

Marcin Stokowski

„Charakterystyka systemu węglanowego w strefie przybrzeżnej Bałtyku”

System węglanowy (ang. CO₂ system) determinuje właściwości kwasowo-zasadowe wody morskiej, tym samym jest on ważnym czynnikiem wpływającym na funkcjonowanie ekosystemów morskich. Ostatnie badania wskazują, że oceany pochłaniają ok. $23 \pm 5\%$ całkowitej antropogenicznej emisji dwutlenku węgla (CO₂). Mechanizm ten ogranicza częściowo globalne zmiany klimatyczne, ale prowadzi jednocześnie do spadku pH wody morskiej - zjawiska znanego jako zakwaszanie oceanów (ang. Ocean Acidification - OA). Stwierdzono, że od początku rewolucji przemysłowej (XVIII wiek) pH obniżyło się o ok. 0,1, a zakwaszanie oceanów jest obecnie uważane za jedno z największych zagrożeń dla ekosystemów morskich. Zmienność zarówno struktury systemu węglanowego, jak i pH w powierzchniowej warstwie otwartych rejonów oceanicznych mogą być oszacowane praktycznie wyłącznie na podstawie zmian zawartości rozpuszczonego w wodzie CO₂. Jednak w rejonach przybrzeżnych system węglanowy jest dodatkowo kształtowany przez dopływ rzeczny (mieszanie wód) i wynikające z niego wzmożone procesy biologiczne (produkcja i remineralizacja materii organicznej), które prowadzą do jego dużej, i wciąż jeszcze nierozpoznanej, zmienności przestrzennej i czasowej.

Morze Bałtyckie jest półzamkniętym akwenem znajdującym się pod silnym wpływem dopływu wód rzecznych. Unikalna hydrologia czyni z Morza Bałtyckiego jeden z największych słonawych zbiorników wodnych na Ziemi. Dotychczasowe badania systemu węglanowego prowadzone były głównie w otwartych wodach Bałtyku podczas gdy jego struktura i zmienność w strefie przybrzeżnej, zwłaszcza w okolicach ujść rzek, pozostają w dużym stopniu nierozpoznane.

Powyższe luki w zrozumieniu właściwości kwasowo-zasadowych wody w Morzu Bałtyckim oraz ich ewentualnych przyszłych zmian na skutek rosnących emisji CO₂ stanowiły główną motywację do podjęcia badań. W związku z tym postawiono następującą hipotezę:

Struktura morskiego systemu węglanowego w strefie przybrzeżnej jest wysoce zmienna w czasie i przestrzeni, zaś jej detekcja jest ograniczona w porównaniu z pomiarami w otwartych obszarach morskich.

Aby zweryfikować tę hipotezę, określono trzy cele badawcze:

1. Scharakteryzować strukturę i zmienność morskiego systemu węglanowego w okolicach ujścia Odry – estuarium typu lagunowego.
2. Scharakteryzować strukturę i zmienność morskiego systemu węglanowego w okolicach ujścia Wisły – estuarium typu otwartego.
3. Określić, na podstawie przeprowadzonych badań (cele 1 i 2), najbardziej odpowiednią metodę pomiarową do identyfikacji zmienności systemu węglanowego w strefie przybrzeżnej oraz przeprowadzić jej optymalizację.

Każdy z tych celów stał się przedmiotem badań opublikowanych w oddzielnych artykułach naukowych, które składają się na rozprawę doktorską:

1. Stokowski, M., Schneider, B., Rehder, G., Kuliński, K. (2020). *The characteristics of the CO₂ system of the Oder River estuary (Baltic Sea)*. Journal of Marine Systems 211, 103418, DOI: 10.1016/j.jmarsys.2020.103418
2. Stokowski, M., Winogradow, A., Szymczycha, B., Carstensen, J., Kuliński, K. (2021a). *The CO₂ System Dynamics in the Vicinity of the Vistula River Mouth (the southern Baltic Sea)*. Estuarine, Coastal and Shelf Science 258, 107444, DOI: 10.1016/j.ecss.2021.107444

3. Stokowski, M., Makuch, P., Rutkowski, K., Wichorowski, M., Kuliński, K. (2021b). A system for the determination of surface water pCO₂ in a highly variable environment, exemplified in the southern Baltic Sea. Oceanologia 63, 2, DOI: 10.1016/j.oceano.2021.01.001

Prezentowany zestaw trzech artykułów naukowych jest pierwszym tak szczegółowym opracowaniem przedstawiającym charakterystykę systemu węglanowego w rejonie południowego Bałtyku, w tym w okolicach ujść Odry i Wisły. Zebrane prace mogą zatem stanowić punkt odniesienia dla przyszłych badań poświęconych zmianom zachodzącym na tym obszarze na skutek rosnących stężeń CO₂ (zakwaszanie wody morskiej). Dodatkowo, prezentowane badania pozwoliły zidentyfikować potrzeby metodyczne w zakresie pomiarów pCO₂, a następnie zoptymalizować system do pomiaru pCO₂ tak, aby umożliwić lepszą detekcję zmienności systemu węglanowego w strefie przybrzeżnej.

Szczegółowe badania struktury i zmienności systemu węglanowego przeprowadzono w dwóch różnych typach ujść rzecznych – w estuarium Wisły, gdzie rzeka wpływa bezpośrednio do morza, oraz w estuarium Odry, gdzie woda rzeczna przepływa przez płytki i rozległy Zalew Szczeciński, stanowiący swego rodzaju bufor biogeochemiczny między rzeką a morzem. Mierzonymi parametrami były: temperatura *in situ*, zasolenie, ciśnienie cząstkowe dwutlenku węgla (pCO₂), pH, alkaliczność całkowita (TA), rozpuszczony węgiel nieorganiczny (DIC) oraz nasycenie wody tlenem (O_{2 sat}).

Obie rzeki zostały zidentyfikowane jako ważne źródła TA oraz DIC dla Morza Bałtyckiego. W trakcie większości rejsów badawczych rozkład TA oraz DIC był konserwatywny w strefie mieszania się wód rzecznych i morskich, zidentyfikowano jednak odstępstwo od tej reguły. Rozkład pCO₂ i O_{2 sat} w estuariach Wisły i Odry wykazywał dużą zmienność przestrzenną i czasową kształtowaną głównie przez produkcję ekosystemu netto (NEP) oraz wymianę gazową pomiędzy wodą a atmosferą. Wody rzeczne przesycone dwutlenkiem węgla mogą być traktowane jako źródło CO₂ do atmosfery. Natomiast rejon mieszania się wody rzecznej i morskiej mogą być albo źródłem CO₂ albo mogą go pochłaniać z atmosfery zależnie od pory roku. W okresie zimowym, kiedy dominuje remineralizacja materii organicznej, obszary te oddają CO₂ do atmosfery. Natomiast w okresie wzmożonej produkcji pierwotnej pCO₂ spadające w wodzie znacznie poniżej poziomu atmosferycznego prowadzi to do absorpcji CO₂. Przykładem była sytuacja zaobserwowana w maju 2016 r., kiedy pCO₂ w ujściowym odcinku Odry wynosiło ~1300 µatm spadając do poziomu 63 µatm w Zalewie Szczecińskim, na odcinku zaledwie ok. 2 km. Dowodzi to, że NEP w estuariach stale zaopatrywanych w substancje odżywcze i lądową materię organiczną może nie tylko szybko obniżać wysokie pCO₂ występujące w wodach rzecznych, ale również prowadzić do ekstremalnego niedosycenia wód w CO₂. W wodach o dużym stężeniu węglanów może to dalej inicjować reakcję łańcuchową prowadzącą do spontanicznego wytrącania się mineralnego CaCO₃. Znaczny wpływ NEP na rozkład pCO₂ zaobserwowano również w ujściu Wisły, ale tak ekstremalnych procesów jak te w Zalewie Szczecińskim nie stwierdzono. Może to sugerować, że w estuariach typu otwartego zmienność systemu węglanowego indukowana przez NEP jest mniejsza niż w estuariach typu lagunowego, w których ze względu na mniejszą turbulencję, większą retencję oraz stały dopływ substancji odżywczych i lądowej materii organicznej w sezonie wegetacyjnym efekty produkcji pierwotnej są bardziej wyraźne.

Los środowiskowy mineralnego węglanu wapnia w obu estuariach pozostaje niejasny. Część frakcji jest prawdopodobnie deponowana do osadów. Jednakże, niedosycenie wód Morza Bałtyckiego węglanem wapnia ($\Omega < 1$) w okresie zimowym może stanowić warunki korzystne dla rozpuszczania się zarówno wcześniej zdeponowanego w osadach jak również świeżo trafiającego z rzeką kalcytu. Istnieją badania prowadzone np. w Zatoce Chesapeake, które wskazują, że rozpuszczanie mineralnego CaCO₃ może buforować spadek pH (OA) wywołany antropogenicznymi emisjami CO₂. W przypadku Morza Bałtyckiego, dokładne określenie roli cząsteczkowego CaCO₃ w funkcjonowaniu systemu węglanowego wymagałoby jednak przeprowadzenia bardziej szczegółowych badań związanych z jego transportem i transformacjami na drodze od rzek przez strefy mieszania, aż do otwartego morza.

Rozwiązanie dużej zmienności przestrzennej i czasowej systemu węglanowego zaobserwowanej w ujściach Odry i Wisły, wymaga pomiarów pCO₂ o dużej dokładności, precyzji i krótkim czasie odpowiedzi. W oparciu o doświadczenia zebrane podczas prac terenowych udoskonalono system pomiarowy pCO₂, którego pierwotne założenia i budowa były podobne do innych powszechnie używanych

systemów. Nowe możliwości, takie jak np. odporność na przechyły do 45°, ekwilibrator z dyfuzorem, dodatkowa pętla powietrzna czy automatyczne urządzenie zabezpieczające przed zalaniem, sprawiły, że system ten nadaje się do pracy z różnymi typami detektorów CO₂. Nowa konstrukcja i działanie systemu zostały szczegółowo opisane aby umożliwić jego szersze zastosowanie, szczególnie w rejonach przybrzeżnych charakteryzujących się dużą zmiennością. Co ważne, nowo skonstruowane urządzenie chroniące przed zalaniem zostało opatentowane w Urzędzie Patentowym Rzeczypospolitej Polskiej, a sam opis patentu opublikowany został w Ocean Best Practices, aby przedstawić go szerzej społeczności oceanograficznej. Badania i prace nad nowym systemem ujawniły również potrzebę zrewidowania wymagań w pomiarach pCO₂ dla strefy przybrzeżnej. Obowiązujące obecnie standardy dotyczące jakości pomiarów pCO₂ mają swoje źródło w badaniach prowadzonych w otwartych rejonach oceanicznych. Dla rejonów o znacznej zmienności powodowanej przez dopływ wody rzecznej i procesy zachodzące w osadach system pomiarowy pCO₂ charakteryzujący się nawet bardzo dużą dokładnością może jednak nie spełniać tych wymagań. Z drugiej strony, tak wysoka dokładność pomiarów pCO₂, jaka jest wymagana w rejonach oceanicznych, nie jest niezbędna dla zrozumienia zmienności systemu CO₂ w strefie przybrzeżnej, gdzie fluktuacje pCO₂ mogą być nawet kilkakrotnie większe. Wnioski te zostały już zakomunikowane środowisku naukowemu.

Przedstawione badania wyraźnie wskazują, że estuaria stanowiące kontinuum między lądem i otartym morzem odgrywają istotną rolę w obiegu węgla i pełnią rolę filtra biogeochemicznego. Wyniki pokazały, że system węglanowy w obu rejonach jest kształtowany głównie przez mieszanie fizyczne, produkcję ekosystemów netto oraz wymianę CO₂ pomiędzy wodą i atmosferą. Zidentyfikowana, potencjalnie możliwa, ekstremalna dynamika systemu węglanowego, powinna być brana pod uwagę w kwantyfikacji obiegu węgla w Morzu Bałtyckim, a prawdopodobnie także w innych obszarach przybrzeżnych. Tak duża zmienność systemu węglanowego może znacząco kształtować charakterystykę i funkcjonowanie ekosystemów przybrzeżnych, szczególnie w rejonach ujść rzek do Bałtyku. Jednakże, biologiczne skutki tej zmienności są nadal nierozpoznane, ani dla gatunków stale zamieszkujących te obszary, ani dla tych przebywających tam czasowo. Dzieje się tak pomimo zwiększającej się presji ze strony rosnących stężeń CO₂ i zmian związanych z zakwaszaniem wody w rejonach przybrzeżnych, które są siedliskiem gatunków ważnych z ekologicznego i ekonomicznego punktu widzenia. Stąd, widoczna jest wyraźna potrzeba kontynuowania badań nad znaczeniem dynamiki systemu węglanowego zarówno dla obiegu węgla jak i funkcjonowania ekosystemów przybrzeżnych.