

На правах рукописи



Гребнева Елена Александровна

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

1.6.21 – Геоэкология

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание учёной степени
кандидата географических наук

Санкт-Петербург – 2025

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования Российский государственный гидрометеорологический университет

Научный руководитель:

Шилин Михаил Борисович,
доктор географических наук, профессор
ФГБОУ ВО «Российский государственный
гидрометеорологический университет»

Официальные оппоненты:

Холодкевич Сергей Викторович,
доктор технических наук, главный научный
сотрудник, руководитель Лаборатории
биоэлектронных методов
геоэкологического мониторинга ФГБУН
«Санкт-Петербургский Федеральный
исследовательский центр Российской
академии наук» (СПб ФИЦ РАН)

Андрианова Мария Юрьевна,
кандидат технических наук, доцент высшей
школы гидротехнического и
энергетического строительства инженерно-
строительного института ФГАОУ ВО
«Санкт-Петербургского политехнического
университета Петра Великого»

Ведущая организация:

ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский
государственный университет», Кафедра
ихтиологии и гидробиологии

Защита диссертации состоится **26 ноября 2025 г. в 17 ч 00 мин**
на заседании диссертационного совета 24.2.365.01 по адресу
195196, г. Санкт-Петербург, пр. Малоохтинский, д. 98

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте
<https://rshu.ru/university/dissertations/> ФГБОУ ВО «Российский
государственный гидрометеорологический университет»

Автореферат разослан «___» _____ 2025 г.

Учёный секретарь диссертационного
совета 24.2.365.01
кандидат технических наук



Я.А. Петров

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. Моря и океаны играют ключевую роль в глобальном углеродном цикле, поглощая CO_2 . Опубликованные оценки показывают, что около 30% углекислого газа, выбрасываемого в атмосферу в результате хозяйственной деятельности, поглощается Мировым океаном. Отчет, опубликованный в 2018 году [Quéré, Andrew, Friedlingstein et al., 2018], констатирует трехкратное увеличение объема выбросов CO_2 в 2017 году по сравнению с 1960 годом, что и приводит к уменьшению величины pH его верхнего слоя [Gattuso, Hansson, 2011]. Водородный показатель (величина pH) – один из важнейших интегральных характеристик, выражающих направленность биогеохимических процессов в морской среде. Тенденцию изменения величины pH, наряду с глобальным потеплением, признано считать одним из основных индикаторов изменения климата антропогенного происхождения. Эта ситуация обусловлена увеличением концентрации CO_2 в приземном слое нижней тропосферы антропогенного происхождения [Gattuso, Hansson, 2011; Gattuso, Magnan, Billé et al., 2015; Schulz, Barcelos, Ramos, Zeebe et al., 2009]. Имеются многочисленные свидетельства долговременного подкисления верхнего слоя вод различных частей Мирового океана и его окраинных морей. За период с 1950 по 2020 гг. средняя величина pH в поверхностных водах Мирового океана снизилась примерно до 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 карбоната кальция у кальцифицирующих видов. Снижение pH уменьшает доступность карбонат-ионов (CO_3^{2-}), необходимых для формирования раковины из CaCO_3 . Морские виды, которые используют карбонат кальция (CaCO_3) для формирования защитных покровов или скелетных элементов, известные как кальцифицирующие организмы сталкиваются с серьезной опасностью на протяжении всего жизненного цикла: во время развития личинок, роста молоди и у взрослых особей [Gazeau et al., 2013; Ross et al., 2011; Bechmann et al., 2011; Thomsen et al., 2013; Parker et al. 2013]. Снижение концентрации карбонат-ионов способно не только осложнять процесс образования кальцийсодержащих биологических структур, но и повышать риск их разрушения [Wang et al., 2020; Zhao et al., 2017; Fitzner et al., 2015]. Истончение раковины приводит уязвимости к хищникам и механическим повреждениям [Michailidis, Ouzounis, Palmeras, Pörtner, 2005]. В значительной степени именно поэтому тенденциям изменения

величины pH в океанических водах в настоящее время уделяется большое внимание [Andersson, Mackenzie, Bates, 2008; Ries, 2011]. Многочисленные исследования подтверждают, что скорость изменения pH беспрецедентна и уже потенциально опасна для многих кальцифицирующих морских видов.

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

В водах Мирового океана пространственно-временная изменчивость водородного показателя (pH) хорошо изучена и получены оценки его долгопериодной тенденции. Исследования климатических параметров водородного показателя в Черном море на обширном материале ранее не проводились. Эпизодические данные о pH приводятся лишь в единичных работах. Первые систематические данные о подкислении поверхностных вод Черного моря представлены в работе [Хоружий, Коновалов, 2014]. Тенденции изменения pH в водах Черного моря представлены также в работах [Скопинцев, 1975; Elge, 2021], но в связи с недостаточным количеством региональных данных о водородном показателе эти исследования ограничены периодом времени, относящимся к второй половине XX века.

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

Объект исследования – Водородный показатель (pH) в Чёрном море.

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

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

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

1. Проанализировать климатические характеристики рН в глубоководной части Чёрного моря.
2. Проанализировать климатические характеристики рН в северо-западной части Чёрного моря, акватории приустьевых морей р. Дунай.
3. Оценить межгодовые низкочастотные колебания рН в глубоководной части Чёрного моря и определить их связь с региональными гидрометеорологическими условиями в различные фазы глобальных климатических мод (Североатлантическое колебание (САК), Восточноатлантическое колебание (ВАК), Восточноатлантическое–Западноросийское колебание (ВАЗРК) и Скандинавское колебание (СК).
4. Оценить климатический тренд рН в поверхностных водах Чёрного моря за период с 1957 по 2022 гг.
5. Создать прогностическую модель, связывающую ожидаемое снижение рН вод Чёрного моря с изменением морфометрических показателей раковин *M. galloprovincialis* в долгосрочной перспективе до 2300 года.

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

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

С фундаментальной точки зрения, исследование расширяет понимание механизмов трансформации морских экосистем под влиянием климатических факторов. Установленные закономерности изменения водородного показателя, включая выявленный тренд снижения на 0,024 единицы за десятилетие и связь межгодовых колебаний pH с циклическими климатическими процессами, представляют важный вклад в развитие теории геоэкологических изменений морской среды.

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

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

Материалы и методы исследования. Работа выполнена на основе компьютерной обработки данных ре-анализа BLKSEA_MULTIYEAR_BGC_007_005; исторических данных контактных наблюдений [World Ocean Database (WOD Explorer, NOAA); EMODnet Chemistry; Sea Data Net-2; TU-Black Sea Project Database, n.d.; Goyet et. al, 1991; Moiseenko et al. 2011] и данных актуальных экспедиционных исследований [Полонский, Гребнева, 2023] с применением современных объективных методов обработки данных и математической статистики.

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

1. По данным наблюдений за 1957–1996 гг. определены климатические характеристики pH в глубоководной части Чёрного моря. Установлено, что пространственное распределение pH определяется динамической структурой водных масс с минимумом в центрах циклонических круговоротов. В поверхностном слое pH варьируется в диапазоне 8,35–8,41 (среднее 8,38) и снижается с глубиной до значений менее 8,0 на горизонте 150 м. Амплитуда сезонных колебаний на поверхности составляет 0,05 ед.

и обусловлена биологической активностью (максимумы соответствуют периодам цветения фитопланктона). Выявлено значительное влияние Восточно-Атлантического колебания на изменчивость водородного показателя. Положительная фаза ВАК+ вызывает снижение pH на 0,08 ед., тогда как отрицательная фаза ВАК– приводит к повышению на 0,09 ед., формируя межфазную разность в 0,17 единиц pH. Оценка долгосрочного тренда за период 1957–2022 гг. показала снижение pH со скоростью 0,024 ед. за десятилетие.

2. Определены климатические характеристики водородного показателя вод северо-западной части Черного моря, приустьевой акватории у р. Дунай. Получено, что максимальные величины pH (8,45–8,47 ед. pH) приурочены к зоне трансформации речных и морских вод, а минимальные (8,42–8,44 ед. pH) к области превалирования речных вод. Сезонная динамика pH на поверхности определяется биопродукционными процессами и демонстрирует максимальную связь со стоком Дуная при его запаздывании на два месяца. В придонном слое сезонный ход противоположен поверхностному и характеризуется летним минимумом, обусловленным процессами деструкции.

3. Разработана региональная модель долгосрочной динамики pH Чёрного моря, позволившая спрогнозировать воздействие снижения pH на мидию *Mytilus galloprovincialis*. Согласно прогнозу, снижение pH к 2300 году будет менее выраженным, чем в Мировом океане. Однако даже умеренное подкисление в сочетании с другими стресс-факторами (гипоксия, эвтрофикация) может привести к значительным нарушениям у кальцифицирующих организмов. В частности, для мидии *Mytilus galloprovincialis* прогнозируется снижение максимального размера раковины на 24,5%.

Достоверность полученных результатов обеспечивается:

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

Личный вклад автора. Все научные результаты диссертационной работы получены при непосредственном участии автора.

Контроль качества, статистическая обработка всех данных выполнены лично автором.

Современные экспедиционные данные, использованные в диссертации, получены при личном участии автора. Автор диссертационного исследования непосредственно

участвовал в организации и проведении экспедиционных работ, включая отбор гидрохимических проб в акватории Чёрного моря. Автор осуществлял первичной обработку, контроль качества и статистическую обработку этих данных.

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

Апробация результатов диссертации. Основные результаты диссертационной работы докладывались на объединённом семинаре кафедр: информационные технологии и системы безопасности; высшей математики и физики института Информационных систем и геотехнологий РГГМУ.

Автор представлял результаты на следующих международных и всероссийских научных конференциях и школах: I Черноморской научно-практической конференции МГУ «Проблемы безопасности в современном мире» (Севастополь, 2016 г.); международной научной конференции «Экобиологические проблемы Азово-Черноморского региона и комплексное управление биологическими ресурсами» (Севастополь, 2016г.); международной научно-практической конференции «Системы контроля окружающей среды» (Севастополь, 2016–2024 гг.); международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов» (Севастополь, 2017–2018 гг.); I международном экологическом форуме в Крыму «Крым – эколого-экономический регион. Пространство ноосферного развития» (Севастополь, 2017 г.); IV научно-практической молодежной конференции «Экобиологические проблемы Азово-Черноморского региона и комплексное управление биологическими ресурсами» (Севастополь, 2017 г.); всероссийской конференции «Гидрометеорология и экология: достижения и перспективы развития» (Санкт-Петербург, 2018 г.); всероссийской научной конференции «Моря России» (Севастополь, 2019–2024 гг.); всероссийской он-лайн научной конференции «Актуальные проблемы изучения черноморских экосистем-2020» (Севастополь, 2020 г.); VI всероссийской научной конференции молодых ученых «Комплексные исследования Мирового океана» (Москва, 2021 г.); 3rd Euro-Mediterranean Conference for Environmental Integration (EMCEI-3) «Recent Advances in Environmental Science from the Euro-Mediterranean and Surrounding Regions» (Tunisia, 2021 г.); международной конференции «Изменения климата: причины, риски, последствия, проблемы адаптации и регулирования. Климат–2023» (Москва, 2023 г.); XII–XIII-ой международной научно-практической конференции «Морские исследования и образование: MARESEDU» (Москва, 2023–2024 гг.); всероссийской научной конференции «Неделя науки Инженерно-строительного института 2025» (Санкт-Петербург, 2025 г.).

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

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

Благодарности. Автор глубоко благодарен д.т.н., проф. Е.П. Истомину за внимательное отношение и полезные советы при обсуждении результатов работы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении изложена актуальность выбранной темы исследования, поставлены цель и задачи, описаны теоретическая и практическая значимость работы, приведены основные положения, выносимые на защиту и определяющие новизну диссертационного исследования, а также личный вклад автора, апробация полученных результатов и публикации по теме диссертации.

Глава 1 посвящена анализу водородного показателя (рН) как ключевой характеристики кислотно-щелочного баланса водной среды, его роли в природных процессах и влиянию антропогенных факторов на его изменчивость. Рассматриваются исторические и современные методы измерения рН, его пространственно-временная динамика в Мировом океане и специфика распределения в Чёрном море. Проблеме подкисления океана, вызванного увеличением концентрации углекислого газа в атмосфере, а также сложностям интерпретации долгопериодных тенденций рН в Черном море из-за неоднородности наблюдений. В **параграфе 1.1** дано классическое определение водородному показателю (величине рН). Рассказывается история введения этого понятия и приводится общая характеристика водородного показателя (рН) как ключевого параметра, определяющего кислотность морской среды. Подробно рассматривается, что влияет на рН в морской среде:

- растворимость CO_2 (парциальное давление углекислого газа в атмосфере и его диссоциация в воде с образованием угольной кислоты, которая увеличивает концентрацию H^+ и снижает pH);

- биогеохимические процессы, такие как фотосинтез (поглощение CO_2 , ведущее к повышению pH) и дыхание организмов (выделение CO_2 , вызывающее понижение pH). В **параграфе 1.1** приводятся химические уравнения, иллюстрирующие эти процессы. Подчеркивается, что естественные биологические и физико-химические факторы могут вызывать значительные колебания pH — на порядок и более (или на 1 и более единиц pH).

В **параграфе 1.2** приводится исторический обзор исследований изменчивости водородного показателя (pH) в Мировом океане. Рассказывается о первых измерениях pH, выполненных Ringer в 1908 году, и последующем совершенствовании методик исследования (электрометрический, колориметрический методы) учеными Hasselbach, Sorensen, Palitzsch и другими в 1910-1920-х годах. Дано описание пространственного распределения pH в различных регионах (Балтийское, Северное, Средиземное моря, Атлантический и Тихий океаны) с указанием характерных значений (7,8-8,4 для поверхностных вод) и вертикальной структуре (снижение с глубиной). Подробно рассматривается современный период (с 1990-х годов), когда благодаря внедрению стандартизированных методов измерений (спектрофотометрия) и созданию глобальных программ мониторинга (WOCE-JGOFS) были получены точные данные о долгосрочных тенденциях. Приводятся доказательства антропогенного подкисления океана: снижение среднего pH на 0,1 с начала индустриальной эры (рост концентрации H^+ на 26%), с региональными вариациями скорости изменений (от -0,0014 до -0,0024 единиц pH в год). Подкисление океана, снижая доступность CO_3^{2-} , уже наносит ущерб кальцифицирующим организмам. Многочисленные исследования демонстрируют значительное негативное воздействие снижения водородного показателя морской воды на кальцифицирующие организмы, особенно на двусторчатых моллюсков. Снижение pH воды негативно влияет на процессы кальцификации, что приводит к уменьшению прочности раковин, нарушению роста и развития моллюсков.

Согласно моделированию, при сохранении текущих темпов антропогенных выбросов CO_2 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. Особую тревогу вызывает тот факт, что скорость современного подкисления в 100 раз превышает естественные колебания pH за последние 300 млн лет.

В **параграфе 1.3** приводится анализ особенностей водородного показателя (pH) в Чёрном море. Этот параграф посвящен исследованию уникальной гидрохимической

структуры Черного моря как меромиктического бассейна, где вертикальное распределение pH существенно отличается от океанического. Показано, что поверхностные воды Черного моря характеризуются более высокими значениями pH (на 0,1-0,3 единицы), а глубинные - более низкими (на 0,3 единицы) по сравнению с Тихим океаном. Рассказывается об исторических измерениях pH, начиная с первых данных Sorensen и Palitzsch (1910-1913 гг.), где были зафиксированы значения от 8,34 на поверхности до 7,26 на глубине 1000 м. Дано описание современного состояния: pH 8,04-8,52 в поверхностном слое и 7,36-8,34 на глубинах 1500-2000 м. Определено, что в прибрежных и шельфовых районах диапазон колебаний pH значительно выше. Показано, что за период с 1960 по 1995 год произошло значительное снижение pH поверхностных вод вследствие увеличения поглощения CO₂ которые зафиксировали рост концентрации ионов водорода. В **параграфе 1.3** приводится сравнительный анализ различных оценок изменения водородного показателя (pH) в Черном море. Этот параграф посвящен критическому рассмотрению противоречивых данных о тенденциях подкисления поверхностных вод. Показано, что оценки исследователей существенно различаются: от -0,1 до -0,5 ед.pH за 100 лет (1924-2000 гг.), -0,06 ед.pH за 50 лет (1956-2010 гг.), по результатам проекта Sea Data Net-2 (1990-2014 гг.), получены нелинейные изменения (-0,07 ед.pH в 1990-2004 гг. и +0,104 ед. pH в 2005-2014 гг.). Наблюдаемые расхождения в оценках тренда объясняются выраженной естественной изменчивостью водородного показателя, обусловленной колебаниями гидрометеорологических характеристик, в первую очередь связанными с изменением циклонической активности в Атлантико-Европейском регионе. А также, пространственно-временная неоднородность региональных данных о pH. Недостаток обеспечения акватории региональными данными измерений, локализация данных в одной из частей моря в некоторые периоды времени затрудняет выявление долгопериодных трендов, отражающих истинные тенденции pH, которые могут сигнализировать о глобальных изменениях в экосистеме Черного моря. Установление достоверного тренда снижения pH приобретает особую значимость, учитывая высокую чувствительность ключевых видов-кальцификаторов, в частности черноморской мидии *Mytilus galloprovincialis* к изменениям кислотно-щелочного баланса. Таким образом, неопределенность в оценках долгосрочной динамики кислотности вод существенно затрудняет прогнозирование состояния популяций этого вида и связанных с ним экосистемных процессов в условиях меняющегося климата.

Глава 2 посвящена анализу исходных данных и методов их обработки. В **параграфе 2.1** описаны данные наблюдений pH в Чёрном море в XIX начале XX веков, приводится обзор источников этих данных с указанием ссылок. В **параграфе 2.1** дана характеристика массива. Получено, что первые систематические экспедиционные наблюдения за pH

проводились в 1953–1959 гг., однако их пространственное распределение было неравномерным. Наибольшее количество данных сосредоточено в районах северо-западного шельфа, южной части Черного моря и вдоль вековых разрезов, тогда как измерения на глубине и в зимний период представлены фрагментарно.

Климатические характеристики водородного показателя (рН) по данному массиву анализировались для временного отрезка 1957–1996 гг. и двух частей моря отдельно. Первая исследуемая акватория охватывает глубоководную часть моря (глубже 1000 м), ограниченную координатами 29° – $41,3^{\circ}$ в.д. и $41,23^{\circ}$ – $44,65^{\circ}$ с.ш. Вторая исследуемая акватория представляет собой приустьевой район вблизи дельты Дуная ($44,9^{\circ}$ – $45,80^{\circ}$ с.ш. и $29,7^{\circ}$ – $30,8^{\circ}$ в.д.).

В параграфе 2.1.1 приводится детальная характеристика массива данных рН для глубоководной части Черного моря за период с 1957 по 1996 гг. Этот параграф посвящен описанию методологии контроля качества и пространственно-временной обработки данных. Описан алгоритм построения климатических полей и сезонной динамики. Массив данных, включает 6989 станционных наблюдений. В период 1957–1976 гг. наибольшее количество измерений в Черном море приходилось на четыре теплых месяца с июня – сентябрь (51%), а 1977–1996 гг. характеризуется более равномерным распределением измерений внутри года. Пространственное распределение станций для каждого отдельного месяца неравномерно. Для примера на рисунке 1 показаны два типичных пространственных распределения станций с регистрацией величины рН, выполненных на протяжении месяца в августе 1966 г. (рис. 1, а) и в декабре 1988 г. (рис. 1, б).

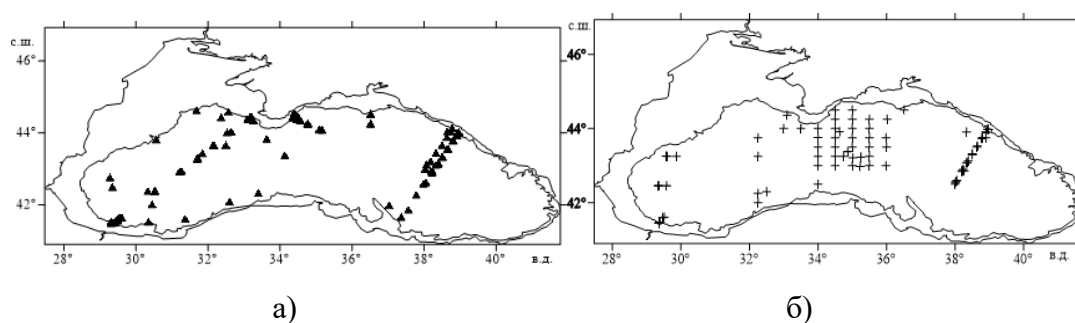


Рисунок 1 – Пространственное распределение станций, на которых измерялась величина рН на поверхности моря в августе 1966 г. (а) и декабре 1988 г. (б)

Для восстановления недостающих значений в узлах регулярной сетки за каждый месяц анализируемого периода использовался метод пространственной интерполяции данных на основе локального полинома второй степени. Параметры полинома определялись по данным, попавшим в поисковый эллипс с центром в заданной точке

расчетной области. Для определения коэффициентов полиномов применяется метод взвешенных наименьших квадратов. Во избежание резких изменений (разрыва производных) размеры поискового эллипса задавались таким образом, чтобы обеспечить частичное перекрытие наборов данных, используемых для интерполяции в соседних узлах сетки. Шаги сетки по осям X и Y задавались таким образом, чтобы общее количество узлов для каждого расчета составляло ~ 4550. Интерполяция осуществлялась с использованием программного пакета Surfer. Таким образом, поля восстанавливались для каждого месяца каждого года за период с 1957 по 1996 гг. Проинтерполированные в узлы регулярной сетки среднемесячные поля использовались для построения климатического поля pH на горизонте 0 м. Путем расчета среднего значения в каждом узле регулярной сетке из 12 среднемесячных полей. На горизонтах 30–50 м за 6 двухмесячных интервалов. Для горизонтов от 75 м и глубже, где влияние сезонного хода ослабевает, расчеты проводились по данным, объединенным по всем месяцам.

В параграфе 2.1.2 приводятся количественные характеристики данных наблюдений для северо-западной части Черного моря, акватории прилегающей к дельте реки Дунай. Как и в случае с глубоководными районами (рассмотренными в параграфе 2.1.1), пространственно-временное распределение станционных наблюдений демонстрирует выраженную неравномерность. Наибольшая плотность измерений приходится на летне-осенний период (июль-сентябрь), что отражает сезонную специфику проведения экспедиционных исследований.

Для обработки данных применялась аналогичная методология пространственной интерполяции, использованная при анализе глубоководной части моря. Особое внимание уделено двум характерным горизонтам: поверхностному слою – горизонт 0 м и придонному слою на глубине 20 метров.

В параграфе 2.2 рассматриваются современные экспедиционные исследования 2019-2022 годов, проводившиеся в российской экономической зоне Черного моря по стандартной сетке станций (рисунок 2).

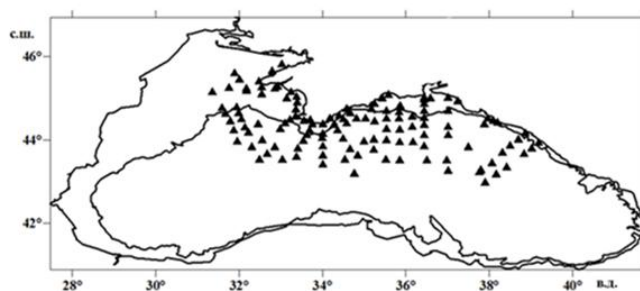


Рисунок 2 – Схема выполненных станций с фиксацией величины pH в ходе экспедиции с 04 по 23 октября 2019 г.

В **Параграфе 2.2.** описана методика отбора проб воды с поверхностного слоя и горизонтов 50-75 метров. Определение pH осуществлялось лабораторным pH-метром (pH-150МИ) с электродной системой, включающей стеклянный измерительный и хлорсеребряный вспомогательный электроды. Часть параграфа посвящена методике введения температурной поправки для пересчета измеренных значений pH к условиям *in situ*. Для анализа использовались только данные с глубин более 1000 метров, что обеспечивает сопоставимость результатов с историческими наблюдениями.

В заключительной части **параграфа 2.2** представлены статистические характеристики полученных данных, сведенные в таблицу, где отражены периоды исследований, количество станций и статистические характеристики значений pH, рассчитанные по каждой съемке. Эти материалы составляют эмпирическую основу для последующего анализа современных тенденций изменения кислотности вод Черного моря.

В **параграфе 2.3** приводится описание ре-анализа CMEMS BS-Biogeochemistry (версия BLKSEA_MULTIYEAR_BGC_007_005). Этот параграф посвящен рассмотрению численного моделирования водородного показателя (pH) в Черном море, выполненного на основе гидродинамической модели NEMO 4.2 с биогеохимическим модулем BAMBIL. Показано, что используемый ре-анализ интегрирует натурные и спутниковые наблюдения, предоставляя среднемесячные и среднесуточные поля данных с высоким пространственным разрешением (~2,5 км) на 59 горизонтах за период 1992–2022 гг. Для анализа глубоководной части Черного моря выделена акватория в пределах 29°-41.3° в.д. и 41.23°-44.65° с.ш.,

В **параграфе 2.4** приводится процедура верификации расчетных данных о величине pH, полученных из ре-анализа CMEMS BS-Biogeochemistry, с фактическими экспедиционными измерениями 2019-2020 годов. Показано, что для обеспечения сопоставимости данных применялась специальная методика пространственно-временного согласования, включающая интерполяцию экспедиционных измерений в узлы расчетной сетки ре-анализа с использованием метода обратных расстояний. В результате, пространственно-временная изменчивость среднесуточных величин pH, оцененная по двум выборкам, демонстрирует высокую степень согласованности; R – среднесуточных значений по каждому месяцу составляет 0,75–0,91. При анализе разности среднесуточных величин pH в узлах регулярной сетки, рассчитанной по двум типам данных, обнаружено значимое завышение измеренных значений pH в период с 18 по 28 апреля 2019 г. Анализ возможных источников расхождений указывает на потенциальные погрешности в методике экспедиционных измерений (особенности калибровки электродов, температурные эффекты). Несмотря на выявленное отклонение, общая пространственно-временная

динамика рН, воспроизводимая моделью, демонстрирует хорошее соответствие натурным наблюдениям, что подтверждает адекватность использования данных ре-анализа для изучения пространственно-временной изменчивости водородного показателя вод Черного моря.

В **параграфе 2.5** приводится информация об использованных дополнительных источниках данных. Это данные по объёму стока реки Дунай и размерные характеристики двустворчатых моллюсков *Mytilus galloprovincialis*. В **параграфе 2.5** указаны размерные характеристики двустворчатых моллюсков, количественная оценка сезонного хода реки Дунай, рассчитанная с использованием гармонического анализа, а также источники информации с указанием ссылок в тексте.

В **главе 3** анализируются климатические характеристики водородного показателя (рН) в Чёрном море. В **параграфе 3.1** рассматриваются его пространственное распределение, и сезонная изменчивость в глубоководной части моря. В **параграфе 3.1.1** описывается климатическое поле рН на поверхности моря (0 м), где среднее значение составляет 8,38, а пониженные величины (8,33–8,41) соответствуют центрам циклонических круговоротов, связанных с подъёмом глубинных вод (рисунок 3).

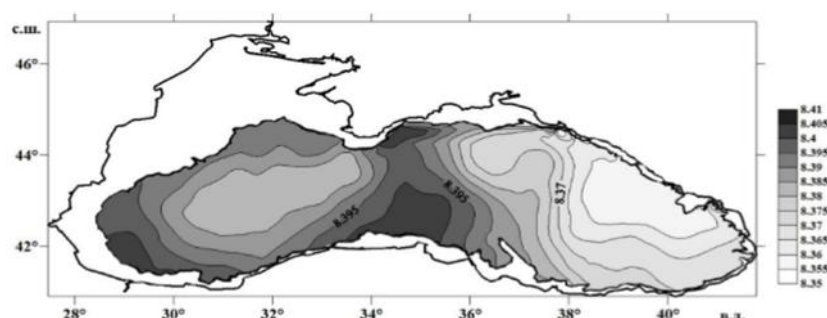


Рисунок 3 – Климатическое распределение величины рН на поверхности в глубоководной части Черного моря

В **параграфе 3.1.2** описывается пространственное распределение рН в слое 50–100 м, где отмечается снижение значений рН с глубиной (от 8,22–8,38 на 50 м до 7,86–8,22 на 100 м). Показано, что минимальные значения рН приурочены к центрам циклонических круговоротов (8,22–8,26 на 50 м до 7,86–7,98 на 100 м), а их усиление с глубиной выражено ярче (рисунок 4).

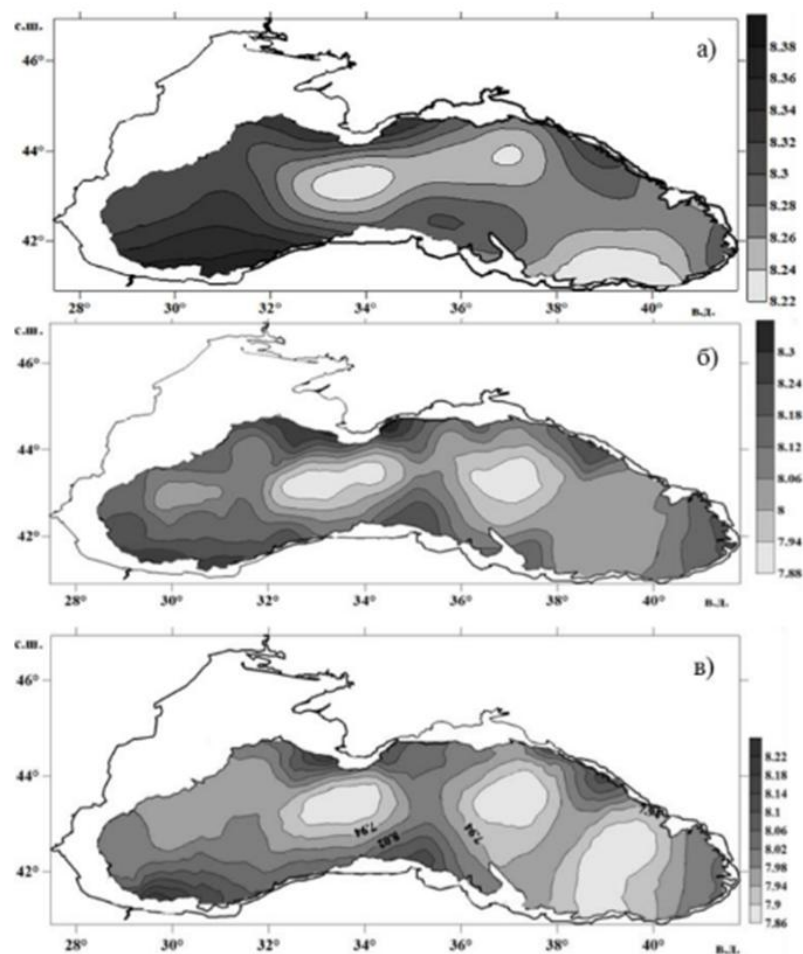


Рисунок 4 – Климатическое распределение величины рН на горизонтах 50 м (а); 75 м (б); 100 м (в) в глубоководной части Черного моря

Параграф 3.1.3 посвящён сезонной изменчивости горизонтального распределения рН, которая определяется изменениями циркуляции вод и интенсивностью вертикальных движений. Установлено, что в феврале-марте, в период максимальной активности циклонической циркуляции, наблюдаются наиболее низкие значения рН (8,15–8,25), тогда как в августе-сентябре, при ослаблении восходящих потоков, диапазон значений смещается в сторону более высоких величин (8,26–8,3). Эти данные подтверждают связь пространственно-временной изменчивости рН с динамическими процессами в Чёрном море.

В **параграфе 3.1.4** приведен сезонный ход водородного показателя (рН) в поверхностном слое глубоководной части Чёрного моря, где его изменчивость хорошо описывается годовыми и полугодовыми гармониками, объясняющими более 85% дисперсии. Установлено, что размах сезонных колебаний рН составляет 0,05 единиц, с максимумами в марте и октябре, обусловленными фотосинтетической активностью фитопланктона, и минимумами в июле и декабре-январе (рисунок 5).

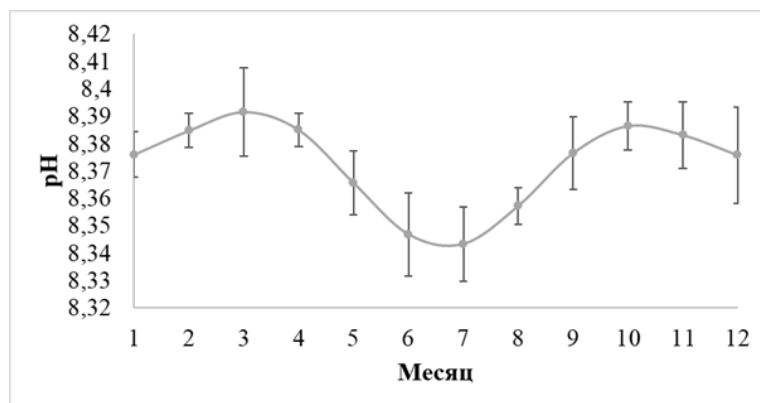


Рисунок 5 – Сезонный ход величины pH поверхностного слоя вод глубоководной части Черного моря. Вертикальные отрезки – среднеквадратическое отклонение среднемесячной величины pH

В параграфе 3.1.5 приводится вертикальная структура pH и её сезонная изменчивость, демонстрирующая уменьшение значений с глубиной – от 8,38 на поверхности до менее 8,0 на горизонте 150 м. Сезонная изменчивость pH наиболее выражена в верхних 30 метрах, а на глубинах свыше 50 м значения, демонстрируют монотонное снижение до 7,97 на горизонте 150 м (рисунок 6, А). На горизонте 10 м наблюдается слабый подповерхностный максимум (до 8,39), который носит сезонный характер (рисунок 6, А). Природа этого максимума связана с процессами фотосинтеза, так как в фотическом слое на динамику pH оказывают влияние биологические процессы – дыхание и фотосинтез, зависящие от сезона. В осенний период, при активном развитии фитопланктона, pH в подповерхностном слое может локально достигать 8,42, тогда как зимой, вследствие интенсивного перемешивания водной толщи, сезонный максимум pH сглаживается и не наблюдается (рисунок 6, Б, график а).

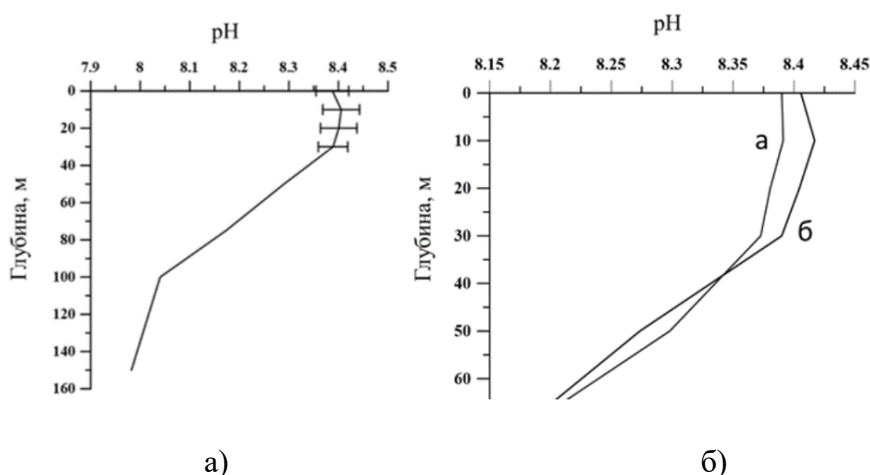


Рисунок 6 – Вертикальное климатическое распределение величины pH в слое 0–150 м с обозначенной величиной стандартного отклонения, обусловленного сезонной изменчивостью pH в верхнем 30-метровом слое (А) и усредненные профили величины pH в глубоководной части Черного моря (Б): а) январь – март; б) сентябрь – ноябрь

В **параграфе 3.2** рассматриваются климатические характеристики водородного показателя (рН) в северо-западной части Чёрного моря, включая приустьевую акваторию р. Дунай. В **параграфе 3.2.1** описывается пространственное распределение рН в поверхностных водах, где средние климатические значения варьируют в пределах 8,42–8,47, достигая максимума в зоне смешения речных и морских вод. Пониженные величины рН (8,42–8,44) вблизи дельты Дуная объясняются влиянием речных вод, обладающих более низкими значениями (7,50–8,30). Формирование локального максимума рН к востоку и юго-востоку от дельты связывается с поступлением биогенно обогащённых речных вод, способствующих стратификации и интенсивному развитию фитопланктона, что в отдельные периоды может повышать рН до 9,00.

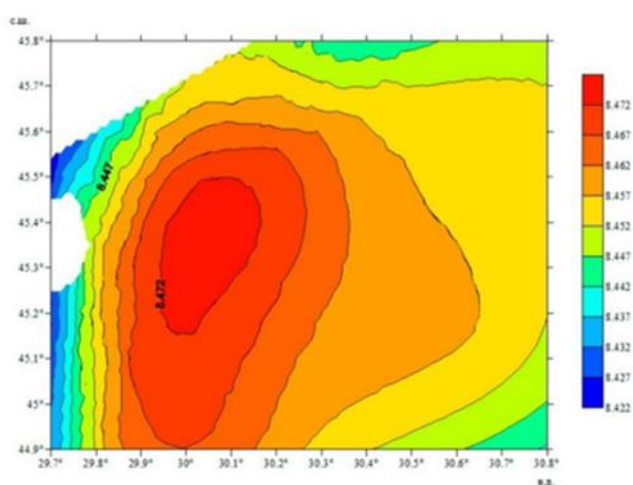


Рисунок 7 – Усредненное климатическое поле рН на акватории приустьевого взморья р. Дунай

В **параграфе 3.2.2** анализируется сезонная динамика рН, которая в значительной степени (более 83%) описывается годовой гармоникой с амплитудой 0,22 единицы. Установлено, что рост рН весной и летом (до 8,57) обусловлен прогревом вод, поступлением биогенов с речным стоком и последующим цветением фитопланктона, сопровождающимся усилением фотосинтеза. Летний максимум рН также частично объясняется снижением растворимости CO_2 при повышении температуры воды. Осенью и зимой, несмотря на общее снижение продуктивности, наблюдается вторичный пик рН, связанный с осенне-зимним цветением. На горизонте 20 м, в придонном слое приустьевого взморья Дуная процесса фотосинтеза практически нет, там происходит активный процесс деструкции. Сезонная динамика в придонном слое характеризуется летним минимумом величины рН.

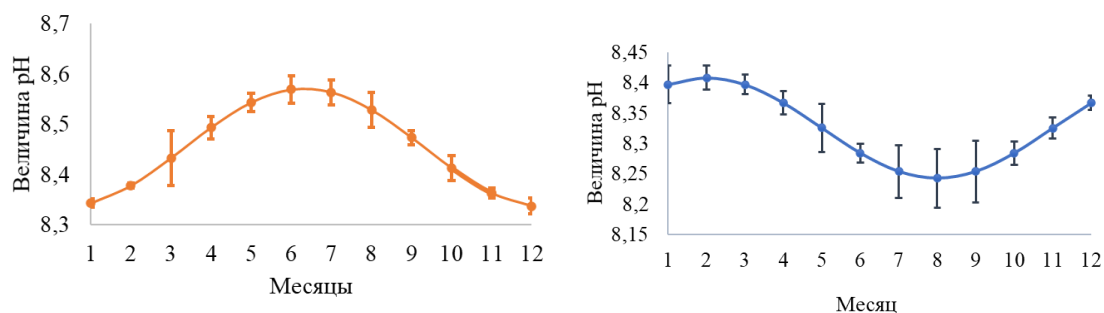


Рисунок 8 – Сезонный ход величины рН в СЗЧМ приустьевой акватории у р. Дунай в поверхностном слое моря аппроксимированный гармоникой с периодом 12 месяцев. Вклад в суммарную дисперсию 73%. вертикальные отрезки – СКО (оранжевый график) и сезонный ход величины рН в СЗЧМ приустьевой акватории у р. Дунай в придонном слое моря аппроксимированный гармоникой с периодом 12 месяцев. Вклад в суммарную дисперсию среднемесячных величин рН составляет 77,7%. вертикальные отрезки – СКО – синий график

Корреляционный анализ выявил тесную положительную связь ($r \approx 0,95$) между сезонным ходом рН и стоком Дуная с двухмесячным запаздыванием, что согласуется с динамикой хлорофилла-А в этом районе. Показано, что формирование гидрохимического режима в приустьевой зоне определяется не только речным стоком, но и региональными метеоусловиями и биологическими процессами.

В параграфе 3.3 приводится анализ межгодовых колебаний водородного показателя (рН) в глубоководной части Чёрного моря. В параграфе 3.3.1 описана методика построения эквидистантного временного ряда рН, учитывающая пропуски в исходных данных за период с 1957 по 1996 годы (46 точек). Для восстановления недостающих значений применялась разработанная методика интерполяции. На первом этапе искомые величины рН восстанавливались с учетом внутригодового хода величины рН в открытой части Черного моря. Далее, полученные данные корректировались с учётом линейных трендов, выделенных для двух временных отрезков (1957–1976 и 1977–1996 гг.), при этом первый период демонстрировал незначимый положительный тренд, а второй — значимое монотонное снижение рН со скоростью 0,03 единицы за десятилетие. Для повышения достоверности восстановленного ряда к интерполированным значениям добавлялся белый шум с дисперсией, соответствующей каждому из временных отрезков.

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

где $pH_{i,j}$ – среднемесячное значение с учетом сезонного хода (рисунок 5);

$\alpha_{1,2}$ – коэффициент, учитывающий угол наклона линии тренда для первого (1957–1976 гг.) или второго временного отрезков (1977–1996 гг.);

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

Проверка на стационарность методом анализа дисперсий подтвердила устойчивость полученного ряда. Спектральный анализ выявил наличие значимой квазипериодической компоненты с периодом около 10 лет.

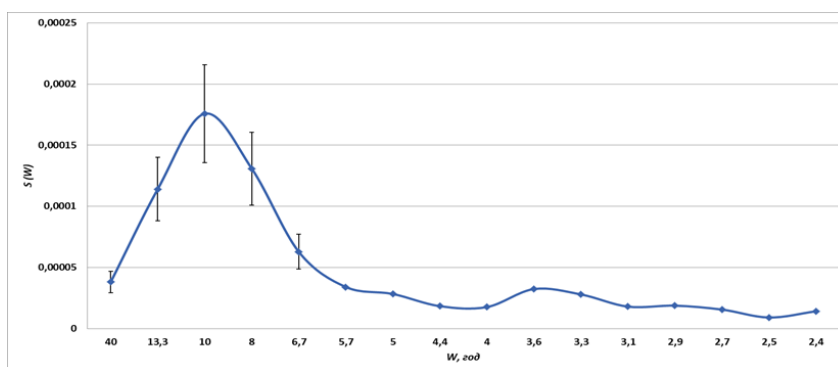


Рисунок 9 – Спектр временного ряда рН за период с 1957 по 1996 гг.

Очевидно, что межгодовая изменчивость величины рН в открытой части Черного моря связана с изменчивостью региональных гидрометеорологических условий в различные фазы климатических сигналов в системе океан – атмосфера, таких как САК, Восточно-атлантическое колебания (ВАК), Западно-Российское – Восточно-атлантические (ВА/ЗРК) и Скандинавское (СК). Этот сигнал проявляется и в квазициклической компоненте усредненного по всей акватории значений временного ряда рН.

В параграфе 3.3.2 исследуется влияние региональных гидрометеорологических условий на формирование аномалий водородного показателя (рН) в поверхностном слое глубоководной части Чёрного моря. Приводится анализ взаимосвязи между крупномасштабными атмосферными процессами (САК, ВАК, ВАЗРК и СК) и вариациями рН с использованием композитного анализа. Методика исследования включала удаление линейных трендов из временных рядов индексов атмосферной циркуляции и значений рН, проверку рядов на стационарность и расчет разностных композитов для выявления значимых сигналов.

Результаты анализа показали, что Восточно-Атлантическое колебание (ВАК) оказывает наиболее выраженное влияние на величину рН в холодный период года (ноябрь–февраль). Установлено, что при отрицательной фазе ВАК, характеризующейся ослаблением зональной циркуляции и усилением циклонической активности в Черноморском регионе, наблюдаются положительные аномалии рН (до +0,09). Это связано

с интенсификацией вертикального перемешивания, приводящего к увеличению биогенной нагрузки и последующему развитию фитопланктона, что способствует росту рН. Напротив, в положительную фазу ВАК, когда преобладает зональная циркуляция и антициклоническая погода, вертикальное перемешивание ослабевает, продуктивность фитопланктона снижается, а аномалии рН становятся отрицательными (до -0,08). Пространственный анализ полуразностного композита для противоположных фаз ВАК выявил преобладание отрицательных значений рН в глубоководной части моря (рисунок 10), что подтверждает значимость влияния ВАК на формирование аномалий рН в поверхностных водах.

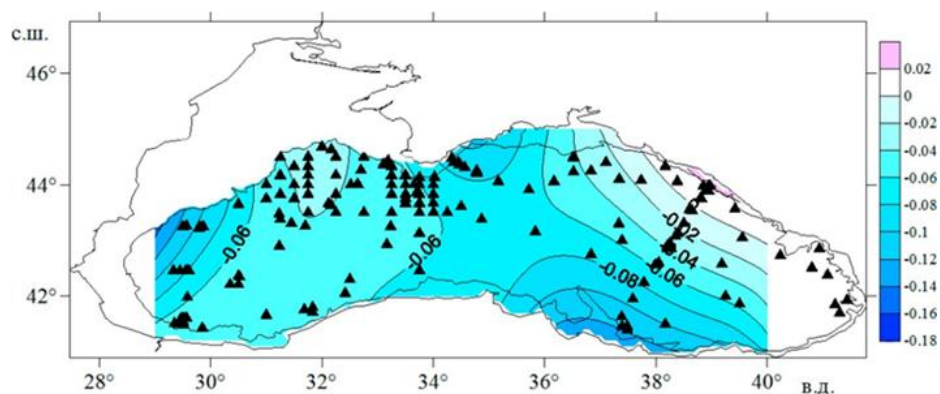


Рисунок 10 – Поле полуразностного композита величины рН для противоположных фаз ВАК в период с ноября по февраль за период 1957 по 1996 гг. (ВАК+ минус ВАК-)

Полученные результаты согласуются с данными о роли штормовой активности и вертикального перемешивания в мобилизации биогенных элементов, а также динамикой продукционных процессов в Чёрном море. Таким образом, исследование демонстрирует, что межгодовая изменчивость рН в значительной степени обусловлена крупномасштабными атмосферными колебаниями, модулирующими гидродинамические и биогеохимические условия морской среды.

На основании результатов, полученных при исследовании роли региональных гидрометеорологических условий в формировании аномальных величин рН верхнего слоя вод глубоководной части Чёрного моря (3.3.2), разработаны две программы для ЭВМ:

1. Программа предназначена для изучения влияния глобальных климатических мод на гидрохимические режимы морей и океанов. Программа осуществляет расчет пространственного распределения коэффициентов корреляции между индексами глобальных климатических сигналов и величин водородного показателя в поверхностных водах [Гребнева, Шишкин, 2025].

2. Программа предназначена для получения численных оценок распределения полей аномалий величин рН в поверхностных водах по данным мониторинга. Программа

осуществляет расчет аномалий величины рН в поверхностных водах в различные фазы глобальных климатических сигналов, регистрируемых в атмосфере Северного полушария. [Гребнева, Шишкин, 2025].

В параграфе 3.4 представлена комплексная оценка климатического тренда водородного показателя (рН) в поверхностных водах глубоководной части Чёрного моря за период с 1957 по 2022 годы, основанная на анализе экспедиционных данных (1957-1996 гг. и 2019-2022 гг.) и результатов численного ре-анализа (1992-2022 гг.). Для обеспечения сопоставимости разновременных данных разработана и применена методика учета закономерностей пространственного распределения и внутригодового хода рН для расчета средней по акватории величины водородного показателя в условиях ограниченности данных наблюдений. На первом этапе для данных актуальных экспедиционных исследований (2019–2022 гг.) вводилась поправка на сезонную изменчивость рН, учитывающая особенности внутригодового хода с амплитудой 0,05 единиц и характерными максимумами в марте и октябре.

$$pH_s = \overline{pH} \pm k_1 \quad (2)$$

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

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

$$k_1 = \frac{|pH_i - pH_{i-1}|}{n} \alpha \quad (3)$$

где pH_i – среднемесячное значение рН из сезонного хода;

pH_{i-1} – предыдущее среднемесячное значение рН из сезонного хода;

n – количество дней в месяце;

α – 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.

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

После этого получены оценки средних значений рН по климатическому среднемесячному полю района полевых исследований ($\overline{\text{pH}}_m$) и климатическому полю всей глубоководной части моря, усредненному за два месяца ($\overline{\text{pH}}_{M,N}$). Результат операции деления ($\overline{\text{pH}}_m$) на ($\overline{\text{pH}}_{M,N}$) позволяет получить поправочный коэффициент K_2 (выражение 4):

$$K_2 = \frac{\overline{\text{pH}}_m}{\overline{\text{pH}}_{M,N}} \quad (4)$$

Затем полученные величины pH_s (см. выражение 3) были скорректированы на коэффициент K_2

$$\text{pH}_{s,sp} = \frac{\text{pH}_s}{K_2} \quad (5)$$

По результатам теста U-критерием Манна-Уитни получено, что различия между двумя этими выборками не являются статистически достоверными. Анализ объединённого массива данных выявил значимый отрицательный тренд величиной -0,16 единиц рН за 65 лет, что соответствует средней скорости подкисления 0,024 единицы рН за десятилетие. Полученные результаты согласуются с данными численного ре-анализа CMEMS BS-Biogeochemistry за период 1992-2022 гг., демонстрирующими аналогичную скорость снижения рН (0,0024 единицы рН в год).

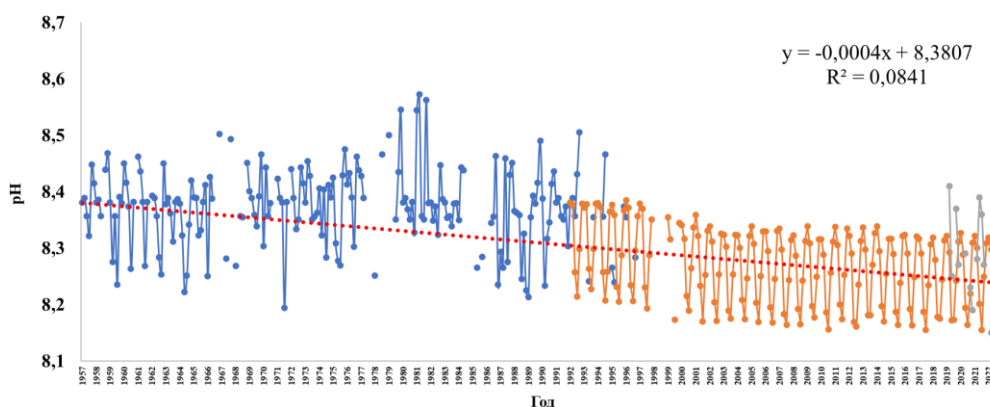


Рисунок 11 – График временного хода рН и уравнение линейного тренда, где x – шаг (период времени – 2 месяца) за 1957–2022 гг. Линейный тренд значим на уровне значимости 95%. Синий график – данные наблюдений в период 1957–1996 гг, оранжевый график данные о рН из ре-анализа CMEMS BS-Biogeochemistry, серый график – современные данные экспедиционных исследований 2019–2022 гг.

Таким образом, интеграция данных двух источников позволила оценить скорость изменения величины рН в глубоководной части Чёрного моря за период 1957–2022 гг. Результаты анализа показали, что скорость падения рН составила –0,024 ед. рН за 10 лет. При этом данные ре-анализа за период 1992–2022 гг. демонстрируют аналогичный отрицательный тренд, равный –0,024 ед. рН за 10 лет, 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, это подтверждает устойчивость и согласованность наблюдаемых изменений в кислотности вод Чёрного моря.

В главе 4 представлена разработка прогностической модели, связывающей долгосрочную динамику закисления вод Чёрного моря с изменениями морфометрических показателей раковины *Mytilus galloprovincialis* до 2300 года. На основе методологии [Michaelidis et al., 2005] по изучению влияния гиперкапнии на биоминерализацию применена аддитивная модель декомпозиции временного ряда рН, позволяющая выделить трендовую, сезонную и циклическую компоненты. Анализ среднемесячных данных ре-анализа за 1992-2022 гг. для акватории Крым-Краснодарский край в слое 0,25-32 м (рисунок 12) выявил статистически значимый отрицательный тренд $-0,024$ ед. рН за десятилетие, устойчивые сезонные колебания амплитудой 0,055 и циклические компоненты с характерными периодами, варьирующимися от краткосрочных около 8 месяцев до колебаний свыше 2 лет (рисунок 13).



Рисунок 12 – Акватория исследования

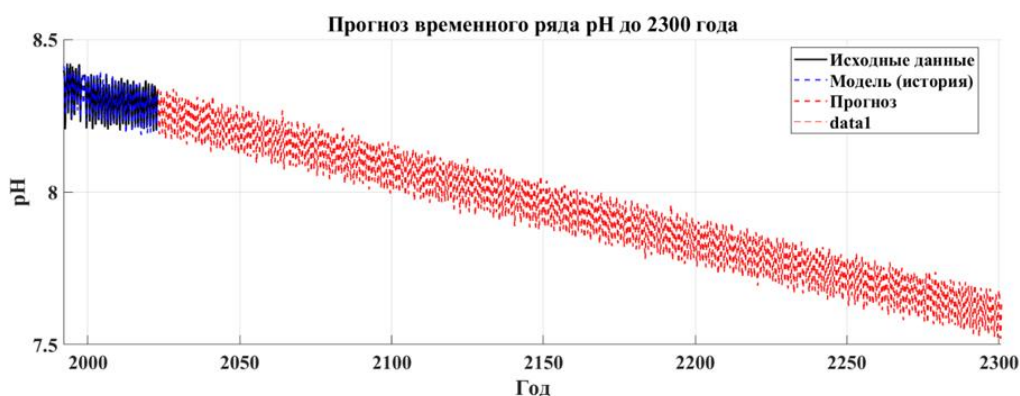


Рисунок 13 – Динамика рН в исследуемой акватории: наблюдаемые данные (1992–2022 гг.) и прогноз до 2300 года на основе декомпозиции временного ряда рН

Верификация модели подтвердила её адекватность: тесты Голдфелда-Квандта ($F=0,657$, $p=0,990$) и Лиллиефорса ($p=0,057$) не выявили нарушений гомоскедастичности и нормальности распределения остатков. Прогноз до 2300 года (рисунок 13), основанный на экстраполяции компонент, показывает менее выраженное снижение pH (до 7,5-7,65) по сравнению с глобальными оценками (7,3-7,4), что объясняется повышенной буферной ёмкостью черноморских вод. Однако даже это умеренное подкисление в сочетании с региональными стресс-факторами (гипоксия, эвтрофикация) может привести к значительным биологическим последствиям.

Экстраполяция экспериментальных данных [Michaelidis et al., 2005] на черноморскую популяцию мидий (средний размер 55,71 мм) прогнозирует сокращение максимального размера раковины на 24,5% (до 42,04 мм) из-за нарушений кальцификации при $pH \leq 7,5$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

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

Основные научные результаты диссертационной работы:

1. Выявлены характеристики климатического поля рН в глубоководной части Черного моря и его сезонные вариации. На горизонте 0 м климатическая величина рН изменяется в пределах от 8,22 до 8,38 при среднем по полю значении 8,3. На этом горизонте, так же, как и на других глубинах, решающее значение в формировании пространственной неоднородности поля рН имеет динамическая структура вод. Области с невысокими средними значениями рН от 8,22 до 8,26 приурочены к центрам циклических круговоротов. В центрах циклонических круговоротов практически на всех горизонтах имеет место уменьшение величины водородного показателя по сравнению с периферийными водами. На горизонте 75 м диапазон значений рН по полю составляет 7,88–8,30 при среднем рН = 8,17. На горизонте 100 м области с пониженными величинами рН 7,86–8,00 сосредоточены также в циклонических круговоротах и выражены даже лучше, чем на вышележащих горизонтах. Значения рН по полю изменяются от 7,86 до 8,22, среднее значение рН составляет 7,96.

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

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

2. Определён диапазон климатических значений среднегодовых величин рН в поверхностных водах северо-западной части Чёрного моря, акватории приустьевого взморья р. Дунай. Величины рН изменяется в пределах 8,42–8,47 при среднем по полю 8,46 ед. рН. Максимальные 8,45–8,47 ед. рН сосредоточены в районе трансформации и

перемешивания речных и морских вод. Вблизи дельты р. Дунай (в области превалирования речных вод) наблюдались более низкие величины 8,42–8,44 ед. рН.

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

3. Разработана методика интерполяции, которая позволила восстановить эквидистантный временной ряд значений рН. На основе спектрального анализа установлена квазидекадная циклическая компонента с периодом 10 лет. С применением метода разностных композитов установлена связь рН с региональными гидрометеорологическими условиями в различные фазы глобальных климатических мод. Получено, что положительная фаза ВАК (ВАК+) вызывает снижение рН в среднем на 0,08 единиц, тогда как отрицательная фаза (ВАК-) приводит к повышению показателя на 0,09 единиц. Таким образом, разница значений рН между противоположными фазами колебания достигает 0,17 единиц, что свидетельствует о значительной роли крупномасштабных атмосферных процессов в формировании гидрохимических характеристик поверхностных вод Черного моря в зимний сезон. Получена достоверная оценка климатического тренда рН. За период с 1957–2022 гг. средние величины рН снижались со средней скоростью 0,024 ед. рН / 10 лет.

4. Разработанная прогностическая модель рН, учитывающая региональные особенности (Крым–Краснодарский край) Черного моря, выявила выраженную сезонную цикличность с амплитудой колебаний 0,055 единиц рН, значимые циклические компоненты с характерными периодами, варьирующимися от краткосрочных около 8 месяцев до колебаний свыше 2 лет. Также в акватории исследования установлен статистически значимый тренд подкисления со скоростью 0,024 единицы рН за десятилетие. Согласно прогнозу, к 2300 году ожидается снижение рН до 7,5–7,65, что, хотя и менее выражено по сравнению с глобальными оценками 7,3–7,4, но в сочетании с другими стресс-факторами может вызвать существенные экологические последствия. Для мидии *Mytilus galloprovincialis* моделирование предсказывает уменьшение максимального размера раковины на 24.5% с 55,71 мм до 42,04 мм, что свидетельствует о потенциально значительном воздействии на кальцифицирующие организмы даже при умеренном снижении рН.

СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи в журналах из списка, рекомендованного ВАК России:

1. **Гребнева Е.А.,** Шилин М.Б. Анализ долгосрочных изменений pH в Чёрном море: Верификация данных реанализа Stems BS-Biogeochemistry и натурных измерений // Естественные и технические науки, №3, 2025, С. 198–211. DOI: 10.25633/ETN.2025.03.19
2. **Гребнева Е.А.,** Шилин М.Б. Долгосрочные изменения водородного показателя (pH) в водах Мирового океана и Чёрного моря: от первых исследований до современных тенденций // Естественные и технические науки, №3, 2025, С. 212–221. DOI: 10.25633/ETN.2025.03.20
3. Полонский А.Б., **Гребнева Е.А.** Климатическое распределение pH в глубоководной части Черного моря // Системы контроля окружающей среды. – 2017. – Вып. 10 (30) – С.88 – 95.
4. Полонский А.Б., **Гребнева Е.А.** О долгопериодной изменчивости величины pH в глубоководной части Черного моря // Системы контроля окружающей среды. – 2019. – Вып. 1 (35). – С. 63-71. DOI: 10.33075/2220-5861-2019-1-63-71.
5. Полонский А.Б., **Гребнева Е.А.** Климатические характеристики водородного показателя вод приустьевой акватории у р. Дунай и его сезонная изменчивость // Системы контроля окружающей среды. – 2020. – Вып. 1 (39). – С. 109-116. DOI: 10.33075/2220-5861-2020-1-109-116.
6. Валле А.А., **Гребнева Е.А.,** Полонский А.Б. Анализ сезонной изменчивости гидролого-гидрохимических характеристик поверхностных вод северо-западной части Черного моря // Системы контроля окружающей среды. – 2020. – Вып. 3 (41). – С. 39-48. DOI: 10.33075/2220-5861-2020-3-39-48.
7. **Гребнева Е.А.** Разработка эмпирической модели долговременного изменения pH поверхностных вод глубоководной части Черного моря // Системы контроля окружающей среды. – 2021. – Вып. 4 (46). – С. 22-30. DOI: 10.33075/2220-5861-2021-4-22-30.
8. Полонский А.Б., **Гребнева Е.А.** О межгодовой изменчивости величины pH в поверхностном слое глубоководной части Черного моря // Системы контроля окружающей среды. – 2022. – Вып. 2 (48). – С. 12-21. DOI: 10.33075/2220-5861-2022-2-12-21
9. Полонский А.Б., **Гребнева Е.А.** Влияние Восточно-Атлантического колебания на аномалии pH в верхнем слое открытой части Черного моря // Системы контроля окружающей среды. – 2023. – Вып. 1 (51). – С. 15-26. DOI: 10.33075/2220-5861-2023-1-15-26.
10. Полонский А.Б., **Гребнева Е.А.** Оценивание климатического тренда pH в поверхностных водах открытой части Черного моря с учетом ограниченности данных

наблюдений // Системы контроля окружающей среды. – 2023. – Вып. 3 (53). – С. 27-41. DOI: 10.33075/2220-5861-2023-3-27-41.

11. Полонский А.Б., **Гребнева Е.А.** Верификация данных ре-анализа CMEMS BS-Biogeochemistry по величине pH в Черном море с использованием результатов прямых измерений // Системы контроля окружающей среды. – 2024. – Вып. 1 (55). – С. 112-118. DOI: 10.33075/2220-5861-2024-1-112-118.

Статьи, входящие в наукометрические базы Scopus и Web of Science:

1. Polonsky A., **Grebneva E.** pH Changes in the Black Sea Surface Waters from 1956 to 2020 // Advances in Science, Technology & Innovation IEREK Interdisciplinary Series for Sustainable Development: Proceedings of 3rd Euro-Mediterranean Conference for Environmental Integration (EMCEI-3), Tunisia 2021 “Recent Advances in Environmental Science from the Euro-Mediterranean and Surrounding Regions (3rd Edition)” – Springer Nature Switzerland AG. Gewerbestrasse 11, 6330 Cham, Switzerland. 2024, P 253–256. <https://doi.org/10.1007/978-3-031-43922-3>

2. Polonsky A.B., **Grebneva E.A.** The spatiotemporal variability of pH in waters of the Black sea // Doklady Earth Sciences. 2019. V 486, № 2, 2019 Pp. 669-674. DOI: 10.1134/S1028334X19060072.

СВИДЕТЕЛЬСТВА О ГОСУДАРСТВЕННОЙ РЕГИСТРАЦИИ ПРОГРАММ ДЛЯ ЭВМ:

1. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ. № 2025660222. «Программа расчета коэффициентов корреляции между индексами атмосферной циркуляции и величинами pH» / **Гребнева Е.А.**, Шишкин Ю.Е.: заказчик и свидетельствует обладатель: ФГБНУ «Институт природно-технических систем»; Дата государственной регистрации в Реестре программ для ЭВМ 22.04.2025 г.

2. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ. № 2025660223. «Программа расчета аномалий величины pH в различные фазы климатических сигналов» / **Гребнева Е.А.**, Шишкин Ю.Е.: заказчик и свидетельствует обладатель: ФГБНУ «Институт природно-технических систем»; Дата государственной регистрации в Реестре программ для ЭВМ 22.04.2025 г.

Иные публикации: по теме диссертации опубликовано 22 тезиса докладов на всероссийских и международных конференциях.