

УДК 504.456, 504.054

ПОТОКИ МЕТАНА С ПОВЕРХНОСТИ ЭВТРОФНОГО БОЛОТА: СВЯЗЬ С ГИДРОХИМИЕЙ БОЛОТНЫХ ВОД И ИЗОТОПНЫМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ РАСТВОРЕННОГО УГЛЕРОДА

© 2024 г. Е. А. Солдатова^{a, b, *}, В. Н. Колотыгина^{a, c, **}, Л. А. Кривенко^{d, ***},
В. Иванов^{a, ****}, Т. А. Кремлева^{a, *****}

^aТюменский государственный университет

Россия, 625003, Тюмень, ул. Володарского, 6

^bТомский филиал Института нефтегазовой геологии и геофизики

им. А. А. Трофимука СО РАН

Россия, 634055 Томск, пр. Академический, 4

^cТюменский индустриальный университет

Россия, 625000, Тюмень, ул. Володарского, 38

^dИнститут физики атмосферы им. А. М. Обухова РАН

Россия, 119017, Москва, Пыжевский пер., 3

*e-mail: 2a61@mail.ru; **e-mail: mns@vkolotygina.ru; ***e-mail: krivenok@ifaran.ru;

****e-mail: v.ivanov@utmn.ru; *****e-mail: t.a.kremleva@utmn.ru

Поступила в редакцию 30.08.2023 г.

После доработки 31.01.2024 г.

Принята к публикации 01.02.2024 г.

В рамках исследования эвтрофного Обского болота были проведены замеры удельных потоков метана методом эмиссионных камер и отбор проб воды на анализ общего химического состава, содержания биофильных элементов (С, N, Р) и $\delta^{13}\text{C}$ растворенного неорганического углерода. Пробоотбор произведен на открытом и облесенном участках болота, на последнем из которых происходит многолетний сброс коммунально-бытовых сточных вод. Эмиссия метана положительно коррелировала с концентрациями соединений углерода и азота и содержанием растворенного органического углерода в болотной воде. На обоих участках отмечена более высокая эмиссия метана из обводненных микропонижений по сравнению с сухими повышенными элементами микроландшафта. Наиболее интенсивная эмиссия наблюдалась из микропонижений облесенного участка вблизи источника загрязнения, экстремальные значения удельных потоков CH_4 здесь превышали фоновые почти в 30 раз. Однако уже на расстоянии 160 м от сброса сточных вод потоки метана снижались до фоновых значений вместе с концентрацией практически всех соединений азота и углерода, растворенных в воде. Таким образом, можно заключить, что загрязнение сточными водами значительно влияет интенсивность потоков метана, увеличивая пузырьковую эмиссию метана вблизи источника загрязнения. Изотопный состав растворенного неорганического углерода (DIC) на облесенном участке ($\delta^{13}\text{C}\text{-DIC}$ -9.64 — -9.21 ‰) оказался тяжелее, чем на открытом (-12.83 — -11.24 ‰). Отмечалось также утяжеление изотопного состава растворенного неорганического углерода на открытом участке болота по мере удаления от суходола, коррелирующее с ростом удельных потоков метана. Полученные данные свидетельствуют о более активном протекании процессов метаногенеза на облесенном участке по сравнению с открытым и на открытом по мере удаления от суходола, а также о потенциальной эффективности использования $\delta^{13}\text{C}\text{-DIC}$ в качестве маркера распространения загрязнения сточными водами, по крайней мере на Обском болоте.

Ключевые слова: эмиссия метана, микрорельеф, парниковые газы, стабильные изотопы углерода, сточные воды, антропогенное воздействие, Обское болото

DOI: 10.31857/S0016752524060052, **EDN:** JAWQGW

ВВЕДЕНИЕ

Одной из наиболее актуальных проблем человечества является глобальное изменение климата, основная причина которого — это увеличение в атмосфере доли парниковых газов, прежде всего углекислого газа и метана (Birdsey, 2011; IPCC,

2021). Торфяные болота обеспечивают постоянный сток в них углекислого газа из атмосферы, а секвестрированный в торфяных залежах углерод исключается из дальнейшего оборота и накапливается в течение длительного периода. В торфяниках аккумулируется больше углерода, чем в любой другой наземной экосистеме, тем самым, болота

занимают первое место перед степями и лесами по содержанию запасов устойчивого органического вещества на единицу площади (IPCC, 2021; Заварзин, 1994; Dise, 2009). Считается, что благодаря незамкнутости круговорота веществ, когда экосистема получает больше энергии и вещества, чем отдает, связывание углерода в болотах происходит на длительный период. С другой стороны, процессы анаэробного разложения приводят к образованию метана (CH_4), газа, парниковый эффект которого в 28 раз превосходит эффект от диоксида углерода (CO_2) (IPCC, 2021). Известно, что темпы секвестрации углерода торфяниками сильно различались в течение голоцена (последние 12 тыс. лет) и что пиковые накопления углерода наблюдались в периоды более теплого климата (Yu Z et al., 2011; Инишева и др., 2013). Это повышает вероятность того, что в ближайшем будущем в условиях глобального потепления торфяники будут оказывать общее охлаждающее (компенсационное) воздействие на тепловой баланс атмосферы, поскольку эффект от удаления долгоживущего атмосферного CO_2 в конечном счете превосходит последствия высвобождения короткоживущего CH_4 (Frolking, Roulet, 2007). Однако баланс между накоплением и эмиссией углерода может быть положительным или отрицательным (Заварзин, 1994) и связан как с различными природными факторами, так и с особенностями антропогенной нагрузки на экосистему. В ряде исследований, например (Dise, 2009; Narendra et al., 2018), описано, как понижение уровня грунтовых вод в торфяниках, подобно длительной засухе, первоначально приводило к потере почвенного углерода в результате дыхания, а последующее уплотнение торфяных отложений фактически возвращало систему в исходное состояние. И наоборот, повышение уровня грунтовых вод стимулировало прирост растительности и торфонакопление, что способствовало накоплению углерода, но в последствии приводило к понижению уровня грунтовых вод относительно поверхности торфа и увеличению аэрации верхнего слоя залежи, снова приводя к потере углерода. Известно, что интенсивность эмиссии метана во многом зависит от окислительно-восстановительных условий (в том числе, Walter, Heimann, 2000). Сброс неочищенных сточных вод с высоким содержанием органического вещества может заметно влиять на эмиссию метана, поскольку способствует изменению гидрохимического и гидрологического режимов и, как следствие, изменению окислительно-восстановительных условий в верхней части торфяной залежи. Для подтверждения этой гипотезы и первичной оценки степени влияния сброса неочищенных сточных вод на баланс углерода эвтрофного болота нами был изучен химический состав болотных вод и изотопный состав растворенного неорганического углерода и измерены удельные потоки метана на открытом и облесенном участках Обского болота.

ОБЪЕКТ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве объекта исследования выбраны участки эвтрофного Обского болота, расположенного в долине реки Оби в Шегарском районе Томской области. Район исследования относится к подтаежной зоне и представлен типичными для нее экосистемами. Обширные участки на плакорах занимают смешанные сосново-березовые леса с примесью осины и богатым травяным ярусом, представленным разнотравьем с высокой долей злаковых. Открытые участки, нередко ранее мелиорированные, заняты под пашни. Заболачивание происходит в понижениях рельефа, вблизи озер, в речных поймах и староречьях.

Торфяные отложения относятся к низинному типу со средней мощностью залежи 3.2 м и максимальной — 6 м (Schipper et al., 2007). Облесенный участок Обского болота, расположенный к югу от села Мельниково, и открытый участок Обского болота, расположенный в 2.5 км южнее от села Нашеково, характеризуются средней зольностью торфа 28.7 %, степенью разложения 34 % и значениями pH от 5.5 до 7.3 (Савичев и др., 2013). Облесенный участок представляет собой труднопроходимый березово-папортниковый лес с развитым кустарниковым ярусом, содержание влаги в залежи в среднем 83.7 % (Савичев и др., 2013), в понижениях естественно дренированной залежи большую часть года застаивается вода. Открытый участок по большей части представлен папоротниково-осоковыми и вахтово-осоковыми гипновыми топиями (*C. chordorrhiza*, *Carex diandra*, *D. sendtneri*, *Drepanocladus aduncus*, *Bryum pseudotriquetrum*). Ближе к центральной части располагается топь с отдельными слабоориентированными грядами, поросшими редким древостоем из сосны обыкновенной (*Pinus sylvestris*), березы пушистой (*Birtula pubescens*) и ели сибирской (*Picea obovata*).

Облесенный участок включает в себя створ сосредоточенного выпуска сточных вод жилищно-коммунального хозяйства с. Мельниково, пункты наблюдений располагались в 40 м (ОВ-I-08), 100 м (ОВ-I-07) и 160 м (ОВ-I-06) от точки сброса сточных вод (рис. 1), находящегося на границе с суходолом. На открытом участке — в 100 м (ОВ-IV-05), 200 м (ОВ-IV-04) и 300 м (ОВ-IV-03) метрах от суходола.

Уровень влажности участка, включая влагу в растениях, может существенно влиять на разложение органического материала, фотосинтез и потоки парниковых газов. Нормализованный индекс влажности (NDMI) (Kaverin et al., 2022), полученный из комбинации каналов мультиспектральных изображений спутника Sentinel-2 помог получить представление о содержании влаги в растениях и почве двух участков по состоянию на ближайшую к периоду опробования, доступную для анализа дату — 11.07.2023 (рис. 1). Для открытого участка значения

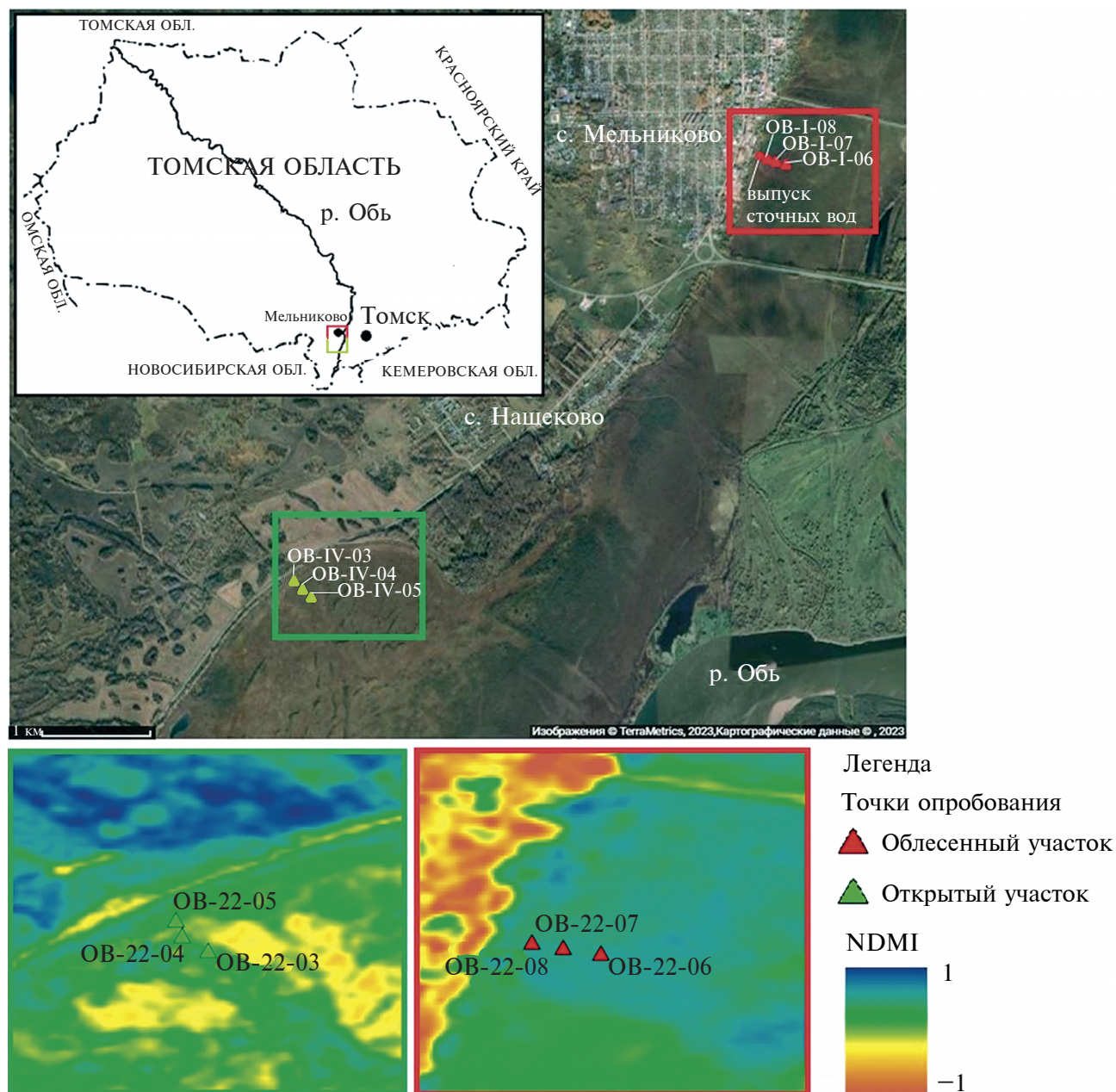


Рис. 1. Схема размещения пунктов наблюдений за химическим составом вод Обского болота и удельными потоками метана в июне 2022 г. и распределение значений индекса влажности (NDMI) со спутникового снимка Sentinel-2 в районе пунктов наблюдений на ближайшую к периоду опробования доступную для анализа дату.

ячеек (пикселей) показали умеренные значения и составили от 0.26 до 0.33. Значения для облесенного участка превышают 0.4, представляя высокий полог растительности с высокой концентрацией влаги. Мы также рассмотрели доступные мультиспектральные изображения за июнь — начало июля 2021, 2022, 2023 гг. и получили аналогичные результаты как для открытого, так и для облесенного участков по состоянию на конец июня—начало июля.

Сточные воды, сбрасываемые в Обское болото, характеризуются как гидрокарбонатно-хлоридные натриевые, с высоким содержанием аммония

(64 мг/л), фосфатов (18 мг/л), хлоридов (160 мг/л) и сульфатов (50 мг/л) (Иванова и др., 2020).

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Отбор проб воды и замер удельных потоков метана проводились 24–25 июня 2022 года. Измерения проходили в светлое время суток при приблизительно одинаковых погодных условиях.

Диффузионные удельные потоки метана были измерены камерным методом: плавающей камерой

в случае достаточно высокого уровня болотных вод в обводненных микропонижениях (Tremblay et al., 2005) и статической камерой для микроповышений (более сухих участков) (Hutchinson, Mosier, 1981; Глаголев и др., 2010) и микропонижений с недостаточной площадью свободной поверхности воды для установки плавающей камеры. Замеры концентрации парниковых газов проводили в режиме реального времени в герметично установленной темной камере, покрытой светоотражающей плёнкой для предотвращения нагрева в результате действия солнечных лучей (Глаголев и др., 2010). Камера при помощи трубок подсоединялась к портативному газоанализатору (GasScouter G4301, Picarro), который определяет концентрацию парниковых газов во время измерения с частотой один раз в 3 секунды. Статическая камера имела форму куба с объемом 0.07 м³, устанавливалась на врезанное в торф стальное основание площадью 0.13 м². Плавающая камера представляла собой пластиковую емкость с поплавками; объём надводной части камеры 0.01 м³, площадь охвата водной поверхности — 0.08 м². В пределах каждого участка (облесенного и открытого) было выбрано 3 точки наблюдений (рис. 1), расположенные на разном удалении от суходола, максимально приближенные к точкам опробования многолетних гидрохимических наблюдений (Савичев и др., 2013; Иванова и др., 2020). На каждой из точек наблюдения было выбрано одно повышение микрорельефа (более сухая часть с кочками) и одно обводненное понижение (или, для топи, наиболее обводненная часть). Таким образом на каждой точке наблюдений измерения проводилось на двух элементах микрорельефа (далее условно: микропонижение и микроповышение). Замеры удельных потоков метана на каждом элементе микрорельефа производились минимум в пятикратной повторности, время экспозиции для получения одного значения удельного потока составляло 4–5 минут. Метеорологические параметры (температура воздуха, атмосферное давление, влажность, скорость ветра) в процессе измерения удельных потоков метана замеры с помощью портативной метеостанции Kestrel 5000 (США).

Удельные потоки рассчитывались при помощи аппроксимации полученных значений линейной регрессией в координатах время-концентрация по уравнению:

$$F_{\text{диф}} = \frac{a \times p \times V \times M}{100 \times R \times T_{\text{возд}} \times S}, \quad (1)$$

где $F_{\text{диф}}$ — диффузионный удельный поток ПГ, мг(газа)/м²/ч; a — угловой коэффициент линейной регрессии изменения концентрации газа в камере со временем, %/ч; p — среднее атмосферное давление за измерение, Па; V — объем камеры, м³; M — молярная масса метана, 16040 мг/моль; R — универсальная газовая постоянная, 8.3145 Дж/моль/К;

$T_{\text{возд}}$ — средняя температура воздуха за измерение, К; S — площадь основания камеры, м².

Согласно тесту Андерсона–Дарлинга (проведен в Statistic Toolbox Matlab 7.10.0 для уровня значимости 0.05), распределение полученных удельных потоков метана практически во всех случаях отлично от нормального (за исключением микропонижений открытого участка и микроповышений облесенного), поэтому в качестве оценки математического ожидания измеренных удельных потоков для облесенного и открытого участков в целом, а также для отдельных точек наблюдений и элементов микрорельефа использовалось медианное значение. Отметим, что отличный от нормального (а именно — логнормальный) характер распределения удельных потоков метана отмечается в литературе ранее (Паников, 1995; Глаголев, Сабреков, 2008; Глаголев, Шнырев, 2008; Kazantsev et al., 2018), где также освещены возможные причины данного явления.

Помимо измерения удельных потоков, на точках наблюдения осуществлялся замер быстротекущих физико-химических параметров воды в обводненных микропонижениях и отбор проб воды с глубины 5–10 см с последующим анализом химического состава и изотопного состава растворенного неорганического углерода ($\delta^{13}\text{C-DIC}$). Пробы на общий химический анализ отбирали в пластиковые бутылки объемом 0.5 л, пробы для анализа растворенного углерода и азота и изотопный анализ отбирали во флаконы из темного стекла объемом 50 мл, предварительно отфильтровав через шприцевой фильтр с размером пор 0.22 мкм (материал фильтра — нейлон).

Параметры pH, электропроводность и температуру воды определяли с помощью портативного мультиметра (HI98194, HANNA Instruments). Окислительно-восстановительный потенциал измеряли с помощью прибора ORP200 (HM Digital). Определение содержания компонентов карбонатной системы (CO_2 , HCO_3^- , CO_3^{2-}) в пробах проводилось методом потенциометрического титрования 0.1 н раствором NaOH с установлением конечной точки титрования с помощью pH-метра «Анион-4100» (Инфраспек-Аналит, Россия), определение содержания основных компонентов водного раствора и соединений азота и фосфора (NH_4^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , Cl^- , SO_4^{2-} , NO_2^- , NO_3^- , PO_4^{3-}) — методом капиллярного электрофореза на приборе «Капель-205» (Люмекс, Россия) с предварительным фильтрованием через бумажный фильтр «синяя лента». Анализ концентрации общего растворенного углерода (TC), растворенного органического углерода (DOC) и общего растворенного азота (TNb) проводилось методом высокотемпературного каталитического окисления на приборе VarioTOCcube (Elementar, UK) в Центре коллективного пользования Тюменского государственного университета (ТюмГУ). Анализ изотопного

отношения $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ растворенного в природных водах неорганического углерода (DIC) использовался метод изотопной масс-спектрометрии с непрерывным потоком (CF-IRMS) на приборе Isoprime precisION, соединенном с проточной системой уравнивания и ввода газовой пробы Headspace gas analyzer isoFLOW (Elementar, UK) в Центре изотопной биогеохимии ТюмГУ. Значения $\delta^{13}\text{C}$ приведены в промилле (‰) относительно стандарта Vienna Pee-Dee Belemnite (VPDB). Погрешность измерений <0.1 ‰.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Медианное значение удельных потоков для открытого участка болота составляет $3.26 \text{ mgCH}_4 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1}$ (рис. 2). На облесенном участке — $2.28 \text{ mgCH}_4 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1}$ (рис. 2), при этом наблюдается ряд экстремальных значений, вероятно, одна из причин появления которых — пузырьковая эмиссия из обводненных микропонижений вблизи выпуска сточных вод.

На некоторых частях графиков, получаемых с газоанализатора при измерениях концентрации CH_4 в режиме реального времени, наблюдалось резкое повышение концентрации метана за короткий временной промежуток (рис. 3). Наиболее вероятной причиной подобных скачков концентрации является попадание пузырьков метана в камеру (Hoffman et al., 2017) (наличие активной

пузырьковой эмиссии на обводненных микропонижениях облесенного участка было заметно визуально во время измерений, при этом данный тип эмиссии практически не регистрировался на открытом участке).

Обратим внимание, что медиана удельных потоков метана из обводненных микропонижений больше, чем с микроповышений на обоих участках, однако наибольшим разбросом значений характеризуются микропонижения облесенного участка (рис. 4).

По мере удаления от точки сброса сточных вод удельные потоки метана из микропонижений облесенного участка значительно снижаются с $60 \text{ mgCH}_4 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1}$ до $0.76 \text{ mgCH}_4 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1}$ на расстоянии 160 м от суходола (рис. 5), при этом интенсивность удельных потоков метана с микроповышений ниже и меньше изменяется в пространстве. На открытом участке эмиссия метана как с микроповышений, так и с микропонижений изменяется идентично: она сохраняется приблизительно равной фоновому значению на протяжении 200 м по мере удаления от суходола, далее, на расстояние 300 м удельный поток метана возрастает почти в 10 раз.

Поскольку наиболее интенсивная эмиссия метана связана с обводненными микропонижениями, был проведен анализ гидрохимических данных с целью выявления взаимосвязи эмиссии метана с химическим составом болотных вод.

Болотные воды облесенного участка по данным многолетних наблюдений (Колотыгина и др.,

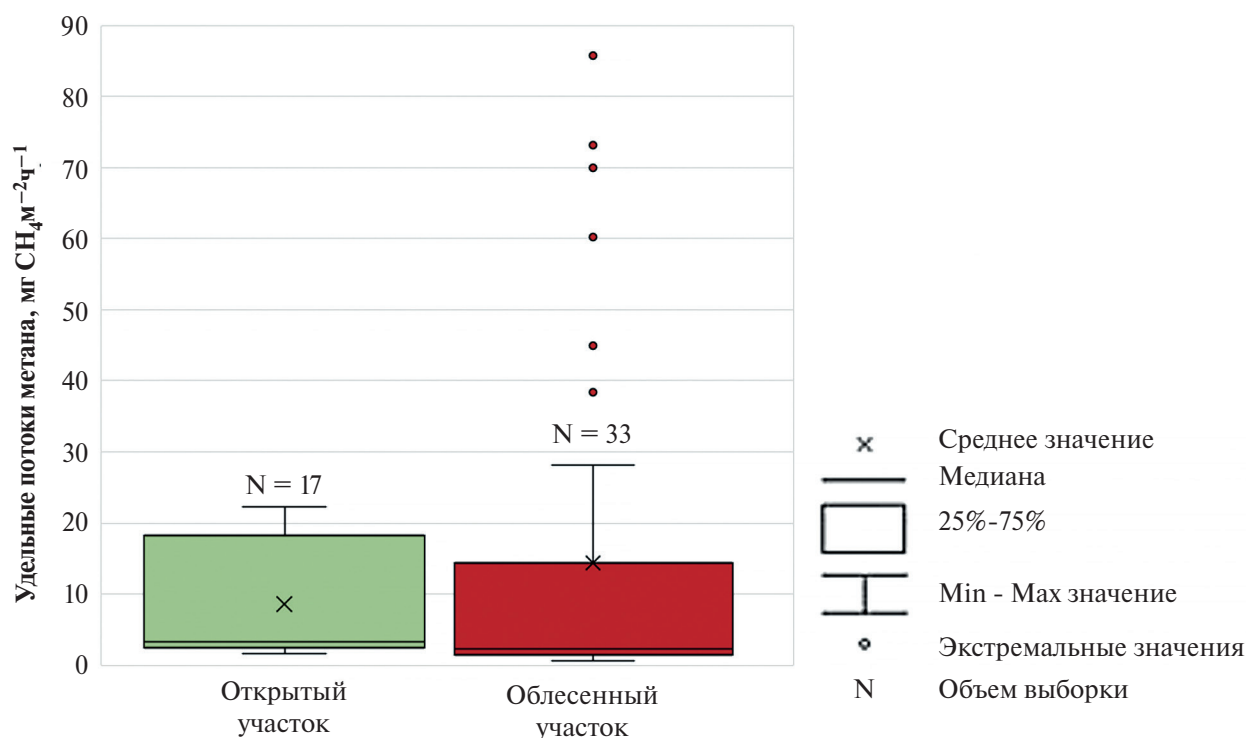


Рис. 2. Статистические характеристики удельных потоков метана на открытом и облесенном участках Обского болота.

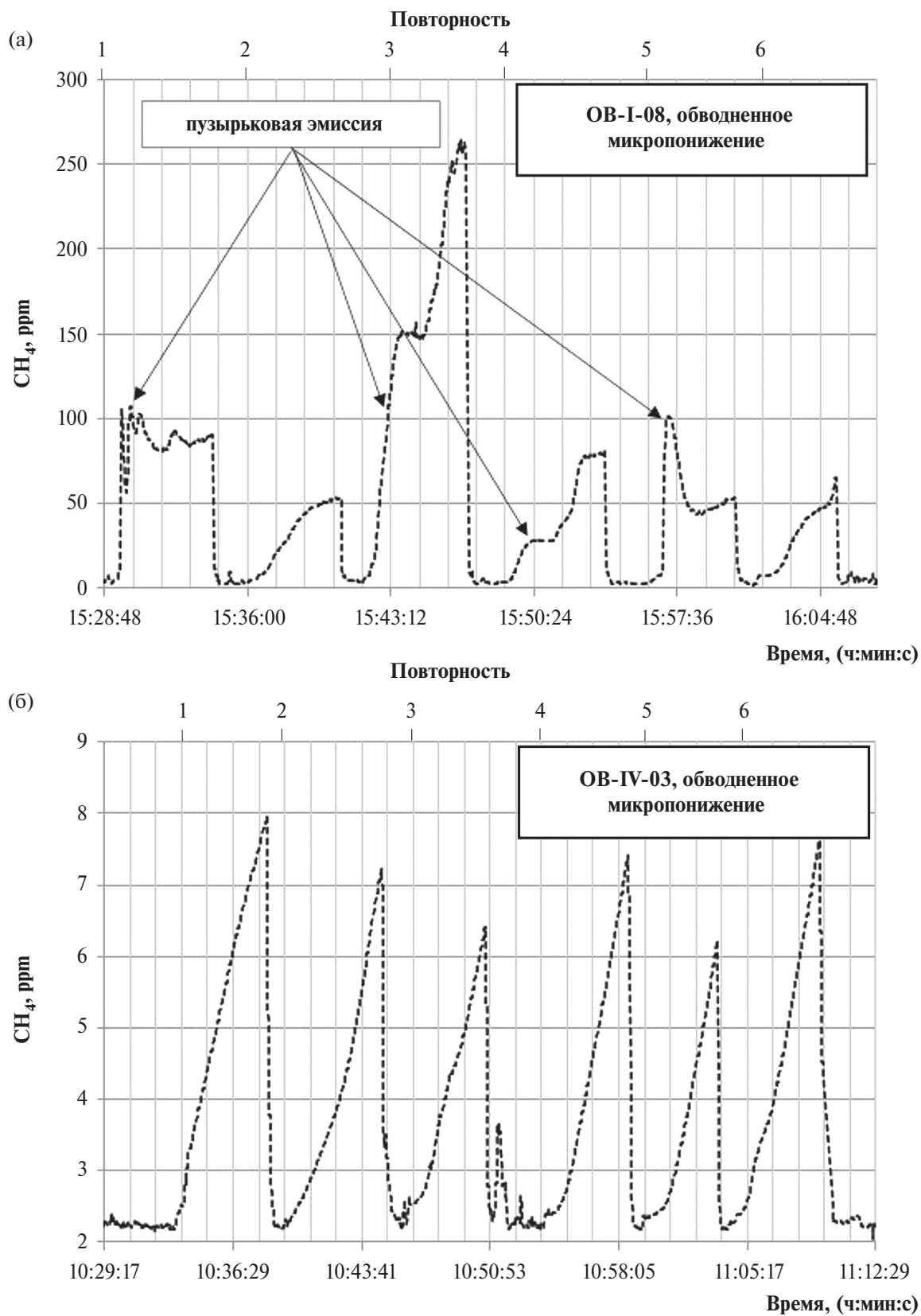


Рис. 3. Графики изменения концентрации метана в камере со временем: (а) микропонижение на облесенном участке, отмечается пузырьковая эмиссия; (б) микропонижение на открытом участке, диффузионная эмиссия.

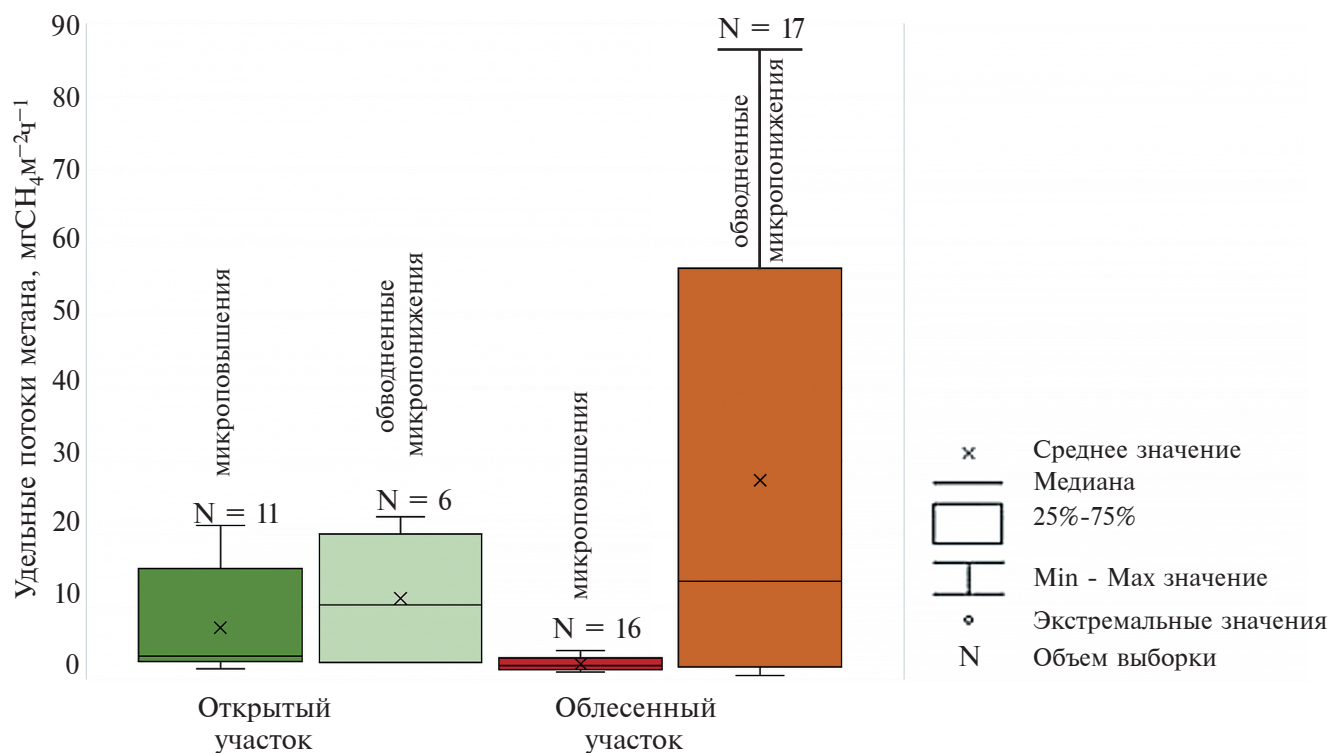


Рис. 4. Статистические характеристики удельных потоков метана с поверхности микроповышений и микропонижений на участках Обского болота.

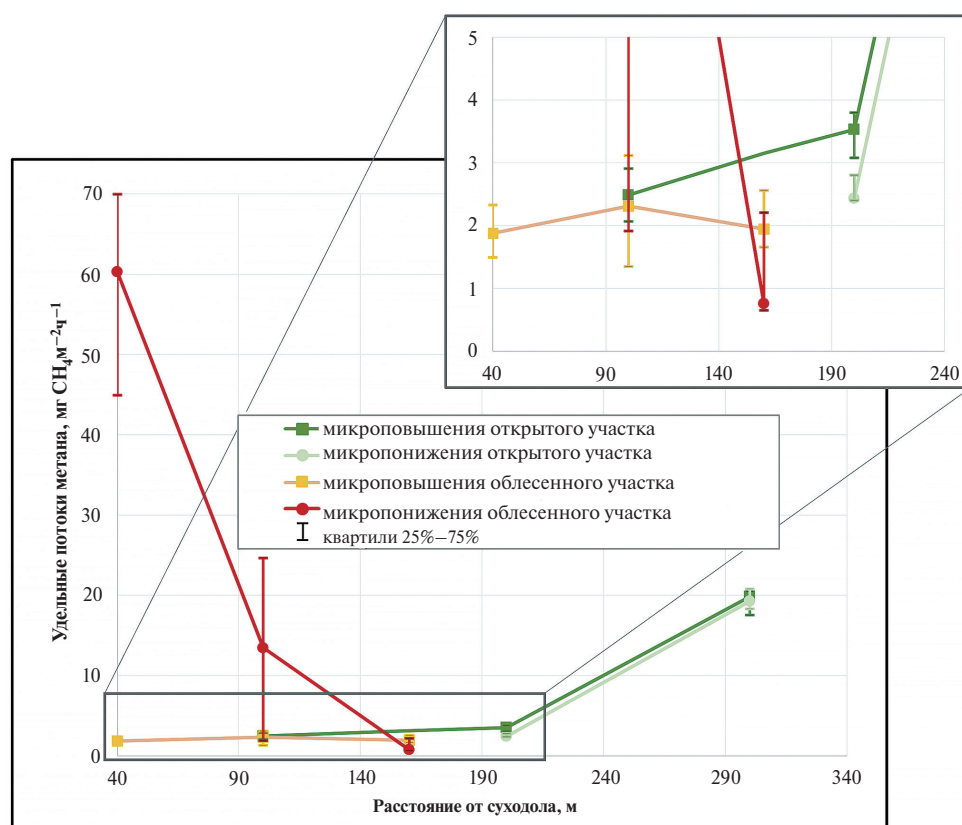


Рис. 5. Пространственная динамика удельных потоков метана с микроповышений и микропонижений Обского болота по мере удаления от суходола.

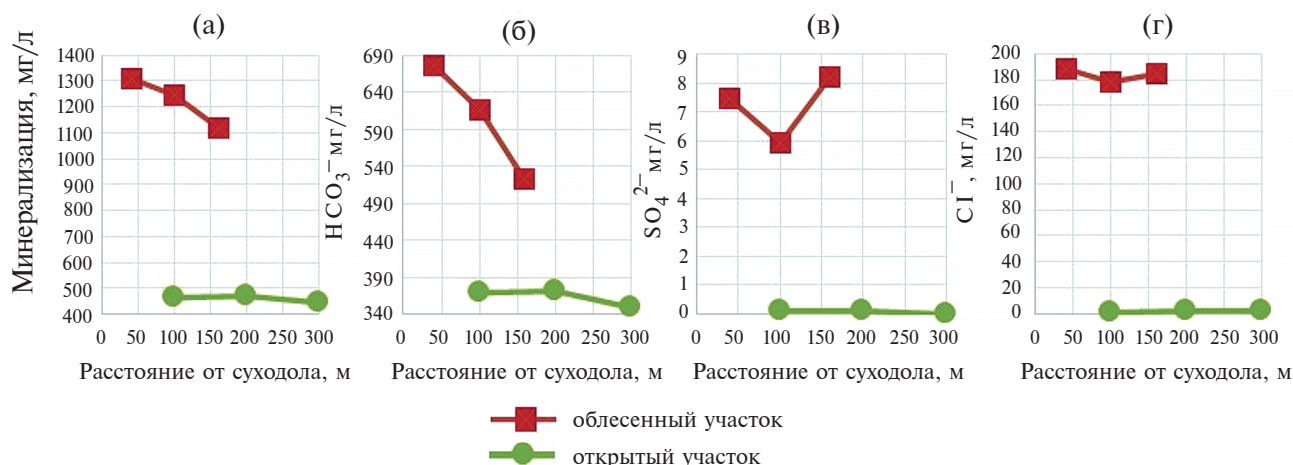


Рис. 6. Пространственная динамика минерализации (а) и основных анионов (б — гидрокарбонат-ион; в — сульфат-ион; г — хлорид-ион) болотных вод открытого и облесенного участков Обского болота.

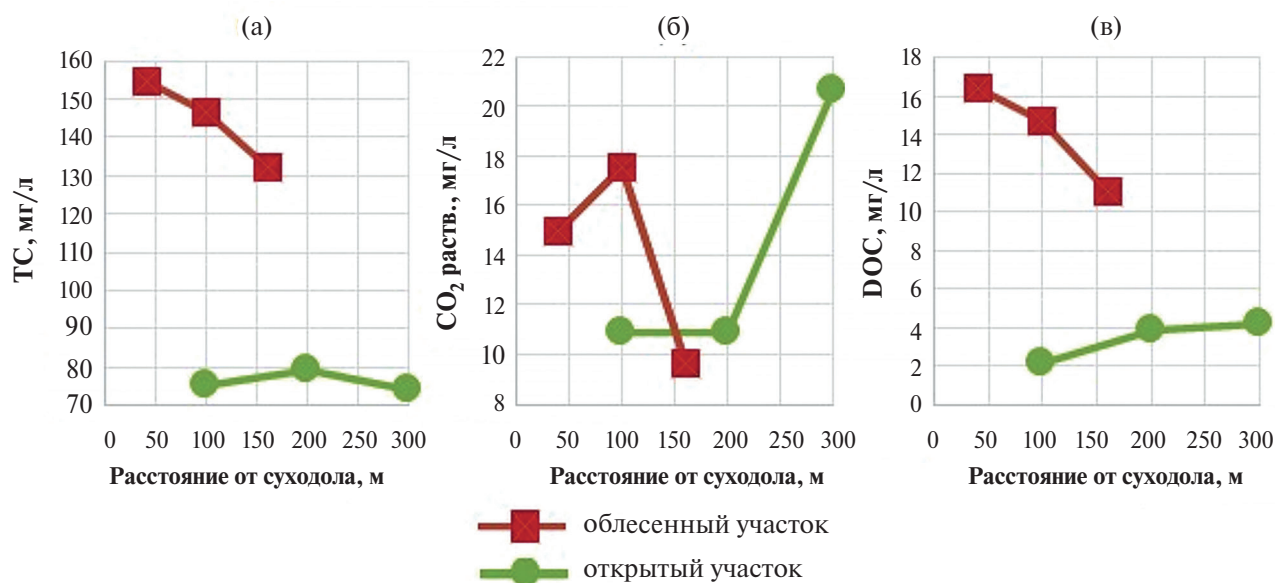


Рис. 7. Пространственная динамика концентраций общего углерода (а), растворенной углекислоты (б) и растворенного органического углерода (в) в болотных водах открытого и облесенного участков Обского болота.

2023) характеризуются как нейтральные, солоноватые, гидрокарбонатно-хлоридные натриево-кальциевые (табл. 1). Воды открытого участка болота — нейтральные, пресные, гидрокарбонатные кальциево-магниевые.

По данным опробования 2022 года максимальные концентрации основных загрязнителей (аммония, нитритов, нитратов, фосфатов, сульфатов, хлоридов) наблюдаются на облесенном участке в точке, расположенной в 40 м от суходола.

По мере удаления от суходола значительно снижаются минерализация, концентрации HCO_3^- , ТС, DOC, TNb , NH_4^+ и NO_2^- (рис. 6а, 7а, в, 8а-в). Концентрации SO_4^{2-} , Cl^- и PO_4^{3-} при удалении

от сброса сточных вод практически не изменяются (рис. 6в, г, 8д). Высокая подвижность в торфяной залежи указанных анионов хорошо известна. Содержание NO_3^- резко возрастает в 100 м от суходола и затем снова снижается в 160 м (рис. 8г).

Концентрация растворенной углекислоты также изменяется скачкообразно (рис. 7б), однако можно отметить тенденцию к уменьшению ее содержания по мере удаления от источника загрязнения. Вместе с тем, известно, что ее содержание в воде естественных болот по глубине залежи и на поверхности может значительно варьировать, что и подтвердили полученные данные. Отмеченные тенденции к снижению концентрации загрязнителей и соединений углерода подтверждаются

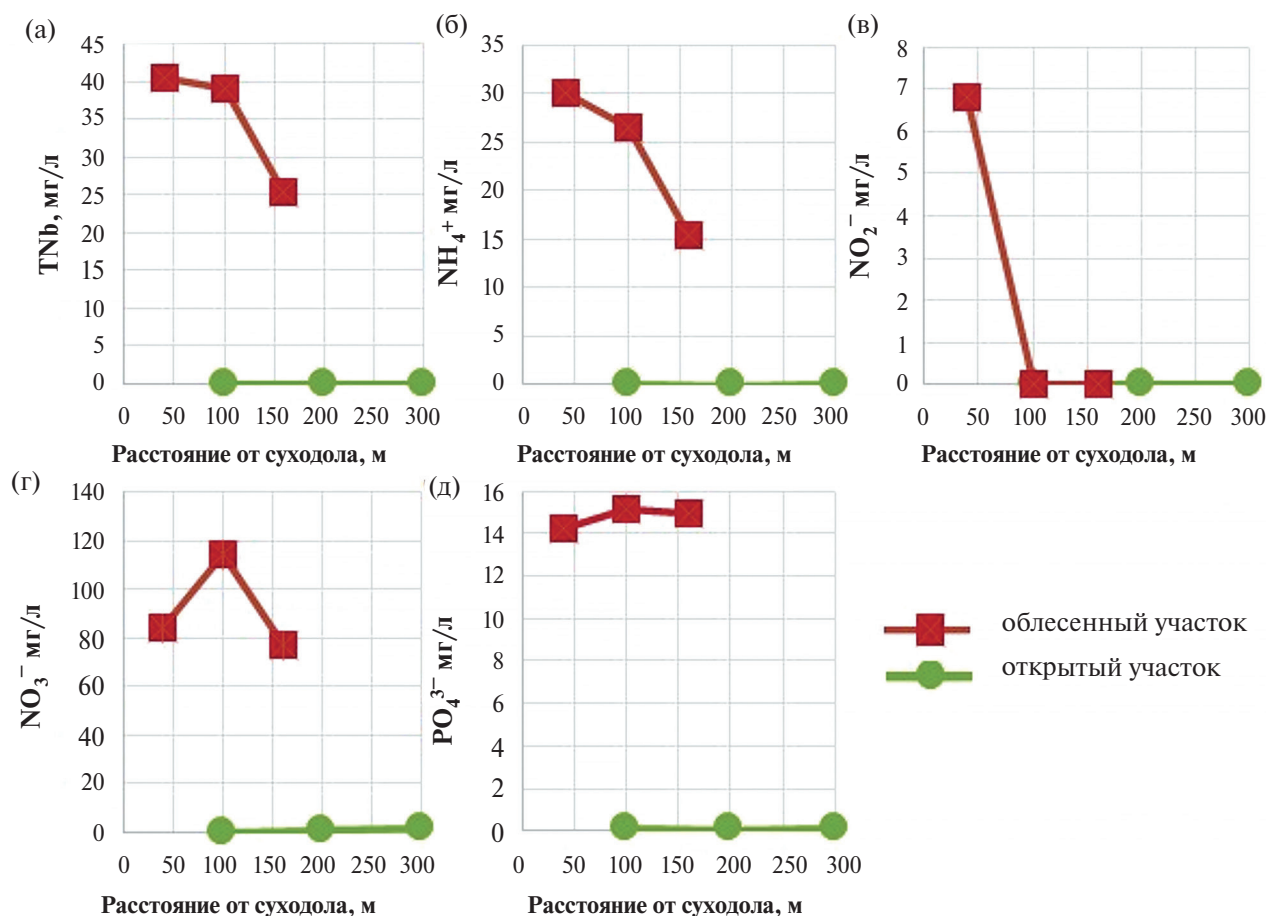


Рис. 8. Пространственная динамика концентраций общего азота (а), его соединений (б — ион аммония; в — нитрит-ион; г — нитрат-ион) и фосфат иона (д) в болотных водах открытого и облесенного участков Обского болота.

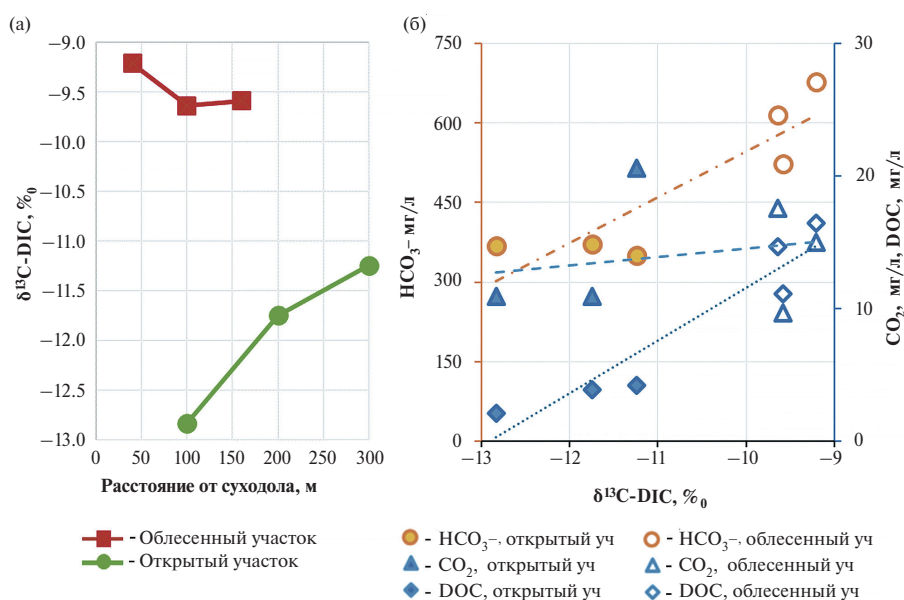


Рис. 9. Пространственная динамика $\delta^{13}\text{C-DIC}$ (а) и $\delta^{13}\text{C-DIC}$ от концентрации растворенного неорганического углерода (б) в болотных водах открытого и облесенного участков Обского болота. Оранжевая точечно-пунктирная линия — линейная регрессия для значений HCO_3^- ; синяя пунктирная линия — линейная регрессия для значений CO_2 ; синяя точечная линия — линейная регрессия для значений DOC.

данными многолетних наблюдений (Колотыгина и др., 2023).

На открытом участке болота значения практически всех рассмотренных показателей ниже и мало изменяются в пространстве. Это объясняется высокой степенью однородности участка. Двукратный рост по мере удаления от суходола зафиксирован только для растворенного CO_2 (рис. 7б) и DOC (рис. 7в).

Значение $\delta^{13}\text{C-DIC}$ облесенного участка изменяется в пределах от -9.64 до -9.21 ‰, открытого участка — от -12.83 до -11.24 ‰, при этом по данным (Шварцев и др., 2007) для подземных вод зоны гипергенеза района исследований характерны значения $\delta^{13}\text{C-DIC}$ от -25.7 до -12.8 ‰.

Таким образом, воды облесенного участка характеризуются более тяжелым изотопным составом растворенного неорганического углерода не только относительно открытого участка (рис. 9а). Также можно отметить, что утяжеление изотопного состава по углероду происходит с ростом его концентрации, причем это относится как к неорганическим, так и к органическим формам (рис. 9б).

ОБСУЖДЕНИЕ

В таблице 1 приведено сравнение статистических характеристик измеренных нами удельных потоков метана с результатами других исследователей, полученных для эвтрофных болот южной тайги и подтайги Западной Сибири.

Отметим, что медиана удельных потоков метана в настоящем исследовании в сравнении с другими эвтрофными болотами несколько выше и для открытого, и для облесенного (на котором

происходит сброс сточных вод) участка, но значительно ниже по сравнению с исследованиями, проведенными на Обском болоте в 2006 и 2007 годах. В целом, межквартильный интервал выше для Обского болота, чем для других болот, во всех приведенных ниже исследованиях.

Заметна значительная эмиссия метана из обводненных микропонижений по сравнению с более сухими микроповышениями: удельные потоки из микропонижений выше, чем из микроповышений в 3.2 и 6.9 раз для открытого и облесенного участков соответственно (табл. 1). Факт того, что удельные потоки метана зависят от влажности субстрата, отмечается в обзорных работах (Aronson et al., 2012; Le Mer, Roger, 2001). Метаногены активны в анаэробной среде при замедленном водо- и массообмене экосистемы и достаточном количестве органического вещества, при этом образующийся метан в растворенном виде или в виде пузырьков поступает в аэробный слой (в случае наличия последнего), где происходит его химическое окисление и метанотрофия. Микроповышения находятся выше уровня болотных вод, что, вероятно, благоприятствует поступлению кислорода, увеличению скорости окислительных процессов и, как следствие, превращению метана в углекислый газ, в то время как в обводненных микропонижениях скорость этого процесса значительно замедлена (Walter, Heimann, 2000; Tan, 2005). Более низкие удельные потоки метана с микроповышений облесенного участка по сравнению с аналогичными формами микрорельефа открытого участка болота объясняются тем, что на последнем микроповышения менее выражены в рельефе и лишь слегка выступают над поверхностью болотных вод, ввиду

Таблица 1. Удельные потоки метана в эвтрофных болотах южной тайги и подтайги Западной Сибири, измеренные камерным методом

Экосистема/элемент микрорельефа		Статистические характеристики удельного потока метана, $\text{mgCH}_4 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1}$			Источник
		I квартиль	медиана	III квартиль	
Обское болото, открытый участок	обобщение по экосистеме	2.48	3.26	17.35	Настоящее исследование
	микроповышения	2.55	3.26	9.67	
	микропонижения	2.62	10.27	18.77	
Обское болото, облесенный участок	обобщение по экосистеме	1.53	2.28	4.03	
	микроповышения	1.48	1.95	2.96	
	микропонижения	1.87	13.54	48.74	
Обское болото, 2006 г.	пойма р. Оби, УБВ=0 см	10.88	11.50	12.04	(Глаголев и Шнырев, 2008)
Обское болото, 2007 г.	обобщение по экосистеме	12.19	23.11	26.49	(Глаголев и др., 2010)
Батуринское болото	обобщение по экосистеме	1.13	2.41	4.05	(Глаголев и Шнырев, 2008)
	микроповышения	0.69	0.71	0.74	
	мочажины	2.51	3.57	4.61	
Эвтрофная топь, южная тайга	мочажины	1.63	7.01	11.95	(Клепцова и др., 2010)

чего их увлажненность выше, а мощность аэробного слоя меньше.

Высокая положительная корреляция между удельными потоками метана и концентрациями общего и растворенного органического углерода является закономерной, особенно для облесенного участка, где коммунально-бытовые сточные воды с высоким содержанием органического вещества, попадая в анаэробные условия, приводят к увеличению интенсивности пузырьковой эмиссии метана (Le Mer, Roger, 2001).

Отмечена также положительная корреляция потоков метана с концентрациями растворенного углекислого газа и гидрокарбонат-иона, т.е. с неорганическими формами углерода, являющимися продуктами минерализации органического вещества в водной среде. Так как метанообразующие бактерии получают энергию в процессе окисления водорода и восстановления углекислоты, увеличение потоков метана с ростом концентрации питательного субстрата, необходимого для карбонатного дыхания бактерий, является логичным при протекании метаногенеза (Whiticar, 1999).

Утяжеление изотопного состава $\delta^{13}\text{C}$ -DIC на облесенном участке болота (рис. 9) также вероятно связано с протеканием метаногенеза. Повышение значений $\delta^{13}\text{C}$ -DIC обусловлено тем, что метаногены предпочитают использовать более легкий ^{12}C , в результате чего производимый ими CH_4 имеет облегченный изотопный состав по сравнению с исходным субстратом, а потребляемый бактериями CO_2 , наоборот, обогащается тяжелым ^{13}C (Whiticar et al., 1986; Campreau et al., 2017). Так, например, гидрогенотрофный метаногенез ведет к сильному изотопному фракционированию с коэффициентом 1.055–1.085, а ацетокластический метаногенез характеризуется коэффициентом фракционирования от 1.040 до 1.055 (Whiticar, 1999). В свою очередь, CO_2 является одним из основных компонентов карбонатной системы, а значит и растворенного неорганического углерода. Хотя при нейтральных и слабощелочных значениях pH основной неорганической формой углерода является гидрокарбонат, он образуется при участии растворенного CO_2 (Шварцев и др., 2007), а значит также будет обогащен тяжелым изотопом ^{13}C .

Разбавление болотными водами концентраций соединений азота и углерода и снижение потоков метана по мере удаления от сброса сточных вод на облесенном участке (рис. 6–8) может указывать на способность болотных вод к «самоочищению» (Иванова и др., 2020; Савичев и др., 2022; Колотыгина и др., 2023) по аналогии с самоочищением сточных вод в речных системах. Кроме разбавления стоков в болотах следует учитывать процессы поглощения загрязнителей живыми организмами и сорбционные свойства торфяных отложений, повышающих эвтрофикацию болот, вызывающих

перестройку структуры верхнего слоя залежи и изменение растительности.

Однако на открытом участке болота по мере удаления от суходола на расстояние 300 м потоки метана, наоборот, увеличиваются почти вдвое (рис. 5). На данном этапе исследований, сложно сделать выводы о причинах такого поведения. Для выяснения факторов, влияющих на пространственную динамику потоков метана на открытом участке Обского болота, необходимо расширить сеть опробования, провести дополнительные исследования торфяной залежи и изотопного состава газовой фазы. Поскольку, утяжеление изотопного состава растворенного неорганического углерода по мере удаления от суходола (рис. 9а), как уже отмечалось выше, может свидетельствовать о более активном протекании процессов метаногенеза.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Вблизи сброса сточных вод на облесенном участке Обского болота наблюдается значительное увеличение пузырьковой эмиссии метана из обводненных микропонижений, превосходящее фоновые значения почти в 30 раз. Вместе с тем, вблизи от источника загрязнения отмечаются высокие концентрации соединений углерода, азота и фосфора, которые поступают со сточными водами и являются субстратом для микробной биомассы и метаногенеза. Несмотря на то, что средние значения эмиссии метана с открытого участка болота несколько выше, чем с облесенного, более тяжелый изотопный состав растворенного неорганического углерода на облесенном участке говорит о том, что метаногенез здесь идет активнее, чем на открытом участке. Таким образом, можно заключить, что загрязнение сточными водами значительно влияет на формирование химического состава болотной воды и интенсивность потоков метана, а изотопный состав растворенного неорганического углерода потенциально может быть использован как маркер распространения загрязнения.

По мере удаления от источника загрязнения потоки метана из обводненных микропонижений облесенного участка снижаются вместе с концентрацией общего углерода, растворенного органического углерода, гидрокарбонатов, общего азота, аммония и нитритов.

Дальнейшие исследования будут направлены на углубленное изучение процессов, обуславливающих метаногенез, масштабов распространения загрязнения и количественную оценку вклада пузырьковой эмиссии в потоки метана. Для этого на облесенном участке Обского болота будет расширена сеть опробования и проанализировано изотопное отношение $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ растворенного и свободного метана и растворенного органического углерода.

Коллектив авторов благодарит ЦКП «Рациональное природопользование и физико-химические исследования» и Е. В. Крестьянникову за помощь в организации химического анализа воды, а также Г. Г. Ключку за участие и неоценимую помощь в отборе проб на облесенном участке Обского болота. Выражаем искреннюю благодарность рецензентам и научному редактору М. И. Дину за ценные замечания, конструктивную критику и ценный вклад в подготовку научной статьи.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ № МК-1684.2022.1.5. Анализ $\delta^{13}\text{C}$ -DIC выполнен за счет средств программы академического лидерства Тюменского государственного университета «Приоритет-2030», обработка данных по изотопному составу выполнена в рамках проекта CarboRus (075-15-2021-610).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Глаголев М. В., Клепцова И. Е., Филиппов И. В., Казанцев В. С., Мачида Т., Максюттов Ш. Ш. (2010) Эмиссия метана из болотных ландшафтов подтайги Западной Сибири: к «Стандартной модели» Вс5. *Вестник Московского университета. Серия 17. Почвоведение*, (2), 43–50.
- Глаголев М. В., Сабреков А. Ф. (2008) О восстановлении плотности вероятности методом гистограмм в почвоведении и экологии. *Динамика окружающей среды и глобальные изменения климата*, 1 (S1), 55–83.
- Глаголев М. В., Сабреков А. Ф., Казанцев В. С. (2010) Измерение газообмена на границе почва/атмосфера. *Томск: Изд.-во Томского ГПУ*. 96 с.
- Глаголев М. В., Шнырев Н. А. (2008) Летне-осенняя эмиссия CH_4 естественными болотами Томской области и возможности ее пространственно-временной экстраполяции. *Вестник Московского университета. Серия 17. Почвоведение*, (2), 24–36.
- Заварзин Г. А. (1994) Цикл углерода в природных экосистемах России. *Природа*, 7, 1–15.
- Иванова И. С., Корнеев Д. С., Гусева Н. В., Смирнова Н. А., Савичев О. Г., Солдатова Е. А., Наливайко Н. Г. (2020) Условия трансформации коммунально-бытовых сточных вод в болотных экосистемах (на примере Обского болота, Западная Сибирь). *Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов*, 331 (3), 39–51.
- Инишева Л. И., Кобак К. И., Турчинович И. Е. (2013). Развитие процесса заболачивания и скорость аккумуляции углерода в болотных экосистемах России. *География и природные ресурсы*, (3), 60–68.
- Клепцова И. Е., Глаголев М. В., Филиппов И. В., Максюттов Ш. Ш. (2010) Эмиссия метана с эвтрофных болот южной тайги Западной Сибири. *Отражение био-, гео-, антропогенных взаимодействий в почвах и почвенном покрове*. Томск: ТМЛ-Пресс, 2, 81 с.
- Колотыгина В. Н., Солдатова Е. А., Кремлева Т. А., Савичев О. Г. (2023) Анализ пространственно-временной динамики соединений азота и углерода и показателей окисляемости в природных водах Обского. *Вестник ВГУ. Серия: География. Геоэкология*, (4), 23–33.
- Паников Н. (1995) Таежные болота — глобальный источник атмосферного метана. *Природа*, 6, 14–25.
- Савичев О. Г., Гусева Н. В., Куприянов Е. А., Скороходова А. А., Ахмед-Оглы К. В. (2013) Химический состав вод Обского болота (Западная Сибирь) и его пространственные изменения под влиянием сбросов загрязняющих веществ. *Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов*, 323 (1), 168–172.
- Савичев О. Г., Гусева Н. В., Хвощевская А. А., Иванов А. Ю., Хэн Я., Дань Ч. (2022) Эксперимент по оценке самоочищения Обского болота (Западная Сибирь, Томская область). *Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов*, 333 (1), 73–84.
- Шварцев С. Л., Рыженко Б. Н., Алексеев В. А. (2007) Система вода-порода в условиях зоны гипергенеза. *Новосибирск: Изд. СО РАН*. 389 с.
- Aronson E. L., Vann D. R., Helliker B. R. (2012) Methane flux response to nitrogen amendment in an upland pine forest soil and riparian zone. *J. Geophys. Res.: Biogeosci.*, 117 (G3).
- Birdsey R., Pan Y. (2011) Climate change of nature. *Nat. Clim. Change*, 1 (9), 444–445.
- Bousquet P., Ciais P., Miller J. B., Dlugokencky E. J., Hauglustaine D. A., Prigent C., White J. (2006) Contribution of anthropogenic and natural sources to atmospheric methane variability. *Nature*, 443 (7110), 439–443.
- Campeau A., Wallin M. B., Giesler R., Löfgren S., Mörtz C. M., Schiff S., Venkiteswaran J. J., Bishop K. (2017) Multiple sources and sinks of dissolved inorganic carbon across Swedish streams, refocusing the lens of stable C isotopes. *Sci. Rep.*, 7 (1), 9158.
- Dise N. B. (2009) Peatland response to global change. *Science*, 326 (5954), 810–811.
- Dutaur L., Verchot L. V. (2007) A global inventory of the soil CH_4 sink. *Global Biogeochem. Cycles*, 21 (4).
- Frolking S., Roulet N. T. (2007) Holocene radiative forcing impact of northern peatland carbon accumulation and methane emissions. *Global Change Biol.*, 13 (5), 1079–1088.
- Harenda K. M., Lamentowicz M., Samson M., Chojnicki B. H. (2018) The role of peatlands and their carbon storage function in the context of climate change. Interdisciplinary approaches for sustainable development goals: Economic growth, social inclusion and environmental protection, 169–187.
- Hoffmann M., Schulz-Hanke M., Garcia Alba J., Jurisch N., Hagemann U., Sachs T., Sommer M., Augustin J. (2017) A simple calculation algorithm to separate high-resolution CH_4 flux measurements into ebullition- and diffusion-derived components. *Atmos. Meas. Tech.*, 10 (1), 109–118.
- Hutchinson G. L., Mosier A. R. (1981) Improved soil cover method for field measurement of nitrous oxide fluxes. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 45 (2), 311–316.
- IPCC C.C. (2021) The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change (Eds. Masson-Delmotte V. et al). Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, 2391.
- Kaverin D. A., Panjukov A. N., Pastukhov A. V. (2022) Analysis of Remote Spectral Indices in the Study of Successional Changes of Tundra Vegetation in Postagrogenic Biogeocenoses. *Geography and Natural Resources*, 43, 77–86.
- Kazantsev V. S., Krivenok L. A., Cherbunina M. Y. (2018) Methane emissions from thermokarst lakes in the southern tundra of Western Siberia. *Geography, Environment, Sustainability*, 11 (1), 58–73.

- Le Mer J., Roger P. (2001) Production, oxidation, emission and consumption of methane by soils: a review. *Eur. J. Soil Biol.*, **37** (1), 25–50.
- Schipper A. M., Zeefat R., Tanneberger F., van Zuidam J. P., Hahne W., Schep S. A., Loos S., Bleuten W., Joosten H., Lapshina E. D., Wassen M. J. (2007) Vegetation characteristics and eco-hydrological processes in a pristine mire in the Ob River valley (Western Siberia). *Int. J. Plant Sci. Ecol.*, **193**, 131–145.
- Tan Z. (2015) Quantifying terrestrial and aquatic ecosystem methane emissions with process-based biogeochemistry and atmospheric transport and chemistry models. 1490 pp.
- Tremblay A. (2005) *Greenhouse gas emissions-fluxes and processes: hydroelectric reservoirs and natural environments*. Springer Science & Business Media. 732 pp.
- Walter B. P., Heimann M. (2000) A process-based, climate-sensitive model to derive methane emissions from natural wetlands: Application to five wetland sites, sensitivity to model parameters, and climate. *Global Biogeochem. Cycles*, **14** (3), 745–765.
- Whiticar M. J. (1999) Carbon and hydrogen isotope systematics of bacterial formation and oxidation of methane. *Chem. Geol.*, **161** (1–3), 291–314.
- Whiticar M. J., Faber E., Schoell M. (1986) Biogenic methane formation in marine and freshwater environments: CO₂ reduction vs. acetate fermentation — isotope evidence. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **50** (5), 693–709.
- Yu Z., Beilman D. W., Frolking S., MacDonald G. M., Roulet N. T., Camill P., Charman D. J. (2011) Peatlands and their role in the global carbon cycle. *Trans., Am. Geophys. Union*, **92** (12), 97–98.
- Zielinski T., Sagan I., Surosz W. (2018) Interdisciplinary approaches for sustainable development goals. *GeoPlanet: Earth and Planetary Sciences*. 246 pp.

METHANE FLUXES FROM A RICH FEN: RELATIONS WITH THE HYDROCHEMISTRY AND THE DISSOLVED CARBON ISOTOPIC COMPOSITION

© 2024 E. A. Soldatova^{a, b, *}, V. N. Kolotygina^{a, c, **}, L. A. Krivenok^{d, ***},
V. Ivanov^{a, ****}, and T. A. Kremleva^{a, *****}

^aUniversity of Tyumen, Tyumen, 625003 Russia

^bTomsk branch, Trofimuk Institute of Petroleum Geology and Geophysics, Siberian Branch,
Russian Academy of Sciences, Tomsk, 634055 Russia

^cTyumen Industrial University, Tyumen, 625000 Russia

^dObukhov Institute of Atmospheric Physics, Russian Academy of Sciences, Moscow, 119017 Russia

*e-mail: 2a61@mail.ru; **e-mail: mns@vkolotygina.ru; ***e-mail: krivenok@ifaran.ru;

****e-mail: v.ivanov@utmn.ru; *****e-mail: t.a.kremleva@utmn.ru

The article presents the results of study of ferruginous mineral waters. The waters under consideration are discharged on the territory of Western Transbaikalia and belong to the anoxic sulfide-free and acidic types. The peculiarities of the formation of gas, major and trace elements, and dissolved organic substance composition have been established using modern methods. It has been shown that the chemical composition of the waters is greatly influenced by acid–base conditions. Acidic ferruginous waters contain large amounts of heavy metals; organic matter is mainly represented by low molecular weight organic compounds. The only metals present in significant amounts in ferruginous waters are manganese and zinc. Dissolved organic matter is represented by diverse types of high-molecular weight compounds that are formed as a result of biotic processes.

Keywords: methane emission, microrelief, greenhouse gases, carbon stable isotopes, wastewater discharge, anthropogenic impact, Ob fen, eutrophic wetland