ. – Севастополь, 1976k. – Инв. № 359. – 114 л.

65. Отчёт о проделанной работе в 119-м рейсе НИС «Академик А. Ковалевский» (31.08. – 20.10.1990 г.) / АН УССР, Институт биологии южных морей // Научный архив ИнБЮМ. – Севастополь, 1991. – Инв. № 949. – 270 л.

66. Отчёт о работе группы биологии в 35-м рейсе НИС «Михаил Ломоносов» в Чёрном море за период с 26 июля по 22 августа 1978 г. / АН УССР, Институт биологии южных морей имени А. О. Ковалевского // Научный архив ИнБЮМ. – Севастополь, 1978. – 11 л.

67. Отчёт о выполнении морских научных исследований в 2019 году в экспедиции НИС «Профессор Водяницкий» 111 рейс Чёрное море (06 декабря 2019

г. - 30 декабря 2019 г.) : отчёт (заключит.) / ФИЦ «Институт биологии южных морей им. А. О. Ковалевского РАН» – Севастополь, 2019. – 191 с.

68. Отчёт о выполнении морских научных исследований в 2020 году в экспедиции НИС «Профессор Водяницкий» 113 рейс Чёрное море (04 июня 2020 г. - 27 июня 2020 г.) : отчёт (заключит.) / ФИЦ «Институт биологии южных морей им. А. О. Ковалевского РАН». – Севастополь, 2020а. – 217 с.

69. Отчёт о выполнении морских научных исследований в 2020 году в экспедиции НИС «Профессор Водяницкий» 114 рейс Чёрное море (15 сентября 2020 г. - 10 октября 2020 г.) : отчёт (заключит.) / ФИЦ «Институт биологии южных морей им. А. О. Ковалевского РАН» – Севастополь, 2020б. – 230 с.

70. Отчёт о выполнении морских научных исследований в 2021 году в экспедиции НИС «Профессор Водяницкий» 116 рейс Чёрное море (22 апреля 2021 г. – 15 мая 2021 г.) : отчёт (заключит.) / ФИЦ «Институт биологии южных морей им. А. О. Ковалевского РАН». – Севастополь, 2021а. – 222 с.

71. Отчёт о выполнении морских научных исследований в 2021 году в экспедиции НИС «Профессор Водяницкий» 117 рейс Чёрное море (29 июня 2021 г. – 09 июля; 30 июля – 09 августа 2021 г.) : отчёт (заключит.) / ФИЦ «Институт биологии южных морей им. А. О. Ковалевского РАН». – Севастополь, 2021б. – 207 с.

72. Отчёт о выполнении морских научных исследований в 2022 году в экспедиции НИС «Профессор Водяницкий» 121 рейс Чёрное море (20 апреля 2022 г. – 13 мая 2022 г.) : отчёт (заключит.) / ФИЦ «Институт биологии южных морей им. А. О. Ковалевского РАН». – Севастополь, 2022а. – 147 с.

73. Отчёт о выполнении морских научных исследований в 2022 году в экспедиции НИС «Профессор Водяницкий» 123 рейс Чёрное море (16 августа 2022 г. – 08 сентября 2022 г.) : отчёт (заключит.) / ФИЦ «Институт биологии южных морей им. А. О. Ковалевского РАН». – Севастополь, 2022б. – 139 с.

74. Отчёт о выполнении морских научных исследований в 2022 году в экспедиции НИС «Профессор Водяницкий» 125 рейс (2-й этап) Чёрное море (02

декабря 2022 г. - 27 декабря 2022 г.) : отчёт (заключит.) / ФИЦ «Институт биологии южных морей им. А. О. Ковалевского РАН». – Севастополь, 2024. – 105 с.

75. Иванов В. А. Океанография Черного моря / В. А. Иванов, В. Н. Белокопытов. – Севастополь : МГИ НАН Украины, 2011. – 212 с.

76. Палубный журнал биологического отряда лаборатории фитопланктона по сбору фитопланктона Тропической Атлантики : [полевой дневник] 14-го рейса НИС «Михаил Ломоносов» (август–ноябрь 1963 г.) / авт.: Л. М. Сущеня, З. З. Финенко ; АН УССР, Институт биологии южных морей // Научный архив ИнБЮМ. – Севастополь, 1963. – Оп. № 4 (т. 2). – Ед. хр. 15. – Инв. № 10-5. – 16 л.

77. Розанов А. Г. Окислительно-восстановительная стратификация воды Чёрного моря // Океанология. – 1995. – Т. 35, № 4. – С. 544–549.

78. Рижинашвили А. Л. Показатели содержания органических веществ и компоненты карбонатной системы в природных водах в условиях интенсивного антропогенного воздействия // Вестник Санкт-Петербургского университета. Сер. 4. – 2008. – Вып. 4. – С. 90–101.

79. РИА Новости Крым, 2025: Дом моллюска: как Черное море кормит Крым и всю Россию // РИА Новости Крым : [сайт]. – 2025. – 3 октября. – URL: <https://crimea.ria.ru/20251003/dom-mollyuska-kak-chnoe-more-kormit-krym-i-vsju-rossiyu-1149951771.html> (дата обращения: 22.01.2026).

80. Рябинин А. И. Инструментальные методы анализа в экологии / А. И. Рябинин, С. А. Шибалева. – Севастополь : СИЯЭиП, 2002. – 168 с.

81. Сеничкина Л. Г. Фитопланктон глубоководной зоны Черного моря в июне 1985 г. / Л. Г. Сеничкина, Р. К. Бочарова, Л. А. Манжос // Современные проблемы океанологии Черного моря. – Севастополь : МГИ, 1986. – Ч. 1. – С. 74–82.

82. Скопинцев Б. А. Формирование современного химического состава вод Чёрного моря / Б. А. Скопинцев. – Ленинград : Гидрометеиздат, 1975. – 336 с.

83. Суханова И. Н. Фитопланктон открытых вод Черного моря в поздневесенний период / И. Н. Суханова, Л. В. Георгиева, А. С. Микаэлян [и др.] //

Современное состояние экосистемы Чёрного моря. – Москва : Наука, 1987. – С. 86–97.

84. Суммарное содержание взвешенного вещества : [полевой дневник] 30-й Атлантической экспедиции НИС «Михаил Ломоносов» (15.04 – 28.08.1976 г.) / АН УССР, Институт биологии южных морей ; Морской гидрофизический институт // Научный архив ИнБЮМ. – Севастополь, 1976. – Инв. № 355. – 57 л.

85. Фесюнов О. Е. Геоморфологические и экологические особенности зоны гипоксии северо-западного шельфа Черного моря / О. Е. Фесюнов, М. Ф. Назаренко // Экология моря. – 1991. – Вып. 37. – С. 20–26.

86. Финенко З. З. Первичная продукция Черного моря: экологические и физиологические характеристики фитопланктона / З. З. Финенко // Экология моря. – 2001. – Вып. 57. – С. 60–67.

87. Финенко З. З. Исследования продуктивности фитопланктонного сообщества в Чёрном море: прошлое, настоящее и будущее / З. З. Финенко, В. В. Суслин, Т. Я. Чурилова // Морские биологические исследования: достижения и перспективы. – Севастополь : ЭКОСИ-Гидрофизика, 2016. – Т. 1. – С. 56–60.

88. Харьковова О. А. Статистические методы и математическое моделирование / О. А. Харьковова, А. Г. Соловьев. – Архангельск : СГМУ, 2017. – 164 с.

89. Химическая энциклопедия / гл. ред. И. Л. Кнунянц [и др.]. – Москва : Советская энциклопедия, 1988. – Т. 1 : Абл–Дар. – 623 с.

90. Хорн Р. Морская химия / Р. Хорн ; перевод с английского. – Москва : Мир, 1972. – 398 с.

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

92. Шилин М. Б. Прибрежная аквакультура / М. Б. Шилин, Д. А. Голубев, А. П. Алексеев, Л. Ю. Бугров, М. В. Иванов, О. В. Хаймина. – Санкт-Петербург : РГГМУ, 2009. – 287 с.

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

94. Andreyeva A. Y. Impacts of ocean acidification and hypoxia on cellular immunity, oxygen consumption and antioxidant status in Mediterranean mussel / A. Y. Andreyeva, T. A. Kukhareva, O. L. Gostyukhina [et al.] // *Fish & Shellfish Immunology*. – 2024. – Vol. 154. – P. 109932. – DOI 10.1016/j.fsi.2024.109932.

95. Atkins W. R. G. The Hydrogen Ion Concentration of Sea Water in its Relation to Photosynthetic Changes. Part II / W. R. G. Atkins // *Journal of the Marine Biological Association of the United Kingdom*. – 1923. – Vol. 13 (1). – P. 93–118.

96. Atkins W. R. G. The hydrogen ion concentration of sea water in its biological relations / W. R. G. Atkins // *Journal of the Marine Biological Association of the United Kingdom*. – 1922. – Vol. 12, iss. 4. – P. 717–771.

97. Bamber R. N. The effects of acidic sea water on young carpet-shell clams *Venerupis desussata* (L.) (Mollusca: Veneracea) / R. N. Bamber // *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology*. – 1987. – Vol. 108. – P. 241–260.

98. Bamber R. N. The effects of acidic seawater on three species of lamellibranch mollusc / R. N. Bamber // *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology*. – 1990. – Vol. 143. – P. 181–191.

99. Barnston A. G. Classification, seasonality and persistence of low-frequency atmospheric circulation patterns / A. G. Barnston, R. E. Livezey // *Monthly Weather Review*. – 1987. – Vol. 115, № 6. – P. 1083–1126.

100. 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 / N. R. Bates // *Journal of Geophysical Research: Oceans*. – 2007. – Vol. 112. – Art. C09013.

101. Bates N. R. Multi-decadal uptake of carbon dioxide into subtropical mode water of the North Atlantic Ocean / N. R. Bates // *Biogeosciences*. – 2012. – Vol. 9. – P. 2649–2659.

102. Bates N. R. A time-series view of changing ocean chemistry due to ocean uptake of anthropogenic CO<sub>2</sub> and ocean acidification / N. R. Bates, Y. M. Astor, M. J. Church, K. Currie, J. E. Dore, M. González-Dávila, L. Lorenzoni, F. Muller-Karger, J. Olafsson, J. M. Santana-Casiano // *Oceanography*. – 2014. – Vol. 27 (1). – P. 126–141. – DOI 10.5670/oceanog.2014.16.

103. Bechmann R. K. Effects of ocean acidification on early life stages of shrimp (*Pandalus borealis*) and mussel (*Mytilus edulis*) / R. K. Bechmann, I. C. Taban, S. Westerlund [et al.] // *Journal of Toxicology and Environmental Health*. – 2011. – Vol. 74 (7–9). – P. 424–438. – DOI 10.1080/15287394.2011.550460.

104. Birge E. A. The Inland Lakes of Wisconsin: The Dissolved Gases of the Water and Their Biological Significance / E. A. Birge, C. Juday. – Madison : State of Wisconsin, 1911. – 259 p. – (Wisconsin Geological and Natural History Survey Bulletin ; no. 22).

105. Black Sea SCENE : [site]. URL: <http://www.blackseascene.net> (accessed: 06.01.2019).

106. Boyer T. P. World Ocean Database 2013 / T. P. Boyer, J. I. Antonov, O. K. Baranova [et al.] // NOAA Atlas NESDIS. – 2013. – Vol. 72. – 209 p.

107. Broecker W. A dramatic Atlantic dissolution event at the onset of the last glaciation / W. Broecker, E. Clark // *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*. – 2001. – Vol. 2. – Art. 2001GC000185.

108. Buch K. Über die Alkalinität, Kohlensäure und Wasserstoffionenkonzentration in der Pojowiek (Finnischer Meerbusen) / K. Buch // *Fennia: Bulletin de la Société de Géographie de Finlande*. – 1914. – Vol. 35, no. 3. – 24 p.

109. Buch K. Über die Alkalinität, Wasserstoffionenkonzentration, Kohlen-säure und Kohlensäuretension in Wasser der Finland umgebenden Meere / K. Buch // *Societas Scientiarum Fennica, Commentationes Physico-Mathematicae*. – 1917. – No. 14. – 135 p.

110. Byrne R. H. Direct observations of basinwide acidification of the North Pacific Ocean / R. H. Byrne, S. Mecking, R. A. Feely, X. W. Liu // *Geophysical Research Letters*. – 2010. – Vol. 37. – Art. L02601.

111. Caldeira K. Anthropogenic carbon and ocean pH / K. Caldeira, M. E. Wickett // *Nature*. – 2003. – Vol. 425. – P. 365. – DOI 10.1038/425365a.

112. Caldeira K. Ocean model predictions of chemistry changes from carbon dioxide emissions to the atmosphere and ocean / K. Caldeira, M. E. Wickett // *Journal of Geophysical Research: Oceans*. – 2005. – Vol. 110. – Art. C09S04. – DOI 10.1029/2004JC002671.

113. Cameron J. N. Compensation of progressive hypercapnia in channel catfish and blue crabs / J. N. Cameron, G. K. Iwama // *Journal of Experimental Biology*. – 1987. – Vol. 133. – P. 183–197.

114. Capet A. Drivers, mechanisms and long-term variability of seasonal hypoxia on the Black Sea northwestern shelf – is there any recovery after eutrophication? / A. Capet, J. M. Beckers, M. Grégoire // *Biogeosciences*. – 2013. – Vol. 10 (6). – P. 3943–3962. – DOI 10.5194/bg-10-3943-2013.

115. Capet A. Integrating sediment biogeochemistry into 3D oceanic models: A study of benthic-pelagic coupling in the Black Sea / A. Capet, F. J. R. Meysman, I. Akoumianaki [et al.] // *Ocean Modelling*. – 2016. – Vol. 101. – P. 83–100. – DOI 10.1016/j.ocemod.2016.03.006.

116. Chambers C. O. The relation to dissolved oxygen and carbon dioxide, with special reference to carbonates / C. O. Chambers // *23rd Annual Report, Missouri Botanical Garden*. – 1912. – P. 171–207.

117. Cociasu A. Long-term ecological changes in Romanian coastal waters of the Black Sea / A. Cociasu, L. Dorogan, C. Humborg, L. Popa // *Marine Pollution Bulletin*. – 1996. – Vol. 32 (1). – P. 32–38. – DOI 10.1016/0025-326X(95)00106-W.

118. Cokacar T. Satellite-detected early summer coccolithophore blooms and their interannual variability in the Black Sea / T. Cokacar, T. Oguz, N. Kubilay // *Deep Sea*

Research Part I: Oceanographic Research Papers. – 2004. – Vol. 51, iss. 8. – P. 1017–1031. – DOI 10.1016/j.dsr.2004.03.007.

119. Codispoti L. A. Chemical variability in the Black Sea: implications of continuous vertical profiles that penetrated the oxic/anoxic interface / L. A. Codispoti, G. E. Friederich, J. W. Murray, C. M. Sakamoto // *Deep-Sea Research*. – 1991. – Vol. 38, Suppl. 2. – P. S691–S710. – DOI 10.1016/S0924-7963(01)00054-9.

120. Guide to Best Practices for Ocean CO<sub>2</sub> Measurements / ed. by A. G. Dickson, C. L. Sabine, J. R. Christian. – Sidney, BC : North Pacific Marine Science Organization (PICES), 2007. – 191 p. – DOI 10.25607/OBP-1342.

121. Dore J. E. Physical and biogeochemical modulation of ocean acidification in the central North Pacific / J. E. Dore, R. Lukas, D. W. Sadler [et al.] // *Proceedings of the National Academy of Sciences*. – 2009. – Vol. 106. – P. 12235–12240.

122. Draper N. R. *Applied Regression Analysis* / N. R. Draper, H. Smith. – 3rd ed. – New York : John Wiley & Sons, 1998. – 706 p.

123. Egleston E. S. Revelle revisited: Buffer factors that quantify the response of ocean chemistry to changes in DIC and alkalinity / E. S. Egleston, C. L. Sabine, F. M. M. Morel // *Global Biogeochemical Cycles*. – 2010. – Vol. 24. – Art. GB1002.

124. Elge M. Analysis of Black Sea Ocean Acidification / M. Elge // *International Journal of Environment and Geoinformatics*. – 2021. – Vol. 8 (4). – P. 467–474.

125. EMODnet Geonetwork: European Marine Observation and Data Network : [site]. – URL: <https://emodnet.ec.europa.eu/geonetwork/srv/eng/catalog.search#/home> (accessed: 05.06.2019).

126. Feely R. A. Ocean acidification: Present conditions and future changes in a high-CO<sub>2</sub> world / R. A. Feely, S. C. Doney, S. R. Cooley // *Oceanography*. – 2009. – Vol. 22. – P. 36–47.

127. Friedrich J. Benthic nutrient cycling and diagenetic pathways in the north-western Black Sea / J. Friedrich, C. Dinkel, G. Friedl [et al.] // *Estuarine, Coastal and Shelf Science*. – 2002. – Vol. 54 (3). – P. 369–383. – DOI 10.1006/ecss.2000.0653.

128. Fitzer S. C. Ocean acidification and temperature increase impact mussel shell shape and thickness: problematic for protection? / S. C. Fitzer [et al.] // *Ecology and Evolution*. – 2015. – Vol. 5 (21). – P. 4875–4884. – DOI 10.1002/ece3.1756.

129. Fyhn H. J. Anaerobic sampling of body fluids in bivalve molluscs / H. J. Fyhn, D. J. Costlow // *Comparative Biochemistry and Physiology Part A: Physiology*. – 1975. – Vol. 52. – P. 265–268.

130. Gattuso J.-P. Ocean acidification: background and history / J.-P. Gattuso, L. Hansson // *Ocean Acidification*. – Oxford : Oxford University Press, 2011. – P. 1–20.

131. Gattuso J.-P. Contrasting futures for ocean and society from different anthropogenic CO<sub>2</sub> emissions scenarios / J.-P. Gattuso, A. Magnan, R. Billé [et al.] // *Science*. – 2015. – Vol. 349. – Art. aac4722.

132. Gazeau F. Impacts of ocean acidification on marine shelled molluscs / F. Gazeau, L. M. Parker, S. Comeau, J.-P. Gattuso, W. A. O'Connor, S. Martin, H.-O. Pörtner, P. M. Ross // *Marine Biology*. – 2013. – Vol. 160, no. 8. – P. 2207–2245. – DOI 10.1007/s00227-013-2219-3.

133. Gazyetov Ye. I. Peculiarities of hydrological and hydrochemical parameters' by vertical distribution around Zmiinyi Island the Black Sea waters during 2003–2013 / Ye. I. Gazyetov // *Odesa National University Herald. Geography and Geology*. – 2015. – Vol. 19, no. 2 (21). – P. 122–134. – DOI 10.18524/2303-9914.2014.2(21).41162.

134. GEBCO Compilation Group. GEBCO 2023 Grid : [site]. – 2023. – URL: <https://doi.org/10.5285/f98b053b-0cbc-6c23-e053-6c86abc0af7b> (accessed: 23.11.2022).

135. Global Runoff Data Centre (GRDC) : [site]. – URL: <https://www.bafg.de/GRDC> (accessed: 15.10.2023).

136. Goldfeld S. M. Some Tests for Homoscedasticity / S. M. Goldfeld, R. E. Quandt // *Journal of the American Statistical Association*. – 1965. – Vol. 60 (310). – P. 539–547. – DOI 10.1080/01621459.1965.10480811.

137. Goyet C. The carbonate system in the Black Sea / C. Goyet, A. L. Bradshaw, P. G. Brewer // *Deep Sea Research Part A: Oceanographic Research Papers*. – 1991. – Vol. 38. – P. S1049–S1068. – DOI 10.1016/S0198-0149(10)80023-8.
138. Grégoire M. Numerical modeling of the deep Black Sea ecosystem functioning during the late 80's (eutrophication phase) / M. Grégoire, C. Raick, K. Soetaert // *Progress in Oceanography*. – 2008. – Vol. 76 (9). – P. 286–333.
139. Grégoire M. Carbon, nitrogen, oxygen and sulfide budgets in the Black Sea: A biogeochemical model of the whole water column coupling the oxic and anoxic parts / M. Grégoire, K. Soetaert // *Ecological Modelling*. – 2010. – Vol. 221 (19). – P. 2287–2301.
140. Grégoire M. Black Sea Biogeochemical Reanalysis (CMEMS BS-Biogeochemistry) (Version 1) / M. Grégoire, L. Vandenbulcke, A. Capet // Copernicus Monitoring Environment Marine Service (CMEMS) : [site]. – 2020. – URL: [https://doi.org/10.25423/CMCC/BLKSEA\\_REANALYSIS\\_BIO\\_007\\_005\\_BAMHBI](https://doi.org/10.25423/CMCC/BLKSEA_REANALYSIS_BIO_007_005_BAMHBI) (accessed: 13.01.2025).
141. Guppy M. Metabolic depression in animals: physiological perspectives and biochemical generalizations / M. Guppy, P. Withers // *Biological Reviews*. – 1999. – Vol. 74 (1). – P. 1–40. – DOI 10.1017/S0006323198005258.
142. Harris J. O. 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 / J. O. Harris, G. B. Maguire, S. J. Edwards, S. M. Hindrum // *Journal of Shellfish Research*. – 1999. – Vol. 18. – P. 611–619.
143. Hurrell J. W. Decadal Trends in the North Atlantic Oscillation: Regional Temperatures and Precipitation / J. W. Hurrell // *Science*. – 1995. – No. 5224. – P. 676–679.
144. Helland-Hansen B. Eine Untersuchungsfahrt im Atlantischen Ozean mit dem Motorschiff «Armauer Hansen» im Sommer 1913 / B. Helland-Hansen // *Internationale Revue der gesamten Hydrobiologie und Hydrographie*. – 1914. – Vol. 7. – P. 61.

145. Hawaii Carbon Dioxide Time-Series : [site]. – URL: <https://www.pmel.noaa.gov/co2/file/Hawaii+Carbon+Dioxide+Time-Series> (accessed: 09.01.2024).

146. Climate Change 2021: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change / ed. by V. Masson-Delmotte, P. Zhai, A. Pirani [et al.]. – Cambridge : Cambridge University Press, 2021. – 2391 p. – DOI 10.1017/9781009157896.

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

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

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

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

151. Kozuchowski K. M. Variations of hemispheric zonal index since 1899 and its relationships with air temperature / K. M. Kozuchowski // *International Journal of Climatology*. – 1993. – Vol. 13. – P. 853–864.

152. Langenbuch M. Changes in metabolic rate and N excretion in the marine invertebrate *Sipunculus nudus* under conditions of environmental hypercapnia: identifying effective acid-base variables / M. Langenbuch, H. O. Pörtner // *Journal of Experimental Biology*. – 2002. – Vol. 205. – P. 1153–1160.

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

154. Lionello P. Cyclones in the Mediterranean region: Climatology and effects on the environment / P. Lionello, J. Bhend, A. Buzzi, P. Del-la-Marta, S. Krichak, A. Jansà, P. Maheras, A. Sanna, I. Trigo, R. Trigo // *Developments in Earth & Environmental Sciences*. – 2006. – Vol. 14. – P. 325–372.

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

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

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

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

159. Main surface water quality parameters of Hungarian rivers (River DANUBE, sampling station Rajka) // Hungarian Central Statistical Office (KSH) : [site]. – Budapest, 1995–2024. – (Series 15.1.1.28). – URL: [https://www.ksh.gov.hu/stadat\\_files/kor/en/kor0028.html](https://www.ksh.gov.hu/stadat_files/kor/en/kor0028.html) (дата обращения: 23.03.2024).

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

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

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

163. Michaelidis B. Effects of long-term moderate hypercapnia on acid-base balance and growth rate in marine mussels *Mytilus galloprovincialis* / B. Michaelidis, C. Ouzounis, A. Palaras, H. O. Pörtner // *Marine Ecology Progress Series*. – 2005. – Vol. 293. – P. 109–118.

164. Midorikawa T. Decreasing pH trend estimated from 25-yr time series of carbonate parameters in the western North Pacific / T. Midorikawa, H. Y. Inoue, M. Ishii [et al.] // *Tellus B: Chemical and Physical Meteorology*. – 2010. – Vol. 62 (5). – P. 649–659.

165. Millero F. J. Thermodynamics of the carbon dioxide system in the oceans / F. J. Millero // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 1995. – Vol. 59. – P. 661–677.

166. Moiseenko O. G. Intraannual and long-term variations of the carbonate system of the aerobic zone in the Black Sea / O. G. Moiseenko, S. K. Konovalov, O. N. Kozlovskaya // *Physical Oceanography*. – 2011. – Vol. 20. – P. 435–450. – DOI 10.1007/s11110-011-9097-3.

167. Murray J. W. The suboxic zone in the Black Sea / J. W. Murray, L. A. Codispoti, G. E. Friederich // *Aquatic Chemistry: Interfacial and Interspecies Processes* / ed. by C. P. Huang, C. R. O'Melia, J. J. Morgan. – Washington, D.C. : American Chemical Society, 1995. – P. 157–176. – (Advances in Chemistry Series ; vol. 244).

168. NOAA / National Weather Service, Center for Weather and Climate Prediction : [site]. – URL: <https://www.cpc.ncep.noaa.gov/data/teledoc/ea.shtml> (accessed: 20.01.2022).

169. NOAA / National Weather Service, Center for Climate Prediction : [site]. – URL: [https://www.cpc.ncep.noaa.gov/data/teledoc/ea\\_map.shtml](https://www.cpc.ncep.noaa.gov/data/teledoc/ea_map.shtml) (accessed: 06.09.2022).

170. Oguz T. Black Sea Ecosystem Response to Climatic Teleconnections / T. Oguz // *Oceanography*. – 2005. – Vol. 18 (2). – P. 122–133.
171. Oguz T. Circulation in the surface and intermediate layer of the Black Sea / T. Oguz, V. S. Latun, M. A. Latif, [et al.] // *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*. – 1993. – Vol. 40. – P. 1597–1612.
172. Oguz T. Climatic regulation of the Black Sea hydro-meteorological and ecological properties / T. Oguz, J. W. Dippner, Z. Kaymaz // *Journal of Marine Systems*. – 2006. – Vol. 60, iss. 3–4. – P. 235–248. – DOI 10.1016/j.jmarsys.2005.11.011.
173. State of the Environment of the Black Sea (2001–2006/7) / ed. by T. Oguz. – Istanbul : Commission on the Protection of the Black Sea Against Pollution, 2008. – 448 p.
174. Olafsson J. Rate of Iceland Sea acidification from time series measurements / J. Olafsson, S. R. Olafsdottir, A. Benoit-Cattin [et al.] // *Biogeosciences*. – 2009. – Vol. 6. – P. 2661–2668.
175. Ormerod B. Ocean storage of carbon dioxide / B. Ormerod, M. Angel // *Workshop 2: Environmental impact. International Energy Agency, Greenhouse Gas R&D Programme*. – Cheltenham, 1996. – P. 9–40.
176. Orr J. C. Anthropogenic ocean acidification over the twenty-first century and its impact on calcifying organisms / J. C. Orr, V. J. Fabry, O. Aumont [et al.] // *Nature*. – 2005. – Vol. 437. – P. 681–686.
177. Orr J. C. Introduction to special section: The ocean in a high-CO<sub>2</sub> world / J. C. Orr, S. Pantoja, H. O. Pörtner // *Journal of Geophysical Research: Oceans*. – 2005. – Vol. 110. – Art. C09S01.
178. Parker L. M. Predicting the response of molluscs to the impact of ocean acidification / L. M. Parker, P. M. Ross, W. A. O'Connor [et al.] // *Biology*. – 2013. – Vol. 2 (2). – P. 651–692. – DOI 10.3390/biology2020651.
179. PANGAEA Data Publisher // World Data Center for Marine Environmental Sciences (WDC-MARE) : [site]. – URL: <https://www.pangaea.de> (accessed: 05.06.2019).

180. Pernet F. Long-Term Exposure of Bivalves to Ocean Acidification and Warming Under Ecologically-Realistic Conditions Reveals Risks for Aquaculture by 2050 in the Mediterranean / F. Pernet, M. Richard, N. Brodu [et al.] // *Earth's Future*. – 2025. – Vol. 13, iss. 12. – DOI 10.1029/2025EF005992.

181. Polonsky A. Had Been Observing the Acidification of the Black Sea Upper Layer in XX Century? / A. Polonsky // *Turkish Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*. – 2012. – Vol. 12. – P. 391–396.

182. Polonsky A. B. The spatiotemporal variability of pH in waters of the Black Sea / A. B. Polonsky, E. A. Grebneva // *Doklady Earth Sciences*. – 2019. – No. 486 (2). – P. 669–674.

183. Podymov O. I. On Interannual Variability of Chemical Characteristics of Redox Layer and Cold Intermediate Layer of the Black Sea / O. I. Podymov, E. V. Yakushev, A. V. Kostyleva // *Chemical Structure of Pelagic Redox Interfaces*. – 2013. – P. 121–135. – DOI 10.1007/698\_2011\_122.

184. Press W. H. *Numerical Recipes in FORTRAN 77: The Art of Scientific Computing* / W. H. Press, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling, B. P. Flannery. – 3rd ed. – Cambridge : Cambridge University Press, 1997. – 933 p.

185. Quéré C. Le. Global Carbon Budget 2018 / C. Le Quéré, R. M. Andrew, P. Friedlingstein [et al.] // *Earth System Science Data*. – 2018. – Vol. 10 (4). – P. 2141–2194.

186. Rhein M. *Observations: Ocean* / M. Rhein, S. R. Rintoul, S. Aoki [et al.] // *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.

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

188. Ross P. M. The impact of ocean acidification on reproduction, early development and settlement of marine organisms / P. M. Ross, L. Parker, M. Byrne // *Water*. – 2011. – Vol. 3, no. 4. – P. 1005–1030. – DOI 10.3390/w3041005.

189. Rogers J. C. North Atlantic Storm Track Variability and Its Association to the North Atlantic Oscillation and Climate Variability of Northern Europe / J. C. Rogers // *Journal of Climate*. – 1997. – Vol. 7. – P. 1635–1647.

190. Sabine C. L. The oceanic sink for anthropogenic CO<sub>2</sub> / C. L. Sabine, R. A. Feely, N. Gruber [et al.] // *Science*. – 2004. – Vol. 305 (5682). – P. 367–371. – DOI 10.1126/science.1097403.

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

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

193. SeaDataNet: Black Sea data : [site]. – URL: <https://www.seadatanet.org/Data-Access> (accessed: 06.01.2020).

194. Silkin V. Phytoplankton Dynamics and Biogeochemistry: Model Studies / V. Silkin, A. Abakumov, N. Esin [et al.] // *Journal of Marine Science and Engineering*. – 2024. – Vol. 12, no. 1. – P. 178. – DOI 10.3390/jmse12010178.

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

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

197. Skopintsev B. A. Recent work on the hydrochemistry of the Black Sea / B. A. Skopintsev // *Deep Sea Research and Oceanographic Abstracts*. – 1962. – Vol. 9, iss. 7–10. – P. 349–357. – DOI 10.1016/0011-7471(62)90015-3.

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

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

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

201. Thompson D. W. The Arctic Oscillation signature in the winter-time geopotential height and temperature fields / D. W. Thompson, J. M. Wallace // *Geophysical Research Letters*. – 1998. – Vol. 25, no. 9. – P. 1297–1300.

202. World Ocean Database (WOD) : [site]. – URL: <https://www.ncei.noaa.gov/products/world-ocean-database> (accessed: 05.06.2019).

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

204. Yücel M. The Black Sea as an Extreme Habitat of Earth's Ocean: Biogeochemical Functioning, Unique Ecosystems, and Astrobiological Relevance / M. Yücel, B. Bitir Soylu, E. Ermiş [et al.] // *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*. – 2026. – Vol. 54. – Art. 011942. – DOI 10.1146/annurev-earth-032524-011942.

205. Zeebe R. E. CO<sub>2</sub> in Seawater: Equilibrium, Kinetics, Isotopes / R. E. Zeebe, D. Wolf-Gladrow. – Amsterdam : Elsevier, 2001. – 346 p. – (Elsevier Oceanography Series ; vol. 65).

206. Zhao X. Ocean acidification decreases mussel byssal attachment strength and induces molecular byssal responses / X. Zhao, C. Guo, Y. Han [et al.] // *Marine Ecology Progress Series*. – 2017. – Vol. 565. – P. 67–77. – DOI 10.3354/meps11992.