

دراسة التغيرات الزمانية والمكانية لنظام ثنائي أكسيد الكربون في المياه السطحية البحرية المقابلة لمدينة طرطوس

د. حسام الدين لايقة*

(تاريخ الإيداع 17 / 11 / 2016. قَبْلُ للنشر في 30 / 1 / 2017)

□ ملخص □

تركز هذا البحث على تحديد التغيرات الزمانية والمكانية لنظام ثنائي أكسيد الكربون في المياه البحرية لمدينة طرطوس في فصلي ربيع وصيف 2015، ومدى تأثيره ببعض العوامل الهيدرولوجية للمياه (درجة حرارة وملوحة) وأثر كل ذلك في قيم pH المياه البحرية .

بينت النتائج انخفاض قيم الضغط الجزئي لغاز ثنائي أكسيد الكربون في المياه البحرية (PCO_2^{sea}) في فصل الصيف مقارنة مع فصل الربيع، الأمر الذي انعكس على قيم التدفق (FCO_2)، حيث انطلق غاز CO_2 من المياه باتجاه الهواء في الصيف والعكس في فصل الربيع ($0.0632mmol/m^2/day$ و $-0.0715mmol/m^2/day$ على التوالي). ساهم انخفاض درجة حرارة وملوحة المياه في فصل الربيع (C) $22.707-22.727^\circ$ و $37.605-37.765$ على التوالي)، بالإضافة إلى زيادة النشاط البيولوجي في زيادة امتصاص CO_2 من المياه مما يؤدي إلى تناقص PCO_2^{sea} ($429.5-409.0\mu atm$) مترافقة مع انخفاض تراكيز كل من إجمالي الكربون اللاعضوي ($2229.5-2242.5\mu mol/kg$) والقلوية ($2590.9-2588.873\mu mol/kg$)، وبالنتيجة تصبح المياه البحرية مستودع لتخزين غاز ثنائي أكسيد الكربون الجوي.

أما في فصل الصيف فإن ارتفاع درجة حرارة وملوحة المياه (C) $28.85-29.60^\circ$ و $38.15-38.60$ على التوالي) وتناقص النشاط البيولوجي كل ذلك ساهم في انخفاض قيم CO_2 المنحل وفي ارتفاع PCO_2^{sea} ($437.5 - 453.5\mu atm$) مترافقة مع زيادة تراكيز كل من إجمالي الكربون اللاعضوي ($2296.0-2267.9\mu mol/kg$) والقلوية ($2741.2-2739.6\mu mol/kg$)، وبهذا الشكل تكون المياه البحرية مصدر لغاز ثنائي أكسيد الكربون إلى الغلاف الجوي.

الكلمات المفتاحية: تدفق CO_2 ، الضغط الجزئي لغاز ثنائي أكسيد الكربون، القلوية الكلية، إجمالي الكربون اللاعضوي المنحل.

* مدرس - قسم الكيمياء البحرية - المعهد العالي للبحوث البحرية - جامعة تشرين - اللاذقية - سورية.

Spatial -Temporal variations of the carbon dioxide system in the surface seawater of Tartous city

Dr. Hussam Eddin Laika*

(Received 17 / 11 / 2016. Accepted 30 / 1 /2017)

□ ABSTRACT □

This research focuses on identifying spatial and temporal variations of the carbon dioxide system in the surface seawater of Tartous city during the period between spring and summer 2015. In Addition to the extent influenced by some hydrological properties of water (temperature and salinity) and the impact all of this on the pH of marine water values.

The results showed low partial pressure of the carbon dioxide in seawaters (PCO_2^{sea}) in the summer compared with spring, which is reflected on the air-sea flux values (FCO_2), where CO_2 released from surface seawater to the air in summer and in contradiction of that in the spring ($0.0632 \text{ mmol /m}^2/\text{ day}$ and $-0.0715 \text{ mmol /m}^2/\text{day}$, respectively). In spring, low temperature and salinity of the water ($22.707\text{-}22.727^\circ\text{C}$ and $37.605\text{-}37.765\%$ respectively), in addition to increased biological activity contributed in increasing the absorption of CO_2 from the water. These leading to a decrease PCO_2^{sea} ($409.0\text{-}429.5 \mu\text{atm}$) associated with low concentrations of all of the total inorganic carbon ($2229.5\text{-}2242.5 \mu\text{mol/kg}$) and total alkalinity ($2588.873\text{-}2590.9 \mu\text{mol/kg}$). and as a result the surface sea waters become a reservoir of dioxide carbon atmospheric.

In the summer, the rise in temperature and salinity of surface seawater ($28.85\text{-}29.60^\circ\text{C}$ and $38.15\text{-}38.60\%$, respectively) and reduced biological activity all contributed to the decrease dissolved CO_2 values and increase of PCO_2^{sea} ($437.5 - 453.5 \mu\text{atm}$) associated with increasing concentrations of each of the total inorganic carbon ($2267.9 - 2296.0 \mu\text{mol/kg}$) and total alkalinity ($2739.6 - 2741.2 \mu\text{mol/kg}$). In this way the surface seawater is source of carbon dioxide to the atmosphere.

key words: Air-sea CO_2 flux, partial pressure of carbon dioxide (pCO_2), total alkalinity (TA), total dissolved inorganic carbon (TIC).

* Assistant Professor- Department of Marine Chemistry - Higher Institute of Maritime Research, Tishreen University - Lattakia - Syria .

مقدمة:

يرتبط ازدياد قيم غاز ثنائي أكسيد الكربون في الغلاف الجوي مباشرة بالزيادة الكبيرة في عمليات احتراق الوقود ونتيجة نمو النشاط الصناعي وزيادة عدد السكان على الكرة الأرضية وما يرافقه من تعدد للأنشطة، بالإضافة إلى عمليات قطع الغابات (Chiericiet al., 1999; IPCC, 2001, 2007).

قدرت انبعاثات غاز ثنائي أكسيد الكربون بـ 3Gt منذ قيام الثورة الصناعية وحتى الوقت الحاضر، وهذا يشكل نصف كمية الانبعاثات الناتجة عن عمليات احتراق الوقود والمقدرة بـ 6Gt (Keeling, 1989a). يعود هذا الاختلاف (حوالي 3Gt) إلى امتصاص غاز ثنائي أكسيد الكربون من قبل الأوساط التي على تماس مع الغلاف الجوي متمثلةً بالمحيط والغلاف الجوي الأرضي (Kellimg and Heiman, 1986; Keeling et al., 1989b; Quarry et al., 1992; Friis, 2006). يمتص المحيط حوالي 30% منها، في حين يمتص الغلاف الجوي الأرضي حوالي 20% (Millero et al., 1993; Peng et al., 1998; Feely et al., 2004; Ait -Ameur and Goyet, 2006).

يلعب التزايد في قيم غاز ثنائي أكسيد الكربون الناتج عن الأنشطة البشرية المختلفة دوراً رئيساً في التحكم بمناخ الكرة الأرضية (Feely et al., 2001)، الأمر الذي دفع الكثير من الباحثين إلى تركيز جهودهم على فهم دورة الكربون في المياه (Takahashi et al., 1993; Thomas et al., 2005) وتحديد تدفق غاز ثنائي أكسيد الكربون على السطح الفاصل هواء-بحر على المستوى العالمي (Goyet et al., 1993; Sabine et al., 2004; Alvarez et al., 2005; Lo Monaco et al., 2005; Laika et al., 2008).

تؤدي الزيادة في نسبة غاز ثنائي أكسيد الكربون (CO_2) في الغلاف الجوي إلى حدوث تغيرات كيميائية في المياه البحرية (Chen and Millero, 1979; Tsunogai et al., 1993; Goyet et al., 1999) وهذا يقود إلى تأثيرات سلبية على بناء وعمل النظام البيئي البحري (Feely et al., 2004; Hoegh-Guldberg, 2005; Langdon and Atkinson, 2005; Portner et al., 2005). إن عملية تبادل غاز CO_2 الجوي مع المياه البحرية بطيئة، حيث يتطلب الوصول إلى حالة التوازن حوالي سنة كاملة (Goyet and Davis, 1997)، وأن القسم الأكبر من CO_2 الممتص من قبل المياه البحرية يتحلل إلى حمض الكربون (H_2CO_3)، والذي يتحول بدوره إلى شوارد البيكربونات (HCO_3^-) وشوارد الكربونات (CO_3^{2-}) (Mehrbach et al., 1973; Hansson, 1973; Dickson et Riley, 1978; Millero, 1979; Goyet and poisson, 1989; Dickson and Millero, 1987; Roy et al., 1993; Dickson, 1994; Goyet, 1994; Millero, 1995; Zeebe et al., 1999; Bandstra et al., 2006).

بالنتيجة، هناك انخفاض في قيم pH المياه السطحية من 0 إلى 0.3 وحدة pH وما يترتب عن ذلك من آثار سلبية على نشاط الأحياء البحرية وحتى موتها (Caldeira and Wickett, 2005; Hoegh-Guldberg, 2005; Langdon and Atkinson, 2005; Orr et al., 2005).

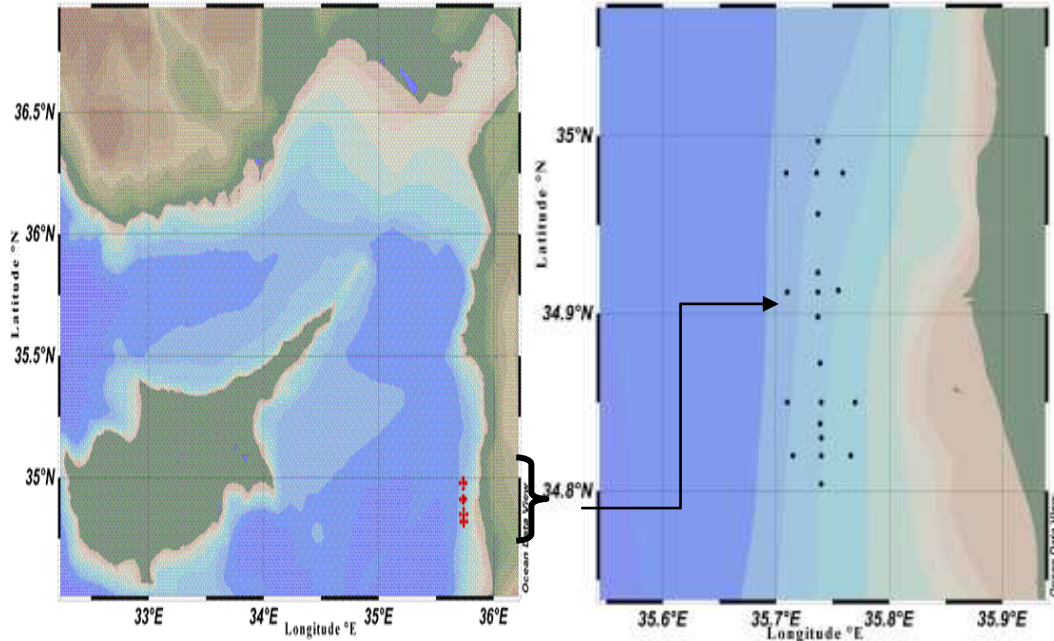
أهمية البحث وأهدافه:

يعتبر هذا البحث الأول في المياه البحرية السورية الذي يتناول نظام غاز ثنائي أكسيد الكربون ومدى تأثير الطبقة السطحية للمياه بالخصائص الهيدرولوجية (درجة حرارة وملوحة) بهدف تحديد الدور الذي تلعبه هذه المياه اتجاه

الزيادة في نسبة هذا الغاز في الهواء وما يترتب عن عملية التبادل الحاصلة على السطح الفاصل هواء - بحر من آثار سلبية في تغير الخواص الكيميائية للمياه (تغيرات نظام الكربونات) وبالتالي تغير قيم pH المياه وما ينتج عن ذلك من مشاكل خطيرة على البيئة البحرية ، على الرغم من أن مثل هذه الأبحاث في مياه المتوسط ماتزال قليلة نتيجة قلة القياسات من جهة، ونتيجة تداخلات اليابسة والمياه من جهة أخرى.

طرائق البحث ومواده

تم اخذ العينات اللازمة لإجراء هذا البحث من المياه البحرية المقابلة لمدينة طرطوس في فصلي ربيع وصيف 2015 وعلى بعد 1كم من الشاطئ، حيث تم أخذ العينات المائية المدروسة من 4مواقع وبمعدل 5محطات من كل موقع المسافة بين كل منها 200m(الشكل 1).



الشكل (1): مواقع أخذ عينات المياه البحرية السطحية المدروسة مقابل مدينة طرطوس

تم أخذ عينات المياه البحرية على عمق 5m وذلك لكون طبقة المياه متجانسة من حيث تراكيز غاز CO_2 المنحل من جهة، وغير خاضعة للتغيرات الآنية لتبادل غاز ثنائي أكسيد الكربون الجوي نتيجة التماس المباشر مع الماء وذلك باستخدام جهاز اعتيان مائي (عبوة نسكين). تم في هذا البحث أيضاً قياس الخواص الهيدرولوجية (pH، درجة حرارة وملوحة) مباشرة باستخدام جهاز WTW (pH/Cond) موديل 340i.

تم حفظ العينات في عبوات زجاجية مصفوفة سعة 500ml مغسولة جيداً بمحلول حمض كلوريد الماء ومن ثم بماء ثنائي التقطير، حيث تم أخذ العينات المائية وفق طرق متبعة عالمياً كما يلي (Dickson and Goyet, 1994):

- ✓ غسلت العبوات الخاصة بحفظ العينات قبل تعبئتها عدة مرات بمياه البحر.
- ✓ تم نقل المياه البحرية إلى العبوات بواسطة أنبوب من التيفلون.
- ✓ تم ضبط معدل سرعة التعبئة وذلك لتجنب تشكل فقاعات غازية ضمن العبوة.

✓ يستمر في عملية التعبئة بعد امتلاء العبوات الزجاجية فترة من الزمن، فهذا يسمح بالتأكد أن الماء الذي تم أخذه لم يكن أبداً على تماس مع الهواء المحيط لحظة أخذ العينات.

تم إغلاق العبوات بشكل محكم ونقلت مباشرة إلى مخابر قسم الكيمياء البحرية في المعهد العالي للبحوث البحرية في جامعة تشرين ليتثنى تحديد القلوية الكلية للمياه البحرية وذلك وفق الطرق العالمية (Dickson and Goyet, 1994) وذلك بمعايرة المياه البحرية ذات القلوية المنخفضة (Total Alkalinity : TA) بحمض كلوريد الماء (HCl) ذو التركيز 0.1N مضافاً إليه كمية من كلوريد الصوديوم عالي النقاوة ليصبح قريباً من ملوحة المياه البحرية. تم المعايرة بإضافة حجوم متساوية (100µl) وبشكل متتابع من حمض HCl وأخذ قيم الـ pH بعد كل إضافة ليتثنى لنا تحديد تغيرات قيم الـ pH بعد كل إضافة وتحديد نقاط نهاية المعايرة. أما تراكيز إجمالي الكربون اللاعضوي (Total Inorganic Carbon: TIC) فقد تم حسابها باستخدام نظام CO₂SYS (Lewis, 1998) وذلك بالاعتماد على ثوابت التوازن K₁ و K₂ لحمض الكربون والتي تتعلق بشكل أساسي بكل من درجة الحرارة، الملوحة والضغط (Mehrbach *et al.*, 1973 ; Hansson, 1973 ; Goyet and Poisson, 1989 ; Roy *et al.*, 1993). تم التأكد من دقة النتائج بالاعتماد على التكرارية في تحديد القلوية الكلية لعينة مياه بحرية مأخوذة من عمق 20m وذلك بإجراء عشر تحاليل على نفس العينة، حيث كان مقدار الخطأ $\pm 3.5 \mu\text{mol/kg}$.

أما قيم PCO₂^{sea} (الضغط الجزئي لغاز ثنائي أكسيد الكربون في المياه البحرية) فقد تم حسابها وفق العلاقة:

$$pCO_2^{sea} = \alpha \cdot [CO_2(aq)]$$

α: معامل الانحلالية المعتمد بشكل أساسي على كل من درجة حرارة وملوحة المياه وفق علاقة Weis (1974).

[CO₂(aq)]: تركيز غاز ثنائي أكسيد الكربون المنحل في المياه البحرية.

أما قيم PCO₂^{air} (الضغط الجزئي لغاز ثنائي أكسيد الكربون في الهواء القريب من المياه البحرية السطحية) فقد

$$pCO_2^{air} = P^{atm} \cdot [XCO_2^{dry air}]$$

P^{atm}: الضغط الجوي

XCO₂^{dry air}: الكسر المولي لـ CO₂ في الهواء الجاف

أما حساب تدفق غاز ثنائي أكسيد الكربون فقد تم حسابها من العلاقة: $F = K \cdot \alpha \cdot \Delta PCO_2$

F: تدفق غاز ثنائي أكسيد الكربون.

K: معامل اللزوجة والذي تم حسابه باستخدام مربع سرعة الرياح وفق علاقة Wanninkhof (1992).

α: معامل الانحلالية المعتمد بشكل أساسي على درجة حرارة وملوحة المياه وفق علاقة Weis (1974).

ΔPCO₂: هي الفرق بين الضغط الجزئي لغاز ثنائي أكسيد الكربون في المياه والهواء

$$(\text{PCO}_2^{sea} - \text{PCO}_2^{air})$$

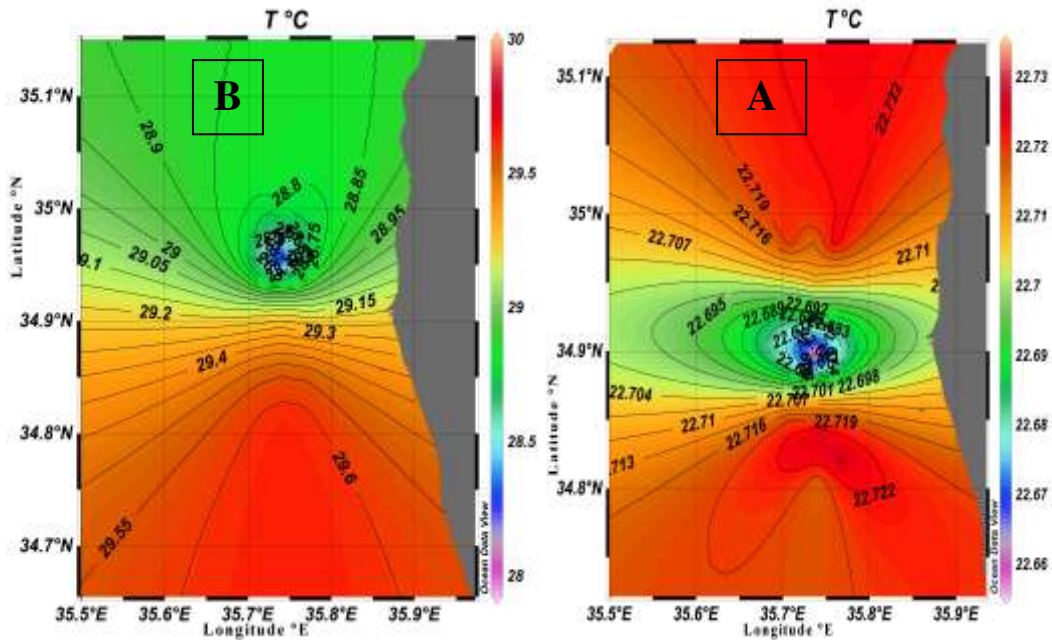
النتائج والمناقشة:

1- القياسات الهيدرولوجية للمياه السطحية البحرية:

1-1- درجة حرارة المياه البحرية السطحية (Temperature : T):

تعتمد انحلالية غاز ثنائي أكسيد الكربون بشكل أساسي على درجة حرارة المياه البحرية، فعندما ترتفع درجة حرارة المياه البحرية تتناقص انحلالية CO_2 وبالنتيجة تتخفض امتصاصية المياه البحرية لهذا الغاز من الغلاف الجوي (Weiss, 1974 ; Weiss *et al.*, 1982 ; Volk and Hofferet, 1985; Lavitus *et al.*, 2000 ; Toggweiler *et al.*, 2003 ; Lenton and Matear, 2007)

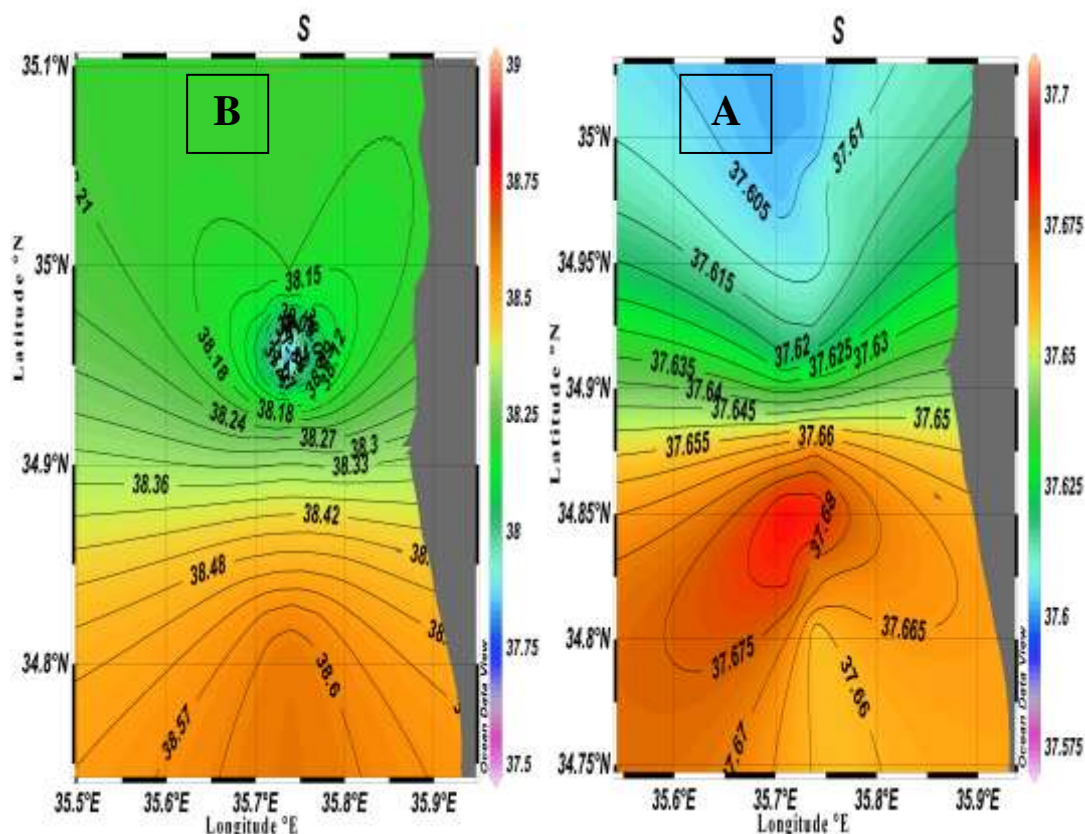
تراوحت درجات حرارة المياه السطحية للمنطقة المدروسة بين $22.70^{\circ}C$ و $29.60^{\circ}C$ ، حيث سجلت أخفض قيمة في فصل الربيع وأعلى قيمة في فصل الصيف (الشكل 2)، وهذا يتوافق مع التغيرات الفصلية لدرجة الحرارة (Zweng *et al.*, 2013; Locarnini *et al.*, 2013)، كما تم ملاحظة ارتفاع تدريجي طفيف في درجات الحرارة باتجاه الانتقال من شمال مدينة طرطوس باتجاه الجنوب في كلا الفصلين. يعزى سبب هذه التغيرات إلى الدورة المناخية الفصلية المعروفة وإلى الاختلافات الفصلية في جريان الأنهار (نهر الحصين، تدفق المياه العذبة في منطقة المرفأ، نهر الغمقة) وكمية المياه العادمة (مياه صرف صحي) الواصلة إلى المياه البحرية شمال مدينة طرطوس باتجاه جنوبها من جهة، وإلى تغير حركة الكتل المائية واختلاف سرعة واتجاه الرياح من جهة أخرى، حيث أن اتجاه الرياح في شواطئنا هي في الأغلب جنوبية غربية الأمر الذي يساهم في نقل المياه من المناطق الباردة العميقة باتجاه المناطق قليلة المعق الحارة.



الشكل (2): التغيرات الفصلية لدرجة الحرارة في المياه السطحية البحرية المقابلة لمدينة طرطوس بين ربيع وصيف 2015
A فصل الربيع B فصل الصيف

1-2- ملوحة المياه البحرية السطحية (S : Salinity):

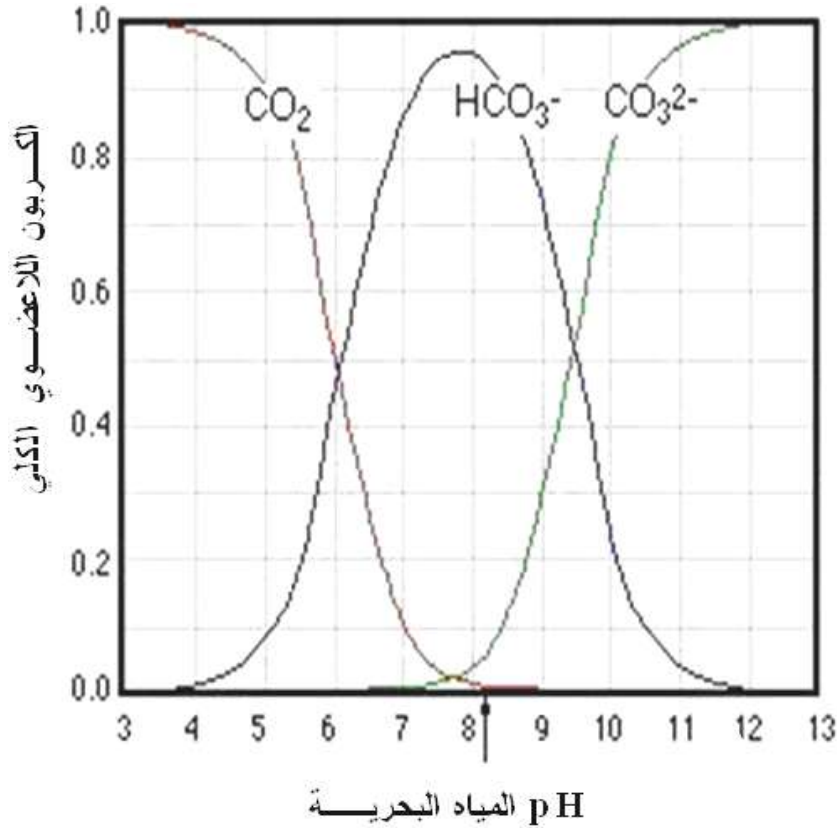
تراوحت درجة ملوحة المياه خلال فترة البحث بين 37.60‰ و 38.6‰، حيث لوحظ تدرج وتزايد طفيف في الملوحة من الشمال إلى الجنوب مترافقة مع تغيرات درجة حرارة المياه (الشكل 3). ظهر تدرج طفيف للملوحة بين المواقع المختلفة من جهة، وبين محطات نفس الموقع من جهة أخرى مع ارتفاع واضح في فصل الصيف مقارنة مع الربيع وذلك بسبب انخفاض كمية المياه العذبة وازدياد كمية المياه الناتجة عن الصرف الصحي الواصلة إلى المياه البحرية وكذلك ارتفاع درجة الحرارة إلى تزايد معدلات تبخر المياه، وبالتالي ازدياد ملوحة المياه في فصل الصيف ، مع العلم أن تغير الملوحة يتوافق مع التغيرات الفصلية لدرجة الحرارة (Zweng *et al.*, 2013; Locarnini *et al.*, 2013).



الشكل(3): التغيرات الفصلية لدرجة ملوحة المياه البحرية السطحية المقابلة لمدينة طرطوس بين ربيع وصيف 2015
A فصل الربيع B فصل الصيف

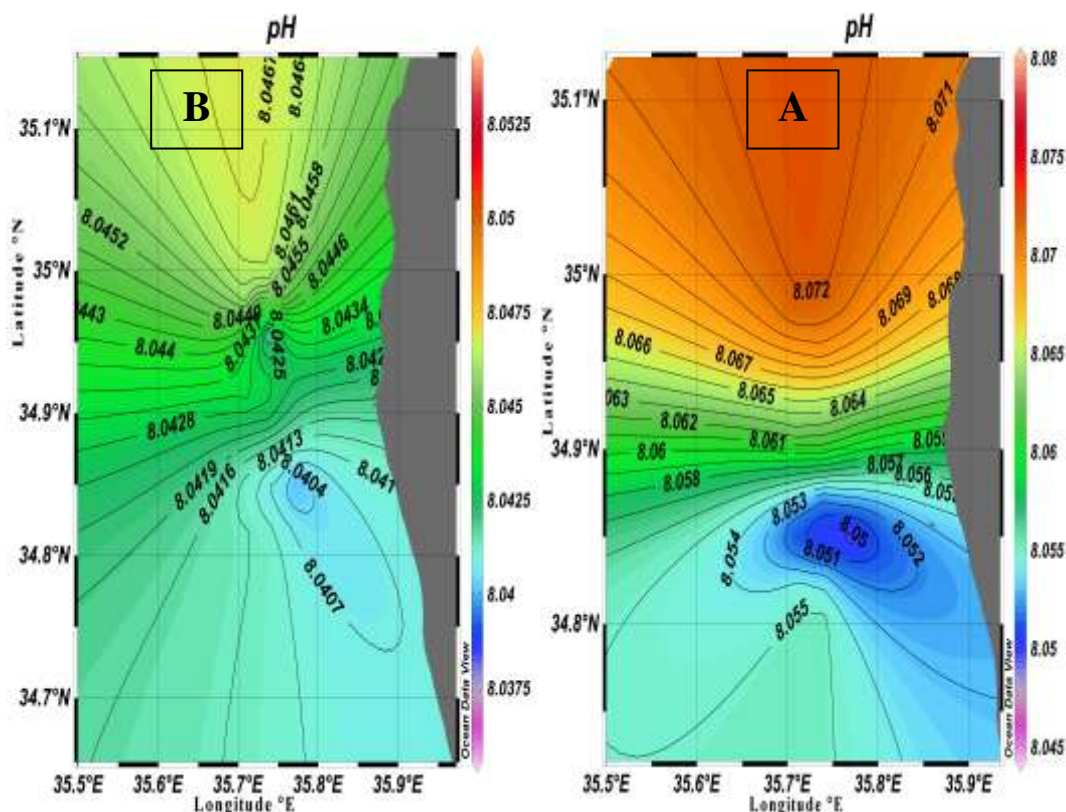
1-3- قيم الـ pH المياه البحرية السطحية:

تساهم عملية انحلال غاز ثنائي أكسيد الكربون الجوي الناتج عن الأنشطة البشرية المختلفة في المياه البحرية في انخفاض قيم الـ pH بين 0.3 و 0.5 وحدة ، حيث أن تغير حموضة المياه البحرية هي نتيجة حلمة غاز CO₂ في المياه (Goyet *et al.*, 2016)، الأمر الذي يقود إلى زيادة تركيز شوارد الهيدروجين (H⁺)، وبشكل متلازم ارتفاع شوارد البيكربونات (HCO₃⁻) وانخفاض شوارد الكربونات (CO₃⁻²) (orr, *et al.*, 2005). يبين الشكل (4) مكونات الكربون اللاعضوي المنحل بدلالة pH المياه البحرية (Mehrbach *et al.*, 1973) بالنتيجة هناك تغيرات في النشاط البيولوجي في المحيط مرافق للتغيرات الكيميائية الحاصلة للمياه البحرية.



الشكل (4): الأشكال المكونة للكربون اللاعضوي المنحل في المياه البحرية : شوارد الكربونات (CO_3^{2-} ، شوارد البيكربونات HCO_3^- و CO_2 المنحل) بدلالة pH المياه البحرية (Mehrbach et al., 1973)

تتأثر قيم pH المياه البحرية بالتغيرات الفصلية لدرجة حرارة وملوحة المياه والتي تؤثر بشكل مباشر على نسبة انحلال غاز ثنائي أكسيد الكربون في المياه (Weis, 1974)، هذا بالإضافة إلى أن اختلاف مدخلات المياه العذبة (مياه نهريّة، ينابيع بحرية)، وزيادة كمية المياه الملوثة (مياه صرف صحي) واختلاف الأنشطة البشرية في فصل الصيف (حركة ملاحية والنشاط السياحي)، كل ذلك يساهم في اختلاف قيم pH بين منطقة وأخرى. لوحظ بشكل عام انخفاض طفيف في قيم الـ pH من شمال شاطئ مدينة طرطوس باتجاه الجنوب، ومن فصل الربيع إلى فصل الصيف بشكل متعاكس مع تغيرت درجة حرارة و ملوحة المياه البحرية، حيث تراوحت قيمة الـ pH بين 8.04 و 8.07 (الشكل 5).



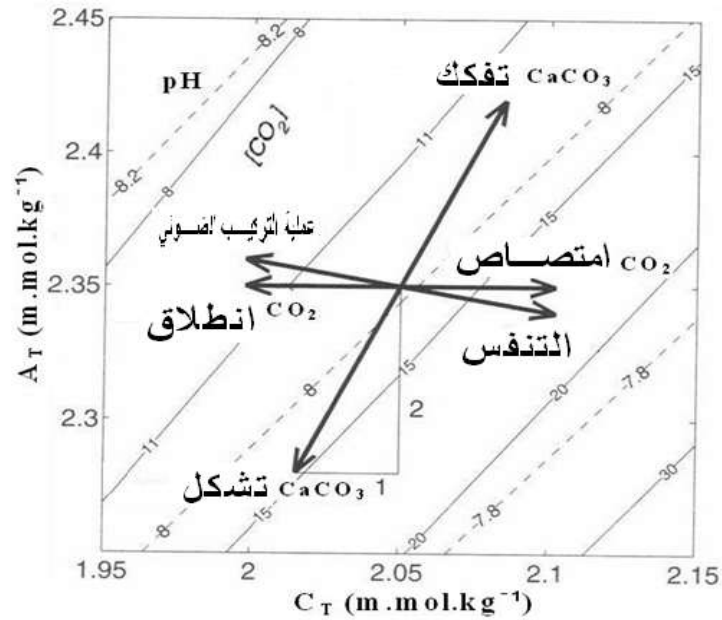
الشكل (5): التغيرات الفصلية لقيم الـ pH المياه البحرية السطحية المقابلة لمدينة طرطوس بين ربيع وصيف 2015
A فصل الربيع B فصل الصيف

4-1- قيم القلوية الكلية في المياه السطحية البحرية (Total Alkalinity: TA):

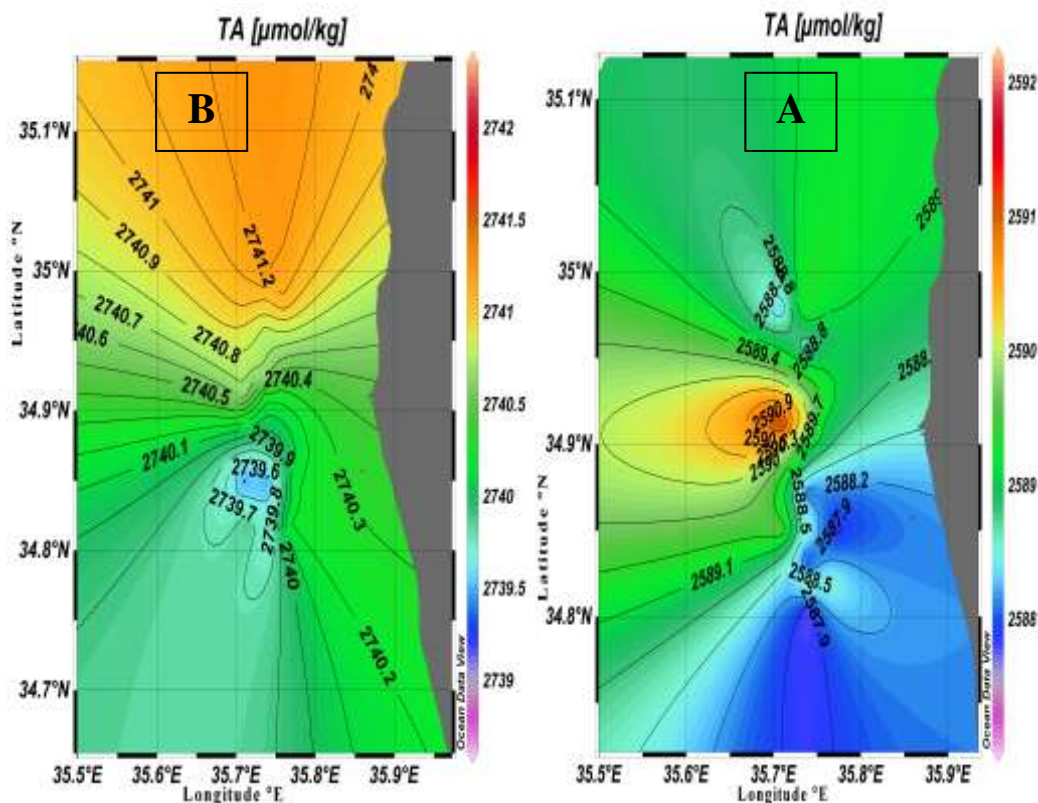
تتأثر قيم القلوية الكلية في المياه البحرية إيجاباً بتأثير العديد من العمليات كالتنفس وتفكك كربونات الكالسيوم، مقارنة مع التأثير السلبي لبعضها الآخر كعملية التركيب الضوئي وتشكل كربونات الكالسيوم، انطلاقاً أو تحرر غاز CO_2 من المياه، حيث يبين الشكل (6) بعض العمليات المؤثرة على تغير قيم القلوية الكلية في المياه السطحية البحرية.

لوحظ ارتفاع واضح لقلوية المياه البحرية السطحية مقابل مدينة طرطوس من فصل الربيع (2590.9-/Kg) إلى فصل الصيف (2588.2 μmol) (2741.2-2739.6 $\mu\text{mol}/\text{Kg}$) كما هو مبين في الشكل (7) مع ملاحظة وجود تقارب في القيم بين محطات الدراسة في كل فصل، حيث تنشط عملية التركيب الضوئي وتشكل الدروع في فصل الربيع ويزداد تفكك المادة العضوية وانحلال الدروع في فصل الصيف. ترافقت التغيرات الفصلية للقلوية الكلية للمياه البحرية السطحية طردياً مع ارتفاع درجة حرارة وملوحة المياه البحرية من فصل الربيع إلى الصيف، وهذا ما أكدته العديد من الدراسات التي تناولت هذا الموضوع على أن هناك علاقة خطية بين القلوية الكلية وملوحة المياه السطحية في مياه البحر في مناطق مختلفة من العالم (Poisson and Chen 1987 ; Takahashi *et al.* 1993; Laika *et al.*, 2008) ، وفي مياه المتوسط أيضاً (Copin-Montegut *et al.*, 1993 ; Copin-Montegut and Begovk, 2002 ; Schneider *et al.*, 2007 Rivaro *et al.*, 2010 ; Jiang *et al.*, 2014 ; Hassoun *et al.*, 2015) حيث أن الملوحة تساهم بما يزيد عن 80% من تغيرات القلوية (Millero *et al.* 1998)، هذا بالإضافة

لمساهمة تغيرات درجة الحرارة على القلوية الكلية للمياه (Lee *et al.*, 2006 ; Touratier and Goyet, 2011 ; Gemayel *et al.*, 2015).



الشكل(6): تأثير عمليات متعددة على تراكيز كل من القلوية الكلية وإجمالي الكربون اللاعضوي للمياه البحرية (Baes, 1982 ; Zeebeand Wolf-Gladrow, 2001).

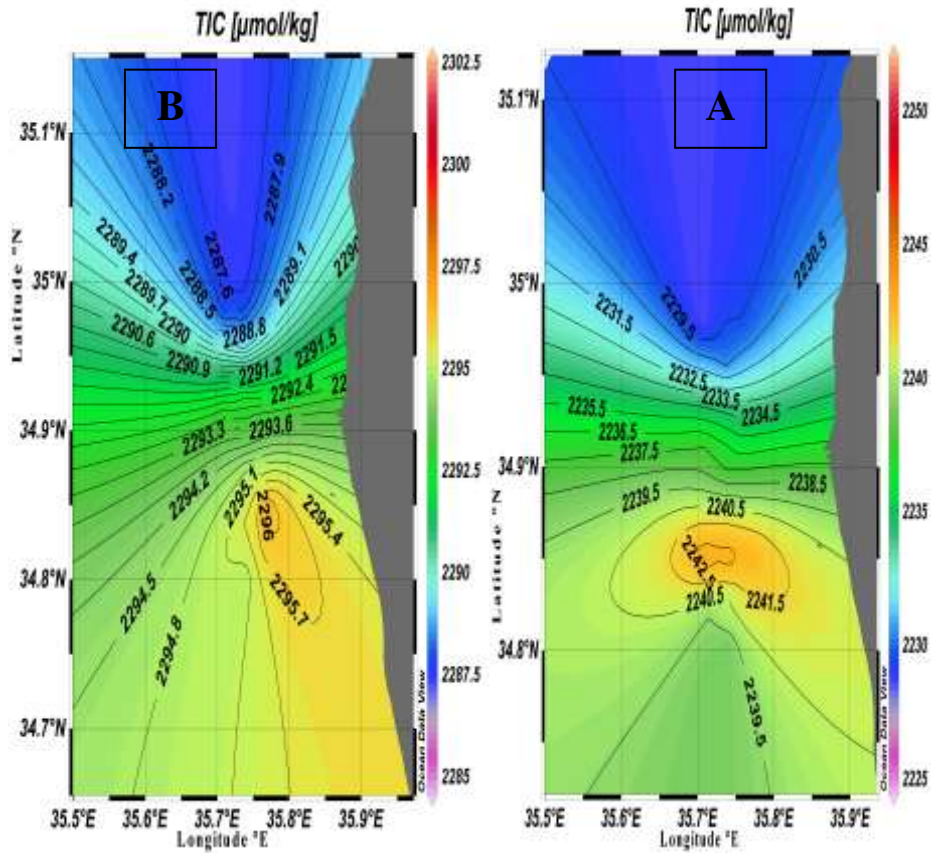


الشكل (7): يمثل التغيرات الفصلية للقلوية الكلية للمياه البحرية السطحية المقابلة لمدينة طرطوس بين ربيع وصيف 2015
 A فصل الربيع B فصل الصيف

1-5- قيم الكربون اللاعضوي الكلي في المياه السطحية البحرية (TIC : Total Inorganic Carbon):

تتأثر قيم إجمالي الكربون اللاعضوي في المياه البحرية بالعمليات ذاتها المؤثرة على القلوية الكلية، حيث أن عملية التنفس وتفكك دروع كربونات الكالسيوم تزيد قيم إجمالي الكربون اللاعضوي مقارنة مع التأثير السلبي لكل من عملية التركيب الضوئي وانطلاق أو تحرر غاز CO_2 من المياه وتشكل دروع كربونات الكالسيوم عند الأحياء على قيم إجمالي الكربون اللاعضوي والشكل (6) يبين تأثير العمليات المختلفة (سلباً أو إيجاباً) على تغير قيم الكربون اللاعضوي في المياه السطحية البحرية.

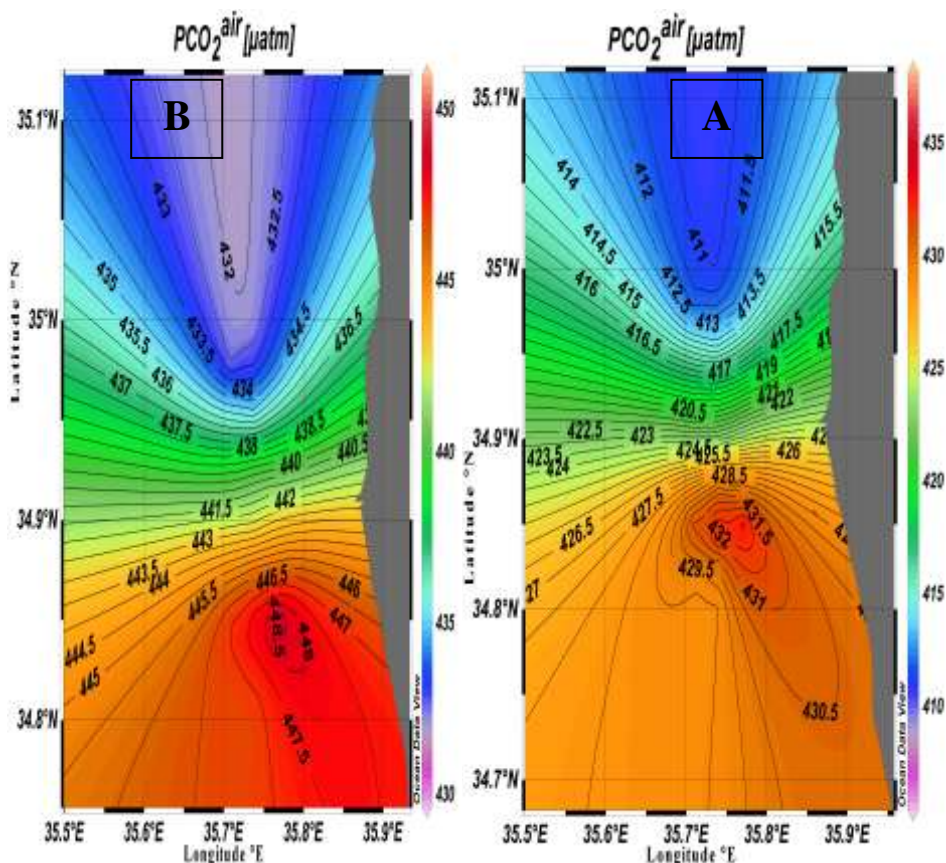
لوحظ ارتفاع واضح لإجمالي الكربون اللاعضوي في المياه السطحية البحرية مقابل مدينة طرطوس من الربيع (2242.5–2229.5 $\mu\text{mol/Kg}$) إلى الصيف (2296.0–2267.9 $\mu\text{mol/Kg}$) كما هو مبين في الشكل (8) وهذا يمكن أن يكون ناتج عن التغيرات الفصلية للأنشطة البشرية المقامة على الشاطئ بالإضافة لعمليات المزج العمودي للمياه وعمليات أكسدة المواد العضوية وانحلال الدروع الكربونية وتغيرات درجة حرارة وملوحة المياه (Poisson and Chen 1993 ; Takahashi *et al.* 1993; Bakker *et al.*, 1999 ; Lee *et al.*, 2000 ; Gemayel *et al.*, 2015).



الشكل (8): التغيرات الفصلية لإجمالي الكربون اللاعضوي للمياه السطحية البحرية المقابلة لمدينة طرطوس بين ربيع وصيف 2015
 فصل الصيف B فصل الربيع A

1-6- قيم الضغط الجزئي لغاز ثنائي أكسيد الكربون في الهواء (PCO_2^{air}):

تتأثر قيم الضغط الجزئي لغاز ثنائي أكسيد الكربون في الهواء (PCO_2^{air}) بشكل كبير بالتغيرات الفصلية لغاز CO_2 في الهواء ونتيجة اختلاف العوامل المؤثرة على ذلك (نسبة هذا الغاز في الهواء، سرعة الرياح، الضغط الجوي، درجة الحرارة، معدل الأمطار واختلاف نوع وكثافة الأنشطة البشرية من شمال مدينة طرطوس باتجاه الجنوب)، الأمر الذي أدى إلى ظهور تدرج بسيط لـ PCO_2^{air} من شمال مدينة طرطوس باتجاه الجنوب مع وجود تقارب نسبي للقيم في كل فصل مع انخفاض قيم PCO_2^{air} في فصل الربيع (431.5-411.0 μatm) مقارنة مع الصيف (447.5-432.5 μatm) (الشكل 9).



الشكل(9): التغيرات الفصلية لقيم PCO_2^{air} في طبقة الهواء القريبة من الطبقة السطحية للمياه البحرية المقابلة لمدينة طرطوس بين ربيع وصيف 2015
A فصل الربيع B فصل الصيف

7-1- قيم الضغط الجزئي لغاز ثنائي أكسيد الكربون في المياه السطحية البحرية (PCO_2^{sea}):

تتأثر قيم الضغط الجزئي لغاز ثنائي أكسيد الكربون في المياه السطحية البحرية بمختلف العمليات المؤثرة على كل من القلوية الكلية وإجمالي الكربون اللاعضوي في المياه البحرية ولكن بشكل مختلف نسبياً، حيث أن عملية التركيب الضوئي وتفكك كربونات الكالسيوم وانطلاق أو تحرر غاز CO_2 من المياه تنقص قيم الـ PCO_2^{sea} مقارنة مع التأثير الإيجابي لكل من عملية التنفس، امتصاص CO_2 من الهواء، وتشكل كربونات الكالسيوم في زيادة قيم الضغط الجزئي والشكل (6) والجدول (1) يبين ان تأثير مختلف العمليات على تغير قيم الضغط الجزئي لغاز ثنائي أكسيد الكربون في المياه البحرية (PCO_2^{sea}).

لوحظ ارتفاع واضح لقيم الـ PCO_2^{sea} في المياه السطحية البحرية مقابل مدينة طرطوس من فصل الربيع (409.0-429.5 μatm) إلى الصيف (437.5-453.5 μatm) كما هو مبين في الشكل (10)، ويمكن أن يعزى هذا الاختلاف إلى التغيرات الزمانية والمكانية للعمليات المختلفة المؤثرة على قيم الـ PCO_2^{sea} في المياه السطحية البحرية (Poisson *et al.*, 1993).

الجدول (1): يبين مختلف العمليات المؤثرة على تغير قيم الضغط الجزئي لغاز ثنائي أكسيد الكربون في المياه البحرية (PCO_2^{sea})، القلوية الكلية (TA) وإجمالي الكربون اللاعضوي (TIC).

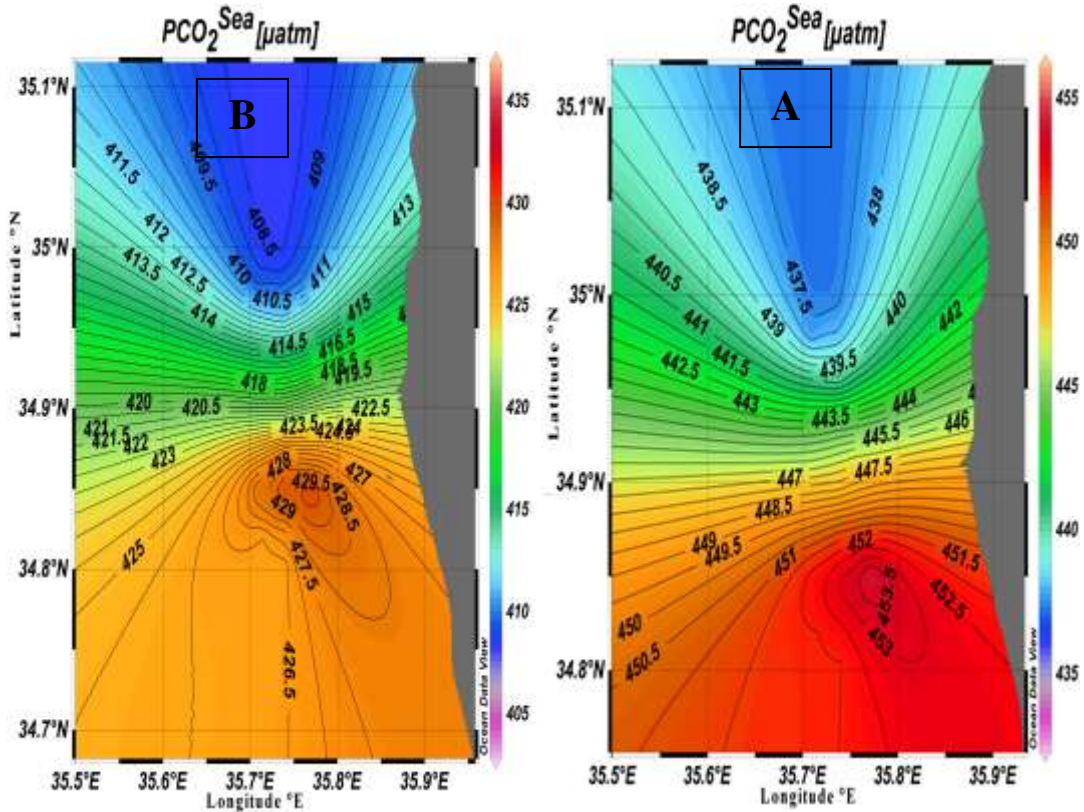
العملية المؤثرة	PCO_2^{sea}	(TIC)	(TA)
عملية التركيب الضوئي	↓	↓	—
عملية التنفس	↑	↑	—
امتصاص CO_2 من قبل المياه	↑	↑	—
انطلاق أو تحرر CO_2 من المياه	↓	↓	—
تشكل كربونات الكالسيوم ($CaCO_3$)	↑	↓	↓
تفكك كربونات الكالسيوم ($CaCO_3$)	↓	↑	↑

↑ تزايد

↓ تناقص

— لا تأثير

ملاحظة: يدل طول السهم على مقدار التأثير هل هو كبير، ضعيف أم لا تأثير



الشكل (10): التغيرات الفصلية لقيم PCO_2^{sea} في المياه السطحية البحرية المقابلة لمدينة طرطوس

بين ربيع وصيف 2015

B فصل الصيف

A فصل الربيع

1-8- قيم تدفق غاز ثنائي أكسيد الكربون على السطح الفاصل هواء - بحر في المياه المقابلة لمدينة

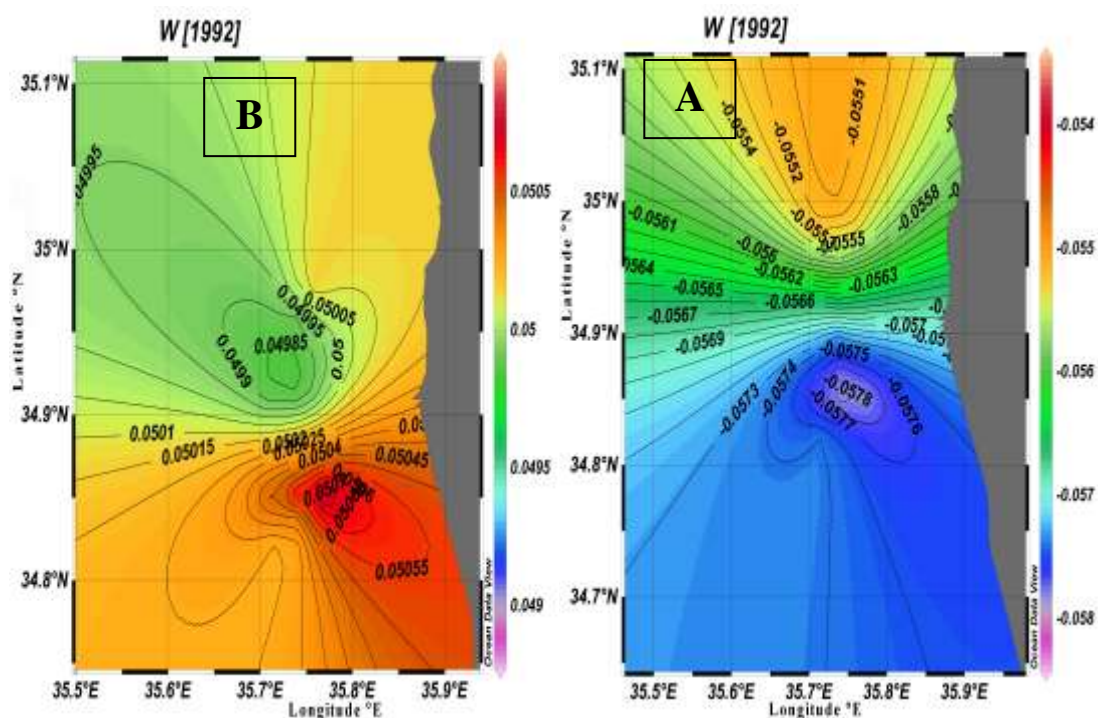
طرطوس (Flux CO₂:FCO₂):

إن ارتفاع نسبة غاز ثنائي أكسيد الكربون في الغلاف الجوي الناتج عن الأنشطة البشرية المختلفة يستلزم تحديد تدفق هذا الغاز وعملية التبادل الحاصلة على السطح الفاصل هواء - بحر، من أجل معرفة الدور الذي تلعبه المياه البحرية تجاه الزيادة في نسبة CO₂ من جهة، وأثر ذلك على البيئة البحرية من جهة ثانية.

تم حساب تدفق غاز ثنائي أكسيد الكربون في المياه السطحية وفق علاقة Wanninkhof (1992) والذي يعتمد بشكل أساسي على كل من قيم معامل اللزوجة (K)، معامل الانحلالية (α) وعلى $\Delta PCO_2 = (PCO_2^{sea} - PCO_2^{air})$.

تتأثر قيم تدفق غاز ثنائي أكسيد الكربون في المياه السطحية البحرية بتغيرات درجة حرارة وملوحة المياه

وبتغيرات قيم الـ ΔPCO_2 ، وبالتالي بقيم الضغط الجزئي لغاز ثنائي أكسيد الكربون على السطح الفاصل هواء-بحر (PCO_2^{sea}) والمتعلقة بالتأثير السلبي أو الايجابي للعديد من العمليات كما هو مبين في الجدول (1)، هذا بالإضافة لتغيرات قيم الضغط الجزئي لغاز ثنائي أكسيد الكربون في الهواء (PCO_2^{air}) والمتعلقة بدرجة حرارة الهواء وسرعة الرياح ونوع الأنشطة البشرية. كل ذلك ساهم بشكل كبير في ظهور تغيرات زمانية (فصلية) ومكانية (بين شمال وجنوب المياه البحرية لمدينة طرطوس) واضحة لقيم تدفق غاز ثنائي أكسيد الكربون في المياه السطحية البحرية (الشكل 11). إن قيم تدفق غاز ثنائي أكسيد الكربون في فصل الربيع سالبة (-0.052 , -0.058) وبالتالي $FCO_2 < 0$ أي أن هذا الغاز ينتقل من الهواء باتجاه المياه والتي تشكل مستودع لتخزينه ، مقارنة مع قيمه لتدفق الموجبة في فصل الصيف (0.0506 , 0.0501) أي أن $FCO_2 > 0$ وبالتالي فإن المياه البحرية السطحية المقابلة لمدينة طرطوس تصبح مصدراً لانطلاق غاز CO₂ باتجاه الغلاف الجوي.



الشكل (11): التغيرات الفصلية لقيم تدفق غاز CO₂ في المياه السطحية البحرية المقابلة لمدينة طرطوس بين ربيع وصيف 2015
A فصل الصيف B فصل الربيع

الاستنتاجات والتوصيات:

الاستنتاجات

- أظهرت النتائج تغيرات زمانية ومكانية لمعايير نظام الكربون في المياه البحرية المقابلة لمدينة طرطوس مترافقة مع تغير العوامل الهيدرولوجية للمياه (درجة حرارة وملوحة) والعمليات الحيوية في مياه البحر والأنشطة البشرية المنتشرة على الشاطئ.
- لعبت المياه البحرية مقابل مدينة طرطوس في انطلاق غاز ثنائي أكسيد الكربون إلى الجو في فصل الصيف ($0 < \text{FCO}_2$) مقابل امتصاص هذا الغاز من الجو في فصل الربيع ($\text{FCO}_2 < 0$) وهذا مرتبط بتغير الخصائص الهيدرولوجية للمياه (درجة حرارة وملوحة) وبنوع الأنشطة البشرية.
- بقيت قيم pH المياه البحرية المقابلة لمدينة طرطوس ضمن الحدود وقريبة من الحد الطبيعي لـ pH (8.2) المياه البحرية وهذا يدل على الفعل الموقى الكبير الذي تلعبه هذه المياه المقابلة لمدينة طرطوس (الحفاظ على قيم الـ pH) مقابل ارتفاع نسب CO_2 الجوي.
- تأثرت معايير نظام الكربون (القلوية الكلية وإجمالي الكربون اللاعضوي المنحل) في المياه البحرية بشكل كبير بالتغيرات الزمانية والمكانية لكل من درجة الحرارة وملوحة المياه البحرية السطحية.

التوصيات

- الاستمرار في دراسة نظام CO_2 في المياه البحرية لتشمل الشاطئ السوري (المياه الشاطئية والعمود المائي الأعماق) لما لذلك من أثر في تحديد الدور الذي تلعبه المياه البحرية مقابل الزيادة في نسب هذا الغاز في الجو وأثر ذلك على تغير كيميائية المياه والعواقب السلبية على البيئة البحرية.
- إجراء دراسة متكاملة كيميائية وبيولوجية لتحديد الآثار السلبية الناجمة عن التغيرات الكيميائية للمياه البحرية على الأحياء البحرية.
- دعم مثل هذه الأبحاث بالتعاون المشترك بين الجهات العلمية البحثية والمؤسسات الحكومية المختلفة (صناعية، النقل، السياحة، البيئة) لما لذلك من أثر كبير في الحد من التلوث وبالتالي الحفاظ على بيئة نظيفة.

المراجع

- AÏT-AMEUR, N. AND GOYET, C. *Distribution and transport of natural and anthropogenic CO_2 in the Gulf of Cádiz*. Deep-sea Research II 2006. VOL. 53, 1329-1343.
- ALVAREZ, M., PEREZ, F. F., SHOOSMITH, D. R, BRYDEN, H. L. *Unaccounted role of Mediterranean water in the drawdown of anthropogenic carbon*. Journal Geophysical Research. 2005. VOL. 110, 1-18.
- BAES, C.F. *Ocean chemistry and biology, in Carbon Dioxide Review edited by W.C. Clark, Clarendon Press, Oxford, 1982. 187-211*
- BAKKER, D. C. E., DE BAAR, H. J.W., AND DE JONG, E. *The dependence on temperature and salinity of dissolved inorganic carbon in East Atlantic surface waters*, Mar. Chem., 1999. VOL. 65, pp. 263–280.
- BANDSTRA, L., HALES, B., TAKAHASHI, T. *High-frequency measurements of total CO_2 : Method development and first oceanographic observations*. Marine Chemistry, 2006. VOL. 100, 24-38.

CALDERIRA, K., WICKEN, M. E. *Ocean model predictions of chemistry changes from carbon dioxide emission to the atmosphere and ocean.* 2005. VOL. 110, 1-12.

CHEN, C.-T.A. MILLERO, F.J. *Gradual increase of oceanic CO₂.* Nature, 1979. VOL. 277, 205–206.

CHIERICI, M., FRANSSON, A. ANDERSON, L.G. *Influence of m-cresol purple indicator additions on the pH of seawater samples: correction factors evaluated from a chemical speciation model.* Marine Chemistry, 1999. VOL. 65, 281-290.

COPIN-MONTÉGUT, C. *Alkalinity and carbon budgets in the Mediterranean Sea,* Global Biogeochem. Cy., 1993. VOL. 7, 915–925.

COPIN-MONTÉGUT, C. BÉGOVIC, M. *Distributions of carbonate properties and oxygen along the water column (0–2000m) in the central part of the NW Mediterranean Sea (Dyfamed site): influence of winter vertical mixing on air–sea CO₂ and O₂ exchanges,* Deep Sea Res. Part II Top Stud. Oceanogr., 2002. VOL. 49, 2049–2066,

DICKSON, A.G. RILEY, J.P. *The effects of analytical error on the evaluation of the components of the aquatic carbon dioxide system,* Marine Chemistry, 1978. VOL. 6, pp. 77-85.

DICKSON, A.G. MILLERO, F.J. *A comparison of the equilibrium constants for the dissociation of carbon acid in seawater media.* Deep-Sea Research, 1987. VOL. 40, pp. 107-118.

DICKSON, A.G., GOYET, C. DOE. *Handbook of methods for analysis of the various parameters of the carbon dioxide system in sea water.* Version 2, eds. ORNL/CDIAC-74. 1994. 187.

FEELY, R. A., SABINE, C. L., LEE, K., BERELSON. W., KLEYPAS, J., FABRY, J., AND MILLERO, F. J. *The impact of anthropogenic CO₂ on the CaCO₃ system in the oceans.* Science. 2004. VOL. 305, 362-366.

FEELY, R.A., SABINE, C.L., TAKAHASHI, T., WANNINKHOF, R. *Uptake and storage of carbon dioxide in the Ocean: The global CO₂ survey.* Oceanography, . 2001. VOL. 14, 18-32.

FRIIS, K. *A review of marine anthropogenic CO₂ definitions: introducing a thermodynamic approach based on observations.* Tellus, 2006. VOL. 58B, pp : 2-15.

GEMAYELI, E., HASSOUN, A. E. R., BENALLALI, M. A., GOYET, C., RIVARO, P. ABBOUD-ABI SAAB, M., KRASAKOPOULOU, E. TOURATIER, F. AND ZIVERI, P. *Climatological variations of total alkalinity and total dissolved inorganic carbon in the Mediterranean Sea surface waters* Earth Syst. Dynam., 2015. VOL. 6, 789–800,

GOYET, C. DAVIS, D. *Estimation of CO₂ concentration through the water column.* Deep-Sea Research, 1997. VOL. 44, 859-877.

GOYET, C. POISSON, A. *New determination of carbonic acid dissociation constants in seawater as a function of temperature and salinity.* Deep-sea Research, 1989. VOL. 36, pp. 1635-1654.

GOYET, C., COATANOAN, C., EISCHEID, G., AMAKOA, T., OKUDA, K., HEALY, R., TSUNOGAI, S. *Spatial variation of total CO₂ and total alkalinity in the northern Indian Ocean: a novel approach for the quantification of anthropogenic CO₂ in seawater.* Journal Marine Research, 1999. VOL. 57, 135–163.

GOYET, C., MILLERO, F.J., POISSON, A., SHAFER, D.K. *Temperature dependence of CO₂ fugacity in seawater.* Marine Chemistry, 1993. VOL. 44, 205-219.

GOYET, C., HASSOUN, A. E. R. GEMAYEL, E. TOURATIER¹, F. ABBOUD-ABI SAAB, M. GUGLIELMI, V. *The rmodynamic Forecasts of the Mediterranean Sea Acidification*. Mediterranean Marine Science, 2016, VOL. 17, NO. 2, pp. 508-518

HANSSON, I. *A new set of acidity constants for carbonic acid and boric acid in seawater*. Deep-sea Research .1973. VOL. 20, 461-478.

HASSOUN, A. E. R., GEMAYEL, E., KRASAKOPOULOU, E., GOYET, C., ABBOUD-ABI SAAB, M., ZIVERI, P., TOURATIER, F., GUGLIELMI, V., FALCO, C. *Modeling of the total alkalinity and the total inorganic carbon in the Mediterranean Sea*, J. Water Resour. Ocean. Sci., 2015. VOL. 4, 24–32.

HOEGH-GULDBERG, O. *Low coral in a high CO₂ world*. Journal Geophysical Research. 2005.VOL. 110, pp. 1-11.

IPCC. Climate Change. *The Scientific Basis. Contribution of Working Group I to the Third Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*, 2001, 881.

IPCC. Climate Change. *The physical Science Basis. Contribution of working group I to the fourth assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. Cambridge: Cambridge University Press. 2007, 18.

ISHIMATSU, A., HAYASHI, M., LEE, K. S., KIKKAWA, T. KITA, J. *Physiological effects on fishes in a high CO₂ world*. Journal Geophysical Research. 2005.VOL. 110, 1-8.

JIANG, Z.-P., TYRRELL, T., HYDES, D. J., DAI, M., HARTMAN, S. E. *Variability of alkalinity and the alkalinity-salinity relationship in the tropical and subtropical surface ocean*, *Global Biogeochem. Cy.*, 2014. VOL. 28, pp. 729–742, doi:10.1002/2013gb004678.

KEELING, C. D., BACASTOW, R.B., CARTER, A. F., PIPER, S. C., WHORF, T. P., HEIMANN, M., MOOK, W. G., ROELOFFZEN H. *A three-dimensional model of atmospheric CO₂ transport based on observed winds*, 1, Analysis of observational data, in Aspects of Climate Variability in the Pacific and the Western Americas, Geophysical Monoger.Ser., edited by Peterson, D. H. AGU, Washington, D. C., 1989. VOL. 55, 165-236.

KEELING, C. D., HEIMANN, M. *Meridional eddy diffusion model of the transport of atmospheric carbon dioxide*, 2, Mean annual carbon cycle, Journal Geophysical Research. 1986. VOL. 91, 7782-7796.

KEELING, C. D., PIPER, S. C., HEIMANN, M. *A three-dimensional model of atmospheric CO₂ transport based on observed winds*, 4, Mean annual gradients and interannual variations. In aspects of Climate Variability in the Pacific and the Western Americas, Geophysical Monoger. Ser., edited by D. H. Peterson, AGU, Washington, D. C., 1989b. VOL. 55. 303-363.

LAIKA, H.E. *Spatio-temporelles du flux de CO₂ à l'interface air-mer dans l'océan Antarctique*.Océanologie - Chimie Marine. Perpignan University – France. 2008.pp. 1-185.

LANGDON, C. AND ATKINSON, M. J. *Effect of elevated pCO₂ on photosynthesis and calcification of corals and interaction with seasonal change in temperature irradiance and nutrient enrichment*. . Journal Geophysical Research. 2005,VOL 110, pp. 1-16.

LAVITUS, S., ANTONOV, J.I., BOYER, T.P., STEPHENS, C. *Warming of the world ocean*. Science, 2000. VOL. 287, 2225-2229.

LEE, K., TONG, L. T., MILLERO, F. J., SABINE, C. L., DICKSON, A. G., GOYET, C., PARK, G.-H., WANNINKHOF, R., FEELY, R. A., KEY, R. M. *Global relationships of total alkalinity with salinity and temperature in surface waters of the world's oceans*, *Geophys. Res. Lett.*, 2006. VOL. 33, L19605, doi:10.1029/2007gl027207,

- LEE, K., WANNINKHOF, R., FEELY, R. A., MILLERO, F. J., PENG, T.- H. *Global relationships of total inorganic carbon with temperature and nitrate in surface seawater, Global Biogeochem. Cy.*, 2000. VOL. 14, 979–994,
- LENTON, A., MATEAR, R. *Role of the Southern Annular Mode (SAM) in Southern Ocean CO₂ uptake.* Global biological Cycles, 2007. VOL. 21, GB2016, doi :10.1029/2006GB002714.
- LEWIS, E. AND WALLACE, D. *Program developed for CO₂ system calculations.* Department of Applied Science Brookhaven National Laboratory Upton. New York.1998.
- LO MONACO, C., GOYET, C., METZL, N., POISSON, A. TOURATIER, F. *Distribution and inventory of anthropogenic CO₂ in the southern ocean: Comparison of three data based methods.* . Journal Geophysical Research. 2005.VOL. 110, pp. 1-12.
- LOCARNINI, R. A., MISHONOV, A. V., ANTONOV, J. I., BOYER, T. P., GARCIA, H. E., BARANOVA, O. K., ZWENG, M. M., PAVER, C. R., REAGAN, J. R., JOHNSON, D. R., HAMILTON, M., AND SEIDOV, D. World Ocean Atlas 2013, Volume 1: Temperature, NOAA Atlas NESDIS. 2013.VOL. 73, 40.
- MEHRBACH, C., CULBERSON, C.H., HAWLEY, J.E., PYTKOWICZ, R.M. *Measurement of the apparent dissociation constants of carbonic acid in seawater at atmospheric pressure.* Limnology and Oceanography, 1973. VOL. 18, pp. 897-907.
- MILLERO, F. J., LEE, K., AND ROCHE, M. *Distribution of alkalinity in the surface waters of the major oceans,* Mar. Chem., 1998. VOL. 60, 111–130.
- MILLERO, F.J. *The thermodynamics of the carbonate system in seawater,* *Geochemical and Cosmo. Chemical.Acta.*1979. VOL. 43, 1651-1661.
- MILLERO, F.J., BYRNE, R.H., WANNINKHOF, R. FEELY, R. CLAYTON, T., MURPHY, P., LAMB, M.F. *The internal consistency of CO₂ measurements in the equatorial pacific.* Marine Chemistry, 1993.VOL.44, 269-280.
- MILLERO, F.J. *Thermodynamics of the carbon dioxide system in the oceans.* *Geochemical and Cosmo.chemical. Acta.* 1995.VOL. 59, 661-677.
- ORR, J. C., PANTOJA S. PORTNER, H.-O. *Introduction to special section: The ocean in a high CO₂ world..* Journal Geophysical Research. . 2005. VOL. 110, 1-3.
- PENG, T.-H., WANNINKHOF, R., BULLTISER, J.L., FEELY, R.A., TAKAHASHI, T. *Quantification of decadal anthropogenic CO₂ uptake in the ocean based on dissolved inorganic carbon measurements.* Nature, 1998. VOL. 396, 560-563.
- POISSON, A., CHEN, C.-T.A. *Why is there little anthropogenic CO₂ in the Antarctic Bottom water?* Deep-Sea Research, 1987. VOL. 34, pp. 1255-1275.
- POISSON, A., METZL, N., BRUNET, C., SCHAUER, B., BRES, B., RUIZ-PINO, D., LOUANCHI, F. *Variability of sources and sinks of CO₂ in the Western Indian and Southern Ocean during the year 1991.* Journal of Geophysical Research,1993.VOL.98,.759-778.
- PORTNER, H. O., LANGENBUCH, M. MICHAELIDIS, B. *Synergistic effects of temperature extremes, hypoxia, and increases in CO₂ on marine animals: From Earth history to global change.* Journal Geophysical Research. 2005.VOL. 110, 1-15.
- QUAY, P.D., TILBROOK, B., AND WONG, C.S. *Oceanic uptake of fossil fuel CO₂: Carbon-13 evidence,* Science, 1992. VOL. 256, 74-79.
- RIVARO, P., MESSA, R., MASSOLO, S., FRACHE, R. *Distributions of carbonate properties along the water column in the Mediterranean Sea: Spatial and temporal variations,* Mar. Chem., 2010. VOL. 121, pp. 236–245.

ROY, R.N., ROY, L.N., VOGEL, K.M., MOORE, C.P., PEARSON, T., GOOD, C.E, MILLERO, F.J. The dissociation constants for carbonic acid in seawater at salinities 5 to 45 and temperatures 0 to 45°C, *Marine Chemistry*, 1993. VOL. 44, pp. 249-267.

SABINE, C.L., FEELY, R.A., KEY, R.M., LEE, K., BULLISTER, J.L., WANNINKHOF, R., WONG, C.S., WALLACE, D.W.R., TILBROOK, B., MILLERO, F.J., PENG, T.-H., KOZYR, A., ONO, T., RIOS, A. F. The oceanic sink for anthropogenic CO₂. *Science*, 2004. VOL.305, pp.367-371.

SCHNEIDER, A., WALLACE, D. W. R., AND KÖRTZINGER, A. Alkalinity of the Mediterranean Sea, *Geophys. Res. Lett.*, 2007. VOL. 34, L15608, doi:10.1029/2010jc006171.

TAKAHASHI, T., OLAFSSON, J., GODDARD, G.J., CHIPMAN, W.D., SUTHERLAND, C.S. Seasonal variation of CO₂ and nutrients in the high-latitude surface Oceans: A comparative study. *Global Biogeochemical Cycles*, 1993. VOL. 7, pp. 843-878.

THOMAS, H., BOZEC, Y., ELKALAY, K., DE BAAR, H.J.W., BORGES, A.V., SCHIETTECATTE, L.–S. Controls of the surface water partial pressure of CO₂ in the North Sea. *Biogeosciences*, 2005. VOL.2, pp. 323-334.

TOGGWEILER, J.R. AND KEY, R.M. Ocean Circulation: Thermohaline Circulation. *Encyclopedia of Atmospheric Sciences*, 4, Academic Press, 2003. pp. 1549-1555.

TOURATIER, F. AND GOYET, C. Impact of the Eastern Mediterranean Transient on the distribution of anthropogenic CO₂ and first estimate of acidification for the Mediterranean Sea, *Deep Sea Res. Part I Oceanogr. Res. Pap.*, 2011. VOL. 58, pp. 1–15,

TSUNOGAI, S., ONO, T. AND WATANABE, S. Increase in total carbonate in the western North Pacific water and a hypothesis on the missing sink of anthropogenic carbon. *Journal Oceanography*, 1993. VOL. 49, pp. 305–315.

VOLK, T. AND HOFFERET, M.I. Ocean carbon pump: analysis of relative strengths and efficiencies in ocean-driven atmospheric CO₂ changes. In *The Carbon Cycle and Atmospheric CO₂: Nature Variations Archean to present*, Sundquist, E.T. and Broecker, W. S., eds. *Geophysics Monograph Series*, 1985. VOL. 32, pp. 99-110.

WANNINKHOF, R. Relationship between wind speed and gas exchange over the ocean. *Journal Geophysical Research*, 1992. VOL.97, pp.7373-7382.

WEISS, R.F., JAHNKE, R.A., KEELING, C.D. Seasonal effects of temperature and salinity on the partial pressure of CO₂ in seawater. *Nature*, 1982. VOL. 300, pp. 511-513.

WEISS, R.F. Carbon dioxide in water' and seawater: the solubility of a non-ideal gas. *Marine Chemistry*, 1974., VOL.2, pp. 203-215.

ZEEBE, R.E., WOLF-GLADROW, D.A., JANSEN, H. On the time required to establish chemical and isotopic equilibrium in the carbon dioxide system in seawater. *Marine Chemistry*, 1999. VOL. 65, pp. 135-153.

ZEEBE, R.E., and WOLF-GLADROW, D. CO₂ in seawater: equilibrium, kinetics, isotopes, Elsevier oceanography series, 2001.346pp.

ZWENG, M. M., REAGAN, J. R., ANTONOV, J. I., LOCARNINI, R. A., MISHONOV, A. V., BOYER, T. P., GARCIA, H. E., BARANOVA, O. K., JOHNSON, D. R., SEIDOV, D., AND BIDDLE, M. M. *World Ocean Atlas, Salinity*, edited by: Levitus, S., and Mishonov, A., NOAA Atlas NESDIS, 2013. VOL. 2., NO. 74, 39 pp.