

DOI: 10.33075/2220-5861-2023-3-27-41

ОЦЕНИВАНИЕ КЛИМАТИЧЕСКОГО ТРЕНДА рН В ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОДАХ ОТКРЫТОЙ ЧАСТИ ЧЕРНОГО МОРЯ С УЧЕТОМ ОГРАНИЧЕННОСТИ ДАННЫХ НАБЛЮДЕНИЙ

А.Б. Полонский, Е.А. Гребнева

Институт природно-технических систем, РФ, г. Севастополь, ул. Ленина, 28 *E-mail: apolonsky5@mail.ru, lenagrebneva12@gmail.com*

Выполнена оценка климатического тренда pH в поверхностных водах открытой части Черного моря за период с 1977 по 2022 гг. Использовались архивные данные о величине pH за период 1977 по 1996 гг., хранящиеся в банке данных ИПТС, и результаты экспедиционных исследований, выполненных с 2019 по 2022 гг. Применялась разработанная авторами методика учета закономерностей пространственного распределения и внутригодового хода pH для расчета средней по акватории величины водородного показателя в условиях ограниченности данных наблюдений. Получено, что величина pH в поверхностном слое глубоководной части Черного моря снижалась за период с 1977 по 2022 гг. со средней скоростью около 0,024 ед. pH /10 лет. Таким образом, тенденция изменений величины pH в водах Черного моря близка к тенденциям, наблюдаемым в других регионах открытых частей Мирового океана, несколько превышая их среднее значение по абсолютной величине.

Ключевые слова: глубоководная часть Черного моря, поверхностный слой, величина pH, пространственно-временная неоднородность данных pH, климатический тренд pH.

Поступила в редакцию: 11.08.2023. После доработки: 14.09.2023.

Введение. Водородный показатель (величина рН) – один из важнейших интегральных характеристик, выражающих направленность биогеохимических процессов в морской среде. Тенденцию изменения величины рН, наряду с глобальным потеплением, признано считать одним из основных индикаторов изменения климата антропогенного происхождения. За период с 1950 по 2020 гг. средняя величина рН в поверхностных водах Мирового океана снизилась примерно с 8,15 до 8,05 (или около 0,014 ед. рН за 10 лет) [1]. Эта тенденция обусловлена увеличением концентрации СО2 в приводном слое нижней тропосферы антропогенного происхождения [2-4]. Отчет, опубликованный в 2018 г. [5], констатирует трехкратное увеличенные объёма выбросов СО₂ в 2017 г. по сравнению с 1960 г. Опубликованные оценки показывают, что от 1/4 до 1/3 углекислого газа, выбрасываемого в атмосферу в результате хозяйственной деятельности, поглощаются в поверхностных водах океана. Это и приводит к уменьшению рН верхнего слоя вод [6, 7]. Имеются многочисленные свидетельства долговременного подкисления верхнего слоя вод различных частей Мирового океана и его окраинных морей. Так, например, по данным, приведенным в работе [8], в верхнем слое вод Тихого океана (между Гавайями и Аляской) количество ионов водорода с 1995 по 2010 гг. увеличилось на 6% (или около 4% за десятилетие). В водах Северной Атлантики с 1993 по 2017 гг. величина рН снижалась со скоростью 0,017 ед. рН за десятилетие [9]. Убыстряющееся повышение кислотности океанических вод, непосредственно вызванное антропогенным увеличением СО₂, является глобальной проблемой, так как оно оказывает негативное влияние на морские экосистемы. Многочисленные исследования доказали, что снижение рН приводит к уменьшению насыщения карбоната

		"	0'
"	" "	"	"
132 0' "	"	"	"
<u>"</u> "	"	"	/
"rJ""	"		"
" "		"]	33."
34_0'			
"	. "	"	"
.""	'		/
"	."		/
		4	/
" "	0'	"	/
"		"	/
	" "	· "	/
	"]35."36 <u>-</u>	_0'	
	"		
]37."38"	
			/ "
"		"	
"		"	1
"77" ()	" 402. " 0	"	/
	423; 0	" *	."
/	"		+
"	"		/ "
	" ()		/
"	0	"	, ,,
"	"		•
	"	"	, ,
. "		"	/
	" "		,, ,, ,,
"	מ		
"	" "		"
	"		"
"	"	"	/
"	" "	"	"
0' "	"	" "	/
" "	"	"	
"	"	" "	/
" "	"	"	"
	3;99" '424	14" 0'	
Материалы	и методы	их обраб	0Т-
ки. "		"ó"	/
	"	."	/
" "322	2" 0' "	" "	"

"			/	"	/
	"	"			/
"	"	"		."	"
"		" "	"	0	

3; 99" "3; ; 8" 0' " " /	
" "]39_0" "	
" *3; 99ó3; ; 8" 0 " "	
""/	
" " "]3:_" /	
0	
······································	
+ 0	
3, <i>72/</i> "" /	
"rJO' " " /	
" " O'	
" " "ó"rJ " /	
"" " " /	
" " "]37_0"	
···· /	
/ 	
, , , , , , , , , , , , , , , , , , ,	
" " /	
" "]3;_0' /	
""/	
" "Uwthgt"]42_0"	
""/	
" " " " " /	
······································	
" " <u>()</u> " " /	
" " "* "ó	
." "6" " " +0' /	
""/	
" " 03" 0' " " " /	
""""/""/""/	
" "]3:_0' /	
······················/	
0'	
J	



Fig. 1. 'Vko g'eqwtug'qh'y g'r J 'xcnwg'qh'y g'uwthceg'nc {gt'qh'y g'r ggr /y cygt'r ctv'qh'y g'DrcemUgc'hqt'y g' r gtkqf 'htqo ''3; 99'\q''3; ; 80'Vj g'\ko g'ugtkgu'y cu'dwhn'wukpi 'r J 'f cvc'htqo ''y g''Kpuvkwug'qh'P cwtcn'cpf '' Vgej pkech'U{ uvgo u'ctej kxch'f cvc''dcpn0''Vj g'r J ''xcnwg'y cu'cxgtci gf ''qxgt''y q/o qpyj ''kpvgtxcnu *'dqttqy gf ''htqo '']3: _+''



"ë " ì " '26" '45" '423; " 0' **Fig. 2.**"Uej go g"qh"eqo r ngvgf "uvcvkqpu"y kj "hkzkpi "y g"r J "xcnvg"f vtkpi "y g"gzr gf kkqp" qh"y g"UTX "Rtqhguuqt "Xqf {cpkunf "htqo "26"vq"45"Qevqdgt "423; "

"	"	"	"	" "
	"J"		" "	/
	"		"	" "
	"		"5/6"	
0'	"	"	"	"
"	"	0'	"	/
"	"	"ko"ukwi"		" "
	." "	"		"
	"	"	" "	"
	" "	"		"
	"143 0' "	0'3"		"
	"	"		"
	"			/
"	" "423; "	"4244"	0' "	/
	" "		"	" "
	."	"	"	" /

3222" 0

"

"

Расчет поправок и коэффициентов, минимизирующих погрешности расчета тренда за счет учета пространственно-временной неоднородности используемых данных наблюдений. " " '3; 99" "3;;8" 0 " ., " " / " " / " " 0'30' / " " " .. "3; 99" " "3;;8" 0'ó" " " " " ., " ..

......

"

"

[18], 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 (табл. 1). Для дальнейшего анализа тренда осредненные данные полевых исследований, приведенные в табл. 1, необходимо скорректировать введением поправок, учитывающих пространственно-временную неоднородность наблюдательной системы. Эти поправки вводились с использованием следующей двухступенчатой процедуры.

Таблица 1.	Даты	полевых	исследований	с 2019 п	о 2022 гг.	, количество	выполненных	станций
с фиксацией	рН и с	татистиче	ские характер	истики в	еличины р	Н, рассчитан	ные по каждой	сьемке

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

На первом шаге устранялась неточность осреднения несинхронных данных съемок, не учитывающего особенности сезонного хода величины рН. Для этого выполнялся следующий анализ данных рН, полученных для каждого отдельного месяца во всех экспедиционных исследования за период с 2019 по 2022 гг. (табл. 2), который будет описан на примере одной из экспедиций 2019 г. Она началась 18 апреля, а закончилась 13 мая. Следовательно, данные получены за 13 дней второй половины апреля и 13 дней первой половины мая. На рис. 3, а показано географическое положение станций с измерениями величины pH, выполненных с 18 по 30 апреля (красные точки) и с 01 по 13 мая 2019 г. (синие точки). Далее, методом пространственной интерполяции данных на основе локального полинома второй степени (подробности см. в работах [19, 20]) построены поля распределения pH (рис. 3, б) и по результатам интерполяции рассчитаны средние значения по каждому полю (см. первые две строчки в табл. 2).



Рис. 3. Пространственное распределение станций с измерениями pH в ходе экспедиции с 18 апреля по 13 мая 2019 г. Красные точки – это станции, выполненные с 18 по 30 апреля 2019 г., синие точки – станции, выполненные за период с 01 по 13 мая – а), поле величины pH, полученное в ходе съемки с 01 по 13 мая – б)
Fig. 3. Spatial distribution of stations with pH measurements during the expedition from April 18 to May 13, 2019. Red dots are stations performed from April 18 to April 30, 2019, blue dots are stations performed during the period from May 1 to May 13 - a), the pH value field obtained during the survey from May 1 to May 13 - b)

Далее был выполнен расчет поправки на внутригодовую динамику величины рН в глубоководной части Черного моря с учетом полученных ранее в работе [15] результатов о климатическом сезонном ходе этой величины (рис. 4). Известно, что размах осредненной сезонной изменчивости величины рН в поверхностном слое открытой части Черного моря составляет 0,05 ед. рН и характеризуется двумя максимумами: весенним и осенним, которые достигаются в марте и октябре, а также летним минимумом (рис. 4). Следовательно, согласно типичному сезонному ходу рН, с 01 по 30 апреля наблюдается тенденция уменьшения значений средней величины рН (рис. 4). Так как 13 дней экспедиции в апреле приходятся на вторую половину месяца, то мы уточняем величину рН за первые 17 дней месяца, пользуясь выражениями (1) и (2), приведенными ниже (в предположении о справедливости восстановленного ранее сезонного хода pH)

$$pH_s = \overline{pH} \pm k_1, \qquad (1)$$

где $\overline{\text{pH}}$ – среднее значение поля экспедиции конкретного месяца; k_1 – поправка на внутригодовую динамику pH, рассчитанная по формуле:

$$k_1 = \frac{|pH_i - pH_{i-1}|}{n} \alpha,$$
 (2)

где pH_i – среднемесячное значение pHиз сезонного хода [15]; pH_{i-1} – предыдущее среднемесячное значение pH из сезонного хода [15]; n – количество дней в месяце; α – количество дней месяца, в котором отсутствовали полевые исследования.

••••••	Дата экспедиционных	
	'""' '"'ис	
	1000 11 11 11	* 0' +"
	423; " 0'	
3: " "6"35" "	3: ó52" "	: .64"
	23ó35" "	: .4: "
26"ó"45" "		: .57"
28"6"52" "		: .52"
	4242" 0'	
26"6"49" "		: .4: "
37" "6"32" "	37ó52" "	: .38"
	23632" "	: .54"
49" "6"39" "4242" 0	49"ó"52" "	: .36"
	23639" "	: .5: "
	4243" 0'	
44" "4243"6"37" "	44"ó"52" "	: .49"
	23"6"37" "	: .64"
4; " "ó'2; " "	·	: .54"
52" "6"2; " "		: .58"
29"'6''47" "		: .4: "
	4244" 0'	
42" ó"35" "	42"6"52" "	: .36"
	23"6"35" "	: .58"
29"6"52" "		: .49"
38" "'6"2: " "	38"ó"53" "	: .57"
	23"6"2: "	: .54"
24"6"47" "		: .5; "
24""6"46" "		:.62"

"k₁ " " ., / " .. " " " .. 0' " " "423; " 0" " " " " " ., " " " •• " ., ., 0'6+0' ''* " " / " " .. " / " " " /

" •,,, .. " .. " .. 0' " " 3; 79" "3;;8" 0 " " 0' " ., " " " " * 0'7."+0' " " " " " " .. / " " " 07." +0' *



Рис. 4. Сезонный ход величины pH в глубоководной части Черного моря.
 Вертикальные отрезки – среднеквадратическое отклонение среднемноголетнего значения среднемесячной величины pH (по данным работы [15])
 Fig. 4. Seasonal variation of the pH value in the deep part of the Black Sea. Vertical segments are the root-mean-square deviation of the long-term average value of the average monthly pH value (according to [15])



Рис. 5. Поля климатического распределения величины pH по архивным данным ИПТС за период с 1957 по 1996 гг. Климатическое пространственное распределение pH в мае на акватории, ограниченной координатами станций, выполненными в ходе экспедиции с 1 по 13 мая 2019 г. – а), поле климатического распределения величины pH в глубоководной части Чёрного моря в мае – июне – б)

Fig. 5. Fields of the climatic distribution of the pH value according to the IPTS archival data for the period from 1957 to 1996. The climatic spatial distribution of pH in May in the water area limited by the coordinates of the stations made during the expedition from May 1 to May 13, 2019 - a), the field of the climatic distribution of the pH value in the deep part of the Black Sea in May - June - b)

После этого получены оценки средних значений pH 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

$$K_2 = \frac{\overline{\mathrm{pH}}_m}{\overline{\mathrm{pH}}_{M,N}}.$$
 (3)

Затем полученные величины pH_s (см. выражение (1)) были скорректированы на коэффициент K_2

$$pH_{s,sp} = \frac{pH_s}{K_2}.$$
 (4)

После корректировки данных экспедиционных исследований определялась вероятность того, что две выборки наблюдений (а именно, выборка архивных данных и данных экспедиционных исследований) являются частями одной генеральной совокупности. Статистический критерий U-критерий Манна-Уитни позволяет получить соответствующую оценку между двумя независимыми выборками по значению какого-либо признака, измеренного количественно [22]. По результатам теста получено, что на уровне значимости p = 0,05 различия между двумя этими выборками не являются статистически достоверными и носят случайный характер, а значит они относятся к одной генеральной совокупности. Таким образом, по имеющимся объединенным данным о величине pH с 1977 по 2022 гг. (историческим для XX-го века и экспедиционным для периода 2019–2022 гг.) правомочен расчет уравнения линейного тренда pH в открытой части Черного моря, что и было выполнено методом наименьших квадратов с использованием стандартного алгоритма. Уровень значимости тренда определялся по критерию Стьюдента [23, 24].

Результаты и их обсуждение. Как указано во введении, многочисленными исследованиями доказано, что подкисление (или снижение величины pH) является результатом сдвига кислотнощелочного равновесия, вызванного увеличением концентрации СО₂ в поверхностных водах Мирового океана. Нами, естественно, этот результат был подтвержден для поверхностного слоя глубоководной части Черного моря. В результате получены статистические характеристики временного хода значений рН для периодов с 1977 по 1996 гг. и с 2019 по 2022 гг., представленные в табл. 3.

Таблица 3. Статистические характеристики величины pH для двух временных отрезков (с 1977 по 1996 гг. и с 2019 по 2022 гг.)

Период, годы	Среднее значение, ед. рН	СКО
1977–1996	8,37	0,077
2019–2022	8,29	0,070

На рис. 6 представлен график проанализированного временного хода величины pH с 1977 по 2022 гг. и рассчитанный линейный тренд Скорректированные данные наблюдений совместно с архивными материалами позволили уточнить скорость подкисления поверхностного слоя вод Черного моря. Это увеличение проявляется в статистически значимом уменьшении величины pH, которое составляет около -0,11 ед. pH за 45 лет. Другими словами, средняя скорость подкисления поверхностного слоя вод Черного моря составляет в последние 45 лет около 0,024 ед. pH за десятилетие.





"	"		/		" "	"	"	" 3:78"	"
"	."	"	"	4232"	0'	"	"	- ,	"
"			"			" "	"	"	"
" "	."	" "	/				"		0"
"	."	0'	/		"	"		" "	/
"	"135 "	"	/		"			"	/
	·	"	"	0'	"	"	"32"	"	"
"	" "3; 46" "4	4222" 0"	' ''	"		" "	"	"	
" "	"* "	"	"		"		"	"	"
+"	"	"	"	"		."	"	"	/
*66'858" "		"	"					" "	/
+"]39_0' "	"	"	"	"		"	"	0'	
	"	" "	/		"			"	"
" 0' "	"	"	"			" "	"		
" "	." ."		/			"	"	*	/
"	"	"	/	"	0' "	"]3; +0)'''	"	/
." "	"	"	"		." "		"		"
"	" 0' "	"	/			1		" "	"
" "		"	/		"	"/2.28'	' 0'	" "72"	
	"		/	* 0	'б+" '	2.234" 0'	" "		0'
	"	"	/		"		"		/
"	" "	" "3; 46"	"	"		"		"	/
4222" 0'	" "	" " /2	.3"		"	" "	"	"	" "
"/2.7" 0' " '	'322'' 0'	"	"	3;;2"	"4236	" 0']36_0'	"	" "	/
"	"		"	"	" "	"U	gc"Fcvc	"P gv/4"]-	47_"
	" "		/		"	"		""	/
"¢" 2.27"	0'rJ""		"		"		" 0'		
* 0'6-0"'				"		"rJ" "		"	" "
" "]37			/		" "3;;	2" "4226	5" 0'		"
	"		/	"2.29	9" 0	." " "422	7" "42	236" 0'	/
" "]39 <u>.</u> "	" "	"	/		" " 4	2.326" 0'	'*	0'6+0'	

Авторы	Анализи- руемый период, годы	Район исследования в Черном море	Данные о тенденции изменения или средне- годовых значениях величины pH за различные периоды	Величина изменения pH анализируе- мого периода представлена за 10 лет, ед. pH/10 лет
Полонский, 2012 г.	1924–2000	Черное море	от -0,1 до -0,5 ед. pH за 100 лет	-0,05
Полонский, Гребнева, 2019 г.	1956–2010	Глубоководная часть моря	-0,06 ед. рН за 50 лет	-0,012
Murat ELGE, 2021 г.	1990–2014	Северо-западная и северная части моря	В 1990 г. ~ 8,35 ед. pH, в 2014 г. ~ 8,44 ед. pH	+0,033
	1990–2004	Северо-западная и северная части моря	Снижение на -0,07 ед. pH за весь период	-0,05
	2005–2014	Северо-западная и северная части моря	Увеличение на 0,104 ед. pH за весь период	0,115

Таблица 4. Данные о тенденции изменения величины рН в Черном море

*Жирным шрифтом выделен весь период исследования и оценка изменения средних величины pH (ед. pH/10 лет) в этот период

Из табл. 4 видно, что полученные разными авторами оценки долгопериодной тенденции изменения величины pH принципиально различаются между собой. При этом, авторы исследований выделяют отдельные десятилетия, которые характеризуются большей скоростью падения величины pH или наоборот положительной тенденцией (табл. 4) [13, 14].

В работе [13] получено, что величина рН в верхнем слое Черного моря снижалась между серединой 1980-х и 2000 гг. на –0,2 ед. рН за 10 лет, в то время как в период с начала 1970-х по середину 1980-х гг. величина рН в целом была высокой. В результате в 1970–2000-х гг. наблюдался значительный параболический тренд рН. Как указано в работе [13], причиной проанализированных десятилетних колебаний рН в поверхностных водах Черного моря является изменчивость интенсивности экмановской накачки, обусловленной региональными последствиями процессов десятилетнего масштаба в системе океан-атмосфера. В результате в различные десятилетия происходит ослабление или усиление вертикальной ширкуляции в полповерхностном и промежуточном слоях вод Черного моря, приводящие к вариациям скорости подъема вод с более низкими значениями рН (на горизонте 100 м они составляют <8,00 ед. pH). Этот результат полтверждается временным ходом вертикальной скорости Экмана, усредненной по всему бассейну. Усиление вертикальной скорости, связанное с изменением поля ветра на десятилетнем масштабе, действительно имело место в 1960-х гг. и между серединой 1980-х и серединой 1990-х гг. [13]. Следует добавить, что интенсивность ширкуляции вод, обусловленная колебаниями касательного напряжения трения ветра, регулируется изменением циклонической активности в Атлантико-Европейском секторе (включая Черноморский регион),

/ "	" ()
." "		
"	" " /	
"	" "]47_0'	
"	" " /	
	" " /	
" "		
"		
"	"."	
	" " /	
"		
"	" /	
."	/	
"		
"		
137.''49652.0' "	" "	"
] <i>511 19652_</i> 0		
" "	/	
	ſ	
"		
"		y
"	"	"
"	" "	"
" "3: 92/ "	" / "	"

" 0 "]35."37_" •• / "3;;2/ / " " " " " " .. " " " " " " " •• " " " / " " " " " " 0' •• "]36_ /

" " ., " " .. " .. / " * " " " " +" . " " " " " " " / " •• •• 0" " •• •• •• " ., " " / ." •• " " " "

"

" " ., .. " " " " / " " ., .. " ., "]48_0 " .

> 2.246" Or J 132" 0'

" "ó" "3;99" "3;;8" 0' / " " * .. " " +" *2.228" 0' B2" +:" "ó" / " " " */2.25" 0 132" +0 " ., " " .. " / " " " " " .. •• " •• " " " " 0' " " " " * " .. " •• **#**⊦" " " " 0"" " Заключение." " / " " " •• " " " " " " " " " " " / " ., " " " ., " " " " " •• .. 0' " " •• " " •• "r J " " " " " " " " ." " " 0' " " " "3; 99" " " ... "r J "4244" 0' " "

" " " " " •• " "]35."3:_0 " " "]3:_ " " •• / " " " " / " .. " "3; 78" "3;;8" 0 ., " ., 0 " ., " " "3; 79" "3; 98" 0 "

..

Работа выполнена в рамках государственного задания ИПТС по теме «Фундаментальные исследования процессов в климатической системе, определяющих пространственно-временную изменчивость природной среды глобального и регионального масштабов (№ госрегистрации 121122300074-7); проведенные исследования были выполнены с использованием данных наблюдений, полученных в Центре коллективного пользования НИС «Профессор Водяницкий» Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра «Институт биологии южных морей имени А.О. Ковалевского РАН».

Выражаем благодарность анонимному рецензенту за конструктивную и доброжелательную критику первого варианта работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Terhaar J., Frölicher T., Joos F. Ocean acidification in emission-driven temperature stabilization scenarios: the role of TCRE and non-CO₂ greenhouse gases // Environmental Research Letters. 2023. No 18. P. 24–33.

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

3. *Gattuso J.-P., Magnan A., Billé R. et al.* Contrasting futures for ocean and society from different anthropogenic CO₂ emissions scenarios // Science. 2015. Vol. 349. P. aac4722.

4. Schulz K.G., Barcelos E., Ramos J., Zeebe R.E. et al. CO₂ perturbation experiments: similarities and differences between dissolved inorganic carbon and total alkalinity manipulations // Biogeosciences. 2009. Vol. 6. No. 10. P. 2145–2153.

5. *Quéré Le., Andrew C., Friedlingstein R.M. et al.* Global Carbon Budget 2018 // Earth System Science Data Discussions. 2018. No. 10 (4). P. 2141–2194.

6. *Okutan V.* Connection between Ocean Acidification and Sound Propagation // International Journal of Environment and Geoinformatics. 2015. No. 2 (2), P. 16–26. doi.10.30897/ijegeo.303538

7. *Gazioğlu C., Okutan V.* Underwater Noise Pollution at the Strait of Istanbul (Bosphorus) // International Journal of Environment and Geoinformatics. 2016. No. 3(3). P. 26–39.doi.10.30897 /ijegeo.306478

8.https://www.pmel.noaa.gov/co2/file/H awaii+Carbon+Dioxide+Time-Series (дата обращения: 22.03.2023).

9. Leseurre C., Monaco Cl. Lo, Reverdin G. et al. Ocean carbonate system variability in the North Atlantic Subpolar surface water (1993–2017) // Biogeosciences. 2020. No. 17. P. 2553–2577.

10. Orr J.C., Fabry V.J., Aumont O. et. al. Anthropogenic ocean acidification over the twenty-first century and its impact on calcifying organisms // Nature. 2005. Vol. 437. P. 681–686.

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

12. *Ries J.B.* Skeletal mineralogy in a high-CO₂ world // Journal of Experimental Marine Biology and Ecology. 2011. Vol. 403. P. 54–64.

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

14. *Elge M*. Analysis of Black Sea Ocean Acidification // International Journal of Environment and Geoinformatics. 2021. No. 8 (4). P. 467–474.

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

16. *Скопинцев Б.А.* Формирование современного химического состава вод Черного моря. Л.: Гидрометеоиздат, 1975. 336 с.

17. *GIS* Института природнотехнических систем / В.В. Мельников, А.Б. Полонский, А.А. Котолупова [и др.] // Системы контроля окружающей среды. 2016. № 4 (24). С. 49–55. 18. Полонский А.Б., Гребнева Е.А. О межгодовой изменчивости величины рН в поверхностном слое глубоководной части Черного моря // Системы контроля окружающей среды. 2022. № 2 (48). С. 12–21. DOI: 10.33075/2220-5861-2022-2-12-21

19. ГИС в морских исследованиях: мировой опыт и возможности его применения на примере Черноморского региона / А.М. Новикова, Е.С. Каширина, А.А. Новиков [и др.] // Труды Карадагской научной станции им. Т.И. Вяземского – природного заповедника РАН. 2017. № 1 (3). С. 54–66.

20. Мальцев К.А., Мухарамова С.С. Построение моделей пространственных переменных (с применением пакета Surfer): учебное пособие. Казань: Казанский университет, 2014. 103 с.

21. *Рябинин А.И., Шибаева С.А.* Инструментальные методы анализа в экологии: учебное пособие. Севастополь: СИЯЭиПю, 2022. 168 с.

22. *Mann H.B., Whitney D.R.* On a test of whether one of two random variables is stochastically larger than the other // Annals of Mathematical Statistics. 1947. № 18. P. 50–60.

23. Афанасьев В.Н., Юзбашев М.М. Анализ временных рядов и прогнозирование. М.: Финансы и статистика; ИН-ФРА-М, 2010. 320 с.

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

25. www.seadatanet.maris2nl (дата обращения: 06.03.2023).

26. Полонский А.Б., Гребнева Е.А. Влияние Восточно-атлантического колебания на аномалии рН в верхнем слое открытой части Черного моря // Системы контроля окружающей среды. 2023. № 1 (51). С. 13–24.

27. Богатова Ю.И. Гидрохимический режим украинского участка взморья Дуная // Водные ресурсы. 2013. Т. 40, № 3. С. 295–305.

28. Газетов Е.И., Мединец В.И. Исследование изменчивости основных физико-химических характеристик морских вод вблизи острова Змеиный в 2004-2013 гг. // Вісник ОНУ. Сер.: Географічні та геологічні науки. 2016. Т. 21. Вип. 2. С. 24–45.

29. Маккавеев П.Н., Полухин А.А., Степанова С.В. Работы по изучению приустьевых областей малых и средних рек в прибрежной зоне российского сектора Черного моря // Экологическая безопасность прибрежной и шельфовой зон и комплексное использование ресурсов шельфа. 2013. № 27. С. 412–417.

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

CLIMATE TREND ASSESSMENT OF pH VALUE IN THE SURFACE WATER OF THE OPEN PART OF THE BLACK SEA TAKING INTO ACCOUNT THE LIMITED OBSERVATIONAL DATA

A.B. Polonsky, E.A. Grebneva

Institute of Natural and Technical Systems, RF, Sevastopol, Lenin St., 28 *E-mail: apolonsky5@mail.ru, lenagrebneva12@gmail.com*

The climate trend of pH value in the surface waters of the open part of the Black Sea in the period from 1977 to 2022 is assessed. Archival data on pH values over the period 1977 -1996, stored in the IPTS data bank, and the results of expeditionary studies carried out in the period from 2019 to 2022 are used. The methodology developed by the authors for taking into account the patterns of spatial distribution and in-tra-annual variation of pH is used to calculate the mean of the hydrogen value over the water area under the conditions of limited observational data. It is found that the pH value in the surface layer of the deep-water part of the Black Sea decreased in the period from 1977 to 2022 at an average rate of about 0.024 pH units/10 years. Thus, the trend of changes in pH in the waters of the Black Sea is close to the trends

qdugtxgf 'kp"qyj gt"tgi kqpu"qh'yj g"qr gp"r ctw"qh'yj g"Y qtnf "Qegcp. "unki j vn{ "gzeggf kpi "yj gkt"o gcp"qh'yj g"cduq/ nwg"xcnwgu0'

Keywords: "f ggr/y cvgt "r ctv"qh" y g"Dncem"Ugc. "uwthceg" n {gt. "r J "xcnvg. "ur cvkcn" cpf "vgo r qtcn" kpj qo qi gpgk/v{"qh"r J "f cvc. "r J "enko cvg" vtgpf 0"

REFERENCES

30 Terhaar J., Frölicher T., and Joos F. "'Qegcp"celf likeckqp"lp"go kuukqp/ftlxgp"vgo r gtcwtg"uvcdk/ nt cvkqp"uegpctkqu<'y g"tqng"qh"VETG"cpf "pqp/EQ₄"i tggpj qwug"i cugu0'*Environmental Research Letters*, 4245. 'Xqn03: .'rr 0'466550'

40 Gattuso J.-P. and Hansson L. "Qegcp"cekf khecvkqp<"dcemi tqwpf "cpf "j kuvqt {0'Ocean Acidification. Oxford University Press, Oxford, 4233."rr 036420'

50 Gattuso J.-P., Magnan A., Billé R., Cheung W. W. L., Howes E. L., Joos F., Allemand D., Bopp L., Cooley S. R., Eakin C. M., Hoegh-Guldberg O., Kelly R. P., Pörtner H.-O., Rogers A. D., Baxter J. M., Laffoley D., Osborn D., Rankovic A., Rochette J., Sumaila U. R., Treyer S., and Turley C. Eqpvtcuvkpi " hwwtgu"hqt"qegcp"cpf "uqelgv{ "htqo "fkhgtgpv'cpvj tqr qi gpke"EQ "go kuukqpu"uegpctkqu0'Science, "4237. "Xqn0' 56; ."P q08465."r r 0'cce69440"

60 Schulz K.G., Barcelos E., Ramos J., Zeebe R.E., and Riebesell U. "EQ₄"r gtwtdcvkqp"gzr gtko gpw< uko kretkskgu"cpf "f khegtgpegu"dgw ggp"f kuuqrxgf "kpqti cpke"ectdqp"cpf "vqvcn"cmcrkpks{"o cpkr wrcvkqpu0'Biogeosciences, "422; ."Xqr0'8."r r 04367643750"

70 Quéré Le.C., Andrew R.M., Friedlingstein P., Sitch S., Hauck J., Pongratz J., Pickers P.A., Korsbakken J.I., Peters G., Canadell J.G., et al. Ectdqp'Dwf i gv'423: 0Earth System Science Data Discussions, 423: .'P q032'*6+.''r r 0'4363643; 60'

80*Okutan V.* "Eqppgevkqp"dgvy ggp"Qegcp"Cekf khecvkqp"cpf "Uqwpf "Rtqr ci cvkqp0'International Journal of Environment and Geoinformatics, 4237. "Pq04'*4+."rr 0386480'

90 Gazioğlu C. and Okutan V. "Wpf gty cvgt "P qkug"Rqmwkqp"cv'y g"Utck/"qh"Kucpdwrl*Dqur j qtwu+0""International Journal of Environment and Geoinformatics, "4238. "P q05"*5+:"r r 04865; 0'

: 0j wr udly y y 0 o grfpqcc0 qx leq4 lling I cy clic Ectdqp-F lqz lf g-Vko g/Ugt lgu "Lepwet {"4; ."4245+0

; 0 Leseurre C., Monaco Cl. Lo, Reverdin G., "Metzl N., Fin J., Olafsdottir S., and Racapé V."Qegcp ectdqpcvg"u{ugo "xctkcdkkk{ "kp"y g"P qty "Cvcpvke"Uvdr qrct"uvthceg"y cvgt"*3; ; 564239+0'Biogeosciences, 4242. "P q0'39."r r 0'4775647990'

320*Orr J.C., Fabry V.J., Aumont O., Bopp L., Doney S.C., Feely R.A., Gnanadesikan A., Gruber N., Ishida A., Joos F., et al.* Cpyi tqr qi gpke"qegcp"cekf khecvkqp"qxgt"yi g"y gpv{/hktuv'egpwt {"cpf "ku"ko r cev'qp" ecrekh{kpi "qti cpkuo u0/*Nature.*"4227."Xqr0/659."r r 08: 368: 80'

330 Andersson A.J., Mackenzie F.T., and Bates N.R. "Nktg"qp"y g"o cti kp<"ko r neckqpu"qh"qegcp"cekt k hecvkqp"qp"O i /ecnekg."j ki j "nvkwf g"cpf "eqnf /y cvgt"o ctkpg"ecnektkgtu0'Marine Ecology Progress Series, 422: ."Xqn0'595."r r 0'48764950"

340 Ries J.B. "Ungrgven"o kpgterqi {"kp"c"j ki j /EQ₄"y qtrf 0'Journal of Experimental Marine Biology and Ecology, "4233. "Xqrf)'625. "r r 0766860"

350Polonsky A. 'J cf 'Dggp'Qdugtxkpi 'y g'Celf kheckqp'qh'y g'Drem'Ugc'Wrrgt'Nc{gt'kp'ZZ'Egpwt{A Turkish Journal of Fisheries and Aquatic Sciences, '4234. 'XqrtJ34. 'rr05; 365; 80'

360 Elge M. "Cpcn{uku"qh"DrcentUgc"Qegcp"Cekf kHecvkqp0'International Journal of Environment and Geoinformatics, "4243. "Pq0: "*6+."rr 0'68966960'

370 Polonsky A.B. and Grebneva E.A. "Vjg"ur cvkqvgo r qtcn"xctkcdkts{ "qh"r J "kp"y cvgtu"qh"yjg"Dnem Ugc0Doklady Earth Sciences. "423; . "P q06: 8"*4+."r r 088; 68960'

380 Skopintsev B.A. Hqto ktqxcpk{g"uqxtgo gppqi q"nj ko kej gunqi q"uquxcxc"xqf {"Ej gtpqi q" o qt {c *Hqto cxkqp"qh"y g" o qf gtp"ej go kecn'eqo r qukkqp"qh'y g"Drcent'Ugc"y cvgt+. Leningrad <'I kf tqo gvgqk f cv." 3; 97. '558'r 0'

390 Mel'nikov V.V., Polonskiy A.B., Kotolupova A.A., Grebneva E.A., Mel'nik L.A., and Biryukova M.A. I KU'Kpukwc"r tktqf pq/vgnj plej gunknj "u{uvgo "*1 KU'qh'vj g"Kpukwwg"qh'P cwtcn'cpf "Vgej plecn'U{u/vgo u+0Sistemy kontrolya okruzhayushchey sredy, 4238. "P q06"*46+:"r r 06; 6770

3: 0 Polonskiy A.B. and Grebneva E.A." Q" o g| j i qf qxq{"k o gpej kxquk" xgrkej kp{"tJ "x" r qxgtnj / pquvpqo "unq{g"i nxdqnqxqf pq{"ej cuk"Ej gtpqi q"o qt {c"*Qp"yj g"kpygtcppwcn"xctkcdkks{"qh"yj g"r J "xcnwg"kp" yj g"uwthceg" c{gt"qh"yj g"r ggr /y cvgt" r ctv"qh" yj g"Drceni Ugc+0'Sistemy kontrolya okruzhayushchey sredy, 42440P q0'4"*6: +"r r 0'346430"

3; 0 Novikova A.M., Kashirina Ye.C., Novikov A.A., Polonskiy A.B., and Pankeyeva T.V. I KU'x"o qt/ unknj "kuurgf qxcpk{cnj <o ktqxq{"qr {v'k'xq| o q| j pquk"{gi q"r tko gpgpk{c"pc"r tko gtg"Ej gtpqo qtunqi q"tg/ i kqpc"*I KU'kp"o ctkpg"tgugctej <'y qtf" "gzr gtlgpeg"cpf "r quukdkkkgu"qh'ku"cr r necvkqp"qp"yj g"gzco r ng"qh'yj g" DrcentUgc"tgi kqp+."Rtqeggf kpi u"qh'yj g"Mctcf ci "Uekgpvkhe"Ucvkqp0V0K0X{c| go unf "6"pcwtcn'tgugtxg"qh'yj g" Twukcp"Cecf go {"qh'Uekgpegu."4239."P q03"*5+."r r 0766880'

420*Mal'tsev K.A. and Mukharamova S.S.* "Rquvtq{gpk{g"o qf grg{"r tquvtcpuxgpp{nj "r gtgo gpp{nj "*u r tko gpgpk{go "r cngvc"Uvthgt+"*Dvkrf kpi "o qf gru"qh"ur cvkcn'xctkcdngu"*vukpi "yj g"Uvthgt"r cenci g++: "Mc| cp<" Mc| cpunk{ "vpkxgtukgv."4236."325"r 0'

430 Ryabinin A.I. and Shibayeva S.A. Kputwo gpvcnp{ $\{g'' o gvqf \{"cpcrkt c"x" gnqnqi kk" *Kputwo gpvcn o gy qf u'qh'cpcn{uku'kp'geqnqi {+:'Ugxcuvqr qn/CUKt CGkR{w:'4244.''38: ''r 0'}$

440 Mann H. B. and Whitney D. R. 'Qp'c''yuv'qh'y j gy gt 'qpg''qh'w q'tcpf qo 'xctkcdrgu'ku'uvqej cuvkecm{ ncti gt'y cp'y g''qy gt0''Annals of Mathematical Statistics, '3; 69. 'P q03: . 'r r 0726820'

450 Afanas'yev V.N. and Yuzbashev M.M. Cpcnk "xtgo gpp{nj "t{cfqx"k'rtqi pq| ktqxcpk{g"*Vko g"ug/ tkgu"cpcn{uku"cpf 'hqtgecuxkpi +: "O queqy <" RP HTC/O. "4232."542"r 0'

460 *Kharkov O.A. and Soloviev A.G.* "Ucvkuvlej gunk{g"o gvqf {"k"o cvgo cvkej gunq {g"o qf grktqxcpk{g *Uvcvkuvlecn'o gy qf u'cpf "o cy go cvkecn'o qf grkpi +."Ctnj cpi gnunx"UI O W."4239."386"r 0'

470y y y 0ugcf cvcpgv0 ctku4pn¹O ctej '23.'4245+0

480*Polonskiy A.B. and Grebneva E.A.* "Xrk{cpk{g"Xquqej pq/cvcpvkej gunqi q"nqrgdcpk{c"pc"cpqo crkk r J "x"xgtnj pgo "urq{g"qvnt{vq{"ej cuvk"Ej gtpqi q"o qt{c"*Ghtgev"qh"yj g"Gcuv"Cvcpvke"Quekrcvkqp"qp"r J " Cpqo crkgu"kp"yj g"Wr r gt "Nc{gt"qh'yj g"Qr gp"Rctv"qh"yj g"Drceni'Ugc+0'*Sistemy kontrolya okruzhayushchey sredy*, "4245."P q03"*73+."'r r 0356460'

490*Bogatova Yu.I.* "I kf tqnj ko kej gunk{"tg| j ko "wntckpunqi q"wej cuvnc"x| o qt){c"F wpc{c"*J {f tqej go k ecn'tgi ko g"qh'y g"Wntckpkcp"ugevkqp"qh'y g"F cpwdg"eqcuv#0*Vodnyye resursy*, "4235."Xqt0/62."P q0'5."r r 0'4; 76 5270'

4: 0 Gazetov E.I. and Medinets V.I." Kurgf qxcpk{g"k o gpej kxquk"qupqxp{nj "hk knq/nj ko kej gunknj nj ctcmgtkuknio qtunknj "xqf "xdnk k"quvqxc"\ o gkp{{"x"4226/4235"i i 0*Uwf {"qh'yj g"xctkcdktks{"qh'yj g"o ckp" r j {ukecn'cpf "ej go kecn'ej ctcevgtkukeu"qh'ugc"y cvgtu"pgct"\ o gkp{"Kurcpf "kp"4226/4235+0Visnyk ONU. Ser.: Heohrafichni ta heolohichni nauky, 4238."Xqn043. "P q04."r r 0466670"

4; 0 Makkaveyev P.N., Polukhin A.A., and Stepanova S.V. "Tcdqv{"rq"k wej gpk{w"rtkww}gx{nj "qd/ rcuvg{"o cn{nj "k'utgf pknj "tgn'x"rtkdtg| j pq{"| qpg"tquuk{unqi q"ugmqtc"Ej gtpqi q"o qt{c"*Y qtnu"qp"vj g" uwf {"qh'yj g"o qwj "ctgcu'qh'uo cm'cpf "o gf kwo /uk gf "tkxgtu'kp"vj g"eqcuvcn'| qpg"qh'yj g"Twukcp"ugevqt"qh'y g" Drcem'Ugc+0'Ekologicheskaya bezopasnost' pribrezhnoy i shel'fovoy zon i kompleksnoye ispol'zovaniye resursov shel'fa, 4235."P q0'49."r r 0'63466390"

520 *Nesterova D.A.* "Tc| xkk{g"pgr wf o gw'Gzwxkgmc"eqtf cvc"k'{cxrgpk{g"\$ntcupqi q"r tkkxc\$"x"ugxgtq/ | cr cf pq{"ej cuk'Ej gtpqi q"o qt{c"*F gxgmr o gpv'qh"pgr wf o gw'Gzwxkgmc"eqtf cvc"cpf "y g"\$tgf "kf g\$"r j g/ pqo gpqp"kp"y g"pqty y gugtp"r ctv'qh'y g"Drcem"Ugc+0"*Biologiya morya*, "3; 9; ."P q07."r r 04664; 0'