———— ХИМИЯ =

УДК 543.37

ДИНАМИКА РАСТВОРЁННОГО НЕОРГАНИЧЕСКОГО УГЛЕРОДА И ПОТОКОВ СО₂ МЕЖДУ ВОДОЙ И АТМОСФЕРОЙ В ГЛАВНОМ РУСЛЕ РЕКИ ОБЬ

© 2019 г. И. И. Пипко^{1,*}, С. П. Пугач¹, О. Г. Савичев², И. А. Репина³, Н. Е. Шахова², Ю. А. Моисеева², К. В. Барсков³, академик РАН В. И. Сергиенко⁴, член-корреспондент РАН И. П. Семилетов^{1,2}

Поступило 27.07.2018 г.

Анализируются результаты исследований динамики параметров карбонатной системы, выполненных в среднем и нижнем течениях реки Обь в июле 2016 г. В распределении карбонатных характеристик речных вод обнаружен устойчивый широтный тренд, определяемый ландшафтно-геохимическими условиями дренажного бассейна и распространением многолетнемёрзлых пород. Представлены первые натурные данные, характеризующие величину и направление потоков CO_2 в системе речная вода—атмосфера. Показано, что воды среднего и нижнего течения реки многократно пересыщены CO_2 относительно его содержания в атмосфере, среднесуточные величины эвазии достигают 625,9 ммоль $m^{-2} \cdot cyr^{-1}$ при среднем значении 102,1 ммоль $m^{-2} \cdot cyr^{-1}$. Установлено, что воды реки Обь на исследуемом участке являются значимым источником CO_2 в атмосферу; согласно консервативным оценкам, в июле суммарный поток составил 2 $\cdot 10^{11}$ г углерода в форме CO_2 .

DOI:

Крупные реки интегрируют биогеохимический сигнал с обширного водосбора, часто охватывающего несколько климатических зон, и являются связующим звеном между наземными и морскими экосистемами, а также атмосферой. Реки, как и все внутренние водоёмы, получают большое количество наземного углерода; в результате их воды характеризуются в целом гетеротрофным метаболизмом и пересыщены углекислым газом СО₂ относительно его содержания в атмосфере. Но из-за сравнительно небольшой площади, занимаемой реками на поверхности Земли, они редко рассматриваются в качестве потенциально важного количественного компонента углеродного цикла в глобальной или региональной шкале. Однако последние исследования показали, что эмиссия углекислого газа из наземных водных экосистем играет важную роль в углеродном цикле [1], а геохимический сигнал крупнейших сибирских рек прослеживается на шельфе/склоне Северного Ледовитого океана [2-4].

¹ Тихоокеанский океанологический институт

Российской Академии наук, Владивосток

суша-вода-атмосфера контролируются биогеохимическими факторами, которые определяют химический состав вод, а также интенсивность потока СО₂ в атмосферу. Сибирские арктические реки представляют особый интерес, так как они дренируют территории, где находятся огромные запасы древнего и современного лабильного органического вещества (ОВ). Быстрые изменения климата и гидрологического режима в арктическом регионе могут привести к вовлечению гигантского пула углерода, ранее законсервированного в мерзлоте, в современный биогеохимический цикл и поступлению его в органической и неорганической формах в водную среду/атмосферу. Основная часть гидрохимических исследований в водах сибирских арктических рек связана с изучением пространственной динамики и латерального транспорта органического и неорганического углерода [2, 5-8], и лишь в одной работе оцениваются процессы обмена СО2 в системе речная вода-атмосфера (р. Колыма, [9]). Объектом наших исследований является река Обь — третья среди крупнейших арктических рек

Существующие связи в цикле углерода в системе

и тринадцатая в мире по объёму годового стока (427 км³) с водосбором общей площадью 2,99 млн км². Обь также играет важную роль и в социальноэкономическом аспекте — плотность населения в её бассейне значительного превосходит этот показатель для любой другой арктической реки (https://arctic-

им. В.И. Ильичева Дальневосточного отделения

² Национальный исследовательский

Томский политехнический университет

³ Институт физики атмосферы им. А.М. Обухова

Российской академии наук, Москва

⁴ Президиум Дальневосточного отделения

Российской Академии наук, Владивосток

^{*}E-mail: irina@poi.dvo.ru

greatrivers.org/rivers/). Среди территорий, характеризуемых наличием многолетнемёрзлых пород (ММП), водосбор реки Обь наиболее подвержен влиянию климатических изменений благодаря ряду факторов: преобладанию в бассейне реки прерывистой, массивно-островной и островной вечной мерзлоты (в отличие сибирских рек, расположенных восточнее, где доминирует сплошная мерзлота), равнинному рельефу, развитию термокарста и наличию больших запасов древнего и современного органического углерода в виде частично замороженных торфяных отложений [7].

Реку Обь можно отнести к одной из наиболее исследованных в геохимическом аспекте сибирских арктических рек [5, 7, 8], однако динамика карбо-

натных параметров изучалась лишь на ограниченных участках главного русла, а оценки потоков CO₂ между речными водами и атмосферой ранее не выполнялись.

Цель настоящей работы — исследовать пространственную изменчивость содержания неорганических форм углерода в среднем и нижнем течениях реки Обь, а также выполнить первую количественную оценку потоков CO₂ между речными водами и атмосферой.

Работы выполнялись в июле 2016 г. вдоль 2671километровоого широтного разреза в главном русле реки Обь по маршруту Салехард — Томск на борту теплохода "OM-341" (рис. 1). На 45 комплексных океанографических станциях проводилось верти-



Рис. 1. Район работ, положение комплексных станций, границы распространения многолетнемёрзлых пород и гидрограф реки Обь (Q – расход воды, $m^3 c^{-1} \cdot 10^4$).

кальное зондирование с помощью профилографа Seabird 19plus, оснашённого датчиками температуры T, электропроводности, растворённого кислорода, флуоресценции, а также мутности. С поверхностного и придонного горизонтов были отобраны пробы речной воды для определения гидрохимических параметров — общей щёлочности ТА, pH, растворённого кислорода, окрашенной фракции растворённого органического вещества и хлорофилла "а". Эти характеристики измерялись в судовой лаборатории, и методы их определения приведены в [2-4, 6]. Концентрации форм растворённого неорганического углерода (CO₂, HCO_3^- и CO₃²⁻) и величины рСО₂ парциального давления СО₂ были рассчитаны из измеренных значений рН и ТА с использованием алгоритма расчёта параметров карбонатной системы пресных вод [10]. Предварительно был оценён вклад органической щёлочности ОА в величину ТА согласно методу, предложенному в [11]. ОА в речных водах составляла в среднем 6% от ТА, а вклад силикатной щёлочности был незначительным (ниже ошибки определения ТА). Скорость и направление ветра регистрировали на судне при помощи метеостанции AIRMAR; концентрация СО₂ в воздухе измерялась газовым анализатором открытого типа LICOR7500. Величины потока CO2 между водой и атмосферой (F_{CO2}) были рассчитаны с использованием параметризации Ваннинкова [12]; ранее было показано, что полученные для морских вод уравнения, связывающие скорость ветра и скорость газопереноса k, позволяют оценить k в реках высокого порядка с большой точностью [13]. Отметим, что идентичность методов, используемых в исследованиях речных и шельфовых вод, позволяет проводить общий анализ закономерностей трансформации углерода в арктической системе сушашельф.

В распределении форм неорганического углерода в поверхностных водах главного русла реки Обь была обнаружена тенденция уменьшения концентраций растворённого CO_2 (а также парциального pCO_2 давления CO_2) и увеличения содержания карбонати бикарбонат-ионов с севера на юг исследуемого региона. Величины pH также характеризовались значительной пространственной изменчивостью (рис. 2).

В предшествующих исследованиях было показано, что в ряду факторов, обусловливающих динамику гидрохимических элементов в водах рек Западно-Сибирской низменности (площадь водосбора—сезонность—широта), именно широта является определяющим [5, 7, 8]. Одной из важнейших

ДОКЛАДЫ АКАДЕМИИ НАУК том 484 № 6 2019

причин существования устойчивой связи гидрохимических параметров рек разного порядка с широтным положением является наличие или отсутствие ММП в дренажном бассейне [5, 7]. Известно, что многолетняя мерзлота, существующая в бассейне западно-сибирских рек, является главным образом прерывистой или островной; при этом южная часть бассейна "безмерзлотная", а сплошная мерзлота существует только на крайнем севере вблизи морского побережья (рис. 1). Такой характер распространения ММП (сокращение площади с севера на юг до полного исчезновения) определяет в первую очередь изменение режима питания на протяжении реки Обь: увеличение в южном направлении вклада грунтового питания и, соответственно, притока подземных вод с повышенной минерализацией. Важное значение для формирования гидрохимического режима Оби имеет существующая в дренажном бассейне реки крупнейшая в мире система торфяных болот, с водами которых в речную сеть поступает большое количество органических веществ и продуктов их трансформации.

Значение концентрации изучаемых карбонатных параметров вод в зоне распространения многолетней мерзлоты и безмерзлотной зоне статистически значимо различались (табл. 1). Наиболее минерализованные воды с концентрацией ТА, достигающей 2458 мкмоль $\kappa \Gamma^{-1}$, были обнаружены на юге района исследований, минимальные — в северной части (рис. 2). Динамика распределения ОА демонстрировала противоположную тенденцию (рис. 2): её значения снижались на юг с минимальными концентрациями в реке Томь — крупном притоке Оби, основная часть стока которого формируется в горных районах Кузнецкого Алатау и горной Шории. Важно также отметить, что экспедиционные работы были проведены в промежуток времени, соответствующий в нижнем течении реки Обь половодью, а на юге региона — летней межени, что также отразилось на формировании гидрохимического режима вод на разных участках реки.

Воды среднего и нижнего течений реки Обь, дренирующие огромные заболоченные площади, были в значительной степени пересыщены CO_2 относительно атмосферы (рис. 2, 3) в результате интенсивного поступления в русло реки кислых почвенных вод, обогащённых CO_2 и ОВ. Обнаруженное распределение величин pCO_2 указывало на преимущественно гетеротрофный метаболизм изучаемой водной экосистемы (рис. 3). Исключением были автотрофные воды реки Томь, где величины pCO_2 были в несколько раз ниже атмосферных значений



Рис. 2. Пространственное распределение величин общей щёлочности *TA*, мкмоль·кг⁻¹), pH, концентраций карбонат CO_3^{2-} и бикарбонат HCO_3^{-} -ионов, растворённого CO_2 , мкмоль·кг⁻¹, парциального давления CO_2 , *p* CO_2 , мкатм, величин органической щёлочности *OA*, мкмоль·кг⁻¹, и степени насыщения кислородом O_2 , %), в поверхностных водах р. Обь и нижнем течении р. Томь.

(рис. 2, 3). Об интенсивно протекающих в этих водах процессах фотосинтеза свидетельствовало и значительное пересыщение кислородом (рис. 2), а также двукратное увеличение концентраций хлорофилла "а" относительно нижнего и среднего течения реки Обь. Термический фактор не играл определяющей роли в пространственном распределении величин pCO_2 в отличие от большой амплитуды вариаций pCO_2 (рис. 2), температура поверхностных вод изменялась в узком диапазоне (20,9–24,4 °C), и корреляционная связь $pCO_2 - T$ была малозначимой (r = -0,28). При общей тенденции снижения pCO_2 с севера на юг отклонения его величин, как и других гидрохимических параметров, от обнаруженного тренда наблюдались в местах впадения в реку крупных притоков (рис. 1, 2). Наибольшие флуктуации были отмечены в месте слияния рек Обь и Иртыш (ст. 30, рис. 2). Воды реки Иртыш, находящиеся под значительным антропогенным влиянием, характеризовались повышенным содержанием растворённого OB, взвешенных веществ, растворённого CO₂ и низким насыщением вод кислородом; фронтальную зону между водами этих рек можно было наблюдать визуально.

Потоки CO₂ в системе вода—атмосфера рассчитывали с использованием квадратичной параметризации, связывающей среднечасовую скорость ветра и скорость газопереноса [12]. Наибольшие потоки

Таблица 1. С	Средние величины карбонатных характери	тик поверхностных	вод главного русла реки С	Обь в зонах распростра-
нения и отсу	утствия многолетней мерзлоты в дренажн	ом бассейне		

Зона	TA	pН	DIC	CO ₂	HCO ₃	CO_{3}^{2-}	pCO ₂
Мерзлотная	$1166,0 \pm 196,7$	$7,57\pm0,17$	$1165,4 \pm 215,2$	$84,0 \pm 30,1$	$1079,8 \pm 210,1$	$1,7\pm0,8$	$2324,2 \pm 814,4$
Безмерзлотная	$1765,7\pm207,0$	$8,\!17\pm0,\!40$	$1765,7 \pm 209,4$	$37,7\pm24,5$	$1707,7 \pm 209,4$	$20,3\pm28,1$	$1054,9 \pm 691,4$

Примечание. Все концентрации приведены в мкмоль κr^{-1} , величины pH — в единицах pH в шкале NSB, pCO_2 — в мкатм.



Рис. 3. Распределение величин относительного насыщения поверхностных вод углекислым газом *RS* и потоков CO₂ между водой и атмосферой F_{CO_2} , ммоль м⁻² сут⁻¹). $RS = pCO_2^{B}/pCO_2^{aTM}$ в гетеротрофной зоне и $RS = -pCO_2^{aTM}/pCO_2^{B}$ в автотрофной, где pCO_2^{B} и pCO_2^{aTM} — парциальное давление CO₂ в поверхностной воде и атмосфере соответственно.

были обнаружены в нижнем течении реки, что определялось как максимальным для района исследований (более чем на порядок) пересыщением речных вод CO₂ относительно его содержания в атмосфере, так и высокими скоростями ветра (рис. 3, табл. 2). Средняя величина потока CO₂ в атмосферу на этом участке реки достигала 176,3 ммоль·м⁻²·сут⁻¹ (табл. 2). В среднем течении реки поток CO₂ также был направлен в атмосферу (рис. 3, табл. 2). Поглощение CO₂ речными водами наблюдалось лишь

Таблица 2. Распределение средних величин потоков CO_2 в системе вода—атмосфера F_{CO_2} , разницы парциального давления pCO_2 между водой и атмосферой ΔpCO_2 , среднечасовой скорости ветра *U* и скорости газопереноса *k* в главном русле реки Обь и нижнем течении реки Томь

Район	F_{CO_2} , моль·м ⁻² ·сут ⁻¹	$\Delta p \mathrm{CO}_2$, мкатм	$U, \mathbf{M} \cdot \mathbf{c}^{-1}$	k, см·ч ⁻¹
Нижнее течение <i>n</i> = 16	$176,3 \pm 164,0$ 9,0-625,9	$2068,8 \pm 793,7 \\ 610,2-4222,4$	4,9±1,7 2,3–8,6	$8,9 \pm 6,0$ 1,8-24,7
Среднее течение <i>n</i> = 21	$45,6 \pm 53,9$ 0-212,2	$1165,1 \pm 686,4 \\ -26,8 - 2544,5$	$3,0 \pm 1,6$ 0,6-6,7	$3,9 \pm 3,8$ 0,1-14,7
р. Томь <i>n</i> = 2	-0,1 -0,2-0,0	—295,9 от —307,9 до —283,8	0,3 0,2–0,4	0,04 0,02–0,06

Примечание. Отрицательные величины соответствуют потоку CO₂ в воду. на юге района исследований (рис. 2, 3). Но несмотря на почти пятикратное недосыщение поверхностных вод СО₂ поток из атмосферы здесь был незначительным, что определялось низкими скоростями ветра (табл. 2). В целом воды главного русла реки были значимым источником CO2 в атмосферу: средний поток CO₂ из обских вод составил 102,1 ммоль M^{-2} . · сут⁻¹. Для сравнения, среднесуточный поток CO₂ из всех рек мира составляет около 359 ммоль·м⁻². \cdot сут⁻¹, из крупнейших рек — около 245 ммоль м⁻². ·сут⁻¹ [14], а из вод главного русла реки Колымы в период летней межени — 41,7 ммоль·м⁻²·сут⁻¹ [9]. Было рассчитано суммарное поступление углерода в атмосферу из вод реки Обь в течение летнего месяца: по минимальным оценкам в июле 2016 г. из главного русла р. Обь в атмосферу поступило приблизительно $2 \cdot 10^{11}$ г углерода в форме CO₂, что свидетельствует о значимом вкладе обских вод в величину годовой эвазии СО2 из наземных пресноводных экосистем [1, 14]. Учитывая, что в пик половодья речные воды заливают пойму (шириной до 20-30 км), только за счёт увеличения площади водной поверхности величина среднемесячного потока может возрасти на порядок.

Значительная часть крупнейшего в мире заболоченного бассейна реки Обь дренируется большим количеством ручьёв и рек разного порядка. Известно, что интенсивность газообмена в мелких реках значительно превосходит воды главного русла (например, только 14% общего потока углерода в атмосферу в бассейне реки Юкон поступает из главного русла реки) [14]. Кроме того, наиболее значимые биогеохимические последствия деградации ММП наблюдаются в зоне распространения прерывистой мерзлоты, а концентрации СО₂ в ручьях и других водоёмах в зонах её активного таяния в 3-10 раз выше, чем в зонах стабильных торфяников [15]. Поэтому следует ожидать, что удельный (как и суммарный) поток углерода в форме СО₂ в атмосферу из рек обского бассейна будет значительно превышать полученные нами величины. Важнейшей задачей для достоверной оценки роли сибирских рек в балансе атмосферного СО2 является продолжение детальных сезонных исследований газообмена в главном русле Оби в сравнении с реками Восточной Сибири, например рекой Лена [2, 6]. Не менее актуальным представляется и изучение рек более мелкого порядка, которые являются "горячими точками" в планетарном потоке CO₂ в атмосферу [1, 9, 14].

В результате выполненного исследования обнаружен широтный тренд в пространственном распределении карбонатных характеристик вод в главном русле реки Обь, определяемый ландшафтно-геохимическими условиями дренажного бассейна и степенью деградации ММП. Получены первые натурные данные, характеризующие величину и направление потоков СО2 в системе вода-атмосфера в реке Обь. Показано, что гетеротрофные воды нижнего и среднего течений реки Обь многократно пересыщены СО₂ и являются значимым поставщиком углерода в атмосферу в региональном и глобальном масштабах. С точки зрения перспектив изменения климата, приводящих к значимым изменениям цикла углерода в бассейнах северных рек, наши результаты также устанавливают базовый уровень, достаточно полно характеризующий текущее состояние карбонатной системы вод реки Обь и позволяющий проводить сравнения с материалами дальнейших исследований.

Работа выполнена при финансовой поддержке Правительства РФ (грант № 14.Z50.31.0012), экспедиционные исследования проводили при поддержке РНФ (грант № 15–17–20032), аналитические исследования выполняли на средства грантов РФФИ (грант № 18—05—00559) и Программы "Дальний Восток" (грант № 18—1—008).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Raymond P.A., Hartmann J., Lauerwald R., Sobek S., McDonald C., Hoover M., Butman D., Striegl R., Mayorga E., Humborg C., Kortelainen P., Dürr H., Meybeck M., Ciais P., Guth P. // Nature. 2013. V. 503. № 7476. P. 355–359. DOI:10.1038/nature12760.
- Semiletov I. P., Pipko I. I., Shakhova N. E., Dudarev O.V., Pugach S.P., Charkin A.N., McRoy C.P., Kosmach D., Gustafsson O. // Biogeosciences. 2011. V. 8. P. 2407–2426. DOI:10.5194/bg-8-2407-2011.
- Pipko I.I., Pugach S.P., Semiletov I.P., et al. // Ocean Sci. 2017. V. 13. P. 997–1016.
- Pugach S.P., Pipko I.I., Shakhova N.E., Shirshin E.A., Perminova I.V., Gustafsson Ö., Bondur V.G., Ruban A.S., Semiletov I.P. // Ocean Sci. 2018. V. 14. P. 87–103.
- Frey K.E., Siegel D.I., Smith L.C. // Water Resources. 2007. V. 43, W03406. DOI:10.1029/2006WR004902.
- Пипко И.И., Пугач С.П., Дударев О.В., Семилетов И.П., Чаркин А.Н. // Геохимия. 2010. Т. 48. № 11. С. 1206–1213.
- Pokrovsky O.S., Manasypov R.M., Loiko S., Shirokova L.S., Krickov I.A., Pokrovsky B.G., Kolesnichenko L.G., Kopysov S.G., Zemtzov V.A., Kulizhsky S.P., Vorobyev S.N., Kirpotin S.N. // Biogeosciences. 2015. V. 12. P. 6301–6320.
- Савичев О.Г., Мазуров А.К., Пипко И.И., Сергиенко В.И., Семилетов И.П. // ДАН. 2016. Т. 466. № 2. С. 202–206.
- Denfeld B.A., Frey K.E., Sobczak W.V., Mann P.J., Holmes R.M. // Polar Res. 2013. V. 32. 19704.
- Lewis E., D.W.R. Wallace. Program Developed for CO₂ System Calculations. ORNL/CDIAC-105. Carbon Dioxide Information Analysis Center. Oak Ridge (Tennessee). Oak Ridge National Laboratory, U.S. Department of Energy. 1998.
- 11. Тищенко П.Я., Михайлик Т.А., Павлова Г.Ю., Тищенко П.П., Колтунов А.М., Zhang Jing. // Геохимия. 2017. № 3. С. 236–248.
- Wanninkhof R. // J. Geophys. Res. 1992. V. 97. P. 7373–7382.
- Ho D. T., Schlosser P., Ortonet P.M. // Estuaries and Coasts. 2011. V. 34. P. 1103–1116. DOI:10.1007/ s12237-011-9396-4.
- Lauerwald R., Laruelle G.G., Hartmann J., Ciais P., Regnier P.A.G. // Global Biogeochem. Cycles. 2015. V. 29. P. 534–554. DOI:10.1002/2014GB004941.
- Loiko S.V., Pokrovskij O.S., Raudina T.V., Lim A.G., Kolesnichenko L.G., Shirokova L.S., Vorob'ev S.N. // Chem. Geol. 2017. V. 471. P. 153–165.