

## БАЗА ДАННЫХ ГИДРОХИМИЧЕСКИХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ АЗОВСКОГО МОРЯ: pH И ОБЩАЯ ЩЕЛОЧНОСТЬ

*В.В. Сорокина, В.В. Кулыгин*

Федеральный исследовательский центр Южный научный центр РАН, г. Ростов-на-Дону  
v.sorok@mail.ru

**Аннотация.** Анализ pH и общей щелочности является неотъемлемой частью исследований карбонатной системы природных вод, важнейшей составляющей общего бюджета и круговорота углерода в морской среде. Повышенный интерес ученых к карбонатной системе связан с масштабными исследованиями изменения климата и роли углекислого газа как одного из компонентов этой системы. С целью изучения многолетних изменений карбонатной системы Азовского моря нами выполнена инвентаризация базы данных ЮНЦ РАН по гидрохимическим показателям, pH и общей щелочности, за период 1950–2018 гг.

В базе данных представлена информация о морских рейсах, регулярных и эпизодических морских экспедициях на научно-исследовательских судах и маломерных судах. Общий массив данных включает более 13,5 тыс. станций и более 7,5 тыс. станций с синхронными измерениями рассматриваемых показателей. Исследованиями охвачена практически вся акватория Азовского моря, наиболее подробно – Таганрогский залив и Керченский пролив. По количеству станций наиболее обеспеченным данными оказался период 1970-х гг., наименее – 1950-х и 1990-х гг. В сезонном отношении больше всего данных в период с апреля по октябрь: более 1 тыс. станций в месяц. Предварительный статистический анализ данных измерений выявил унимодальный характер распределения обеих характеристик. Среднее значения для pH составляет 8,39, среднеквадратичное отклонение – 0,23, для Alk – 2,86 ммоль/л, среднеквадратичное отклонение – 0,45 ммоль/л. Таганрогский залив отличается наибольшей вариабельностью Alk и pH по сравнению с другими районами моря. Пока не удалось установить существенной сезонной динамики для обоих показателей.

**Ключевые слова:** pH, общая щелочность, карбонатная система, Азовское море.

Активная реакция среды, показателем которой является отрицательный логарифм концентрации водородных ионов (pH), является одной из важнейших гидрохимических характеристик природных вод, отражает соотношение растворов слабых кислот и их солей (преимущественно угольной кислоты), состояние процессов фотосинтеза (потребление углекислоты) и окисления органического вещества (выделение углекислоты), характеризует процессы смешения вод и седиментации.

Под щелочностью понимают содержание слабых кислот (угольной, кремниевой, борной и фосфорной), связанных с сильными основаниями, выраженное в эквиваленте угольной кислоты. Суммарное содержание солей кремниевой, борной и фосфорной кислот не превышает в морской воде 0,1 % от содержания угольной кислоты, и поэтому практически щелочность определяется содержанием карбонатных ионов [1]. Величина общей щелочности (Alk) является одним из лучших

показателей происхождения водных масс в тех случаях, когда в водоеме наблюдается сложная картина распределения смешанных вод; иногда рассматривается как показатель фотосинтетических процессов, протекающих в море.

Анализ pH и Alk является неотъемлемой частью исследований карбонатной системы природных вод, важнейшей составляющей общего бюджета и круговорота углерода в морской среде. Повышенный интерес ученых к карбонатной системе связан с масштабными исследованиями изменений климата и роли углекислого газа (CO<sub>2</sub>) как одного из компонентов этой системы.

Карбонатная система очень динамична, ее элементы – угольная кислота (H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), карбонат- (CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) и бикарбонат- (HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>) ионы, свободная углекислота (CO<sub>2</sub>), величина pH реагируют практически на любые изменения биохимических и физических параметров среды. Измерить концентрацию каждого из ее компонентов лабораторными аналитическими методами невозможно, так

как при этом нарушится состояние равновесия. Поэтому содержание компонентов карбонатной системы часто определяют расчетным путем, используя термодинамические константы диссоциации угольной кислоты. В качестве исходных данных для расчета используют либо  $\text{Alk}$  и  $\text{pH}$ , либо общий растворенный неорганический углерод ( $\text{C}_{\text{tot}}$ ) и  $\text{pH}$ . Так, в работе [2] на основе натуральных данных –  $\text{pH}$  и  $\text{Alk}$ , полученных в ходе экспедиционных исследований в 1958–1961 гг., был впервые выполнен расчет и анализ элементов карбонатной системы Азовского моря ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  и парциального давления углекислоты ( $\text{pCO}_2$ )), а также сделана оценка направления обмена  $\text{CO}_2$  между морем и атмосферой.

С тех пор прошло довольно много времени, под действием климатических флуктуаций и антропогенной деятельности претерпели изменение гидрологические, гидрохимические, гидробиологические и седиментационные процессы в Азовском море. К настоящему времени накоплена достаточно большая база данных гидрохимических характеристик азовских вод, которая позволит учесть пространственно-временную динамику таких параметров, как  $\text{pH}$  и  $\text{Alk}$ , определить с их помощью реальную картину распределения растворенной  $\text{CO}_2$ , содержания  $\text{C}_{\text{tot}}$  и других, связанных с ними параметров.

Целью настоящей работы является инвентаризация и оценка качества данных экспедиционных наблюдений над активной реакцией и общей щелочностью в Азовском море с 1950 г. по 2018 г.

До зарегулирования стока Дона данные о величинах  $\text{pH}$  имеются лишь для весеннего и летнего периодов 1930, 1949, 1950 и 1952 гг., полученные Азово-Черноморским научно-исследовательским институтом рыбного хозяйства и океанографии (АзЧерНИРО). Обработка этих материалов проводилась не всегда с введением солевых и температурных поправок. Первые наблюдения над щелочностью воды Азовского моря выполнены в апреле – ноябре 1937 г. А.П. Жуковым (но отсутствие описания методики определения щелочности не позволяет воспользоваться этими данными), после этого наблюдения выполнены АзЧерНИРО в мае 1950 г. [3].

После зарегулирования стока наблюдения над  $\text{pH}$  и  $\text{Alk}$  проводились АзЧерНИРО в 1953 и 1955 гг., Гидрометеорологической обсерваторией Черного и Азовского морей (ГМО ЧАМ) и Госу-

дарственным океанографическим институтом (ГОИН) в 1958 и 1959 гг. Наиболее полно освещены 1953, 1955 и 1959 гг. В итоге в работе [3] впервые представлена характеристика  $\text{pH}$  в Азовском море в основном по наблюдениям 1953, 1955, 1958 и 1959 гг., а характеристика  $\text{Alk}$  – по наблюдениям 1953, 1955 и 1959 гг.

С 1958 г. систематические гидрохимические исследования в море вместо АзЧерНИРО стали выполнять Азовский научно-исследовательский институт рыбного хозяйства (Азово-Черноморский филиал ФГБНУ «ВНИРО» («АзНИИРХ»)), ГМО ЧАМ и ГОИН. В гидрохимических исследованиях Азовского моря также принимал участие Гидрохимический институт АН СССР (г. Новочеркасск). Под руководством ГОИН и АзНИИРХ исследования выполнялись по стандартной программе наблюдений за пространственно-временной изменчивостью гидрохимических показателей. В результате ГОИН было проведено обобщение изменчивости сезонного и пространственного распределения  $\text{pH}$  (всего 6320 наблюдений) за период 1960–1985 гг.,  $\text{Alk}$  (всего 5000 наблюдений) – за период 1960–1981 гг., результаты представлены в проекте «Моря СССР» (том V. Азовское море) 1991 г. [1]. В 1990-х годах сократились, а в некоторых районах моря вообще прекратились наблюдения за  $\text{pH}$  и щелочностью вод. В 2000-е годы и по сей день наблюдения за рассматриваемыми параметрами азовских вод ведут АзНИИРХ, Донская устьевая гидрометеорологическая станция (ДУС), Кубанская устьевая гидрометеорологическая станция (КУС), Севастопольское отделение ГОИН (СО ФГБУ «ГОИН», в 2012 г. – Морское отделение УкрНИГМИ), Азовский филиал Мурманского морского биологического института (АзММБИ в 1997–2008 гг.), Южный научный центр Российской академии наук (ЮНЦ РАН) (с 2002 г. по н.в.)

**Методы определений  $\text{pH}$  и  $\text{Alk}$ .** В Гидрометеорологическом справочнике Азовского моря (1962 г.) [3] указано, что все организации, занимающиеся изучением гидрохимического режима Азовского моря, в основном пользовались общепринятой методикой гидрохимических определений, подробно описанной в практических пособиях. Активную реакцию ( $\text{pH}$ ) определяли колориметрически с борно-боратными растворами Палича, с индикаторами тимоловым синим и крезоловым красным. Наблюдения проводились

сразу после подъема батометра на борт судна. Так как колориметрический метод определения pH недостаточно точен, то обязательно вводили солевые и температурные поправки. Общая щелочность определялась прямым титрованием соляной кислотой, применялся смешанный индикатор и производилось продувание током воздуха, лишенного углекислоты. В последующих исследованиях (с 2000-х гг.) для определения pH стали использовать потенциометрический метод, который намного точнее при использовании pH-метров.

**Описание базы данных.** Основой исследования является океанографическая база данных по Азовскому морю за период 1924–2012 гг. [4], дополненная результатами экспедиционных работ Южного научного центра РАН за период 2013–2018 гг. [5] и информацией из базы данных сети EMODnet (European Marine Observation and Data Network) за период 1977–2013 гг.

Общее число океанографических станций за период 1950–2018 гг., на которых проводилось определение pH или Alk, более 13,5 тыс. (13 641). Количество станций с синхронными измерениями обоих показателей составляет более 7,5 тыс. (7560). Исследованиями охвачена практически вся акватория Азовского моря, наиболее подробно – Таганрогский залив и Керченский пролив (рис. 1).

Внутригодовое распределение количества гидрологических станций с измерениями pH и Alk неравномерно (рис. 2). По количеству станций наиболее обеспеченным данными и для pH, и для Alk оказался период с апреля по октябрь: более 1 тыс. станций в месяц. В холодное время года (с декабря по март) количество станций не превышает 250 в месяц. Минимальное количество лет, в которые проводились измерения, для всех месяцев составило более 10 лет.

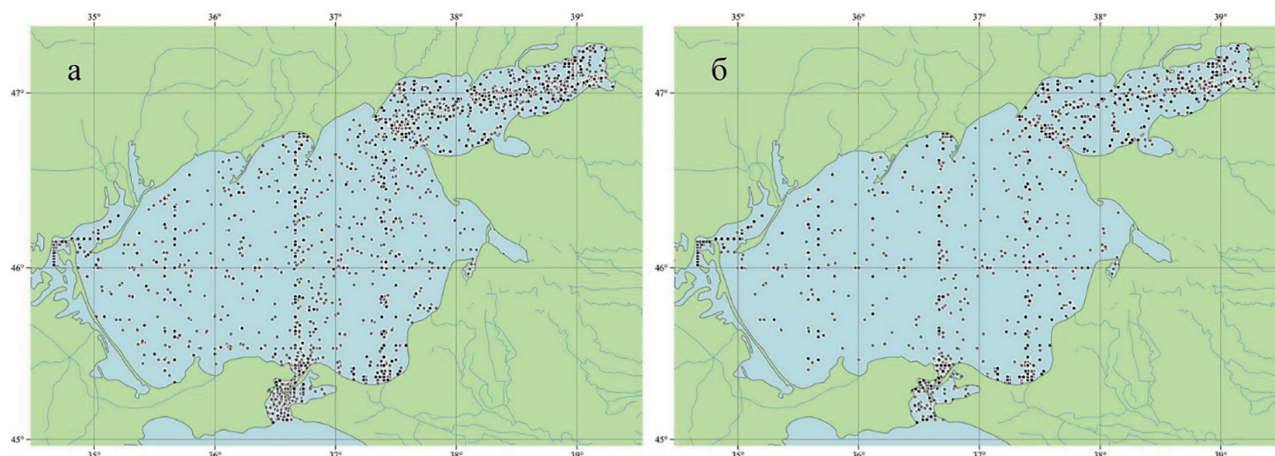


Рис. 1. Пространственное распределение гидрологических станций с измерениями pH (а) и Alk (б)

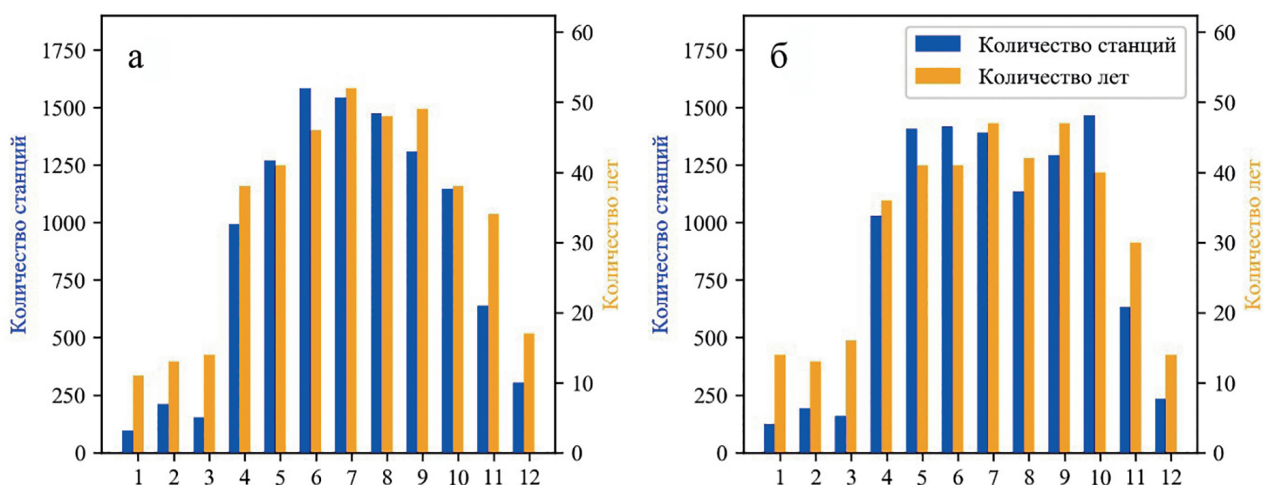


Рис. 2. Внутригодовое распределение количества станций и лет наблюдений pH (а) и Alk (б) по месяцам

Наиболее обеспеченными данными являлись 1970-е гг. (рис. 3). Меньше всего данных в 1950-х и 1990-х гг. В 1960-е, 1970-е и 2000-е гг. преобладало число станций с измерениями Alk. В другие декады больше станций с измерениями pH.

Проведен предварительный статистический анализ данных измерений. Распределение обеих характеристик имеет унимодальный характер (рис. 4).

Среднее значения для pH составляет 8,39, среднеквадратичное отклонение – 0,23. Половина измерений (от первого до третьего квартиля) находится в узком диапазоне от 8,26 до 8,5.

Для Alk среднее значение равно 2,86 ммоль/л, среднеквадратичное отклонение – 0,45 ммоль/л. Первый и третий квартили составляют 2,62 и 3,07 ммоль/л соответственно.

Статистические характеристики pH и Alk по районам представлены в таблице 1. Более высокое среднее значение pH наблюдается в Таганрогском заливе, который также обладает и большей ва-

риабельностью этого показателя. Характеристики pH открытой части моря и Керченского пролива практически не отличаются друг от друга.

Самое низкое среднее значение Alk характерно для открытой части Азовского моря. В Таганрогском заливе и Керченском проливе оно выше в среднем на 0,2 ммоль/л. Вариабельность Alk, так же, как и для pH, наиболее высокая в Таганрогском заливе, и примерно одинаковая в других районах моря.

Статистические характеристики pH и Alk по сезонам представлены в таблице 2. Среди всех сезонов существенное отличие наблюдается только для зимы. В остальные сезоны и среднее значение, и среднеквадратичное отклонение имеют примерно одинаковую величину. Отличие зимнего сезона может быть объяснено малым объемом данных, что могло привести к смещению оценок статистических характеристик. Можно сделать предварительный вывод, что существенной сезонной динамики не наблюдается для обоих показателей.

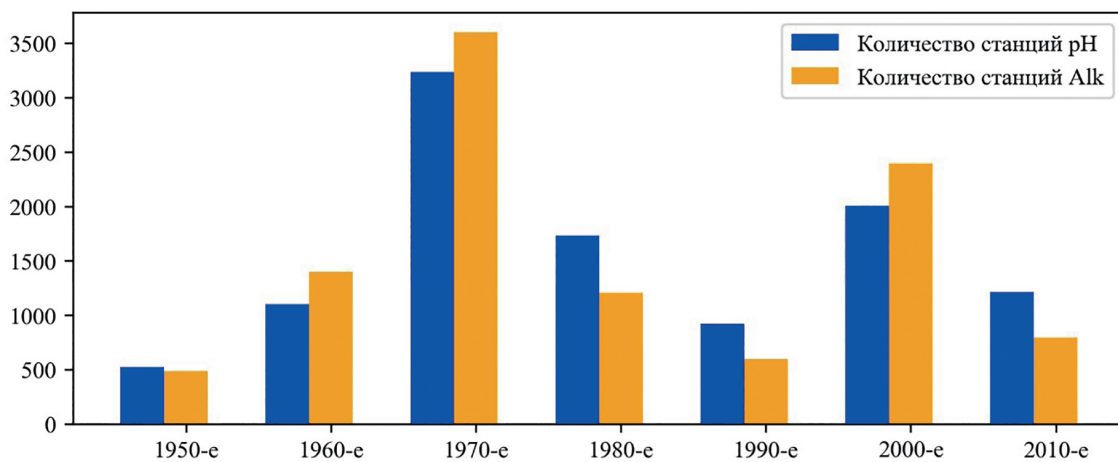


Рис. 3. Количество станций с измерениями pH и Alk по декадам

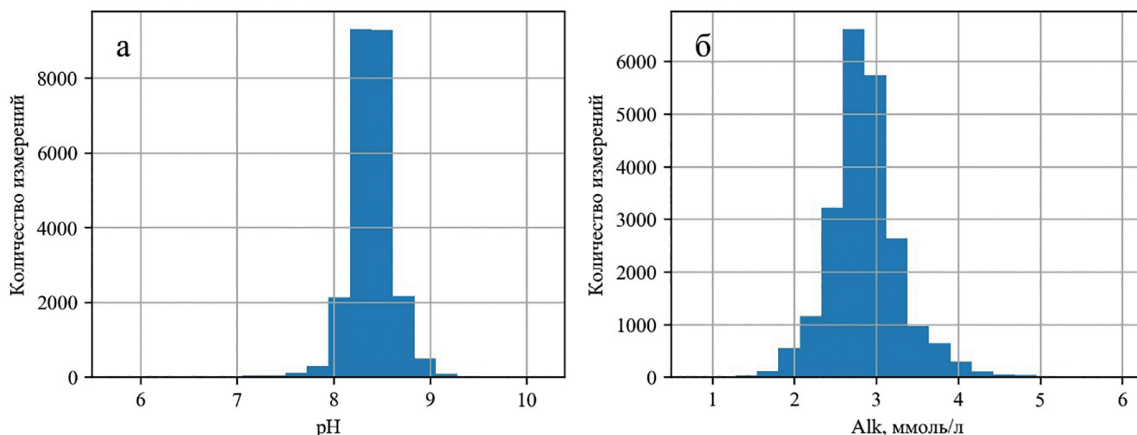


Рис. 4. Гистограммы распределения pH (а) и Alk (б)

**Таблица 1.** Статистические характеристики рН и Alk по районам Азовского моря: среднее значение (1), среднеквадратичное отклонение (2)

Регион	рН		Alk, ммоль/л	
	1	2	1	2
Таганрогский залив	8,47	0,27	2,94	0,55
Открытая часть моря	8,33	0,19	2,69	0,37
Керченский пролив	8,33	0,18	2,89	0,30

**Таблица 2.** Статистические характеристики рН и Alk по сезонам: среднее значение (1), среднеквадратичное отклонение (2)

Сезон	рН		Alk, ммоль/л	
	1	2	1	2
Зима	8,27	0,40	2,96	0,77
Весна	8,42	0,22	2,90	0,48
Лето	8,39	0,22	2,82	0,41
Осень	8,38	0,22	2,87	0,41

**Закключение.** Общая щелочность и рН являются элементами системы химического равновесия моря, используются в расчетах содержания компонентов карбонатной системы, направления обмена  $\text{CO}_2$  между морем и атмосферой. С целью изучения многолетних изменений карбонатной системы Азовского моря нами выполнена инвентаризация базы данных ЮНЦ РАН по рассматриваемым гидрохимическим показателям за период 1950–2018 гг. Общий массив данных включает более 13,5 тыс. станций и более 7,5 тыс. станций с синхронными измерениями рассматриваемых параметров. Исследованиями охвачена практически вся акватория Азовского моря, наиболее подробно – Таганрогский залив и Керченский пролив. По количеству

станций наиболее обеспеченным данными оказался период 1970-х гг., наименее – 1950-х и 1990-х гг. В сезонном отношении больше всего данных в период с апреля по октябрь: более 1 тыс. станций в месяц. Предварительный статистический анализ данных измерений выявил унимодальный характер распределения обеих характеристик. Среднее значение для рН составляет 8,39, среднеквадратичное отклонение – 0,23, для Alk – 2,86 ммоль/л, среднеквадратичное отклонение – 0,45 ммоль/л.

Таганрогский залив отличается наибольшей вариабельностью Alk и рН, по сравнению с другими районами моря. Пока не удалось установить существенной сезонной динамики для обоих показателей.

*Публикация подготовлена в рамках реализации соглашения № 72-223/ ВИПГЗ-23 от 03.04.2023 г. между ИО РАН и ЮНЦ РАН в рамках Консорциума-2.*

#### Список литературы

1. Затучная Б.М. Элементы системы химического равновесия моря // Гидрометеорология и гидрохимия морей СССР. Азовское море. Т. 5. СПб.: Гидрометеоздат, 1991. С. 174–192.
2. Пурикова А.П., Шульгина Е.Ф. Гидрохимия Азовского моря. Л.: Гидрометеоздат, 1964. 258 с.
3. Шульгина Е.Ф., Ермакова Л.Ф. Гидрохимический режим // Гидрометеорологический справочник Азовского моря. Л.: Гидрометеоздат, 1962. С. 506–641.
4. Atlas of climatic changes in nine large marine ecosystems of the northern hemisphere (1827–2013) / NOAA Atlas NESDIS 78. Washington, D.C.: U.S. Government Printing Office, 2014. 131 p.
5. Матишов Г.Г., Степаньян О.В. НИС «Денёб»: 10 лет морских научных исследований // Морской гидрофизический журнал. 2018. Т. 34. № 6. С. 548–555. URL: <https://doi.org/10.22449/0233-7584-2018-6-548-555>

---

**DATABASE OF HYDROCHEMICAL INDICATORS  
OF THE SEA OF AZOV: pH AND TOTAL ALKALINITY**

---

*V.V. Sorokina, V.V. Kulygin*

Federal Research Centre the Southern Scientific Centre  
of the Russian Academy of Sciences, Rostov-on-Don  
v.sorok@mail.ru

---

**Abstract.** The analysis of pH and total alkalinity is an integral part of the study of the carbonate system of natural waters, the most important component of the carbon overall budget and cycle in the marine environment. The increased interest of scientists in the carbonate system is associated with large-scale studies of climate change and the role of carbon dioxide as one of the components of this system. In order to study long-term changes in the Sea of Azov carbonate system, we made an inventory of the database of the SSC RAS on hydrochemical parameters, pH and total alkalinity, for the period 1950–2018.

The database contains information about sea voyages, regular and occasional sea expeditions on research vessels and small size vessels. The total amount of data includes more than 13.5 thousand stations and more than 7.5 thousand stations with synchronous measurements of the indicators under consideration. The research covers almost the entire water area of the Sea of Azov, the most detailed - the Taganrog Bay and the Kerch Strait. In terms of the number of stations, the period of the 1970s turned out to be the most provided with data, and the period of the 1950s and 1990s was the least provided. In seasonal terms, the most data is from April to October: more than 1 thousand stations per month. A preliminary statistical analysis of the measurement data revealed a unimodal nature of the distribution of both characteristics. The mean value for pH is 8.39, the standard deviation is 0.23, for Alk it is 2.86 mmol/l, the standard deviation is 0.45 mmol/l. The Taganrog Bay is distinguished by the highest variability of Alk and pH in comparison with other areas of the sea. So far, it has not been possible to establish significant seasonal dynamics for both indicators.

**Keywords:** pH, total alkalinity, carbonate system, Sea of Azov.

#### References

1. *Zatuchnaya B.M.* Elements of the Sea Chemical Equilibrium System. *Gidrometeorologiya i gidrokimiya morey SSSR. Azovskoe more*. [Hydrometeorology and hydrochemistry of the seas of the USSR. Sea of Azov]. Vol. 5. Saint Petersburg: Gidrometeoizdat, 1991. P. 174–192. (In Russian).
2. *Tsurikova A.P., Shul'gina E.F.* *Gidrokimiya Azovskogo morya*. [Hydrochemistry of the Sea of Azov]. Leningrad: Gidrometeoizdat, 1964. 258 p. (In Russian).
3. *Shul'gina E.F., Ermakova L.F.* Hydrochemical regime. *Gidrometeorologicheskiy spravochnik Azovskogo moria* [Hydrometeorological reference book of the Sea of Azov.]. Leningrad: Gidrometeoizdat, 1962. P. 506–641. (In Russian).
4. Atlas of climatic changes in nine large marine ecosystems of the northern hemisphere (1827–2013). NOAA Atlas NESDIS 78. Washington, D.C.: U.S. Government Printing Office, 2014. 131 p.
5. *Matishov G.G., Stepanyan O.V.* Research vessel Deneb: 10 years of marine scientific research. *Morskoi gidrofizicheskii zhurnal*. [Physical Oceanography]. 2018. Vol. 25. No. 6. P. 501–508. URL: <https://doi.org/10.22449/1573-160X-2018-6-501-508>