

УДК 551.465

## РАСТВОРЕННЫЙ НЕОРГАНИЧЕСКИЙ УГЛЕРОД В ПРИУСТЬЕВОВОМ РАЙОНЕ РЕКИ ЛЕНА: РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕДИЦИЙ 2015 и 2017 гг.

© 2018 г. П. Н. Маккавеев<sup>1</sup>, \*, А. А. Полухин<sup>1</sup>, \*\*, А. М. Селиверстова<sup>1</sup>,  
С. В. Степанова<sup>1</sup>, А. Л. Чульцова<sup>1</sup>, В. А. Артемьев<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт океанологии им. П.П. Ширшова РАН, Москва, Россия

\*e-mail: makkaveev55@mail.ru

\*\*e-mail: polukhin@ocean.ru

Поступила в редакцию 05.02.2018 г.

Во время экспедиций ИО РАН на судне “Академик Мстислав Келдыш” в 2015 и 2017 гг. (63- и 69-й рейсы) выполнялись разрезы в приустьевом районе р. Лена. Во время этих работ проводились и гидрохимические исследования. По результатам были рассчитаны компоненты карбонатной системы вод и изучена их динамика в зоне смешения река–море. Не смотря на внешнее сходство распределения гидрохимических параметров, особенности динамики растворенного неорганического углерода по линии смешения вод река–море в 2015 и в 2017 гг. значительно отличались. В 2015 г. увеличение содержания растворенного неорганического углерода по линии смешения река–море было выше, чем это может быть обеспечено окислением органического вещества. В 2017 г. практически все поступление растворенного неорганического углерода в воду могло происходить за счет деструкции растворенного и/или взвешенного органического вещества. Различие в состоянии компонентов карбонатного равновесия вод и их динамики может быть связано с тем, что на момент проведения работ сток взвешенного вещества из р. Лена в 2015 г. был значительно выше, чем в 2017 г.

DOI: 10.1134/S0030157418040056

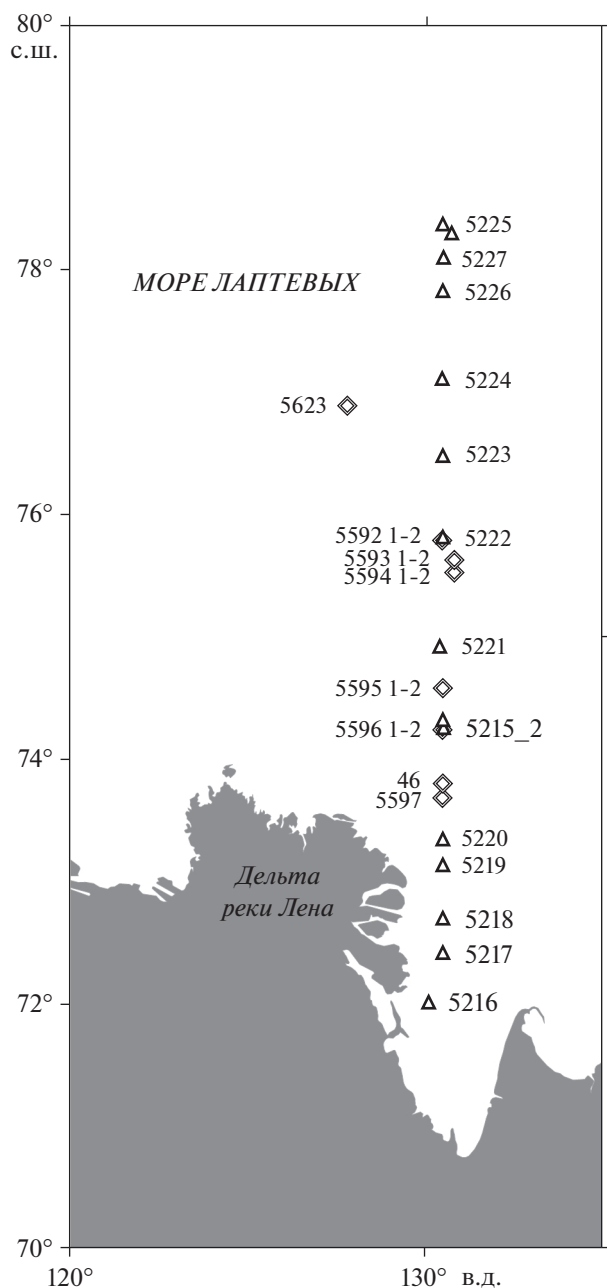
### ВВЕДЕНИЕ

Гидрохимический и гидрологический режим моря Лаптевых формируется под влиянием трех основных факторов: речного стока, ледяного покрова большую часть года и водообмена с Арктическим бассейном. Кроме того, на гидрохимические характеристики шельфа моря Лаптевых оказывает влияние разрушение берегов и, что особенно важно для гидрохимического режима моря, субаквальной мерзлоты, приводящей к расконсервации плейстоценовой органики [16], поток органического углерода в море при абразии берегов оценивается 0.9 млн т в год [11].

Лена – крупнейшая река, впадающая в море Лаптевых. Кроме нее в море впадают и другие реки, наиболее значимые из них р. Яна, р. Хатанга, р. Оленёк, р. Анабар. Но около 70% речного стока в море Лаптевых приносится ленскими водами [7]. Общий годовой вынос минеральных солей в море Лаптевых водами р. Лена равен  $\sim 49.2 \times 10^6$  т, что составляет примерно 1.3% от мирового речного стока. Естественно, что сток р. Лены оказывает существенное влияние на гидрохимию вод юго-восточной части моря Лаптевых [24]. Благодаря этому фактору особенности стока р. Лена привлека-

ют большое внимание исследователей. Особенно это актуально в условиях возможного изменения климата. Считается, что средний годовой расход р. Лена за первую декаду XXI века увеличился на 11% (583 км<sup>3</sup>), что вызвано увеличением количества осадков и ростом темпов деградации наземной мерзлоты в бассейне реки [28]. Естественно, что в приустьевом районе р. Лена за последние два десятилетия было проведено значительное количество комплексных международных экспедиций с участием сотрудников СО РАН, ДВО РАН [28] и других научных организаций.

Обследование приустьевого района р. Лена было проведено и во время экспедиций ИО РАН на судне “Академик Мстислав Келдыш” в 2015 и 2017 гг. Схема работ приведена на рис. 1. Южная часть разрезов подходила к Трофимовской протоке, на которую приходится в среднем за год 60% общего стока реки [22]. Исследования на разрезе проводились в 2015 г. с 8 по 15 сентября, в 2017 г. дважды: первый раз в интервале 2–3 сентября, повторно 14 сентября, так что можно сказать, что все съемки были сделаны в один летне-осенний межменно-паводочный сезон [22]. Суммарный сток в этот сезон (август–октябрь) в среднем составляет 32% годового объема [22].



**Рис. 1.** Расположение станций в приустьевом районе р. Лена, где проводились гидрохимические работы в 2015 (треугольник) и 2017 (ромб) гг.

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

При работах 2015 и 2017 гг. отбор проб проводился пластиковыми батометрами системы Нискина емкостью 5 литров в соответствии с ГОСТ 51592–2000 “Общие требования к отбору проб”. Использование кассеты батометров Rosette, оснащенной STD-зондом, позволило проводить “прицельный” отбор проб на наиболее значимых горизонтах. Во всех экспедициях гид-

рохимические определения велись по стандартным методикам [12, 13, 18], принятым в отечественной океанологической практике. Использование единых методик во всех экспедициях позволяет корректно сравнивать исследования разных лет. При работе в водах с большим количеством взвешенного вещества, что часто наблюдается в губах и заливах, в зоне смешения речных и морских вод пробы для определения биогенных элементов предварительно фильтровались через фильтры 0,45 мкм. В пробах с заметной окраской воды колориметрические определения минерального фосфора и силикатов корректировались на цветность вод по методикам [13, 18]. Величина pH определялась в ед. шкалы NBS и приводилась к условиям *in situ* [18]. Расчет компонентов карбонатной системы проводилось pH-Alk методом по термодинамическим уравнениям карбонатного равновесия с применением концентрационных констант диссоциации угольной кислоты по работе [26] с поправками для вод со свойствами, отличными от морской воды [1, 25]. Для измерения показателя ослабления света морской водой применялись прозрачномеры универсальные, малогабаритные, автономные – ПУМ и ПУМ-А.

При работах нам не удалось достичь речной воды: в 2015 г. минимальная соленость в южной части разреза была 3.01 psu, во время 1-й съемки 2017 г. удалось дойти только до солености 13.40 psu, при проведении 2-й съемки минимальная отмеченная соленость составила 6.61 psu. Наибольшую неопределенность в расчеты динамики химических параметров в зонах смешения вносит определение конечного члена каждого из параметров, характеризующих воды различных источников. Для определения гидрохимических характеристик речной воды на момент работ мы были вынуждены применить регрессионный анализ. Для различных районов моря были подобраны уравнения регрессии для величин щелочности и содержания кремния с соленостью.

$$C = A_0 + SA_1, \quad (1)$$

где  $A_0$  и  $A_1$  – эмпирические коэффициенты,  $S$  – соленость,  $C$  – содержание какого-либо консервативного химического параметра. Величина свободного члена  $A_0$  может быть интерпретирована как значение параметра при нулевой солености, в данном случае указывала на содержание щелочности или кремния в речных водах. Ранее подобный подход был удачно применен при исследовании распределения речных вод по акватории Карского моря [20].

Согласно [6] минерализация ленской воды в нижнем течении составляет 16–456 мг/л. В рабо-

Результаты регрессионного анализа для конечных точек смешения река–море

Съемка	“Речная” точка смешения				“Морская” точка смешения			
	Alk, мг-экв/л	C <sub>tot</sub> , г/л	Si, μМ	P-PO <sub>4</sub> , μМ	Alk, мг-экв/л	C <sub>tot</sub> , г/л	Si, μМ	P-PO <sub>4</sub> , μМ
8–15.09.2015 г.	0.902	11.46	70.66	0.04	2.246	27.68	3.74	0.38
2–3.09.2017 г.	0.849	10.23	49.37	0.00	2.257	27.13	0.00	0.86
14.09.2017 г.	0.781	9.58	49.18	0.05	2.253	27.84	4.22	0.17

те [10] минерализация воды Лены оценивается от 80 до 100 мг/л в половодье и паводки до 160–500 мг/л в межень. По результатам экспедиций с участием СО РАН и ДВО РАН 2005–2007 гг. соленость в приустьевом участке р. Лена менялась летом 0.1–8.4 psu, а зимой 0.7–27.4 psu [9, 29]. Известно, что зимние концентрации растворенных химических элементов и минерализация вод увеличиваются по сравнению с периодом полой воды. Происходит это в результате смены режима питания, основную роль начинают играть грунтовые воды. Благодаря экстремальному климату сток р. Лена характеризуется мощными летними паводками и сравнительно слабо выраженным весенним половодьем и очень низким уровнем воды в зимнее время. Это связано с изменением питания речных вод: в низовьях р. Лена 50% воды образуется в результате таяния снега, 35% – за счет дождевых осадков и 15% – грунтовые подмерзлотные воды [4]. Поэтому содержание химических веществ в зимнем стоке будет значительно (в несколько раз) превышать содержание их в период полой воды. От 75 до 95% общего стока р. Лена приходится на теплый сезон. По этому, не будет большой ошибкой, если принять для расчетов минерализацию речной воды 0.2 г/кг.

Поверхностные морские воды моря Лаптевых по химико-океанографической классификации [14] относятся к североземельскому типу (западная часть моря) и к центральному типу (восточная часть моря). Средняя многолетняя соленость этих вод составляет 30.7 и 32.8 psu, соответственно. Во время проведения наших экспедиций в приустьевом районе р. Лена максимальная соленость в слое 0–10 м (30.15 psu) была отмечена в 2015 г. Для расчета смешения вод была принята величина солености морских вод 32 psu. Результаты расчета “речной” и “морской” точек смешения приведены в таблице. Полученные величины для “морской точки” достаточно хорошо согласуются друг с другом для различных съемок. Для “речной точки” наблюдаются значительные различия между съемкой 2015 г. со съемками 2017 г. Связано это с тем, что химический состав речного

стока непостоянен и сильно зависит от объема стока. В работах [8, 24] величина Alk ленских вод принимается 913 мкмоль кг<sup>-1</sup> или 936 мг-экв/л что близко к величинам, полученным из уравнения регрессии.

По уравнению смешения вод были рассчитаны теоретические значения C<sub>tot</sub>, содержания фосфатов и силикатов для разреза. Если бы данные параметры переносились как консервативная примесь, то их концентрация на разрезе определяется уравнением:

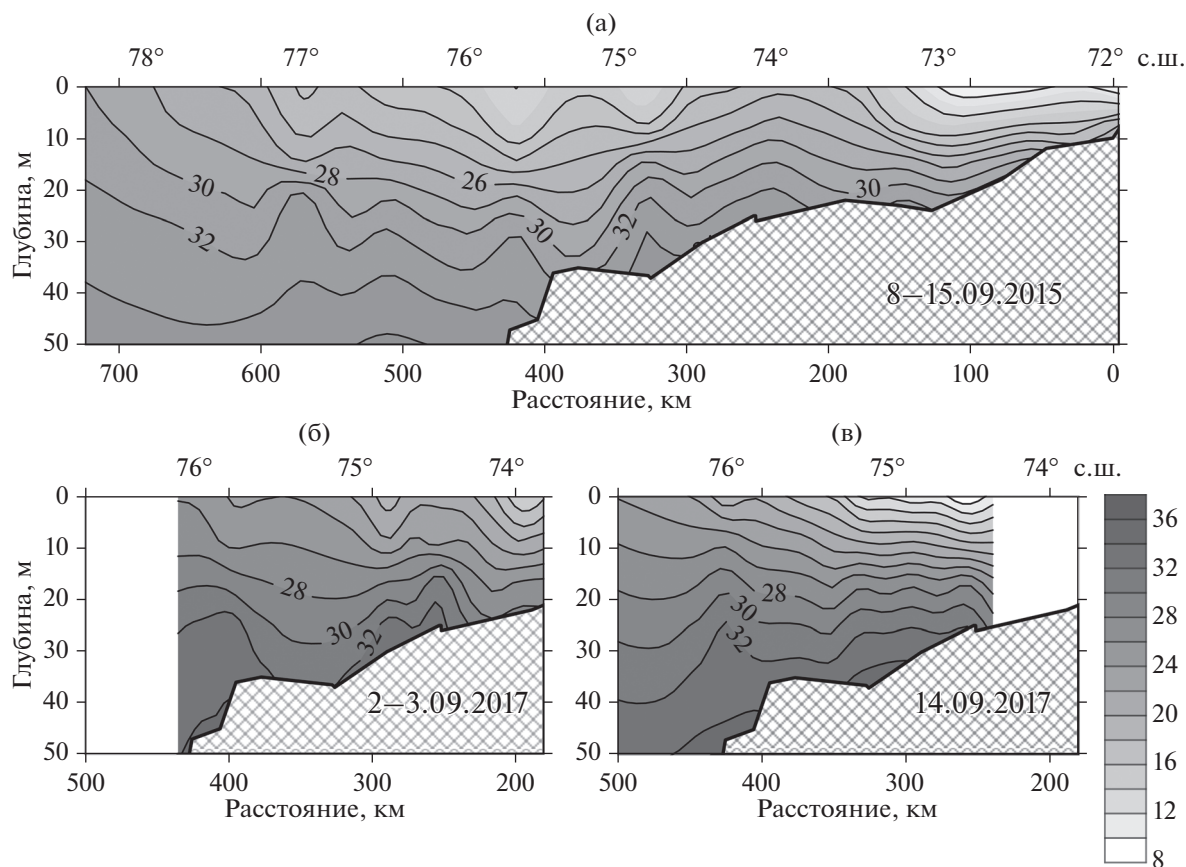
$$C_i = C_2 + (C_1 - C_2)(S_i - S_2)/(S_1 - S_2), \quad (2)$$

где: C<sub>i</sub> – предполагаемое значение C<sub>tot</sub> в i-й точке смешения, S<sub>i</sub> – соленость в этой точке, C<sub>1</sub> и C<sub>2</sub> – измеренные значения C<sub>tot</sub> в конечных точках линии смешения, S<sub>1</sub> и S<sub>2</sub> – соленость в конечных точках линии смешения.

Как конечные точки линии смешения река–море были приняты значения, полученные по уравнениям регрессии (таблица). Была получена разница между теоретическими, полученными из уравнения 2, и реально наблюдавшимися значениями некоторых гидрохимических характеристик. Разницу между этими величинами можно, с некоторыми допущениями, интерпретировать как изменения, проходящие в потоке под влиянием различных процессов [5]. Уменьшение реально наблюдавшейся величины, по сравнению с расчетной, может быть связано с биопродуцированием или со связыванием в результате процессов проходящих на биохимическом барьере река–море. Превышение реально наблюдавшейся величины над расчетной может быть связано с поступлением элементов в результате разложения органического вещества (ОВ), растворенного в воде, содержащегося во взвеси или верхнем слое осадка. Возможно, и с растворением минеральных частиц во взвеси и осадках.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Одним из наиболее распространенных и надежных индикаторов присутствия речных вод

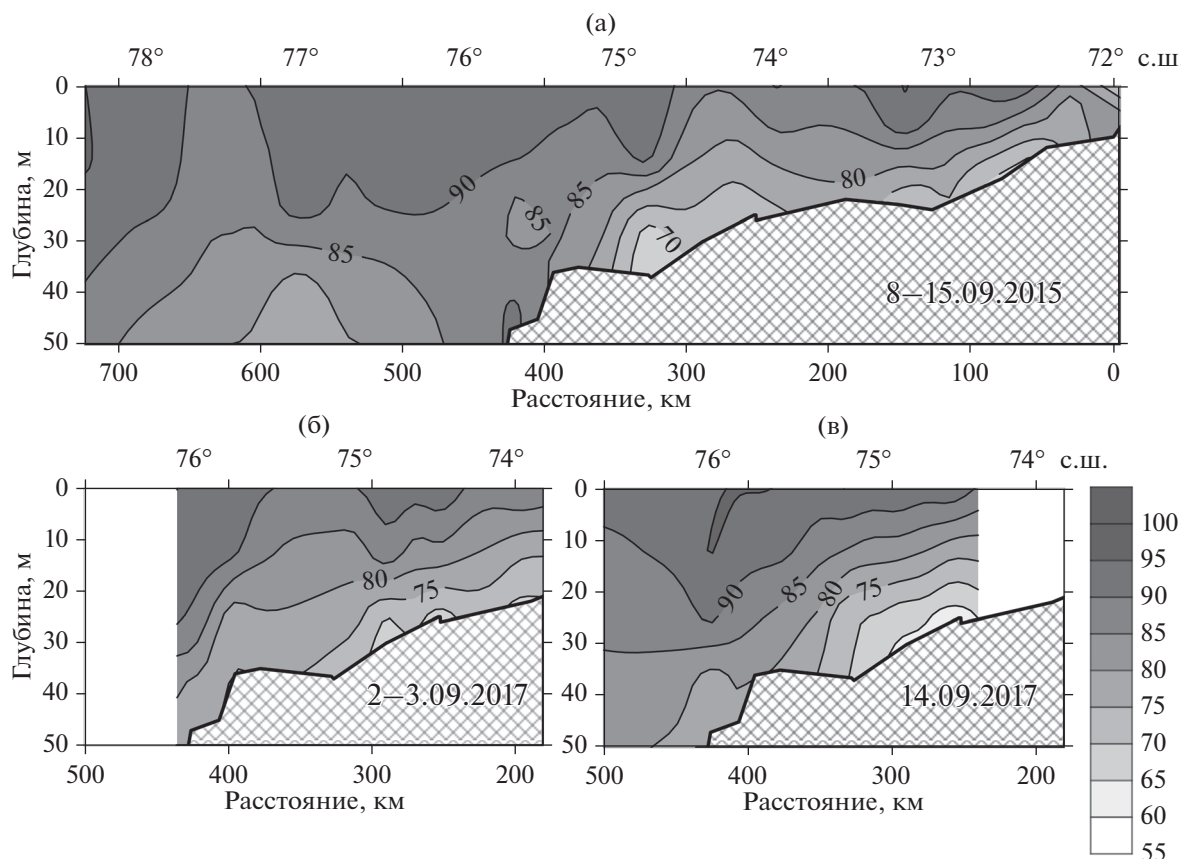


**Рис. 2.** Распределение солёности (psu) на разрезе в приустьевом районе р. Лена по результатам съёмок НИС “Академик Мстислав Келдыш”: (а) – 8–15.09.2015, (б) – 2–3.09.2017, (в) – 14.09.2017.

признается величина отношения общей щёлочности к солёности  $Alk/S$ , называемая удельной щёлочностью (УЩ). При  $Alk/S$  более 0.06–0.08 можно уверенно говорить о значительном присутствии именно речных вод [17]. По результатам двух съёмок 2017 г. на разрезе значение УЩ менялось от 0.068 до 0.160. Максимальное присутствие речных вод отмечается, естественно, в поверхностном слое самой южной станции разреза. В 2015 г. диапазон изменения УЩ был шире, от 0.060 до 0.360, но это следствие большей длины разреза по сравнению с 2017 г. Величина УЩ показывает, что исследуемая акватория находилась под большим влиянием материковых вод. Нижняя граница проникновения речных вод (величина  $УЩ < 0.07$ ) за все съёмки мало изменила свое положение, находясь на глубине чуть ниже 20 м. Аналогично другим рекам, ленские воды в море Лаптевых распространяются над более солёными и плотными морскими водами. В зависимости от объема речного стока и типа атмосферных процессов воды с пониженной солёностью могут переноситься на север до о. Котельный, на восток

до пролива Дмитрия Лаптева и даже до пролива Лонга [8, 27, 29].

Распределение солёности по разрезу было обычным для эстуарного фронта большой реки. Прослеживается так называемый “горизонтальный” фронт, неоднократно нарушаемый в результате меандрирования основного потока выноса речных вод. В общем, солёность возрастает с глубиной и в направлении к морской части разреза. Разрезы, выполненные в 2017 г., охватывали только центральную часть разреза 2015 г. (рис. 1). Основные черты распределения солёности остались (рис. 2). Близкими были и величины солёности, если учитывать только часть разреза между  $74^\circ$  и  $76^\circ$  с.ш., где перекрываются все съёмки, в поверхностных водах (0–10 м) в 2015 г. солёность изменялась от 15.8 до 22.4 psu, во время 1 и 2 съёмок 2017 г. диапазон солёности в этом слое составлял 18.3–25.7 psu и 6.6–24.9 psu соответственно (рис. 2б, 2в). Если рассмотреть величины содержания растворенного неорганического углерода ( $C_{tot}$ ) и растворенного кремния (таблица) можно



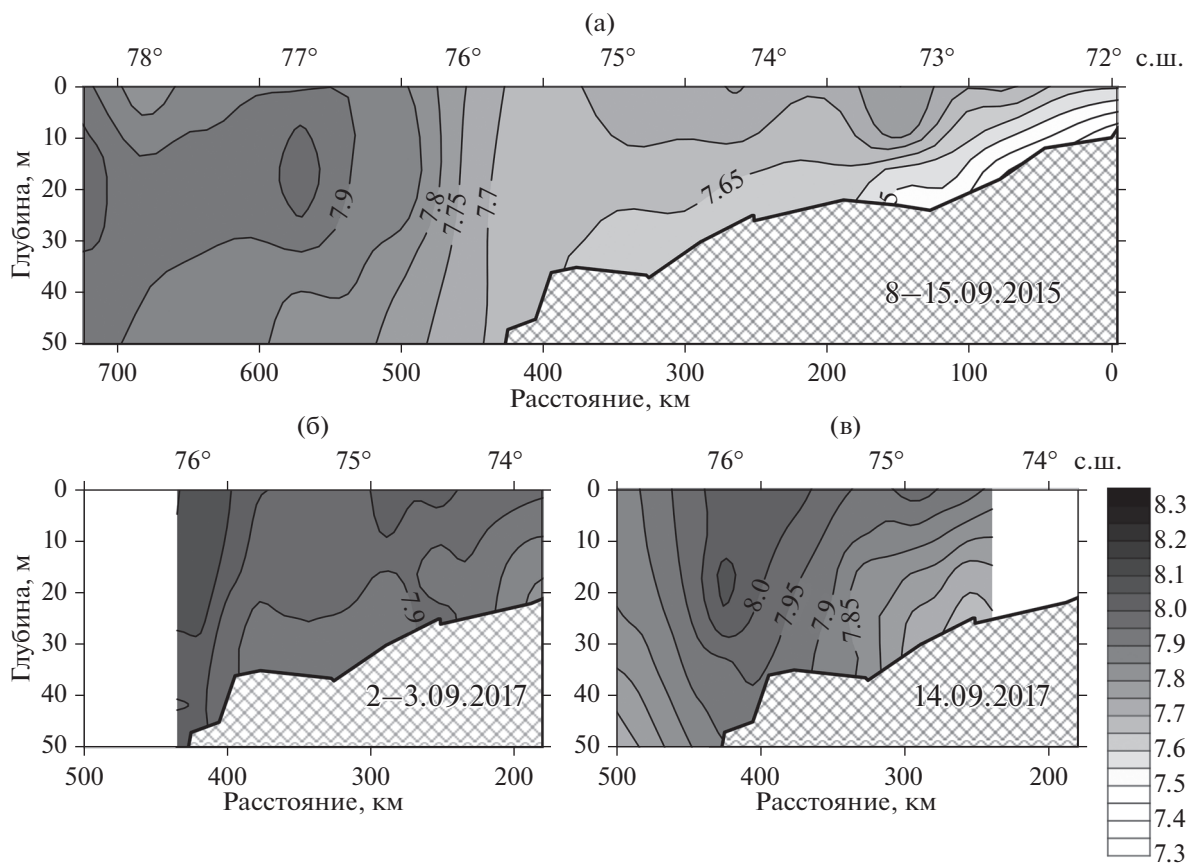
**Рис. 3.** Насыщение воды кислородом (%) на разрезе в приустьевом районе р. Лена по результатам съемок НИС “Академик Мстислав Келдыш”: (а) – 8–15.09.2015, (б) – 2–3.09.2017, (в) – 14.09.2017.

предположить, что на время проведения работ величина стока в 2015 г. была ниже, чем в 2017 г.

Все съемки проходили уже на спаде биологической активности, когда окисление органического вещества преобладало над его продуцированием. Концентрация растворенного кислорода в 2015 г. на разрезе варьировала от 4.99 до 8.04 мл/л с минимумом в придонных слоях речной части исследуемого района. Процентное содержание растворенного в воде кислорода на протяжении всего разреза даже на поверхности не превышало 97% [19]. В придонных водах в речной части зоны смешения, где вертикальный градиент солености был наибольшим, процентное содержание кислорода у дна опускается до 64% (рис. 3а). В 2017 г. содержание растворенного кислорода по результатам обеих съемок менялось от 5.24 до 8.5 мл/л. Минимум кислорода отмечен в придонном слое станций речной части разреза, а максимум содержания кислорода на нижней границе термоклина (примерно на горизонте 20 м, где происходит резкое падение температуры) в мористой части разреза.

Вертикальная структура распределения растворенного кислорода не только слабо изменилась за 2 недели, прошедшие между съемками 2017 г., но и между съемками различных годов. Насыщение вод кислородом на разрезе в 2017 г. изменялось от 61.6% до 99.8%. В придонном слое южных станций разреза наблюдается существенное недосыщение кислородом, связанное, по-видимому, с активным процессом окисления органики, выносимой речным стоком.

Распределение рН характеризуется минимальными величинами в придонных слоях речной части зоны смешения и ростом значений по мере усиления влияния морских вод (рис. 4). Максимальная величина рН наблюдалась в мористой части разреза на верхней границе скачка температуры, где часто наблюдалось и повышенное содержание растворенного кислорода. Но абсолютная величина рН менялась очень значительно от съемки к съемке. В 2015 г. диапазон изменения рН, наблюдавшийся в слое 0–50 м, составлял 7.32–7.99 ед. В 2017 г. наблюдавшаяся в этом слое величина рН была выше, во время первой съемки составляла от 7.80 до 8.13 ед., а во время второй –



**Рис. 4.** Величина рН (ед. шкалы NBS) на разрезе в приустьевом районе р. Лена по результатам съемок НИС “Академик Мстислав Келдыш”: (а) – 8–15.09.2015, (б) – 2–3.09.2017, (в) – 14.09.2017.

от 7.60 до 8.39 ед. Частично такое увеличение величины рН в 2017 г. можно связать с небольшим повышением содержания растворенного кислорода по сравнению с 2015 г. Температура воды в слое 0–10 м в 2015 г. была от 3 до 4.8°C, во время первой съемки 2017 г. от 2.1 до 4.3°C, а во время второй от 2.1 до 4.6°C. Такое изменение температуры поверхностного слоя почти не могло отразиться на величине рН. Вероятнее всего в 2015 г. процессы окисления ОВ в воде протекали интенсивнее, чем в 2017 г. Это отражается и на величине парциального давления двуокси углерода ( $p\text{CO}_2$ ) на разрезе (рис. 5).

В верхнем 20-ти метровом слое мористой части разреза во время первой съемки 2017 г. и в верхнем 5-ти метровом слое во время второй съемки величина  $p\text{CO}_2$  часто была ниже 400 ppm, что возможно, при низкой активности окислительных процессов, или если наблюдается равновесие между процессами синтеза и окисления ОВ. Наибольшая величина  $p\text{CO}_2$  отмечалась в придонных водах южной части разреза. Максимум парциального давления выявлен во время по-

вторных работ на разрезе в придонном слое самой южной станции, он составил 1130 ppm (рис. 5б). Это указывает на активный процесс окисления органического вещества, поступившего с материковым стоком. В первую съемку таких величин не наблюдалось, что подтверждает меньшее воздействие речного стока на исследуемую акваторию при первой работе на разрезе. В 2015 г. диапазон величины  $p\text{CO}_2$  на разрезе был 515–2030 ppm. Даже в поверхностных водах величина  $p\text{CO}_2$  была значительно выше равновесной с атмосферой. Наиболее высокие величины  $p\text{CO}_2$  (более 2000 ppm) были отмечены в придонных водах речной части разреза (рис. 5а).

Общее содержание растворенного неорганического углерода ( $C_{\text{tot}}$ ) по результатам всех съемок было практически одинаковым, естественно с учетом того, что в 2015 г. разрез имел большую протяженность и подходил ближе к устью протоки. Диапазон наблюдавшихся величин  $C_{\text{tot}}$  был 13.6–29.6 мг/л, среднее содержание 23.8 мг/л. Во время съемок 2017 г. диапазон содержания  $C_{\text{tot}}$  составлял 16.7–27.3 (среднее 23.7) мг/л и 12.7–27.4

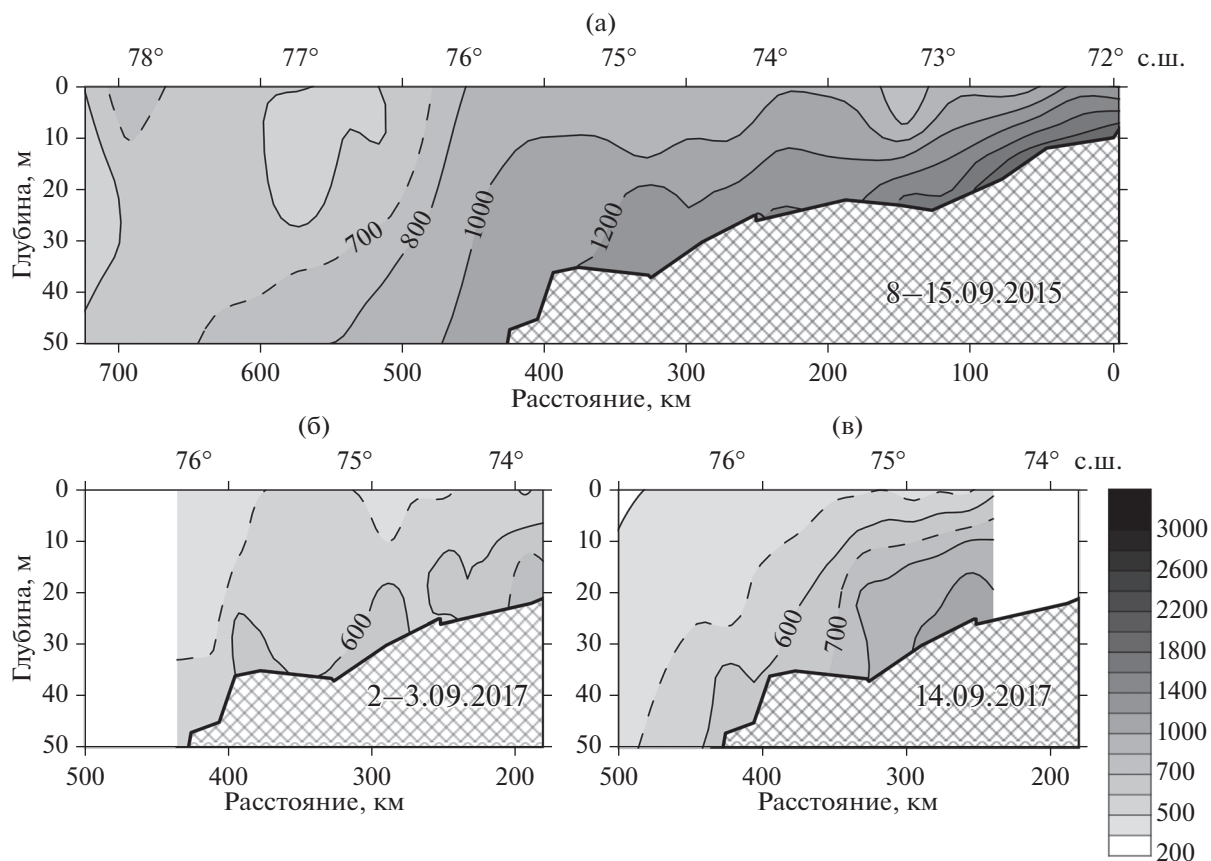


Рис. 5. Величина  $p\text{CO}_2$  (ppm) на разрезе в приустьевом районе р. Лена по результатам съемок НИС “Академик Мстислав Келдыш”: (а) – 8–15.09.2015, (б) – 2–3.09.2017, (в) – 14.09.2017.

(среднее 22.6) мг/л соответственно для 1 и 2 съемок. Распределение содержания  $C_{\text{tot}}$  на разрезе в 2015 и 2017 гг. очень похоже. Наблюдалось увеличение содержания с глубиной и к мористой части разреза (рис. 6).

Среднее содержание растворенного неорганического углерода на разрезе было практически одинаковым по результатам всех 3 съемок, примерно 23 мг/л. Более значительно менялся от съемки к съемке диапазон наблюдавшихся величин, что связано, естественно, с протяженностью разрезов. По линии смешения вод была посчитана разность между теоретической и фактически наблюдаемыми величинами содержания суммарного растворенного неорганического углерода ( $\Delta C_{\text{tot}}$ ), растворенного неорганического фосфора ( $\Delta P$ ) и растворенного кремния ( $\Delta Si$ ).

Пространственное распределение  $\Delta C_{\text{tot}}$  сильно отличалось по результатам различных съемок (рис. 7). В 2015 г. величина ( $\Delta C_{\text{tot}}$ ) менялась от  $-388$  до  $199 \mu\text{M}$ , среднее  $9 \mu\text{M}$ . Выделение углерода наблюдалось в придонном слое речной части разреза. Поглощение углерода отмечено на поверхности отдельными “пятнами” (рис. 7а). Близкие зна-

чения были получены и для 1-й съемки 2017 г., диапазон наблюдавшихся величин от  $-53$  до  $103 \mu\text{M}$ , среднее по разрезу  $7 \mu\text{M}$ . По результатам 2-й съемки 2017 г. диапазон был значительно меньше, от  $-1.5$  до  $8 \mu\text{M}$ , а средняя величина всего  $0.8 \mu\text{M}$ . Поглощение углерода наблюдалось в мористой части разреза. Поскольку степень насыщения кислорода была везде меньше 100%, сложно связать убыль  $C_{\text{tot}}$  с поглощением его в процессе образования нового ОВ. Скорее всего, за падение содержания углерода ответственна “элементарно-органическая пробка”, где идет флокуляция органики и оксигидратов железа и алюминия и перевод их из раствора в донные осадки [3].

Схожий характер имело и распределение на разрезе величин изменения растворенного неорганического фосфора ( $\Delta P$ ) и растворенного кремния ( $\Delta Si$ ). В придонных водах везде наблюдается положительная величина  $\Delta Si$ , тут происходит выделение растворенного Si из верхней части осадков. Поглощение отмечается практически во всех поверхностных водах. В 2015 г. диапазон  $\Delta Si$  был от  $-14.0$  до  $24.1 \mu\text{M}$ , среднее по всему разрезу  $1.6 \mu\text{M}$ . В 2017 г. во время обоих съемок диапазон

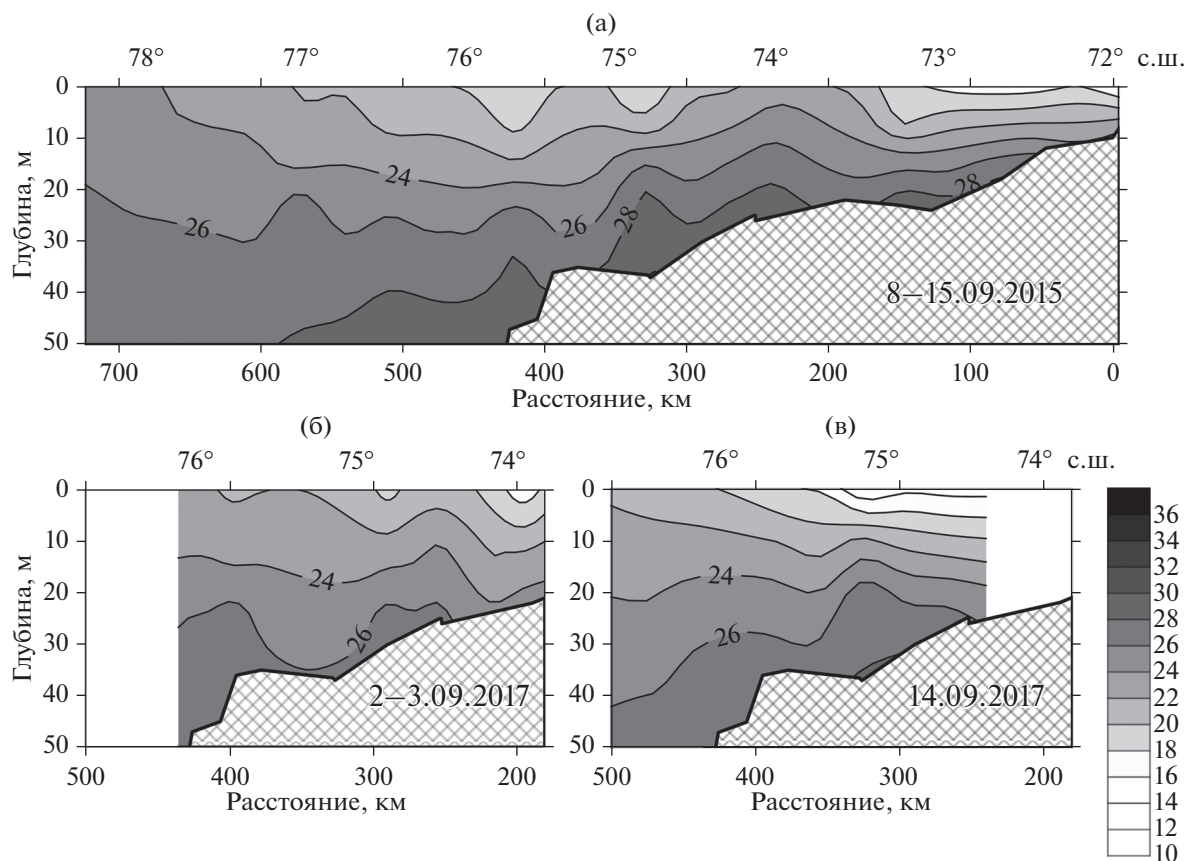


Рис. 6. Содержание  $C_{\text{tot}}$  (мг/л) на разрезе в приустьевом районе р. Лена по результатам съемок НИС “Академик Мстислав Келдыш”: (а) – 8–15.09.2015, (б) – 2–3.09.2017, (в) – 14.09.2017.

изменения Si был от  $-6$  до  $13 \mu\text{M}$ . Средняя величина ( $\Delta\text{Si}$ ) по первой съемке была  $2 \mu\text{M}$ , а по второй близка к 0. Как говорилось выше, невысокое содержание кислорода и степени его насыщения позволяют с большой вероятностью отнести убыль Si в поверхностных водах с процессами его поглощения на геохимическом разделе река–море.

Динамика растворенного неорганического фосфора ( $\Delta\text{P}$ ) имеет схожий вид с величиной  $\Delta\text{Si}$  в речной части разрезов. В мористой части наблюдаются существенные отличия  $\Delta\text{P}$  от  $\Delta\text{Si}$ . Связано это, вероятно, с большей лабильностью фосфора. В 2015 г. диапазон  $\Delta\text{P}$  был от  $-0.2$  до  $0.8 \mu\text{M}$ , среднее по всему разрезу близко к 0. В 2017 г. во время обеих съемок диапазон изменения  $\Delta\text{P}$  был от  $-0.8$  до  $0.5 \mu\text{M}$ . Средняя величина  $\Delta\text{P}$  по первой съемке была близка к 0, а по второй близка  $0.15 \mu\text{M}$ .

Для того, что бы более достоверно оценить основные факторы, влияющие на изменение содержания  $C_{\text{tot}}$  по разрезу, можно воспользоваться величиной кажущегося потребления кислорода (AOU – Apparent Oxygen Utilization), которая пред-

ставляет собой разность между равновесной и реальной концентрацией кислорода в водной среде. Расчет величины равновесной с атмосферой концентрации кислорода  $O_{\text{eq}}$  ( $\mu\text{M}$ ) проводился с использованием уравнения [29]. Избыток кислорода (AOU < 0) свидетельствует о преобладании продукционных процессов над деструкционными, его дефицит (AOU > 0) говорит об увеличении доли деструкционных процессов. Диапазон изменения AOУ, как по результатам работ в 2015 г., так и в 2017 г. был практически одним и тем же, от 2–15 до 260–290 мкг-ат/л, средняя величина около 100 мкг-ат/л. Наиболее высокие значения AOУ были в придонном слое станций речной части разреза, а наиболее низкие на поверхности в средней и мористой частях разреза (рис. 8). Интересно, что понижение величины AOУ в центральной части разреза совпадало с понижением солености воды. То есть, где в большей степени сказывалось присутствие речных вод.

Аналогичным образом определяется кажущееся потребление углерода (ACU – Apparent Carbon Utilization):

$$\text{ACU} = [\text{DIC}_{\text{eq}}] - [\text{DIC}_{\text{real}}], \quad (3)$$



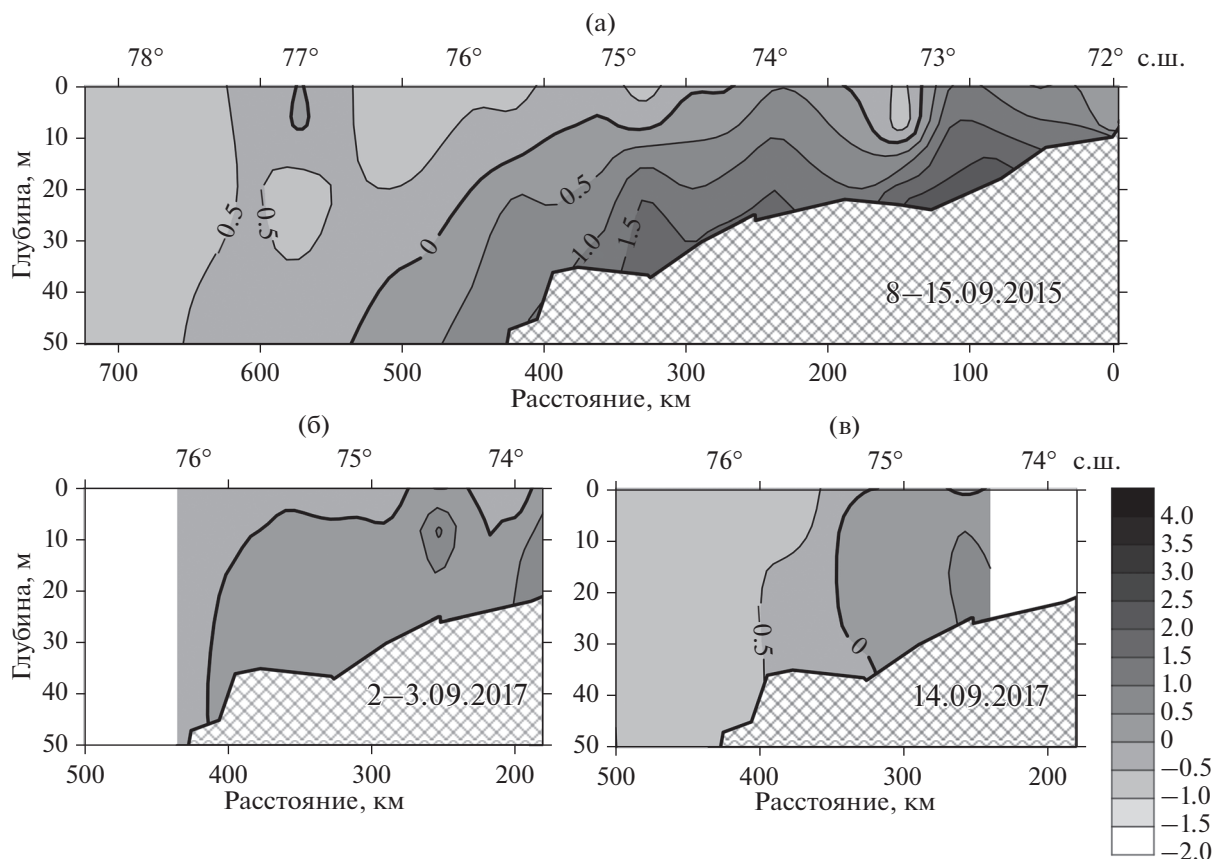


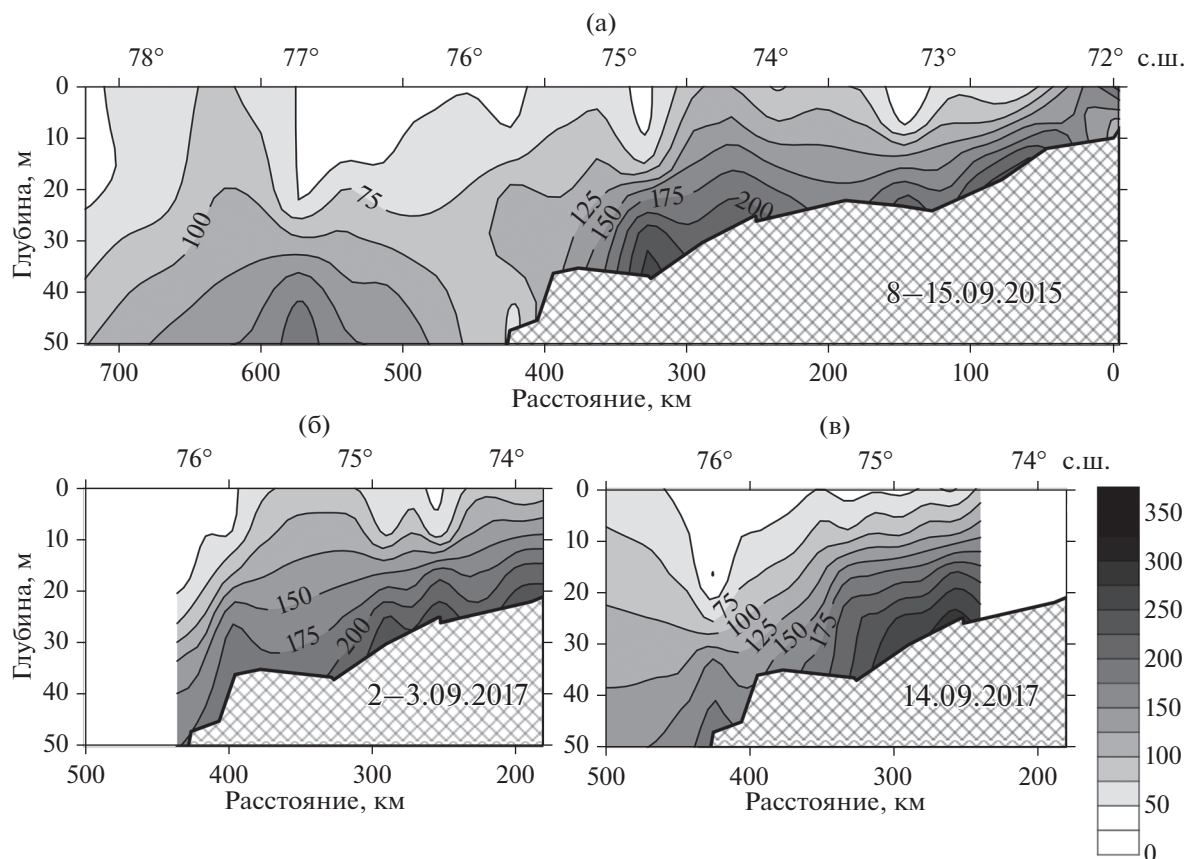
Рис. 7. Содержание  $\Delta C_{tot}$  (мг/л) на разрезе в приустьевом районе р. Лена по результатам съемок НИС “Академик Мстислав Келдыш”: (а) – 8–15.09.2015, (б) – 2–3.09.2017, (в) – 14.09.2017.

где  $DIC_{eq}$  – концентрация неорганического углерода, соответствующая равновесному с атмосферой парциальному давлению углекислого газа (было принято 400 мкатм) и измеренному значению  $Alk$ ,  $DIC_{real}$  – наблюдавшаяся концентрация  $C_{tot}$ , в данной работе рассчитанная на основании измеренных значений рН и щелочности.

Величина  $ACU$  также отражает баланс продукционно-деструкционных процессов: если  $ACU > 0$ , то преобладают продукционные процессы; в случае  $ACU < 0$ , преобладает окисление  $OB$  [21]. По данным 2015 г. по всему разрезу величина  $ACU$  была отрицательной. Даже там, где по уравнению смещения (2) могла наблюдаться убыль  $C_{tot}$ . Это согласуется с низкой величине насыщения растворенного кислорода и положительной по всему разрезу величине  $AOU$ . Наименьшая величина  $ACU$  (менее  $-0.2$  mM) отмечена в придонных водах речной части разреза (рис. 9а), где и можно ожидать наибольшего выделения растворенного углерода в воду. На разрезах 2017 г. (рис. 9б, 9в) диапазон изменения величины  $ACU$  значительно меньше, даже с учетом небольшой протяженности разрезов. Наибольшая интенсивность по-

ступления углерода в воду (величина  $ACU$  менее  $-0.1$  mM) наблюдалась так же в придонных водах речной части разрезов. Очень интересным кажется то, что на самой мористой станции разреза, выполненного 14.09.2017 (ст. № 5623), глубже 15 м, где начинаются морские воды с соленостью более 32 psu и отрицательной температурой, величина  $ACU$  становится положительной, доходя до 0.05 mM. Теоретически здесь возможно и поглощение  $C_{tot}$  из воды. Так же и по уравнению смещения (2) на этой станции могло проходить извлечение углерода из воды, величина  $\Delta C_{tot}$  составляла от  $-1.7$  до  $-1.2$  мгС/л (рис.7).

Извлечение биогенных элементов и углерода из морской воды фитопланктоном и соответствующая этому продукция кислорода происходят в определенных стехиометрических соотношениях [2]. Уменьшение содержания кислорода (увеличение  $AOU$ ) и прирост общего растворенного неорганического углерода ( $ACU$ ) должны быть связаны линейным соотношением  $AOU/ACU \approx -1.3$  [20]. Если это отношение меньше или равно  $-1.3$ , то изменение содержания растворенного углерода в



**Рис. 8.** Кажущееся потребление кислорода АОУ ( $\mu\text{M}$ ) на разрезе в приустьевом районе р. Лена по результатам съемок НИС “Академик Мстислав Келдыш”: (а) – 8–15.09.2015, (б) – 2–3.09.2017, (в) – 14.09.2017.

воде можно полностью объяснить окислением или синтезом ОВ. На рис. 10 показано распределение значения АОУ/АСУ на разрезе. Закрашенные части разреза показывают, где изменение  $C_{\text{tot}}$  было больше, чем это можно ожидать по стехиометрической модели. Видно, в 2015 г. воды, где изменение  $C_{\text{tot}}$  не могло быть объяснено только поступлением углерода при окислении ОВ, занимали больше половины разреза. В речной части разреза величина АОУ/АСУ более  $-1.3$  отмечалась по всему столбу воды, где на поверхности понижалась величина солёности.

Можно предположить, в 2017 г. окисление ОВ в большей степени влияло на изменение содержания растворенного углерода. Увеличение отношения АОУ/АСУ отмечалось только в мористой части разреза. Вероятно, такое различие распределения и динамики растворенного углерода связано с изменением объема стока и, следовательно, его химического состава. Вероятно, речные воды в 2015 г. содержали большее количество углерода и биогенных элементов (таблица), чем в 2017 г. Низкое содержание растворенных веществ характерно для периода высокого стока, напри-

мер, паводка или половодья. Учитывая сроки проведения работ можно предположить, что работы 2015 г. проводились уже в преддверии зимней межени, когда объем стока невелик, а концентрации растворенных химических элементов увеличиваются в результате того, что возрастает доля грунтового питания. С другой стороны, можно предположить, что во время работ 2015 г. был выше вынос растворенного вещества при деградации мерзлотных пород. Этим можно объяснить и значительное увеличение величины  $p\text{CO}_2$  в 2015 г. по сравнению с 2017 г.

Причиной различия может быть и изменение количества взвешенного вещества. Среднее содержание взвешенных наносов в нижнем течении р. Лены  $39 \text{ г/м}^3$  [3]. Из крупных рек Арктического региона воды очень немногих несут большее количество наносов. Учитывая объем стока, количество взвешенного вещества, выносимого р. Лена, наибольшее из рек региона – 20.7 млн. т в год [3]. Кроме того, среднее содержание  $C_{\text{орг}}$  во взвеси р. Лены оценивается 4.4% [15], что выше среднего содержания для рек региона. Естественно, содержание и временная динамика взвешенного веще-

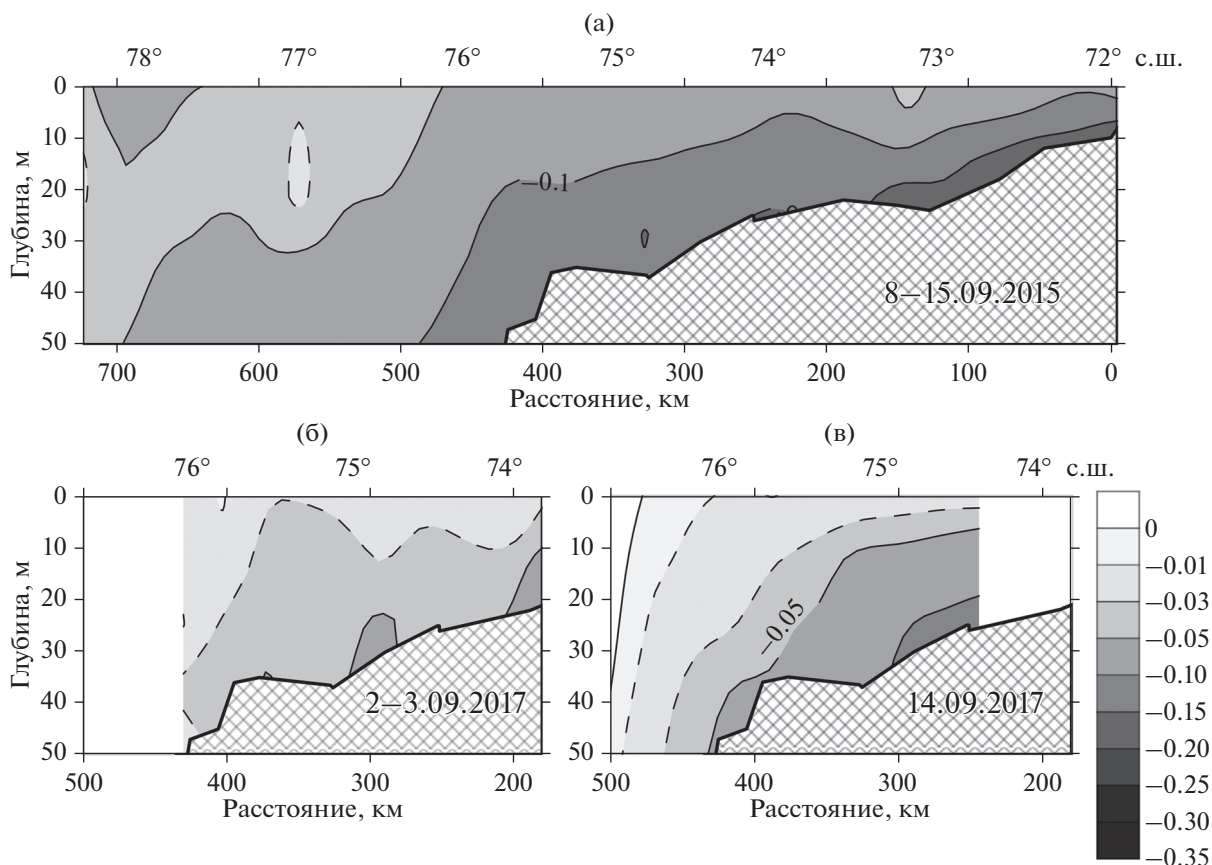


Рис. 9. Кажущееся потребление углерода АСУ (mM) на разрезе в приустьевом районе р. Лена по результатам съемок НИС “Академик Мстислав Келдыш”: (а) – 8–15.09.2015, (б) – 2–3.09.2017, (в) – 14.09.2017.

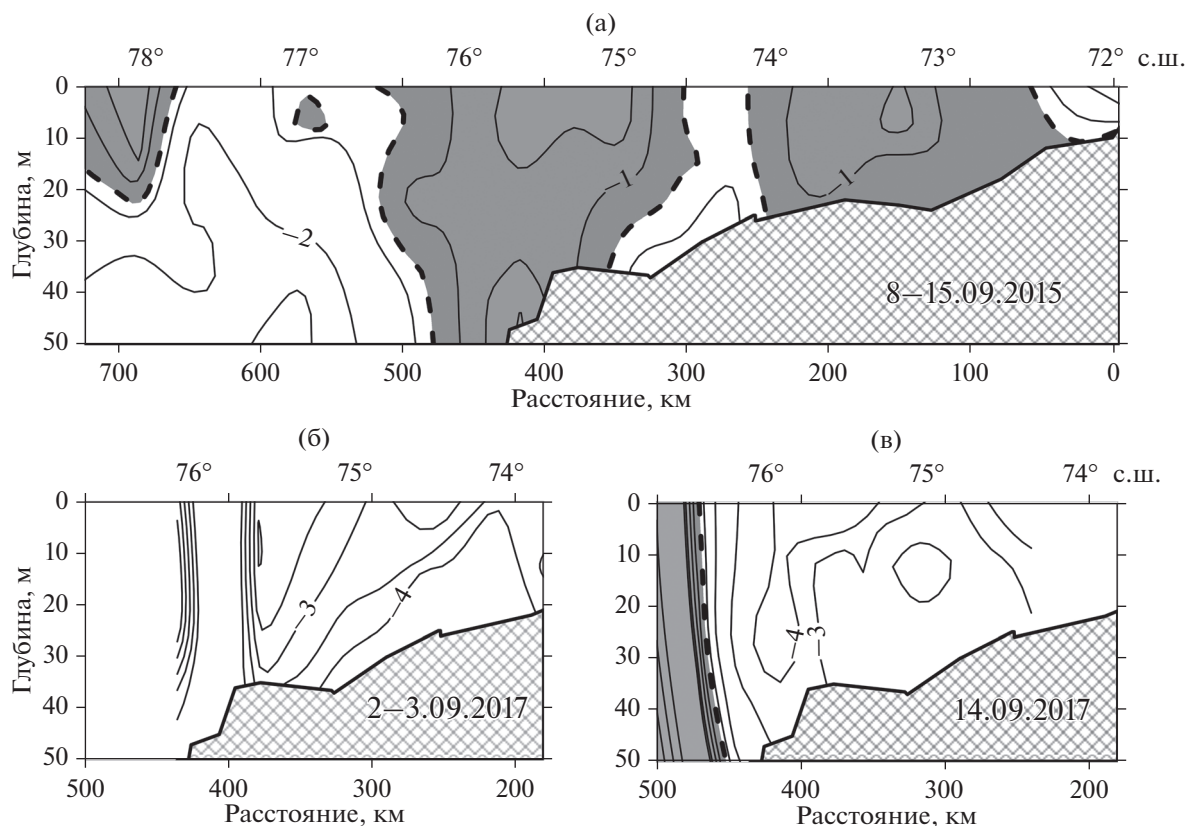
ства будут сильно влиять на химию вод зоны река–море, особенно на карбонатную систему вод. По данным величины показателя ослабления света (ПО), напрямую зависящего от содержания взвешенного вещества, прослеживается трехслойная структура профиля ленского разреза с очень резкой границей, которая точно соответствовала изменениям температуры и солёности. Высокие значения ПО наблюдались в поверхностном и в придонном слоях. Существование такой структуры прослеживается на расстоянии от 150 до 450 км от берега. Но в 2015 г. величина ПО была выше, чем в 2017 г. В 2015 г. значения ПО в верхнем и нижнем, придонном, слоях, были чрезвычайно высоки, ПО достигал  $12 \text{ м}^{-1}$ . В 2017 г. на поверхности ПО был от 0.6 до  $3.0 \text{ м}^{-1}$ , в придонных водах на речных станциях разреза немногим превышали  $9 \text{ м}^{-1}$ . Можно ожидать, что сток взвешенного вещества в 2015 г. на момент проведения работ был значительно выше, чем в 2017 г.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Распределение гидрохимических параметров в 2015 г. (63-й рейс НИС “Академик Мстислав Келдыш”)

и в 2017 г. (69-й рейс НИС “Академик Мстислав Келдыш”) обладают многими общими чертами. Связано это, в первую очередь, с основным фактором, определяющим гидрологический и гидрохимический режим района – стоком р. Лены. Существенное воздействие материкового стока распространяется на весь верхний деятельный слой разреза. Глубина слоя скачка плотности сильно изменялась от станции к станции, но в целом увеличивалась с юга на север от 3–4 м до 15 м по мере усиления влияния морских вод. По результатам всех съемок в центральной части разреза на поверхности наблюдается присутствие более соленых вод. Данный факт можно объяснить интрузией более соленых вод или орографическим апвеллингом. Сходство гидрохимической структуры по результатам всех съемок связано и с тем, что все они проходили примерно в одно время года – конец осенне-летнего и начало зимнего сезона.

В водах по результатам всех съемок окисление ОВ преобладало над процессами его синтеза. Насыщение вод кислородом нигде не достигало 100%. В то же время и не наблюдалось наличие



**Рис. 10.** Отношение величин AOU и ACU на разрезе в приустьевом районе р. Лена по результатам съемок НИС “Академик Мстислав Келдыш”: (а) – 8–15.09.2015, (б) – 2–3.09.2017, (в) – 14.09.2017. Темным цветом отмечено значение AOU/ACU более  $-1.3$  (примечание в тексте). Пунктирной линией показана изолиния  $-1.3$ .

так называемых “застойных” вод, насыщенных кислородом всего на 30–50%, которые считаются особенностью придонной структурной зоны юго-восточной части моря Лаптевых, подверженной влиянию речного стока [7].

Расчет величин AOU и ACU показывает, что в 2015 г. увеличение содержания растворенного неорганического углерода по линии смешения река–море было выше, чем это может быть обеспечено окислением ОВ. В 2017 г. практически все поступление растворенного неорганического углерода в воду могло происходить за счет деструкции растворенного и взвешенного ОВ. Измерения ПО показывают, что на момент проведения работ сток взвешенного вещества Лены в 2015 г. был значительно выше, чем в 2017 г. Это и отразилось на состоянии компонентов карбонатного равновесия вод и их динамики.

Работа выполнена в рамках государственного задания ФАНО (тема № 0149-2018-0035), проекта РНФ № 1450-00095 (сбор полевого материала), проекта РФФИ № 16-05-00055 (обработка данных).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бычков А.С., Павлова Г.Ю., Кропотов В.А. Карбонатная система // Химия морской воды и аутигенное минералообразование. М.: Наука, 1989. С. 49–111.
2. Виноградов М.Е., Цейтлин В.Б., Сапожников В.В. Первичная продукция // Журнал общей биологии. 1992. Т. 53. № 3. С. 314–327.
3. Гордеев В.В. Геохимия системы река–море. М.: Матушкина И.И., 2012. 452 с.
4. Зубакина А.Н. Особенности гидрохимического режима устьевой области Лены // Тр. ГОИН. 1979. Т. 143. С. 69–76.
5. Маккавеев П.Н. Растворенный неорганический углерод в водах Карского моря и устьях рек Обь и Енисей // Океанология. 1994. Т. 34. № 5. С. 668–672.
6. Никаноров А.М., Иванов В.В., Брызгалов В.А. Реки российской Арктики в современных условиях антропогенного воздействия. Ростов-на-Дону: Изд-во “НОК”, 2007. 280 с. ISBN 978-5-8431-0092-6.
7. Пивоваров С.В. Химическая океанография Арктических морей России. СПб: Гидрометеоздат, 2000. 86 с.
8. Пипко И.И., Пугач С.П., О.В. Дударев и др. Карбонатные параметры вод реки Лены: характеристики

- и распределение // Геохимия. 2010. № 11. С. 1206–1213.
9. *Пипко И.И., Пугач С.П., Семилетов И.П. и др.* Карбонатные характеристики вод материкового склона Северного Ледовитого океана // Докл. РАН. 2011. Т. 438. № 5. С. 699–704.
  10. Ресурсы поверхностных вод СССР. Т. 17. Лено-Инди́гирский район / Под ред. Шестакова А.В. Л.: Гидрометеиздат, 1967. 312 с.
  11. *Романкевич Е.А., Ветров А.А.* Цикл углерода в арктических морях России. М.: Наука. 2001. 302 с.
  12. Руководство по химическому анализу морских вод. РД 52.10.242-92. СПб.: Гидрометеиздат, 1993. 264 с.
  13. Руководство по химическому анализу морских и пресных вод при экологическом мониторинге рыбохозяйственных водоемов и перспективных для промысла районов Мирового океана / Ред. Сапожников В.В. М.: Изд-во ВНИРО, 2003. 202 с.
  14. *Русанов В.П.* Гидрохимическая характеристика поверхностных вод Арктического бассейна. Биология Центрального Арктического бассейна. М.: Наука, 1980. С. 15–35.
  15. *Савенко В.С.* Химический состав взвешенных наносов рек мира. М.: ГЕОС, 2006. 175 с.
  16. *Семилетов И.П.* Разрушение мерзлых пород побережья как важный фактор в биогеохимии шельфовых вод Арктики // Докл. РАН. 1999. Т. 368. № 5. С. 679–682.
  17. *Смирнов А.А.* Проникновение речных вод в Карское море и море Лаптевых // Труды Арктического научно-исследовательского института. Л.: Морской транспорт, 1955. Т. 72. Вып. 2. С. 92–104.
  18. Современные методы гидрохимических исследований океана / Ред. Бордовский О.К., Иваненков В.Н. М.: ИОРАН. 1992. 200 с.
  19. *Степанова С.В., Полухин А.А., Костылева А.В.* Гидрохимическая структура вод в восточной части моря Лаптевых осенью 2015 г. // Океанология. 2017. Т. 57. № 1. С. 57–66.
  20. *Стунжас П.А.* Разделение вод Енисея и Оби в Карском море по щелочности и кремнию // Океанология. 1995. Т. 35. № 2. С. 215–219.
  21. *Тищенко П.П., Тищенко П.Я., Звалинский В.И. и др.* Карбонатная система Амурского залива (Японское море) в условиях гипоксии // Океанология. 2011. Т. 51. № 2. С. 246–257.
  22. Эстуарно-дельтовые системы России и Китая: гидролого-морфологические процессы, геоморфология и прогноз развития / Под ред. Коротаева В.Н. и др. М.: ГЕОС, 2007. 445 с.
  23. *Gordeev V.V., Sidorov I.S.* Concentrations of major elements and their outflow into the Laptev Sea by the Lena River // Marine Chemistry. 1993. V. 43. P. 33–45.
  24. *Gordeev V.V., Martin J.-M., Sidorov I.S. et al.* A reassessment of the Eurasian river input of water, sediment, major elements, and nutrients to the Arctic Ocean // American J. Science. 1996. V. 296. P. 664–691.
  25. *Makkaveev P.N.* The total alkalinity in the anoxic waters of the Black sea and in sea-river mixture zones. Inter-governmental Oceanographic Commission. Joint IOC-JGOFS CO<sub>2</sub> Advisory Panel Meeting. Seven Session. Annex V. UNESCO, 1998.
  26. *Millero F.J.* Thermodynamics of the carbon dioxide system in oceans // *Geochim. et Cosmochim. Acta.* 1995. V. 59. № 4. P. 661–677.
  27. *Pipko I.I., Semiletov I.P., Pugach S.P. et al.* Interannual variability of air-sea CO<sub>2</sub> fluxes and carbon system in the East Siberian Sea // *Biogeosciences.* 2011. V. 8. P. 1987–2007.
  28. *Semiletov I.P., Shakhova N.E., Pipko I.I. et al.* Space-time dynamics of carbon and environmental parameters related to carbon dioxide emissions in the Bior-Khaya Bay and adjacent part of the Laptev Sea // *Biogeosciences.* 2013. № 10. P. 5977–5996. doi 10.5194/bg-10-5977-2013
  29. *Weiss R.F.* The solubility of nitrogen, oxygen and argon in water and seawater // *Deep-Sea Res.* 1970. V. 17. P. 721–735.

## Dissolved Inorganic Carbon in Estuarine Area of the Lena River: Results of Expeditions in 2015 and 2017

P. N. Makkaveev, A. A. Polukhin, A. M. Seliverstova, S. V. Stepanova, A. L. Chultsova, V. A. Artemiev

During the cruises on board R/V “Akademik Mstislav Keldysh” held by SIO RAS in autumn 2015 and 2017 (63 and 69 cruises respectively) cross-sections near the estuarine area of the Lena River have been performed. Hydrochemical studies were included in scientific program of all these cruises. As one of the results, components of the carbonate system were calculated and their dynamics was studied in sea-river mixing zone. Despite the external similarity in the distribution of hydrochemical parameters, the peculiarities of the change in the content of dissolved inorganic carbon along the river-sea mixing line in 2015 and 2017 were significantly different. In 2015, the increase in the dissolved inorganic carbon content along the river-sea mixing line was higher than can be provided by the oxidation of organic matter. In 2017, virtually all the inflow of dissolved inorganic carbon into water could be due to the destruction of dissolved or suspended organic matter. The difference in the state of the components of the carbonate equilibrium of waters and their dynamics may be because at the time of the work, the runoff of suspended matter from the Lena River in 2015 was significantly higher than in 2017.