

Streszczenie

Wprowadzenie i uzasadnienie

System węglanowy wody morskiej opisują stężenia oraz reakcje poszczególnych form węgla nieorganicznego: CO₂ (dwutlenku węgla), HCO₃⁻ (jonu wodorowęglanowego) oraz CO₃²⁻ (jonu węglanowego). Część gazowego CO₂ (CO_{2(g)}) wnikającego do wody pozostaje w formie rozpuszczonego gazu (CO_{2(aq)}), natomiast część reaguje z H₂O, tworząc kwas węglowy (H₂CO₃), który ulega dysocjacji na jony H⁺ (jon wodorowy) i HCO₃⁻, a te z kolei mogą dalej dysocjować do CO₃²⁻, uwalniając kolejny proton H⁺ (równania 1, 2 i 3) (Dickson i in., 2007). Oba etapy dysocjacji opisują stałe dysocjacji k₁ i k₂ (równania 4 i 5), które są zależne od temperatury, ciśnienia i zasolenia (Millero, 2010).



$$k_1 = \frac{[\text{CO}_2^*][\text{H}^+]}{[\text{HCO}_3^-]} \quad (4)$$

$$k_2 = \frac{[\text{HCO}_3^-][\text{H}^+]}{[\text{CO}_3^{2-}]} \quad (5)$$

gdzie CO₂^{*} jest sumarycznym stężeniem CO_{2(aq)} i niedysocjowanej formy kwasu węglowego, H₂CO₃.

Zatem dysocjacja rozpuszczonego CO₂ powoduje wzrost stężenia jonów H⁺ w wodzie morskiej, a tym samym obniżenie jej pH (pH = -log₁₀[H⁺]).

Całkowita suma stężeń wszystkich form węgla nieorganicznego w wodzie morskiej określana jest jako rozpuszczony węgiel nieorganiczny (DIC – ang. *dissolved inorganic carbon*) (równanie 6).

$$\text{DIC} = [\text{CO}_{2(aq)}] + [\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}] \quad (6)$$

W warstwie powierzchniowej oceanu, przy temperaturze 17°C i zasoleniu 35, około 92% DIC występuje w formie HCO₃⁻, około 7% w formie CO₃²⁻, a pozostałe dwie formy (CO_{2(aq)} i H₂CO₃) stanowią łącznie zaledwie 1%, z czego 0,1% przypada na krótkotrwały H₂CO₃. Z tego względu H₂CO₃ nie jest uznawany za bezpośrednio istotny w procesach chemicznych lub biologicznych (np. Riebesell i in., 2010).

Choć CO_{2(aq)} stanowi jedynie około 1% puli DIC, jego stężenie względem stężenia w atmosferze ma kluczowe znaczenie dla kierunku wymiany gazowej CO₂ między atmosferą a morzem. Gdy stężenie CO₂ w warstwie powierzchniowej oceanu jest niższe niż w atmosferze, CO₂ jest pochłaniany przez wodę morską; w przeciwnym razie gaz jest uwalniany z wody do atmosfery.

Od 1850 roku około 25% całkowitej antropogenicznej emisji CO₂ zostało pochłonięte przez morza i oceany (Friedlingstein i in., 2025). W konsekwencji globalne stężenie DIC w oceanach wzrosło, a pH wody spadło – zjawisko to nazywane jest zakwaszaniem oceanów (OA – ang. *ocean acidification*). Spadek pH, który obecnie wynosi około 0,017 na dekadę (IPCC, 2019), byłby jeszcze większy, gdyby nie obecność w wodzie silnych zasad (Ma i in., 2023), które wychwytyją część jonów H⁺ w reakcji buforowej, zazwyczaj ilustrowanej z udziałem jonów węglanowych (równanie 7).



Mimo że to węglany i wodorowęglany są kluczowe dla regulacji pH oceanów, inne jony mogą również pełnić rolę akceptorów protonów. Nadmiar akceptorów protonów nad ich donorami (czyli zasad nad kwasami), opisujący pojemność buforową wody morskiej, definiuje się jako zasadowość całkowitą (TA – ang. *total alkalinity*) (Wolf-Gladrow i in., 2007). TA w wodzie morskiej jest wyznaczana jako suma stężeń zasad (wodorowęglanów, węglanów, boranów, krzemianów itd.) pomniejszona o stężenia kwasów (równanie 8).

$$TA = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{B}(\text{OH})_4^-] + [\text{OH}^-] + [\text{HPO}_4^{2-}] + 2[\text{PO}_4^{3-}] + [\text{H}_3\text{SiO}_4^-] + [\text{NH}_3] + [\text{HS}^-] - [\text{H}^+] - [\text{HSO}_4^-] - [\text{HF}] - [\text{H}_3\text{PO}_4] - [\text{HNO}_2] + [\text{pozostałe zasady} - \text{pozostałe kwasy}] \quad (8)$$

Ponieważ TA w dużej mierze zależy od zasolenia, pozostaje ona relatywnie stała w wodach otwartych, podczas gdy w wodach przybrzeżnych wykazuje znaczną zmienność czasową i przestrzenną. Dominujący udział w TA (zazwyczaj ok. 90%), niezależnie od lokalizacji, mają wodorowęglany i węglany. Jednak w wodach przybrzeżnych, estuariach i fiordach inne substancje, które są zazwyczaj pomijalne, mogą odgrywać istotną rolę ze względu na ich podwyższone stężenia. Przykładem takich substancji są związki organiczne o właściwościach kwasowo-zasadowych, które w wodach o podwyższonym stężeniu materii organicznej mogą mieć istotny udział w TA (Hunt i in., 2011; Kuliński i in., 2017).

Do opisu struktury układu węglanowego w wodzie morskiej zazwyczaj stosuje się cztery mierzalne parametry. Zachowanie masy definiuje (1) DIC. Bilans ładunków charakteryzuje (2) TA. Specjację nieorganicznych form węgla kontroluje (3) pH. Potencjał wymiany węgla nieorganicznego między atmosferą a wodą morską jest określany przez (4) ciśnienie cząstkowe CO₂ w wodzie morskiej (pCO₂) (Dickson i in., 2007).

W dobrze scharakteryzowanych wodach oceanu otwartego te cztery zmienne można obliczać za pomocą równań równowagowych sprzężonych z modelami termodynamicznymi (tzw. ang. *ion-pairing models*). Do obliczeń wymagane są dwie z czterech zmiennych oraz temperatura i zasolenie. Oprócz TA, DIC, pH i pCO₂, modele te pozwalają również oszacować udział i stężenie różnych nieorganicznych form węgla, w tym CO₃²⁻. Stężenie CO₃²⁻ jest z kolei wykorzystywane do określenia poziomów nasycenia wód aragonitem (Ω_{ar}) i kalcytem (Ω_{cal}), które są formami krystalicznymi węglanu wapnia (CaCO₃) wykorzystywanymi przez organizmy kalcyfikujące do budowy ich egzoszkieletów. Powoduje to, że oba te parametry są jednocześnie kluczowe dla zrozumienia stanu ekosystemu i jego wrażliwości na OA. Jednak w wodach przybrzeżnych obecność składników wody morskiej niescharakteryzowanych w modelach parowania jonów (takich jak np. związki organiczne o właściwościach kwasowo-zasadowych) może powodować błędy (czasami duże), wyrażające się w przeszacowaniu lub niedoszacowaniu obliczanych parametrów, w tym Ω_{ar} i Ω_{cal}.

Ocean Arktyczny jest szczególnie wydajny w pochłanianiu antropogenicznego CO₂ ze względu na podwyższoną rozpuszczalność gazów w jego zimnych wodach, co z kolei sprawia, że region ten jest również wyjątkowo wrażliwy na zakwaszanie (von Schuckmann i in., 2024). Co więcej, rosnące temperatury zwiększają zasięg obszarów wolnych od lodu morskiego i wydłużają czas trwania okresów bezlodowych, co wzmacnia wymianę CO₂ między morzem a atmosferą. Zakwaszanie jest dodatkowo wzmacniane przez wysładzanie wody morskiej spowodowane napływem wód z topniejących lodowców i lodu morskiego, co prowadzi do zmniejszenia stężenia TA, a tym samym pojemności buforowej w powierzchniowej warstwie wód (Zhang i in., 2020). Ponadto istotnym źródłem wody słodkiej dla Oceanu Arktycznego pozostaje dopływ rzeczny. Mimo że Ocean Arktyczny stanowi zaledwie 1% całkowitej objętości oceanów, to dociera do niego około 11% globalnego spływu z lądu, a efekt ten dodatkowo nasilił się w ostatnich dekadach na skutek wzrostu opadów w zlewniach (np. Capelle i in., 2020 i cytowana tam literatura). Z drugiej strony, zwiększająca się powierzchnia wolnych od lodu, otwartych wód i wzrost dopływu składników odżywczych zwiększyły produkcję pierwotną netto (NPP – ang. *net primary production*). Mechanizm ten zmniejsza stężenie CO₂ i podnosi pH w warstwie eufotycznej, przeciwdziałając OA.

Istnieje zatem bezpośredni mechanizm sprzężenia zwrotnego między zmianami w kriosferze Arktyki, wymianą CO₂ przez powierzchnię morza oraz NPP, które przesuwają równowagę węglanową, a tym samym oddziałują na OA, w różnych kierunkach. **Aby ilościowo określić obecne i prognozować przyszłe zmiany w obiegu węgla w Arktyce, a także zmiany pH wód morskich, konieczne jest zidentyfikowanie zmian w morskim systemie węglanowym i przypisanie głównych czynników napędzających te zmiany. Pomimo znacznego narażenia wód powierzchniowych Arktyki na OA, wpływ poszczególnych czynników na zmiany pH pozostaje nierozpoznany.**

Ponadto, ze względu na trudne warunki środowiskowe i ograniczenia logistyczne, nadal mało jest bezpośrednich pomiarów systemu węglanowego w wodach Arktyki. W większości przypadków mierzy się tylko dwie (z czterech) zmienne opisujące równowagę węglanową, a pozostałe oblicza się za pomocą modeli termodynamicznych. Dzieje się tak pomimo silnego wpływu wód roztopowych i rzecznych oraz zwiększonej produkcji pierwotnej, które mogą powodować nietypowy skład wody morskiej, wpływając tym samym na jakość wyników modelowych. **Chociaż podejrzewa się, że dokładność modeli termodynamicznych może być ograniczona, szczególnie w obszarach przybrzeżnych Arktyki, do tej pory nie przeprowadzono żadnych specjalistycznych analiz określających niepewność obliczanych wartości. Brakuje również badań przedstawiających jasne wytyczne w zakresie uzyskiwania miarodajnych danych systemu węglanowego z wykorzystaniem metod numerycznych. Wytyczne te mogłyby stanowić podstawę dla dalszych badań nad OA, strumieniami węgla oraz oceną stanu ekosystemów morskich w regionie Arktyki.**

Niewystarczająca liczba pomiarów i potencjalne ograniczenia jakości matematycznie określonych zmiennych systemu węglanowego to nie jedyne problemy. Wysoka zmienność przestrzenna (w tym pionowa) i czasowa morskiego systemu węglanowego w arktycznych wodach przybrzeżnych sprawiają, że jego charakterystyka, a tym samym badania OA, są trudne. Pobieranie próbek różnych parametrów systemu węglanowego (i innych parametrów biogeochemicznych) najczęściej odbywa się przy użyciu batometrów, które ograniczają rozdzielczość pionową zbieranych próbek. **Brak systemu umożliwiającego ciągle i o wysokiej rozdzielczości pionowej pobieranie próbek wody dla różnych zmiennych morskiego systemu węglanowego ogranicza możliwości badania szybkich przemian biogeochemicznych w strefie eufotycznej, gdzie topniejący lód morski, sływ kontynentalny, wymiana CO₂ między morzem a atmosferą oraz produkcja pierwotna oddziałują jednocześnie i mają największy wpływ.**

Hipotezy badawcze

Biorąc pod uwagę obecny stan wiedzy na temat morskiego systemu węglanowego w wodach Arktyki, a także potrzeby badawcze wynikające z niedostatków w jego zrozumieniu, postawiono następujące hipotezy badawcze:

1. Pomimo bezpośredniego wpływu wód z topnienia lodu morskiego na TA i DIC, to produkcja pierwotna netto jest głównym czynnikiem warunkującym zmiany pH w warstwie powierzchniowej otwartych wód Arktyki w sezonie letnim.
2. Dokładność parametrów systemu węglanowego obliczanych przy użyciu modeli termodynamicznych jest niższa w arktycznych obszarach przybrzeżnych w porównaniu z wodami otwartego oceanu, co ogranicza jakość badań nad zakwaszaniem oceanów (OA).
3. Pomiary i pobieranie z dużą rozdzielczością pionową próbek charakteryzujących morski system węglanowy ujawniają drobnoskalową zmienność biogeochemiczną w warstwie powierzchniowej, wywołaną przez dopływ rzeczny oraz topnienie lodu morskiego/lodowców w arktycznych obszarach przybrzeżnych.

Cele

Głównym i nadrzędnym celem niniejszej rozprawy doktorskiej było dostarczenie nowej wiedzy na temat struktury i zmienności morskiego systemu węglanowego w niedostatecznie zbadanych wodach Arktyki, w tym w złożonych biogeochemicznie obszarach przybrzeżnych. Badania skupiły się na dostarczeniu wysokiej jakości danych z atlantyckiego sektora Arktyki, aby umożliwić powiązanie zmienności morskiego systemu węglanowego z wpływem wód rzecznych i roztopowych, produkcji pierwotnej oraz temperatury. Szczegółowe cele badawcze obejmowały:

- I. Charakterystykę międzyrocznej zmienności przestrzennej morskiego systemu węglanowego w wodach powierzchniowych Cieśniny Fram oraz identyfikację i ilościowe określenie głównych fizycznych i biologicznych czynników odpowiedzialnych za te przemiany.
- II. Identyfikację ograniczeń jakościowych w stosowaniu termodynamicznych modeli do obliczania TA, DIC, pH i pCO₂ w otwartych i przybrzeżnych wodach Arktyki oraz opracowanie zwięzłych wytycznych na temat sposobu uzyskiwania wysokiej jakości danych o systemie węglanowym.
- III. Opracowanie rozwiązania do jednoczesnego zbierania próbek wszystkich czterech mierzalnych parametrów systemu węglanowego (oraz innych zmiennych biogeochemicznych) z wysoką rozdzielczością pionową w uwarstwionych, złożonych biogeochemicznie wodach przybrzeżnych.

Obszar badań

Badania przeprowadzono głównie w regionie północnego Atlantyku, a w szczególności w Morzu Grenlandzkim i Cieśninie Fram, a także na zachodnim szelfie Svalbardu, w tym w przyległych fiordach. Region ten jest uznany za jeden z obszarów najefektywniej pochłaniających atmosferyczny CO₂ (np. Land i in., 2013), a jednocześnie za jeden z najbardziej produktywnych obszarów Arktyki (Cherkasheva i in., 2025; Slagstad i in., 2015). Znany jest on również z intensywnej wymiany ciepła i mieszania różnych mas wodnych, gdzie prąd wschodniogrenlandzki transportuje zimne, nisko zasolone wody wraz z lodem morskim na południe wzdłuż szelfu Grenlandii. Z drugiej strony, prąd zachodniopsitsbergeński niesie ciepłe, bardziej słone wody na północ wzdłuż szelfu kontynentalnego archipelagu Svalbard (Beszczyńska-Möller i in., 2012). Co więcej, Morze Grenlandzkie stanowi główną drogę eksportu dla arktycznego lodu morskiego (Spreen i in., 2020), a powstająca w wyniku tego woda roztopowa zmniejsza zasolenie wód powierzchniowych. Wszystko to sprawia, że wody powierzchniowe w tym regionie, tak aktywnie absorbujące CO₂ i tym samym silnie narażone na zakwaszenie, charakteryzują się dynamicznymi interakcjami między różnymi masami wodnymi o szerokim zakresie właściwości fizycznych, biologicznych i chemicznych (np. temperatura, zasolenie, stężenie biogenów oraz produkcja pierwotna netto). Stanowi to idealny układ do rozdzielenia i ilościowego określenia wpływu różnych czynników kształtujących przestrzenną i czasową zmienność morskiego systemu węglanowego w wodach otwartych – zagadnienie to zostało zgłębione w Publikacji 1.

Ponadto znaczny dopływ słodkiej wody do strefy przybrzeżnej Svalbardu (rzeki oraz woda z topnienia lodu morskiego/lodowców) oraz do otwartych wód Morza Grenlandzkiego (woda z topnienia lodu morskiego) powoduje spadek TA, a tym samym obniżenie zdolności buforowej wody morskiej na zmiany pH, co zwiększa podatność tych obszarów na OA. Jednocześnie wraz z nasilonym efektem zakwaszania, dopływ słodkiej wody może komplikować same badania nad OA, powodując anomalie jonowe i dostarczając substancje nieorganiczne i organiczne o niescharakteryzowanych właściwościach kwasowo-zasadowych. Może to prowadzić do błędów przy wyznaczaniu parametrów systemu węglanowego, z wykorzystywaniem modeli termodynamicznych. Badania w tym zakresie są opisane w Publikacji 2.

Co więcej, rozprzestrzenianiu się wysłodzonej wody towarzyszą często gwałtowne zmiany zasolenia i parametrów biogeochemicznych oraz stratyfikacja kolumny wody, co sprawia, że precyzyjne

próbkowanie parametrów systemu węglanowego jest wyzwaniem. Ten ostatni aspekt został zbadany w Publikacji 3, która, oprócz badań na wodach Północnego Atlantyku, została wzbogacona o dodatkowe pomiary przeprowadzone w Morzu Bałtyckim – basenie charakteryzującym się wysokim wpływem rzeczny i znacznymi gradientami biogeochemicznymi w kolumnie wody.

Metody

Trzy publikacje wchodzące w skład niniejszej rozprawy opierają się w dużej mierze na moich własnych pomiarach temperatury, zasolenia, pH, pCO₂, TA i DIC, przeprowadzonych we wschodniej części Morza Grenlandzkiego i w Cieśninie Fram (latem 2021 i 2024 r.), na szelfie kontynentalnym i w fiordach zachodniego wybrzeża Svalbardu (latem 2021 i 2022 r.) oraz w Morzu Bałtyckim (wiosną 2024 r.). W przypadku Publikacji 1, zebrane przeze mnie w 2021 r. dane z wód otwartych zostały połączone z istniejącą bazą danych obejmującą ten sam zestaw zmiennych z 2019 i 2020 r. w tym samym regionie.

Metodyka analityczna wykorzystana w moich eksperymentalnych badaniach doktoranckich obejmowała:

- Pomiary pCO₂ uzyskano z fazy gazowej (ang. *headspace*) ekwilibratora przepływowego wyposażonego w dodatkowy natryskowy rozpylacz wody, przy użyciu detekcji CRDS w spektroskopii G210-I (Picarro) – system ten został szczegółowo opisany przez Stokowskiego i in. (2021). Do ekwilibratora doprowadzano w sposób ciągły wodę morską z pompy umieszczonej w kingstonie (woda powierzchniowa) i/lub z pompy zanurzalnej (ang. „*carbonate profiler*”) w przypadku Publikacji 3. Aby oszacować zmiany temperatury podczas transportu rurociągami od ujęcia w morzu do laboratorium, temperaturę rejestrowano na wlocie do układu oraz w ekwilibratorze, gdzie przeprowadzane były pomiary.
- pH mierzono na skali całkowitej (Clayton i Byrne, 1993) metodą spektrofotometryczną z wykorzystaniem purpury m-krezolowej (m-CP) przy użyciu systemu HydroFIA pH (CONTROS, 4H JENA Engineering GmbH).
- Stężenie DIC ($\mu\text{mol kg}^{-1}$) oznaczano poprzez zakwaszenie próbek i pomiar powstałego CO₂ (Chen i in., 2015). Wykorzystano do tego automatyczny analizator DIC (Apollo SciTech Inc.) wyposażony w detektor CO₂ Li7815.
- Stężenie TA w próbkach ($\mu\text{mol kg}^{-1}$) oznaczono metodą potencjometrycznego miareczkowania w układzie zamkniętym, zgodnie z założeniami Dicksona i in. (2007). Co istotne, wszystkie pomiary TA i DIC zostały wykonane w odniesieniu do certyfikowanych materiałów referencyjnych (CRM) dostarczonych przez Marine Physical Laboratory, Scripps Institution of Oceanography, University of California, San Diego (Dickson i in., 2003).
- Ciągłe pomiary zasolenia i temperatury w ruchu statku (ang. *underway*) wykonywano za pomocą termosalinografu SBE 21 SeaCAT oraz dodatkowego czujnika temperatury SBE 38 umieszczonego na wlocie wody do systemu, mierzącego temperaturę *in situ* (Sea-Bird Scientific). W przypadku badań w kolumnie wody, dane o temperaturze i zasoleniu zostały zebrane za pomocą sondy SBE9/11, Sea-Bird Scientific.
- Obliczenia zmiennych morskiego systemu węglanowego (DIC, TA, pH i pCO₂) wykonano przy użyciu programu CO2SYS w wersji EXCEL 2.3 (Publikacja 1) oraz zaktualizowanej wersji EXCEL CO2SYS udostępnionej przez Orr i in. (2018) (Publikacje 2 i 3).

Szczegółowy opis procedur pobierania próbek, ich konserwacji oraz technik analitycznych został zawarty w poszczególnych publikacjach. Dotyczy to również zmiennych pomocniczych (np. stężenia fosforanów, krzemianów i nasycenia tlenem). Ponadto niektóre dane z lat 2019 i 2020 mierzono przy użyciu innych analizatorów (lecz przy zastosowaniu tej samej metodologii) - szczegóły analityczne w tym zakresie opisano w Publikacji 1.

Przegląd wyników

Niniejsze streszczenie zawiera jedynie krótkie opisy uzyskanych wyników. Bardziej szczegółowe informacje można znaleźć w poszczególnych publikacjach składających się na tę rozprawę doktorską.

Aby zrealizować pierwszy cel badawczy, w Publikacji 1 przeanalizowano i przedstawiono przestrzenną oraz międzyroczną zmienność systemu węglanowego (TA, DIC, pH i $p\text{CO}_2$), oraz temperatury i zasolenia na podstawie danych zebranych w latach 2019, 2020 i 2021 w wodach powierzchniowych Cieśniny Fram i wschodniej części Morza Grenlandzkiego. Wyniki pokazują, że obszar badań charakteryzował się znaczną przestrzenną zmiennością hydrodynamiczną, co odzwierciedlały zmiany zasolenia (od 30,0 do 35,2) i temperatury (od $-0,5^\circ\text{C}$ do $8,5^\circ\text{C}$). Stężenia TA wyraźnie podążały za zmianami zasolenia, co sugeruje konserwatywne mieszanie TA. Ekstrapolacja silnej korelacji liniowej między tymi dwoma parametrami wskazuje, że stężenie TA w wodzie słodkiej wynosiło $420 \mu\text{mol kg}^{-1}$. Jest to zgodne z wcześniej raportowanymi wartościami dla lodu morskiego ($441 \mu\text{mol kg}^{-1}$) (Rysgaard i in., 2007), co wskazuje na wody pochodzące z jego topnienia jako główny czynnik powodujący zmiany TA w tym obszarze.

Do opisu wpływu wód z topnienia lodu morskiego na DIC wykorzystano liniową zależność między wcześniej opublikowanymi danymi dla DIC w lodzie morskim (Rysgaard i in., 2007) a zimowym stężeniem DIC w wodach powierzchniowych (Publikacja 1 i cytowana tam literatura). Następnie stężenia DIC wyznaczone za pomocą tej funkcji na podstawie zmierzonego zasolenia porównano ze zmierzonymi wartościami DIC (Publikacja 1, Ryc. 5), a różnicę między nimi przypisano produkcji pierwotnej netto. Wyniki wykazały, że NPP odgrywa ważną, choć drugorzędną rolę w przestrzennej i międzyrocznej zmienności DIC w wodach powierzchniowych i ma raczej niewielki wpływ na zmiany TA.

Badania wykazały także, że międzyroczny rozkład przestrzenny zasolenia i temperatury w rejonie badań jest wyraźnie skorelowany z procentowym udziałem obszaru pokrytego lodem morskim. Rok o najmniejszej pokrywie lodowej (2021, z 16,7% powierzchni pokrytej lodem) był jednocześnie rokiem o najniższych temperaturach i najniższym zasoleniu wód powierzchniowych. Analogicznie, rok z największym obszarem pokrytym lodem (2019, 49,9%) był rokiem o najwyższym zasoleniu i temperaturze w powierzchniowej warstwie. Dowodzi to, że objętość stopionego latem lodu morskiego odgrywa główną rolę w międzyrocznych zmianach rozkładu temperatury powierzchni morza, zasolenia, a w konsekwencji również TA i DIC w obszarze badań.

Ze względu na wyraźny i silny wpływ wód z topnienia lodu morskiego na zmienność TA i DIC, użyto termodynamicznego modelu (CO2SYS) w celu weryfikacji hipotezy 1) i sprawdzenia, czy zmienność ta ma nadal mniejszy potencjał oddziaływania na pH wody morskiej niż NPP. Przeprowadzone badania wykazały, że NPP była w istocie głównym procesem warunkującym zmienność pH w tym regionie (Publikacja 1, Ryc. 9). Ze względu na dużą zmienność międzyroczną, NPP odpowiadała za zmiany pH w wodach powierzchniowych w zakresie od 0,10 w niektórych latach do 0,22 w innych. Z kolei zmienność temperatury i zasolenia w obszarze badań odpowiadała za zmiany pH odpowiednio do 0,14 i 0,1. Analizy wykazały również, że niewielka część zmienności pH w regionie (do ok. 0,02) może wynikać z procesów i/lub nietypowych składników wody morskiej, nieuwzględnionych w powszechnie stosowanych modelach termodynamicznych (określonych w Publikacji 1 jako niespójności).

Publikacja 1 realizuje pierwszy cel badawczy, a przedstawione wyniki potwierdzają pierwszą hipotezę: wysoka przestrzenna i międzyroczna zmienność TA i DIC latem w powierzchniowych wodach Północnego Atlantyku, będąca wynikiem zmian zasolenia (lub objętości wód dopływających z topnienia lodu morskiego), nie jest głównym czynnikiem kształtującym zmienność pH (oraz $p\text{CO}_2$), która z kolei jest regulowana przede wszystkim przez NPP.

Oprócz wyników wykorzystanych do zweryfikowania pierwszej hipotezy, Publikacja 1 dostarczyła również danych $p\text{CO}_2$ o wysokiej rozdzielczości przestrzennej zebranych w latach 2019, 2020 i 2021.

Wykazały one, że inne średnio- i małoskalowe procesy fizyczne (np. wiry) mogą przyczyniać się do gwałtownych zmian $p\text{CO}_2$, a tym samym w całym morskim systemie węglanowym. Mechanizmów odpowiedzialnych za te zmiany nie można jednak zrozumieć wyłącznie na podstawie pomiarów powierzchniowych. Aby opisać i określić ilościowo te procesy, konieczne byłyby pomiary $p\text{CO}_2$, a także zebranie innych zmiennych systemu węglanowego, z wysoką rozdzielczością pionową w górnej części kolumny wody. Wyniki te potwierdzają zatem zasadność trzeciej hipotezy i trzeciego celu badawczego, wskazując na potrzebę precyzyjnych pomiarów w kolumnie wody (w tym przypadku $p\text{CO}_2$) w celu zrozumienia mechanizmów kształtujących zmienność systemu węglanowego w warstwie powierzchniowej.

Wyniki Publikacji 1 pokazały również wyraźnie, że termodynamiczny model wody morskiej może generować błędy przy obliczeniach pH z powodu nietypowych procesów i składników wody morskiej – jest to zagadnienie poruszone w drugiej hipotezie i drugim celu badawczym. W Publikacji 1 wartość pH została obliczona na podstawie DIC i TA, zgodnie z planem badania. Jednak w takich obliczeniach, które często stanowią podstawę badań nad zakwaszaniem oceanów, można stosować różne kombinacje wszystkich czterech zmiennych systemu węglanowego, a ostateczne błędy mogą się różnić w zależności od wybranej pary parametrów wejściowych. Aby podsumować i zrozumieć ograniczenia powszechnie stosowanego modelu termodynamicznego, zgodnie z drugim celem badawczym, wykorzystano dane oceaniczne i przybrzeżne zebrane w 2021 r. (Publikacje 1 i 2) do porównania obliczonych wartości TA, DIC, pH i $p\text{CO}_2$ z pomiarami (Publikacja 2). Rozrzut różnic między wartościami zmierzonymi a obliczonymi jest powszechnie raportowane w podobnych badaniach jako wartość średnia różnic wraz z ich odchyleniem standardowym. Takie podejście statystyczne nie odzwierciedla jednak dokładnie rozproszenia danych wokół „wartości rzeczywistych”. W Publikacji 2, w ramach wytycznych dla badań nad OA, zaproponowano zastosowanie 68. percentyla, wraz z uzasadnieniem tego wyboru.

Wraz z metodą raportowania błędów, w Publikacji 2 zaproponowano punkt odniesienia dla badań nad OA, rozdzielający dane „dobrej jakości” od danych „złej jakości”, oparty na tzw. „progach jakości pogodowej” (ang. *weather-quality thresholds*) (Newton i in. 2014). W naszym zbiorze danych próg między dobrą a niską jakością odpowiadał niepewności wynoszącej odpowiednio $10 \mu\text{mol kg}^{-1}$ dla DIC i TA, 0,020 dla pH oraz $7 \mu\text{atm}$ dla $p\text{CO}_2$.

Szczegółowa analiza błędów oszacowanych dla próbek z przybrzeżnej i oceanicznej Arktyki została przedstawiona w Publikacji 2, natomiast podsumowanie oceny jakości znajduje się w Tabeli 4 tej publikacji. Wyniki wskazują, że wysoką jakość obliczeń można uzyskać dla próbek oceanicznych. W obliczeniach należy jednak bezwzględnie unikać pary wejściowej pH i $p\text{CO}_2$. Z kolei wartości obliczone dla obszarów przybrzeżnych zazwyczaj są niskiej jakości. Jedynie pH i $p\text{CO}_2$ mogą być obliczane z dużą dokładnością: dla pH przy użyciu par wejściowych TA i $p\text{CO}_2$ lub DIC i $p\text{CO}_2$, a dla $p\text{CO}_2$ przy użyciu pary wejściowej DIC i pH.

Oprócz parametrów wejściowych systemu węglanowego zaleca się również uwzględnienie stężeń fosforanów i krzemianów, ponieważ mogą one bezpośrednio wpływać na równowagę węglanową, a tym samym na jakość obliczeń. Ocena wkładu tych dwóch parametrów wejściowych wykazała, że ich pominięcie w obliczeniach generuje błąd od 1,9% do 7,2%.

Rozwój czujników zdolnych do zbierania *in situ* danych pH i $p\text{CO}_2$ z wysoką rozdzielczością czasową otworzył nowe możliwości badania OA w wodach Arktyki. Niestety nasze badania pokazują, że pH i $p\text{CO}_2$ nie mogą być stosowane jednocześnie jako parametry wejściowe do obliczania innych zmiennych. Dlatego w Publikacji 2 oceniamy możliwość wykorzystania TA oszacowanej z zasolenia (TA_s) przy użyciu liniowej zależności opracowanej na podstawie zebranego zbioru danych. Wyniki pokazują, że użycie TA_s wraz z pH lub $p\text{CO}_2$ generuje nieco większe błędy (niż przy wykorzystaniu zmierzonych wartości TA), ale ogólnie dane są dobrej jakości. Otwiera to nowe perspektywy dla długoterminowych badań nad OA, obiegiem węgla i stanem ekosystemów w przybrzeżnych obszarach Arktyki.

Wyniki uzyskane w Publikacji 2 pokazują, że niepewność bezwzględna dla obliczeń parametrów morskiego systemu węglanowego jest znacznie większa w rejonach przybrzeżnych niż w wodach oceanicznych, co pozytywnie weryfikuje hipotezę 2. Publikacja 2 nie tylko wskazuje na ograniczenia w stosowaniu modeli termodynamicznych w przybrzeżnych i oceanicznych wodach Arktyki, ale także dostarcza zwięzłych wytycznych dla społeczności naukowej, które mają pomóc w prowadzeniu wysokiej jakości badań nad OA w tym wrażliwym regionie.

Aby zrealizować trzeci cel badawczy i uzyskać pionowe profile zmiennych systemu węglanowego (w tym $p\text{CO}_2$) o wysokiej rozdzielczości w silnie stratyfikowanych wodach (np. w pobliżu ujść rzek i wód roztopowych z lodowców), zaproponowano nowe podejście do pobierania próbek (Publikacja 3). Zaprojektowany system składa się z powszechnie stosowanej w oceanografii sondy CTD (Sea-Bird 19plus, Sea-Bird Electronics, Inc., Bellevue, Waszyngton, USA) połączonej z pompą zanurzeniową, tworzących razem układ typu PUMP-CTD, który następnie zintegrowano z tradycyjną jednostką do pomiaru ciągłego $p\text{CO}_2$ opartą na ekwilibratorze przepływowym. System ten nazwano „profilerm węglanowym” (ang. *carbonate profiler*). Zestaw ten umożliwia pomiar temperatury i zasolenia *in situ* oraz transport wody morskiej z wybranych głębokości do laboratoriów na statku badawczym w celu ciągłego pomiaru pH i $p\text{CO}_2$ i jednoczesnego pobierania próbek TA i DIC (i innych zmiennych biogeochemicznych) z wysoką rozdzielczością pionową w kolumnie wody.

W celu zademonstrowania możliwości tak zaprojektowanego systemu do pobierania próbek, przeprowadzono w wodach oceanicznych Północnego Atlantyku test spójności podobny do tego przedstawionego w Publikacji 2 (Publikacja 3, Ryc. 3). Wykazano w nim doskonałą zgodność między $p\text{CO}_2$ zmierzonym w kolumnie wody a $p\text{CO}_2$ obliczonym na podstawie równolegle zbieranych próbek TA i pH z kolumny wody. Średnia różnica między obiema wartościami $p\text{CO}_2$ wynosiła zaledwie \bar{x} (SD) = 0,9 ($\pm 4,5$) μatm , co potwierdza wysoką jakość systemu pozwalającego na połączenie pomiarów ciągłych i zbierania próbek dyskretnych.

Drugi test jakości przeprowadzono w ujściu Wisły (Morze Bałtyckie). Zebrano próbki oraz wykonano pomiary TA, DIC, pH, $p\text{CO}_2$, zasolenia i temperatury z czterech profili pionowych (co 6 godzin) (Publikacja 3, Ryc. 5). Wysoka skuteczność profilera węglanowego została potwierdzona poprzez powtarzalne i precyzyjne oszacowanie TA dla wody rzecznej ($4069 \mu\text{mol kg}^{-1}$, SD $\pm 12 \mu\text{mol kg}^{-1}$) na podstawie ekstrapolacji wyników względem zasolenia z czterech pionowych profili.

Co więcej, pomiary i pobieranie próbek w mętnych wodach roztopowych fiordów wysokiej Arktyki wykazały, że dzięki zaprojektowanemu systemowi możliwe jest zaobserwowanie gwałtownych zmian biogeochemicznych wywołanych dopływem słodkiej wody w górnych 5 metrach kolumny wody (Hipoteza 3). Uzyskane wyniki nie tylko dowodzą doskonałej wydajności tej metody pobierania próbek, ale także dostarczają dowodów na to, że rozdzielczość pionowa 0,5 m jest możliwa do osiągnięcia dla wszystkich parametrów systemu węglanowego (publikacja 1, rysunek 6). Ponadto zależność między TA a zasoleniem oszacowana na podstawie danych zebranych za pomocą zaprojektowanego systemu do próbkowania dostarcza nowej i unikalnej wiedzy na temat zakresu stężeń TA w wodach słodkich (od 790 do 1240 $\mu\text{mol kg}^{-1}$). Wyniki te pokazują, że dopływ wód rzecznych i roztopowych w rejonie archipelagu Svalbard obniża zdolność buforową wody morskiej, redukując jej potencjał do pochłaniania atmosferycznego CO_2 i nasilając zakwaszanie wody morskiej.

Badania przedstawione w Publikacji 3 potwierdzają, że wdrożenie prostych modyfikacji do technik pobierania próbek pozwala na uzyskanie danych o wysokiej rozdzielczości pionowej dotyczących systemu węglanowego w stratyfikowanych, dynamicznych obszarach przybrzeżnych oraz na rozwiązanie ich znacznej zmienności biogeochemicznej, co tym samym potwierdza hipotezę 3.

Wnioski

Wyniki i wnioski przedstawione w trzech publikacjach składających się na niniejszą rozprawę doktorską pomyślnie realizują wszystkie cele i pozytywnie weryfikują trzy hipotezy badawcze. Ponadto praca ta wnosi nowatorski wkład w badania Arktyki, a jej kluczowe wnioski są następujące:

- Mieszanie się wód z topnienia lodu morskiego i wód atlantyckich jest głównym czynnikiem wpływającym na zmiany TA i DIC w warstwie powierzchniowej Cieśniny Fram i Morza Grenlandzkiego.
- NPP, mimo że wykazuje silną zmienność międzyroczną, jest głównym czynnikiem warunkującym pH w obszarach Morza Grenlandzkiego i Cieśniny Fram. Temperatura i zasolenie odgrywają rolę drugorzędną (ale również istotną) rolę.
- Wyznaczanie zmiennych morskiego systemu węglanowego z zastosowaniem modelu termodynamicznego jest obarczone znacznie większymi błędami dla wód przybrzeżnych Arktyki niż dla wód oceanicznych.
- Tylko trzy kombinacje parametrów wejściowych generują dane dobrej jakości za pomocą modelu parowania jonów dla wód przybrzeżnych Arktyki: TA i $p\text{CO}_2$, DIC i $p\text{CO}_2$ oraz DIC i pH; należy unikać innych kombinacji, a zwłaszcza pary $p\text{CO}_2$ i pH.
- TA wyznaczana z zasolenia razem z $p\text{CO}_2$ mogą być wykorzystywane do obliczania pH z wysoką dokładnością, co otwiera nowe możliwości dla długoterminowych badań nad OA w arktycznych wodach przybrzeżnych.
- Dopływ wody rzecznej oraz wód z topnienia lodowców i lodu morskiego generuje złożone gradienty biogeochemiczne w warstwach powierzchniowych arktycznych wód przybrzeżnych i obniża zdolność buforową wody morskiej, redukując jej potencjał do pochłaniania atmosferycznego CO_2 i nasilając zakwaszanie wody morskiej.
- Łatwe do wdrożenia i niedroge modyfikacje systemu pobierania próbek, łączące sondę CTD, pompę zanurzeniową i system do pomiaru ciągłego $p\text{CO}_2$, wypełniają lukę technologiczną w badaniu zmienności systemu węglanowego w stratyfikowanych wodach przybrzeżnych Arktyki.