

СТЕПЕНЬ НАСЫЩЕННОСТИ ВОДЫ ПО ОТНОШЕНИЮ К КАЛЬЦИТУ В АЗОВСКОМ МОРЕ в апреле 2024 г.

В.В. Сорокина, В.В. Кулыгин, Е.Г. Алешина, А.С. Михалко

Федеральный исследовательский центр Южный научный центр
Российской академии наук, Ростов-на-Дону
v.sorok@mail.ru

Аннотация. Насыщенность воды карбонатом кальция является важнейшей океанологической характеристикой, имеющей большое значение для понимания геохимических, биологических и геологических процессов в море.

На основе гидрохимических наблюдений, проведенных в апреле 2024 г., анализируется карбонатно-кальциевое равновесие вод в Таганрогском заливе и открытой части Азовского моря. В качестве карбонатных параметров были измерены щелочность и рН, определен состав главных ионов. Расчет параметров карбонатной системы, в том числе степени насыщенности воды по отношению к кальциту, выполнен с использованием программы PyCO2SYS.

Период экспедиционных исследований характеризовался относительно повышенной соленостью вод Таганрогского залива (0,77–13,0 е.п.с.) и открытой части Азовского моря (12,2–16,0 е.п.с.). Температура вод варьировала в пределах 13–18 °С в заливе, 13–16 °С в море. На взморье Дона отмечена вертикальная стратификация (опресненный донскими водами поверхностный слой и осолоненный морскими водами придонный слой).

Результаты расчетов показали, что воды Дона (дельта) были пересыщены по отношению к кальциту в 10–18 раз, в зоне смещения речных и морских вод (диапазон солености 1,3–2,5 е.п.с.), особенно в поверхностном горизонте наблюдалось перенасыщение в 20–28 раз, в западной части Таганрогского залива (10–12 е.п.с.) – в 6–8 раз, в открытой части моря – в 4–6 раз. Поверхностные слои воды были более пересыщены по отношению к кальциту чем придонные. На акватории моря складывались благоприятные условия для образования биогенного карбоната кальция. Хемогенное выпадение CaCO_3 в осадок было, скорее всего, исключено, с учетом того, что оно начинается не менее чем при девятикратном перенасыщении. На устьевом взморье Дона этому процессу препятствовала вертикальная стратификация вод, в результате которой в придонном слое содержание CO_2 было значительно, что в целом не способствовало образованию карбонатов.

Ключевые слова: карбонатно-кальциевое равновесие, степень насыщенности по отношению к кальциту, Азовское море, Таганрогский залив, дельта Дона.

Особое место в основном ионном составе прирочных вод занимают карбонатные и кальциевые ионы, концентрация которых часто превышает предел насыщения и образует пересыщенные растворы [1]. Условия засушливой (аридной) климатической зоны способствуют пресыщению в отношении CaCO_3 . Это обстоятельство характерно для большинства рек южной части европейской территории России [2], а также для слабоминерализованных морей (Азовского, Каспийского), где происходит накопление биогенных и хемогенных карбонатов и сохранение поступивших терригенных разновидностей [3].

Для мелководного Азовского моря, находящегося под сильным влиянием речного стока, характерна пространственная и временная неоднородность распределения компонентов химического состава вод, что предполагает значительную разницу в насыщенности воды CaCO_3 и возмож-

ность его выпадения в осадок или, наоборот, растворения. Степень насыщенности воды CaCO_3 и содержание CO_2 , избыточного против равновесного, служат показателями отклонений карбонатной системы моря от устойчивого равновесия в результате изменчивых факторов среды.

Основы понимания состояния карбонатно-кальциевой системы в водах Азовского моря заложены в работах, выполненных в 1950–1960 гг. [1; 2; 4], геохимии седиментогенеза, в частности закономерностей карбонатакопления, – в работах, выполненных в 1970–1980 гг. [3; 5]. В последующее время изучению карбонатной системы не уделялось должного внимания. Между тем в бассейне Азовского моря в XXI в. задокументированы климатические изменения и связанные с ними сдвиги в гидрологическом режиме моря [6]. Актуальным является вопрос, касающийся оценки Азовского моря в качестве источника или стока CO_2 атмосферы.

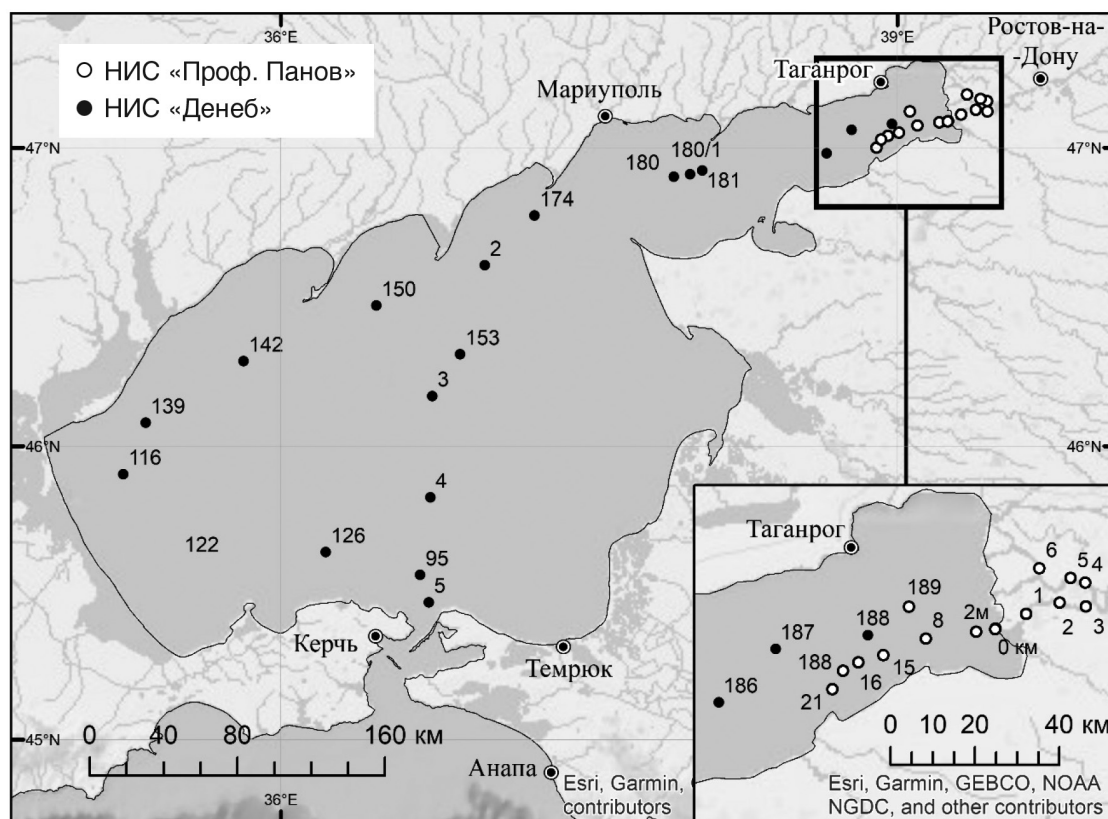


Рис. 1. Расположение станций экспедиционных исследований Азовского моря в апреле 2024 г.

Целью работы является исследование карбонатно-кальциевого равновесия в Азовском море, включая речные воды дельты Дона, в весенний период 2024 г. В качестве основных показателей состояния карбонатной системы рассмотрены степень насыщенности вод по отношению к кальциту (Ω_c), концентрации ионов кальция (Ca^{2+}), гидрокарбоната (HCO_3^-), карбоната (CO_3^{2-}) и водорода (pH).

Объект исследования и методы. Комплексные исследования восточной части Таганрогского залива проведены в период 12–17 апреля 2024 г. на НИС «Профессор Панов», изучение Азовского моря – в период 22–27 апреля 2024 г. на НИС «Денеб». Всего было выполнено 23 гидрохимических станции (рис. 1).

В отобранных образцах воды определяли *in situ* pH (pH-метр pHер HI98128) и концентрацию кислорода (кислородомеры WTW Multi 3510 IDS и DO234 ЭКОСТАБ с оптическими датчиками кислорода); в междисциплинарной аналитической лаборатории ЮНЦ РАН – щелочность (Alk) [7], концентрацию биогенных элементов, хлорофил-

ла *a* и ионный состав. На каждой станции проводили зондирование профиля температуры, солености и давления с помощью зонда CTD 48M.

Расчет параметров карбонатной системы Азовского моря выполнен с использованием программы PyCO2SYS [8], алгоритма, наиболее подходящего по условиям среды [9]. В качестве входных данных использовали измеренные значения Alk и pH, а также температуры, солености, давления, концентрации сульфат-иона, иона кальция, остальные параметры карбонатной системы (растворенный неорганический углерод, концентрация CO_2 , парциальное давление CO_2 , Ω_c) были рассчитаны.

Результаты и их обсуждение. В условиях маловодного режима речного стока (2007–2024 гг.), период экспедиционных исследований характеризовался относительно повышенной соленостью вод Таганрогского залива (0,77–13,0 е.п.с.) и открытой части Азовского моря (12,2–16,0 е.п.с.). Температура вод варьировала в пределах 13–18 °С в заливе, 13–16 °С в море. Активное влияние стока Дона прослеживалось вдоль южного побережья



Рис. 2. Распределение солености (е.п.с.) в поверхностном слое Азовского моря в период экспедиционных исследований 2024 г.

Таганрогского залива на незначительном расстоянии (ориентировочно до Чумбурской косы), преимущественно в поверхностном горизонте (рис. 2). Гидролого-гидрохимические характеристики вод поверхностного и придонного горизонтов на приустьевом участке моря существенно отличались.

В широких пределах варьировался рН, достигая максимальных значений в восточной части Таганрогского залива в поверхностном горизонте (8,87) и минимальных значений в южной открытой части моря в придонном горизонте (8,25). Отмечено неконсервативное поведение щелочности в Таганрогском заливе на фоне общего снижения ее значений от дельты Дона (3,40–4,48 ммоль/кг) к центральной и северо-западной частям моря (2,47 ммоль/кг).

Распределение параметров карбонатной системы зависит от физических и биогеохимических процессов. К физическим процессам относятся нагрев и охлаждение водной толщи, газовый обмен на границе вода – атмосфера, смешение вод с разными значениями карбонатных параметров. К биогеохимическим процессам относятся синтез и разложение органического вещества, образование и растворение карбонатов [10]. Содержащиеся в воде CO_2 , гидрокарбонаты и карбонаты связаны между собой так называемым углекислотным равновесием



Если содержание CO_2 в воде уменьшится, то произойдет сдвиг равновесия в сторону образования карбонатов. При этом для достижения нового равновесия будет происходить обратная реакция (равновесие будет смещаться влево). В присутствии CaCO_3 (известняк, карбонат кальция взвеси или донных осадков) углекислотное равновесие выражается уравнением



При увеличении содержания CO_2 он может использоваться на фотосинтез или растворение карбонатов.

В восточной части Таганрогского залива (под влиянием донского стока) карбонатно-кальциевая система всегда подвижна и неустойчива, что обусловлено изменением общей минерализации воды (ее ионной силы), влияющей на растворимость карбоната кальция, фотосинтетической деятельностью фитопланктона, а также, возможно, ионно-обменными реакциями и процессами седиментации.

В период экспедиционных исследований взморье Дона представляло собой крайне несбалансированную систему. Донская вода, поступающая в залив, была пересыщена по отношению к карбонату кальция (10–18-кратное пресыщение по сравнению с пределом растворимости CaCO_3

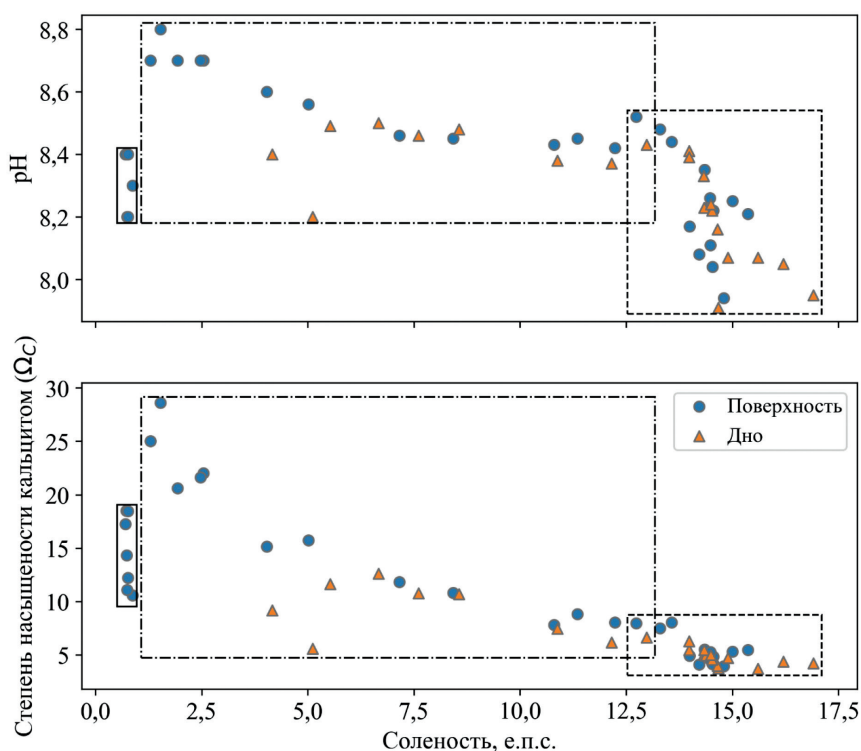


Рис. 3. Значение водородного показателя и степень насыщенности по отношению к кальциту в Азовском море в зависимости от солености воды

Примечание. Рамками обведены значения рассматриваемых параметров: в речном стоке (сплошная линия рамки), в Таганрогском заливе (штрихпунктирная линия рамки), открытой части моря (пунктирная линия рамки).

в данных физико-химических условий) (рис. 3) и отличалась относительно высоким содержанием CO_2 (30 мкмоль/кг и более). Это обеспечило, наряду с достаточной концентрацией биогенных веществ, на приустьевом участке Дона в поверхностном слое воды активный фотосинтез, в результате чего pH среды повысился, и вода стала недонасыщенной по отношению к углекислому газу и пересыщенной по отношению к кислороду.

На незначительном расстоянии от устья Дона (вдоль оси *Павло-Очаковская коса – Таганрогский мыс*) фотосинтез привел к сдвигу карбонатного равновесия в сторону образования карбонат-ионов, в результате чего поверхностные воды южной части залива в этом районе обнаружили 20-кратное и более пересыщение кальцитом (рис. 3). Считается, что в таких условиях возможно образование карбонатов [11].

В условиях стратификации вод, в придонном слое с относительно более соленой водой, величины Ω_c были значительно меньше (на разных станциях в 1,5–5 раз). Глубже эвфотического слоя

окислительно-восстановительные процессы, скорее всего, способствовали обогащению водной толщи CO_2 (концентрации и парциальное давление CO_2 были повышены, а pH и концентрация кислорода – понижены в сравнении с поверхностным слоем воды). В придонном слое углекислотное равновесие было сдвинуто влево, о чем могут свидетельствовать пониженные значения концентрации CO_3^{2-} и щелочности, повышенные концентрации ионов Ca^{2+} по сравнению с поверхностным горизонтом (рис. 4).

К устью Таганрогского залива (соленость 12,5 е.п.с.) степень насыщенности по отношению к кальциту уменьшалась до 8 в поверхностном и до 6 в придонном слоях; в открытой части Азовского моря она была относительно однородной (4–6-кратное пересыщение CaCO_3) (рис. 5). Наименьших величин это пересыщение достигало в центре южной части моря, особенно в придонных слоях, куда проникают черноморские воды, менее насыщенные карбонатами кальция, с повышенными значениями щелочности и пониженными значениями pH.

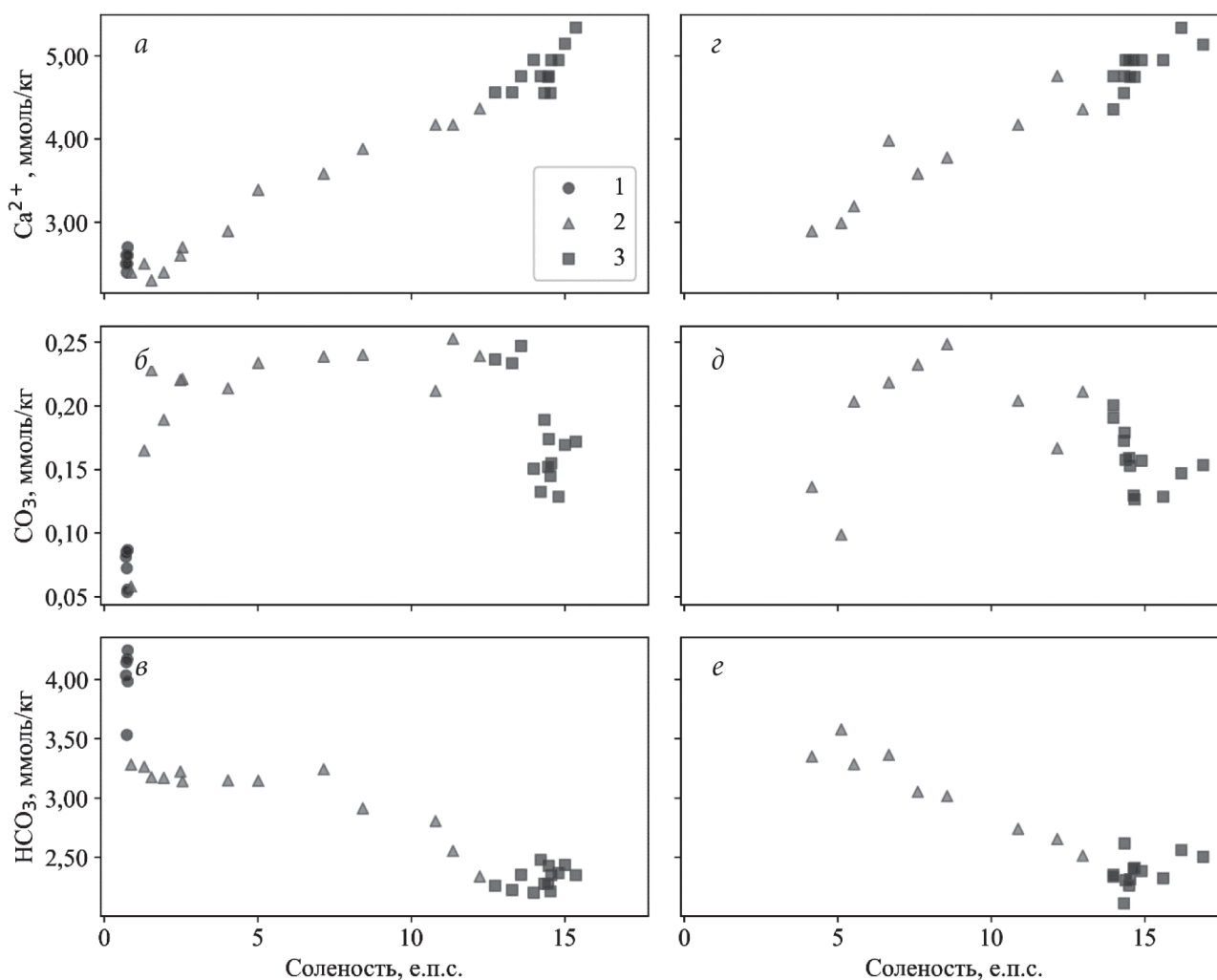


Рис. 4. Содержание ионов кальция (а, г), карбоната (б, д) и гидрокарбоната (в, е) в зависимости от солености: 1 – речной сток Дона, 2 – Таганрогский залив, 3 – открытая часть Азовского моря; а, б, в – поверхностный горизонт, г, д, е – придонный горизонт

Выводы. Анализ состояния карбонатно-кальциевой системы Азовского моря весной 2024 г. показал, что воды моря были пресыщены по отношению к кальциту, что создавало благоприятные условия для образования биогенного карбоната кальция. Для открытой части водоема это пресыщение достигало в среднем 4–6-кратной величины, для Таганрогского залива – сильно варьировало, на устьевом взморье (в диапазоне солености 1,5–4 е.п.с.) в поверхностном слое достигало очень высоких величин (20 и более), в устье залива (12 е.п.с.) – 6–8-кратных величин.

Хемотропное выпадение CaCO_3 в осадок было, скорее всего, исключено, с учетом того, что оно начинается не менее чем при девятикратном перенасыщении. На устьевом взморье Дона этому

процессу препятствовала вертикальная стратификация вод, в результате которой в придонном слое содержание CO_2 было значительным, что в целом не способствовало образованию карбонатов.

В Таганрогском заливе в зоне смешения и активного влияния речных вод карбонатно-кальциевая система была неустойчива и крайне несбалансирована. В поверхностном слое вод в результате активного фотосинтеза произошел сдвиг углекислотного равновесия в сторону образования карбонатов, а в придонном слое, наоборот, в сторону их растворения. Наблюдалось неконсервативное поведение общей щелочности, рН, степени насыщенности по отношению к кальциту и других параметров.



Рис. 5. Степень насыщенности по отношению к кальциту вод Азовского моря, апрель 2024 г.: а – поверхностный горизонт, б – придонный горизонт

Публикация подготовлена в рамках реализации ГЗ ЮНЦ РАН, № госрегистрации проекта 122103100027-3.

Список литературы

1. Цурикова А.П., Шульгина Е.Ф. Гидрохимия Азовского моря. Л.: Гидрометеиздат, 1964. 258 с.
2. Алевин О.А., Моричева Н.П. Изменение насыщенности карбонатом кальция речной воды при смешении ее с морской водой // Гидрохимические материалы. 1961. Т. 31. С. 95–107.
3. Хрусталеv Ю.П. Закономерности осадконакопления во внутриконтинентальных морях аридной зоны. Л.: Наука, 1989. 261 с.
4. Цурикова А.П., Цуриков П.Л. О выпадении кальция и изменении солености при смешении вод // Химические процессы в морях и океанах / отв. ред. д-р хим. наук С.В. Бруевич. М.: Наука, 1966. С. 12–18.
5. Хрусталеv Ю.П. Основные проблемы геохимии седиментогенеза в Азовском море. Апатиты: Изд-во КНЦ РАН, 1999. 247 с.
6. Бердников С.В., Дашкевич Л.В., Кулыгин В.В. Новое состояние гидрологического режима Азовского моря в XXI веке //

Доклады Российской академии наук. Науки о Земле. 2022. Т. 503. № 1. С. 65–70. DOI: 10.31857/S2686739722030057.

7. Руководство по химическому анализу морских вод. РД 52.10.243-92. СПб.: Гидрометеиздат, 1993. 264 с.

8. *Humphreys M.P., Lewis E.R., Sharp J.D., Pierrot D.* PyCO2SYS v1.8: marine carbonate system calculations in Python // *Geoscientific Model Development*. 2022. No. 15. P. 15–43. DOI: 10.5194/gmd-15-15-2022.

9. *Cai W.-J., Wang Y.* The chemistry, fluxes, and sources of carbon dioxide in the estuarine waters of the Satilla and Alta-

maha Rivers, Georgia // *Limnology and Oceanography*. 1998. No. 43. P. 657–668. DOI: 10.4319/lo.1998.43.4.0657.

10. *Тищенко П.Я., Тищенко П.П., Звалинский В.И., Шкир-никова Е.М., Чичкин Р.В., Лобанов В.Б.* Карбонатная система Амурского залива (Японское море) летом 2005 г. // *Известия ТИНРО*. 2006. Т. 146. С. 235–255.

11. *Алекин О.А., Ляхин Ю.И.* К вопросу о причинах пересыщения морской воды карбонатом кальция // *Доклады Академии наук СССР*. 1968. Т. 178. № 1. С. 191–194.

CALCITE SATURATION STATE IN THE SEA OF AZOV IN APRIL 2024

V.V. Sorokina, V.V. Kulygin, E.G. Alyoshina, A.S. Mikhalko

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

Abstract. Calcium carbonate saturation of water is an essential oceanographic characteristic of great importance for understanding geochemical, biological and geological processes in the sea.

Based on hydrochemical observations carried out in April 2024, we analyzed the carbonate-calcium equilibrium of waters in the Taganrog Bay and the open part of the Sea of Azov. Alkalinity and pH were measured as carbonate parameters, and the composition of the main ions was determined. The parameters of the carbonate system, including the degree of water saturation with respect to calcite, were calculated using the PyCO2SYS. During the expedition period, salinity was characterized by increased values in the Taganrog Bay (0,77–13,0 psu) and in the open part of the Sea of Azov (12,2–16,0 psu). The water temperature varied within 13–18 °C in the bay, 13–16 °C in the sea. Vertical stratification was noted in the seashore near the mouth of the Don (a surface layer desalinated by Don water and a bottom layer salted by sea waters).

The calculation results showed that the Don waters (delta) were supersaturated with respect to calcite by 10–18 times, in the mixing zone of river and sea waters (1,3–2,5 psu), especially in the surface horizon, water was saturated by 20–28 times, in the western part of the Taganrog Bay (10–12 psu) – by 6–8 times, in the open part of the sea – by 4–6 times. The surface water layers were more supersaturated with respect to calcite than the bottom ones. Favorable conditions for the formation of biogenic calcium carbonate developed in the sea area. Chemical precipitation of CaCO₃ was most likely excluded, given that it begins at least at a ninefold supersaturation. Near the mouth of the Don, this process was hampered by vertical stratification of sea waters, as a result of which the CO₂ concentration in the bottom layer was high, which generally did not contribute to the formation of carbonates.

Keywords: calcium-carbonate equilibrium, calcite saturation, Sea of Azov, Taganrog Bay, Don Delta.

References

1. Tsurikova A.P., Shul'gina E.F. 1964. *Gidrokimiya Azovskogo morya [Hydrochemistry of the Sea of Azov]*. Leningrad: Gidrometeoizdat: 258 p. (In Russian).
2. Alekin O.A., Moricheva N.P. 1961. *Izmenenie nasyshchennosti karbonatom kal'tsiya rechnoy vody pri smeshenii ee s morskoy vodoy [Change in calcium carbonate saturation of river water when mixed with sea water]*. *Gidrokhimicheskie materialy*. 31: 95–107. (In Russian).
3. Khrustalev Yu.P. 1989. *Zakonomernosti osadkonakopleniya vo vnutrikontinental'nykh moryakh aridnoy zony. [Regularities of sedimentation in inland Seas of the arid zone]*. Leningrad, Nauka: 261 p. (In Russian).
4. Tsurikova A.P., Tsurikov P.L. 1966. *O vypadenii kal'tsiya i izmenenii solenosti pri smeshenii vod. [On calcium precipitation and salinity changes during water mixing]*. *Chemical processes in the seas and oceans*; ed. Dr. of Chemical Sciences S. V. Bruevich. Moscow, Nauka: 12–18. (In Russian).
5. Khrustalev Yu.P. 1999. *Osnovnye problemy geokhimii sedimentogeneza v Azovskom more. [The fundamental problems of the sedimentogenesis geochemistry in the Azov Sea]*. Apatity: Publishing house of KSC RAS: 247 p. (In Russian).
6. Berdnikov S.V., Dashkevich L.V., Kulygin V.V. 2022. A new state in the hydrological regime of the Sea of Azov in the 21st century. *Doklady Earth Sciences*. 503(1): 123–128. DOI: 10.1134/S1028334X22030059.
7. *Rukovodstvo po khimicheskomu analizu morskikh vod. RD 52.10.243-92. S-P. [Guide to chemical analysis of sea waters. RD 52.10.243-92]*: Gidrometeoizdat, 1993. 264 p. (In Russian).
8. Humphreys M.P., Lewis E.R., Sharp J.D., Pierrot D. 2022. PyCO2SYS v1.8: marine carbonate system calculations in Python. *Geoscientific Model Development*. 15: 15–43. DOI: 10.5194/gmd-15-15-2022.
9. Cai W.-J., Wang Y. 1998. The chemistry, fluxes, and sources of carbon dioxide in the estuarine waters of the Satilla and Altamaha Rivers, Georgia. *Limnology and Oceanography*. 43: 657–668. DOI: 10.4319/lo.1998.43.4.0657.
10. Tishchenko P.Ya., Tishchenko P.P., Zvalinsky V.I., Shkirnikova E.M., Chichkin R.V., Lobanov V.B. 2006. Karbonatnaya sistema Amurskogo zaliva (Yaponskoe more) letom 2005 g. [Carbonate system of the Amur Bay (Sea of Japan) in summer 2005]. *Izvestiya TINRO*. 146: 235–255. (In Russian).
11. Alekin O.A., Lyakhin Yu.I. 1968. *K voprosu o prichinakh peresyshcheniya morskoy vody karbonatom kal'tsiya [Concerning Principles of Oversaturation of Seawater by Calcium]*. *Doklady AN SSSR*. 178(1): 191–194. (In Russian).