

УДК 551.465

ДИНАМИКА РАСТВОРЕННОГО НЕОРГАНИЧЕСКОГО УГЛЕРОДА В ЕНИСЕЙСКОМ ЗАЛИВЕ В ПЕРИОД ОТКРЫТОЙ ВОДЫ

© 2019 г. П. Н. Маккавеев*, Ю. Р. Налбандов, А. А. Полухин, С. А. Щука

*Институт океанологии им. П.П. Ширшова РАН, Москва, Россия*** e-mail: makkaveev55@mail.ru*

Поступила в редакцию 15.05.2019 г.

После доработки 15.05.2019 г.

Принята к публикации 18.06.2019 г.

На материалах нескольких рейсов ИО РАН и архивных гидролого-гидрохимических данных была исследована динамика растворенного неорганического углерода в Енисейском заливе. Выделяются 3 основные области, где проходит массовое осаждение взвешенного вещества и окисление органического вещества в верхнем слое осадков. Первая область окисления органического вещества была южнее 72° с. ш., ее существование связано с массовым осаждением растворенных и взвешенных веществ на геохимическом барьере. Две другие области разложения органического вещества находятся ниже по течению (между 73° и 74° и севернее 75° с. ш.) и возникли, скорее всего, на орографическом барьере, где изменение динамических характеристик потока и особенность рельефа дна залива создает условия для осаждения несомой водой взвеси. Сравнение разности наблюдавшейся величины C_{tot} с величиной АОУ показало, что в 1993 г. изменение содержания C_{tot} обеспечивалось процессами окисления органического вещества. В 2011 г. поступление углерода в воду, скорее всего, было связано с трансформацией минеральной взвеси и/или обменом углеродом придонной воды с донными осадками. В 2016 г. в глубоких водах на большей части разреза наблюдалось уменьшение содержания C_{tot} . Несмотря на многие сходные черты распределения гидрохимических характеристик в заливе, изменение содержания растворенного неорганического углерода на разрезе в разные годы сильно отличалось.

Ключевые слова: Карское море, речной сток, зона смешения, гидрохимическая структура, растворенный углерод

DOI: 10.31857/S0030-1574595701-713

ВВЕДЕНИЕ

Для изучения углеродного цикла в природе особый интерес представляют «зоны смешения», называемые и как «геохимический барьер река–море» [5, 9]. Согласно современным представлениям, в этих зонах не просто проходит механический перенос вещества из суши в океан. В этих весьма ограниченных по площади зонах происходит основное накопление осадочного вещества. Эстуарии и дельты рассматриваются как «глобальный уровень лавинной седиментации» [9, 28]. Очень значимы для потоков вещества биохимические процессы, степень развития которых в зонах смешения значительно превышает их интенсивность, как в морских, так и речных водах примыкающих акваторий. Очевидно, что сильными будут изменения содержания и формы нахождения углерода в этих зонах, так как углерод лежит в основе биохимических процессов, связанных с синтезом и окислением органического вещества (ОВ).

Реки вбирают в себя различные вещества, стекающие или смываемые с площади водосбора. Но не все их количество доходит до приемного бассейна (в нашем случае приустьевое района моря). Объем и состав речного стока претерпевает значительные изменения на всем протяжении русла, но наиболее значительная трансформация химического состава воды происходит в устьевых областях. Все устьевые зоны обладают тремя связанными между собой функциями по отношению к переносимому ими растворенному и взвешенному веществу. Это транзит вещества, его переход из воды в донные осадки и поступление в воду при растворении взвеси и/или окислении ОВ. В пределах устьевых областей практически всегда эти процессы идут одновременно. Характер и степень изменений химического стока будут зависеть от объема расхода воды, особенностей устьевой области и многих других факторов.

В геохимическом отношении устьевую зону можно рассматривать как наиболее яркое прояв-

ление субаквальных (подводных) ландшафтов, которые образуются на дне водоемов и представляют собой зону аккумуляции веществ. На формирование таких ландшафтов наряду с составом и минерализацией вод оказывают влияние и окислительно-восстановительные условия, определяющие формы нахождения и степень подвижности многих химических элементов [7].

Из всех Арктических морей Карское море наиболее подвержено влиянию речного стока, состоящего главным образом из воды Оби и Енисея [26], на их долю вод приходится в среднем 82% [18] пресного стока в море. Воды этих рек могут находиться практически по всей акватории моря. В зависимости от типа переноса вод [6], в отдельные годы воды Енисея могут наблюдаться и у берегов Новой Земли, и в западной части моря Лаптевых [2]. Естественно, роль Енисея в формировании поверхностных вод Карского и частично Лаптевых морей не может не вызывать значительный интерес к составу его стока. Устьевые области Оби и Енисея включают в себя обширные пресноводные заливы [8], в пределах которых особенно сильно проявляется изменение растворенного и взвешенного стока этих рек. И особое значение приобретает изучение трансформации химического стока в этих устьевых областях.

ХАРАКТЕРИСТИКА РАЙОНА РАБОТ

По уточненной классификации [19], устьевая область Енисея относится к дельтово-эстуарному типу, главным элементом которого является эстуарий с примыкающей к нему дельтой выполнения, наступающей на эстуарий и постепенно отодвигающей вниз по течению его вершину. Эстуарий же относится к «лиманным, неблокированным, микроприливным и сильно стратифицированным» [19]. Происхождение его связано с затоплением части речной долины реки во время голоценовой трансгрессии океана.

Верхней границей устьевой области Енисея, если определять ее по максимальной дальности распространения в реку колебаний уровня воды приливной волны при межennem стоке [18], считается впадение Нижней Тунгуски. В устьевой области Енисея выделяются [30]: придельтовый район (Туруханск–Усть-Порт), дельтовый район (Усть-Порт–Байкалово), устьевое взморье с приустьевым баром (Байкалово–Сопочная Карга) и морская часть устьевой области. Определить морскую (нижнюю) границу устьевой области Енисея сложно. Морскую гра-

ницу устьевой области рекомендуется выделять по максимальной дальности распространения внешней границы смешения речных и морских вод в поверхностном слое, что определяется по положению изогалины 90% от минерализации приемного бассейна при повышенном речном стоке, например в половодье [18]. Если принять такое определение морской границы устьевой области, то можно считать, что по крайней мере вся центральная и западная часть Карского моря может быть отнесена к огромному приустьевому району системы рек Енисей–Обь [13]. Более корректным кажется применить морфологический подход и морскую границу выделять по изобате «оконтуривающей рельеф зоны обмеления прибрежной полосы водоема» [18], в данном случае по свалу глубин.

Основная область контакта пресных и соленых вод располагается севернее мыса Сопочная Карга [8], именно здесь находится обширный выходной бар залива. В области бара идет активный процесс осаждения выносимого терригенного материала. В диапазоне солености до 8 psu формируются биологический, геохимический и седиментационный барьеры [10] и происходит наиболее значительная трансформация растворенного и взвешенного стока. По многолетним данным положение солености 5–10 psu в поверхностных водах залива может меняться от 72° до 75° с. ш., а в придонном слое достаточно стабильно наблюдается от 71° до 71.5° с. ш.

По работе [20], минерализация енисейских вод по средним многолетним данным составляет 0.047–0.245 г/кг. По архивным данным минимальная наблюдавшаяся минерализация вод залива 0.036 г/кг. Если рассматривать данные по заливу южнее горла, величина минерализации по многолетним данным была от 0.046 до 0.975 г/л. В работах на судах ИО РАН минерализация наиболее пресных вод была от 0.046 до 0.438 г/кг, минимальная минерализация наблюдалась в экспедиции на судне «Норильский Никель» в апреле 2018 г. около порта Дудинка минерализация воды была 0.025 г/кг [31].

Растворенный сток углерода может проходить в виде различных ионов угольной кислоты, углерода растворенного ОВ и нефтеуглеводородов, сток углерода в газовой форме можно не учитывать за его незначительностью. Углерод в составе взвешенного ОВ связан с процессами синтеза и окисления ОВ. Неорганический углерод взвешенного вещества — в большей мере продукт эрозии пород бассейна водосбора,

а растворенный — химического выветривания пород [21]. Сток растворенного и взвешенного органического углерода с водами Енисея оценивается в 4.42×10^6 т/год, а растворенного неорганического углерода — 7.10×10^6 т/год [21]. В работе [33] сток органического углерода из Енисея оценивается в 5.6×10^6 т/год. Средняя величина годового стока взвешенного органического углерода по данным [23] для Енисея — 13×10^6 т, что значительно ниже, чем для Оби и Лены. Среднее содержание $C_{\text{орг}}$ во взвеси реки, по данным того же источника, — 2.4%. Взвесь вод Оби и Лены содержит почти вдвое больше органического углерода — 3.7 и 4.4% соответственно.

На материалах 49-го рейса НИС «Дмитрий Менделеев» (сентябрь 1993 г.) по уравнению смешения квазиоднородных субстанций был проведен расчет поглощения и выделения общего неорганического углерода в эстуарных областях Оби и Енисея. Выделенные области совпадали с областями активности фитопланктона и накопления растворенного вещества на геохимических и орографических барьерах [12]. Эта работа была продолжена в других экспедициях ИО РАН [17, 36]. Кроме неорганического углерода выделялись и области поглощения или выделения минерального фосфора и кремния, которые являются основой питательной цепи в арктических экосистемах.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Использованные в статье данные по распределению гидрологических и гидрохимических параметров в заливе получены в комплексных океанографических экспедициях ИО РАН: 49-й рейс НИС «Дмитрий Менделеев» — сентябрь 1993 г. [11]; 59-й рейс НИС «Академик Мстислав Келдыш» — сентябрь 2011 г. [16]; 128-й рейсе НИС «Профессор Штокман» — август 2014 г. [32]; 66-й рейс НИС «Академик Мстислав Келдыш» — июль 2016 г. Кроме того, в 2016–2018 гг. проводились попутные наблюдения в рейсах дизель-электрохода «Норильский никель» по маршруту Мурманск–Дудинка–Мурманск [24, 31]. В июне 2000 г. была проведена береговая экспедиция международной группой на р. Енисей в районе г. Дудинка [35, 36]. Всего гидрохимические определения в экспедициях ИО РАН проводились на 99 гидрологических станциях (327 горизонтов отбора), выполненных с 1993 по 2018 г. Расположение станций этих рейсов в заливе показано на рис. 1.

В экспедициях 1993, 2007 и 2016 гг. работы проходили на разрезах, выполнявшихся по судоходной части реки от мористой части залива к зоне смешения, продвигаясь насколько возможно к пресной части залива. В 2014 г. работы в Енисейском заливе проводились на 6 станциях (23 горизонтов отбора), 3 станции были расположены поперек залива юго-восточнее о. Диксон, а другие 3 — вдоль залива, восточнее о. Диксон, находясь в зоне смешения вод. При работе на судне «Норильский никель» проводились измерения

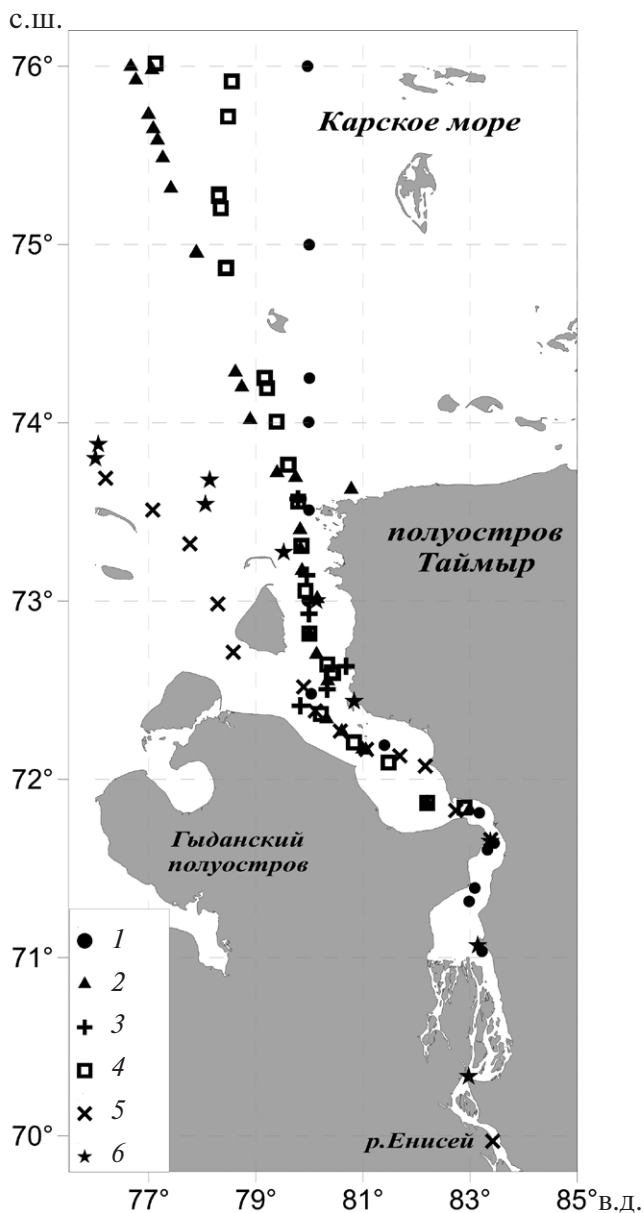


Рис. 1. Расположение станций в Енисейском заливе. 1 — НИС «Дмитрий Менделеев», 1993 г.; 2 — НИС «Академик Мстислав Келдыш», 2011 г.; 3 — НИС «Профессор Штокман», 2014 г.; 4 — НИС «Академик Мстислав Келдыш», 2016 г.; 5 — «Нор.Никель», 2016 г.; 6 — «Нор.Никель», 2018 г.

гидрофизических, гидрохимических и продукционных параметров в поверхностном слое. Эти работы выполнялись в период ранней весны, еще до вскрытия реки в 2016 г. (30 марта–05 апреля) или сразу после волны половодья в 2018 г. (29 июня–01 июля). Экспедиция 2016 г. на НИС «Академик Мстислав Келдыш» выполнялась практически за волной половодья (24–28 июля). В 2014 г. работы шли в период летней межени (22 августа), а в 1993 и 2011 гг. — на смене летнего и осеннего сезонов. Во всех экспедициях гидрохимические определения велись по стандартным методикам [22], принятым в отечественной океанологической практике. Расчет различных форм растворенного неорганического углерода проходил pH-Alk методом [33] с концентрационными константами диссоциации угольной кислоты по работам [38, 42] и поправками для вод с соленостью, отличной от средней морской воды [1, 37]. Использование единых методик во всех экспедициях позволяет корректно сравнивать исследования разных лет.

Для определения зон преобладания синтеза или деструкции органического вещества (ОВ) был проведен расчет динамики содержания растворенного неорганического углерода (C_{tot}) по линии смешения река–море. Методика расчета подробно изложена в [12, 17]. Отрицательная величина разности реально наблюдавшегося содержания с расчетной (dC_{tot}) означает, что происходит поглощение данного вещества, положительная — что имело место выделение углерода в воду.

Для того чтобы более достоверно оценить основные факторы, влияющие на изменение содержания неорганического углерода, по разрезу была посчитана величина кажущегося потребления кислорода (AOU — Apparent Oxygen Utilization), который представляет собой разность между равновесной концентрацией кислорода и реальной его концентрацией в среде. Расчет величины равновесной с атмосферой концентрации кислорода O_{eq} (мкмоль/кг) проводился с использованием стандартного соотношения [40]. Избыток кислорода (AOU < 0) свидетельствует о преобладании продукционных процессов над деструкционными, его дефицит (AOU > 0) говорит об увеличении доли деструкционных процессов. Аналогичным образом определяется кажущееся потребление углерода (ACU — Apparent Carbon Utilization):

$$ACU = [DIC_{eq}] - [DIC_{real}],$$

где DIC_{eq} — концентрация неорганического углерода, соответствующая равновесному с атмосферой парциальному давлению углекислого газа (было принято 400×10^{-6} атм) и измеренному значению щелочности, DIC_{real} — наблюдавшаяся концентрация DIC, в данной работе рассчитанная на основании измеренных значений pH и щелочности.

При расчете динамики химического стока по линии смешения река–приемный бассейн одна из ключевых задач — определение конечных членов линии смешения вод. Для характеристики «морской точки» смешения вод нами принималось значение вод с наибольшей соленостью в слое до 10 м в приустьевом участке (примерно на 300–350 км от входа в залив). Для речной точки смешения мы по возможности принимали значение гидрохимических параметров на станции, где по всему столбу воды наблюдались речные воды. Но состав речных вод очень непостоянен, в зависимости от фазы гидрологического режима он может серьезно меняться. Происходит сезонная смена источников питания, а для средних и малых рек еще значительна и роль гидрометеорологических условий в бассейне водосбора. Известно, что зимние концентрации растворенных химических элементов в реках умеренных и высоких широт увеличиваются в несколько раз благодаря тому, что атмосферные, склоново-грунтовые и почвенно-грунтовые источники питания практически полностью подавляются, основную роль играют подземные источники [3, 14]. Значительно падает расход воды. Возрастают минерализация воды и содержание биогенных элементов. С этим и связана значительная сезонная изменчивость гидрохимических параметров не только в Енисейском заливе, но и во всех арктических реках.

Вклад в изменчивость химического состава вод Енисея вносит еще и присутствие вод разного генезиса, поступающих с различных участков водосбора, которые могут достаточно долго сохранять свои индивидуальные свойства. Из-за этого эффекта «струйности» потока сложно получить достоверную характеристику химического стока, основываясь на одной–двух точках отбора по створу реки. Кроме того, для Енисея значение имеет приток с местного водосбора дельты (так называемый «боковой приток») на участке замыкающий створ–вершина дельты, величина которого оценивается более чем в 40 км^3 в год [4]. Все это приводит к тому, что не всегда корректно использовать для рас-

чета динамики химического состава стока некие средние многолетние данные или данные по химии стока, полученные в экспедициях других лет. Кроме того, далеко не всегда при работах удается достичь полностью пресных вод, захватывающих весь профиль до дна. При наших работах чисто речных вод удавалось достичь в 49-м рейсе НИС «Дмитрий Менделеев», 59-м рейсе НИС «Академик Мстислав Келдыш».

Когда мы не могли определить характеристики речных вод для приустьевых районов, по данным каждой конкретной экспедиции подбирались уравнения регрессии для величин щелочности и содержания растворенного неорганического углерода (C_{tot}) с соленостью (минерализацией):

$$C = A_0 + S \times A_1,$$

где A_0 и A_1 — эмпирические коэффициенты, S — соленость, C — содержание какого-либо химического параметра. Величина свободного члена A_0 , которая может быть интерпретирована как значение параметра при нулевой солености, в данном случае указывала на его содержание в речных водах. Подобный подход был удачно применен при исследовании распределения речных вод по акватории Карского моря [28]. Применение уравнения регрессии для оценки гидрохимических характеристик речной воды, возможно, позволяет избежать ошибок, связанных с неоднородностью состава речных вод. Воды приустьевой зоны представляют собой продукт смешения вод приемного бассейна и речной воды. Расчет по уравнению регрессии дает характеристики некой «интегральной речной воды», поступающей с материковым стоком и смешенной с поверхностными морскими водами. С некоторыми допущениями по этой «интегральной воде» можно судить о составе вод стока, осредненном за некий промежуток времени.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Одним из наиболее распространенных и надежных индикаторов присутствия речных вод признается величина отношения общей титруемой щелочности (Alk) к солености Alk/S (или к хлорности воды), так называемая удельная щелочность (УЩ). В речных водах, как правило, величина общей щелочности (Alk) будет ниже, но величина отношения Alk/S будет значительно выше, чем в морских водах. Следует отметить, что величина УЩ — более надежный критерий

определения речного влияния на акваторию моря, чем соленость воды. Изменение солености может происходить и под влиянием таяния льдов (морских, речных, материковых), атмосферных осадков, деградации мерзлоты и прочего. Но значительное изменение соотношения Alk/S происходит только под влиянием речного стока. Считается, при УЩ более 0.06–0.08 можно уверенно говорить о значительном присутствии именно речных вод [13, 26]. На разрезах распределения величин Alk и УЩ отчетливо видна зона смешения речных и морских вод (рис. 2). Как и у большинства крупных рек, она имеет сложное строение и состоит из 2 частей — вертикальной фронтальной зоны, расположенной в речной части, и горизонтальной, следы которой прослеживаются далеко в море, что хорошо видно по распределению солености и C_{tot} (рис. 3). В 2016 г. видна только часть горизонтального эстуарного фронта: до абсолютно речных вод, занимающих весь столб воды, дойти в этот год не удалось. Минимальная величина минерализации, отмеченная на разрезе в 2016 г., была 0.44 г/кг, что почти на порядок выше, чем в 1993 и 2011 гг. Но величина Alk и содержание растворенного кремния в 2016 г. в южной части разреза имели более «речные» значения. Величина Alk была почти в половину меньше, чем в другие годы, а содержание кремния в полтора раза выше. Скорее всего, это связано с межгодовыми изменениями величины стока.

Распределение растворенного неорганического углерода (C_{tot}) на разрезах типично для зон смешения (рис. 3). Минимальное содержание отмечается в речных водах. С глубиной и к морской части разреза содержание C_{tot} увеличивается. Диапазон изменения C_{tot} в 1993 и 2011 гг. близок — от 11 до 27 мг/л. В 2016 г. содержание C_{tot} было ниже — от 6.3 до 26.8 мг/л. Несколько ниже была и минерализация вод в верхнем 10-метровом слое. Это хорошо согласуется с тем, что в 2016 г. мы застали конец весеннего половодья.

Судя по распределению растворенного кислорода и степени его насыщения, биологическая активность вод в заливе была невысокой на время проведения съемок 1993, 2011 и 2016 гг. Насыщение вод кислородом от съемки к съемке менялось слабо. В верхнем 10-метровом слое среднее содержание кислорода было 7.0–7.8 мл/л, а насыщение — от 66 до 105% по всем 3 съемкам. Но распределение растворенного кислорода по разрезам, а особенно величины его насыщения, значительно отличаются. В 1993 г.

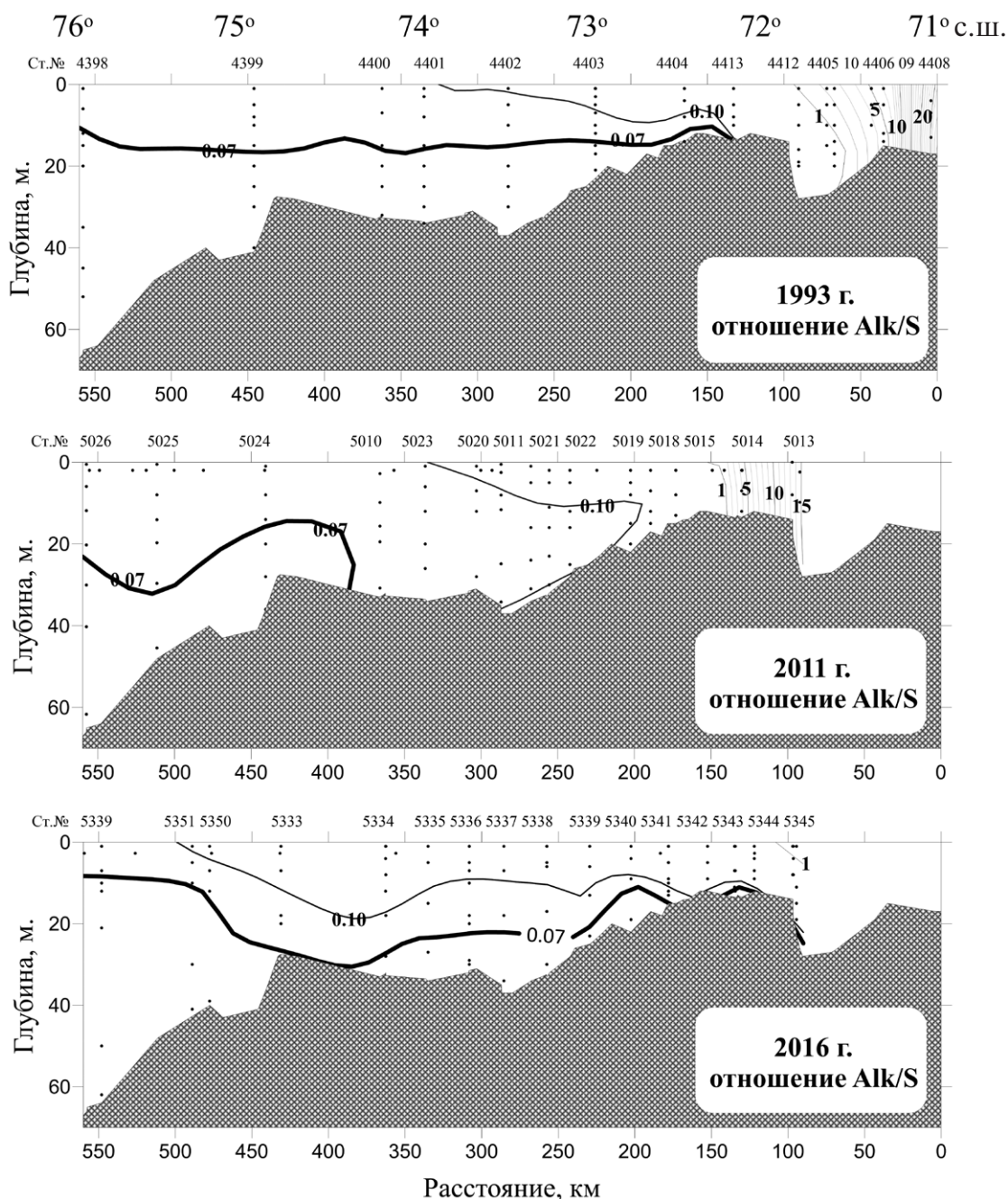


Рис. 2. Отношение щелочность–соленость (УШ) на разрезах в Енисейском заливе в различные годы. Утолщенная изолиния показывает проникновение влияния вод материкового стока.

насыщение вод кислородом более 100% наблюдалось в поверхностных водах в центральной и мористой части разреза, в 2011 г. практически по всему разрезу отмечен слой повышенного содержания кислорода на границе скачка плотности (примерно от 10 до 20 м). Существование такого слоя весьма характерно для Карского моря в летний сезон [15]. В 2016 г. наблюдались только фрагменты этого слоя в мористой части разреза. В 2014 г. содержание растворенного

кислорода в речной части разреза было невысоким и росло по направлению к мористой части. Характер распределения кислорода по разрезу определяется в основном понижением температуры вод северной части разреза, преобладанием процессов окисления ОВ в речных водах и усилением вклада фотосинтетических процессов, характерным для границы речных и морских вод. Слой повышенного содержания кислорода на верхней границе галоклина не прослеживался.

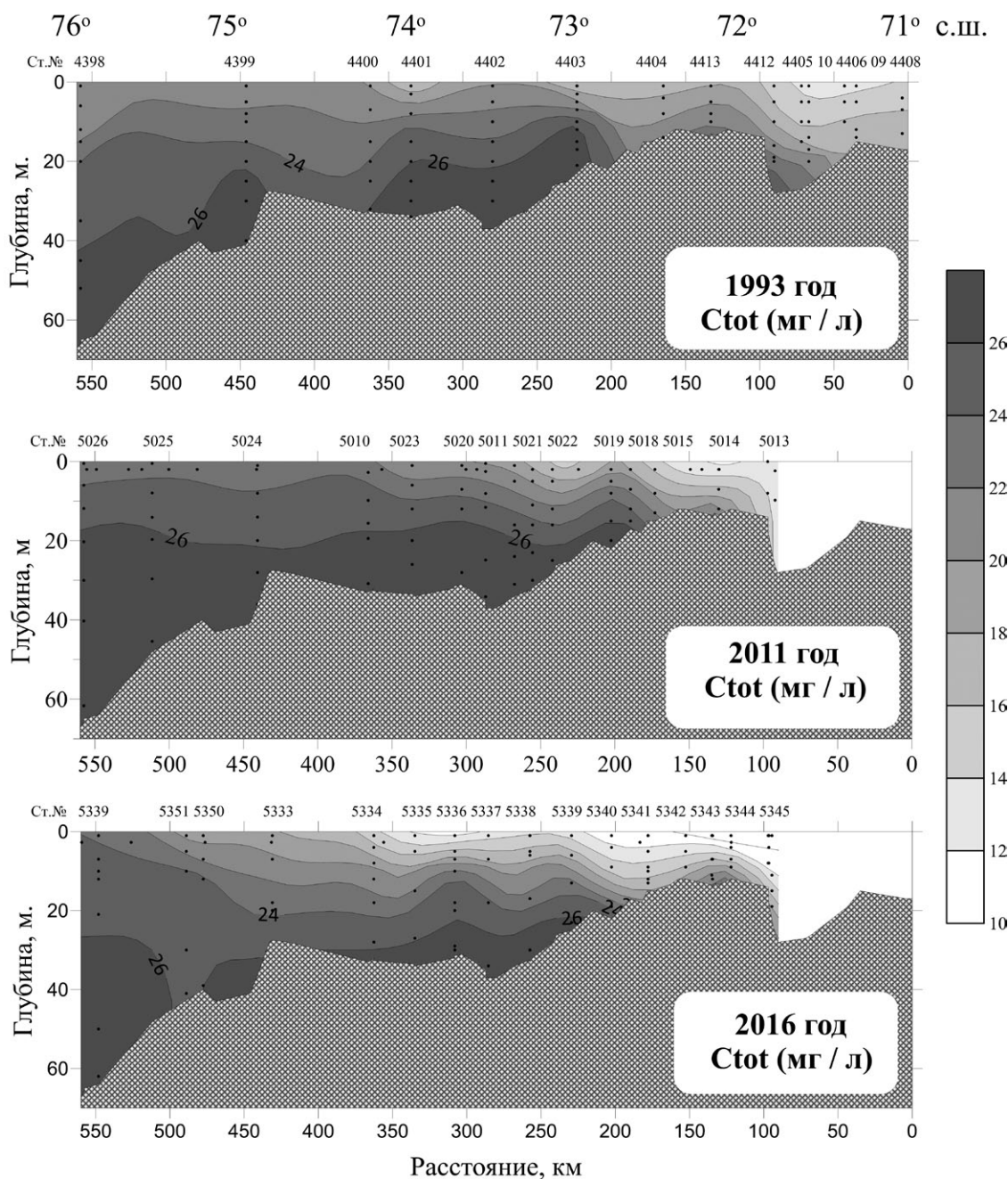


Рис. 3. Распределение растворенного неорганического углерода (мгС/л) на разрезах в Енисейском заливе.

Признаков гипоксии, которая часто возникает в придонных водах приустьевых районов [25], не наблюдалось, насыщение вод кислородом на время наблюдений не опускалось ниже 50%. Естественно, что и распределение величины АОУ по разрезу близко к распределению насыщения вод кислородом (рис. 4).

Увеличение содержания кислорода в 1993 г., возможно, проходило в узком поверхностном слое центральной и мористой части разреза. В 2011 и 2016 гг. области увеличения содержания

кислорода отмечены фрагментарно в слое гало-клина. В придонных водах кислород активно поглощается (до 340 μM), особенно в отрицательных формах рельефа дна.

Распределение величины dC_{tot} значительно различается по годам (рис. 5). В 1993 г. на поверхности всего разреза слой, где происходит поглощение C_{tot} из воды с наибольшей интенсивностью (до -6.7 мгС/л), — на контакте морских и речных вод. У дна выделение неорганического углерода в воду могло проходить в понижениях

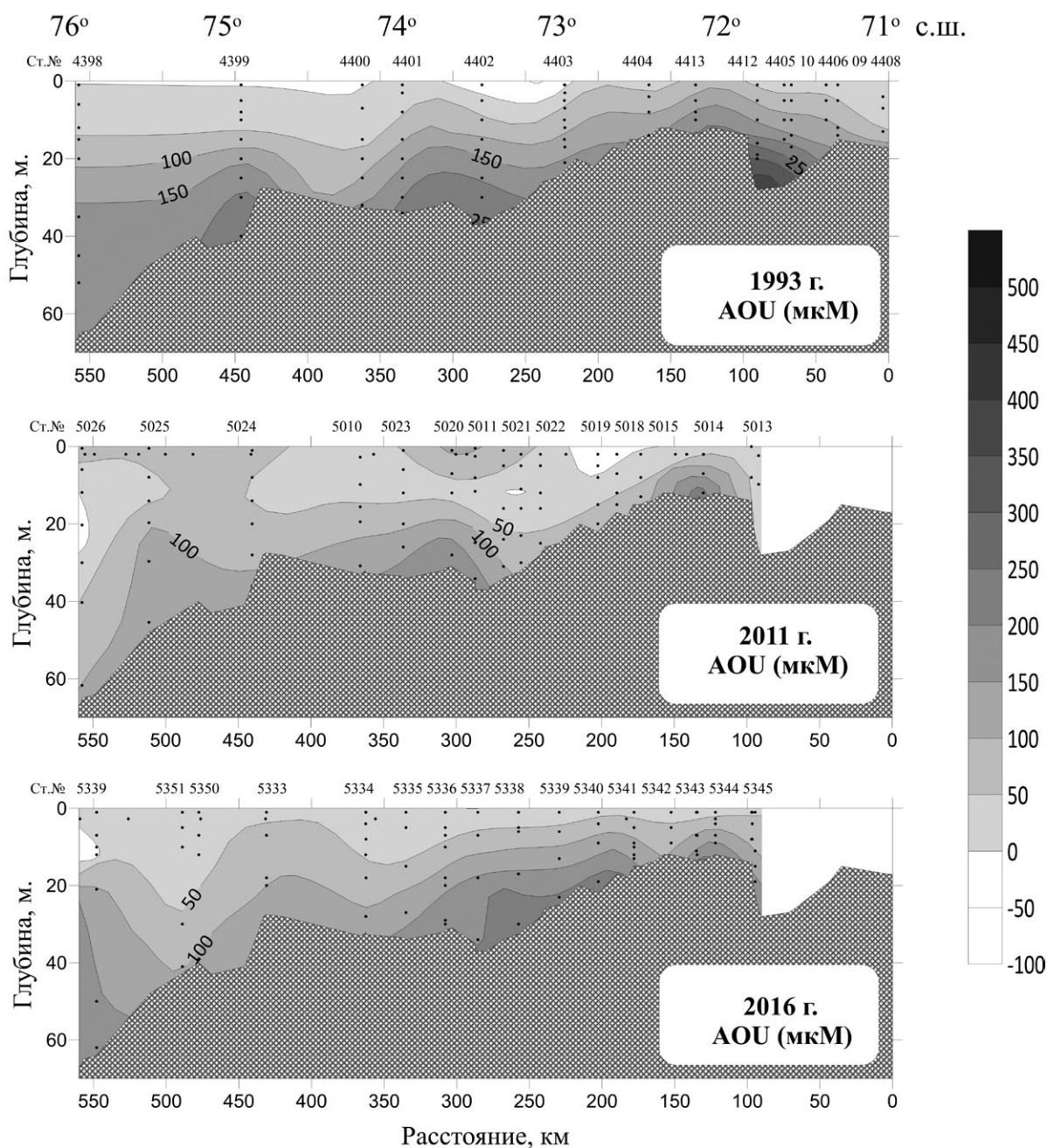


Рис. 4. Распределение величины кажущегося потребления кислорода (мМ) на разрезах в Енисейском заливе.

дна выше горла, между 73° и 74° с.ш., и на свале глубин в мористой части разреза. Интенсивность как поглощения, так и выделения углерода в воду была практически равной по разрезу. В 2011 г. уменьшение C_{tot} в воде наблюдалось фрагментарно в центральной и речной части разреза. В основной массе вод по разрезу шло выделение углерода в воду, хотя и с меньшей интенсивностью, чем в 1993 г. (максимальная величина dC_{tot} была 3.6 мгС/л). В 2016 г. на большей части разреза величины dC_{tot} были

близкими к нулю. Значительное поглощение C_{tot} (dC_{tot} до -4 мгС/л) отмечено ниже по течению от горла залива. Если сравнить распределение dC_{tot} с величиной АОУ, можно предположить, что в 1993 г. поглощение углерода водной биотой могло идти только в тонком слое в центральной и мористой частях разреза, где отрицательным значениям dC_{tot} соответствуют положительные величины АОУ. В 2011 г. убыль неорганического углерода почти всегда можно соотнести с фотосинтетической деятельностью водных организмов.

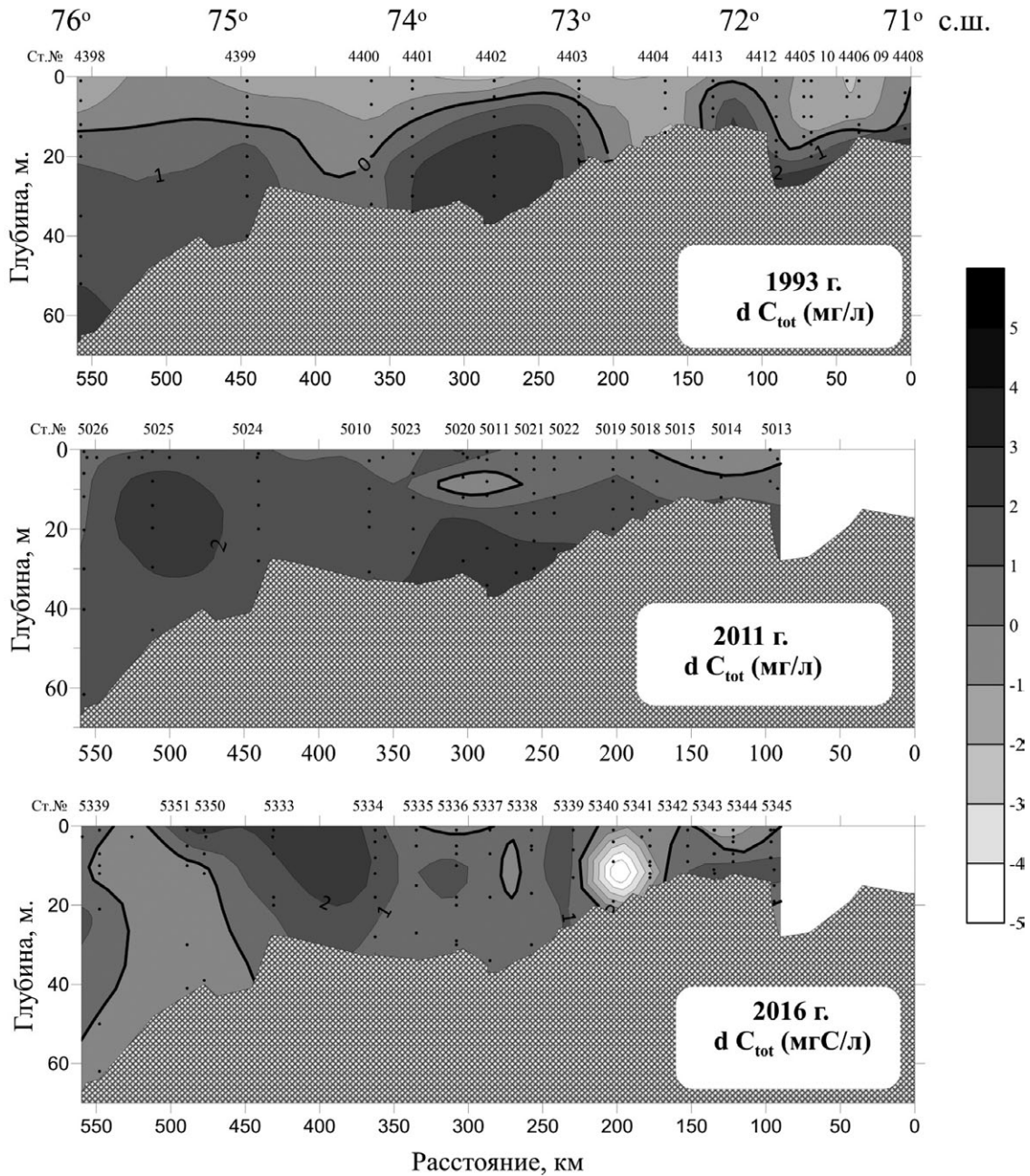


Рис. 5. Распределение величины dC_{tot} (мгС/л) на разрезах в Енисейском заливе. Утолщенная изолиния показывает $dC_{tot} = 0$.

В 2016 г. отчетливой связи величин dC_{tot} и АОУ не прослеживается.

По распределению величин dC_{tot} и АОУ на разрезе выделяются 3 основные области, где можно предположить массовое осаждение взвешенного вещества и окисление ОВ в верхнем слое осадков. Область окисления выше по течению (южнее 72° с. ш.) можно связать с массовым осаждением растворенных и взвешенных веществ на геохимическом барьере, что соответ-

ствует увеличению минерализации вод до 10 рсу. В придонных водах наблюдается рост всех биогенных элементов и значительное снижение содержания растворенного кислорода. Увеличение здесь содержания общего фосфора, аммонийного и общего азота свидетельствует о высокой интенсивности окислительных процессов и «молодости» органического вещества осадков.

Две другие области разложения ОВ (которые мы соотносим с повышенной величиной dC_{tot})

находятся ниже по течению (между 73° и 74° и севернее 75° с. ш.). Они возникли, скорее всего, на орографическом барьере, где изменение динамических характеристик потока и особенность рельефа дна залива создает условия для осаждения несомой водой взвеси. Рельеф дна залива здесь образует заметное понижение, отгороженное от мористой части участком с небольшими глубинами. Повышение содержания биогенных элементов и снижение содержания кислорода выражено здесь слабее, чем выше по течению, на геохимическом барьере. Отмечено здесь повышение и содержания нитратного азота. Преобладание полностью окисленных форм азота и незначительное увеличение фосфатов свидетельствует о том, что ОВ, находящееся в верхнем слое осадков и придонной воде, уже прошло начальные стадии окисления.

Согласно работе [2], при поглощении 1 мг углерода в результате фотосинтеза морского планктона выделяется 2.2 мл свободного кислорода. Изменение содержания биогенных элементов и соответствующие этому изменения содержания кислорода в воде под действием продукционно-деструкционных процессов происходят в определенных соотношениях [40, 41]. Пользуясь стехиометрическими соотношениями для расчетов, надо помнить слова академика В. И. Вернадского, что «химический состав организмов колеблется едва ли менее, чем состав минералов». Но с некоторыми приближениями эти соотношения можно рассматривать как средние, наиболее вероятные соотношения, которые могут меняться как для различных видов организмов, так и для районов океана. Мы рассчитали возможное изменение содержания растворенного неорганического углерода по величине АОУ (dC_{oxy}) и сравнили с изменениями, полученными по уравнению смешения (dC_{tot}). Результаты приведены на рис. 6. При разнице $|dC_{tot} - dC_{oxy}|$ по абсолютной величине менее 50 мкг-ат/л считали, что изменения C_{tot} происходили в соответствии со стехиометрическими соотношениями. Видно, что при работах 1993 г. практически все изменения содержания C_{tot} могли быть обеспечены процессами синтеза и окисления ОВ. То, что изменения содержания C_{tot} могли быть значительно ниже, чем рассчитанные по величине АОУ, можно объяснить активным растворением взвешенного вещества и окислением содержащейся в нем органики. В 1993 г. практически по всему разрезу наблюдалось хорошее соответствие между величинами dC_{tot} и dC_{oxy} . Это можно расценить как то, что за некоторым

исключением (на орографических барьерах) изменение содержания C_{tot} обеспечивалось процессами окисления ОВ.

Напротив, в 2011 и 2016 гг. изменение содержания C_{tot} почти по всему разрезу было значительно выше, чем это могло быть обеспечено продукционно-деструкционными процессами. За исключением только поверхностных вод речной части разрезов, это свидетельствует, что поступление углерода в воду, скорее всего, связано с трансформацией минеральной взвеси и/или обменом углеродом придонной воды с донными осадками. Возможно, это может объяснить то, что в 2016 г. распределение величины C_{tot} значительно отличалось от других годов. В глубоких водах в большей части разреза наблюдалось уменьшение содержания C_{tot} (рис. 5). Предположить, что в этих водах активно проходили процессы фотосинтеза, сложно, и наиболее реально, что изменение связано с сорбцией углерода на взвеси. Возможно, играло роль и то, что экспедиция в 2016 г. выполнялась практически за волной половодья, и, естественно, вода содержала повышенное количество терригенной взвеси, чем в межливневый период.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Распределение растворенного неорганического углерода и его динамика на разрезах в Енисейском заливе в 1993, 2011 и 2016 гг. значительно различались. Но основные черты распределения C_{tot} и других гидрохимических характеристик сохраняли общие закономерности. Во время всех съемок поверхностные воды всех разрезов были под ощутимым воздействием материкового стока. Как показывает величина УЩ, ощутимое влияние речного стока прослеживалось на расстоянии более 400 км от входа в залив. Но сильнее всего воздействие Енисея проявилось в 2011 г., когда сток реки был большим, чем в другие годы. Речные воды в этом году были обнаружены значительно севернее, чем в другие годы, и поверхностный слой со значительным присутствием речных вод был мощнее по всему разрезу. Распределение C_{tot} на всех разрезах было типичным для зон смешения, был близок и диапазон содержания C_{tot} . Но характер изменения содержания C_{tot} значительно менялся год от года.

В заливе и приустьевой части моря проходила активная трансформация растворенного и взвешенного стока. Выделяются 3 основные области, где проходит массовое осаждение взвешенного вещества и окисление ОВ в верхнем слое осадков.

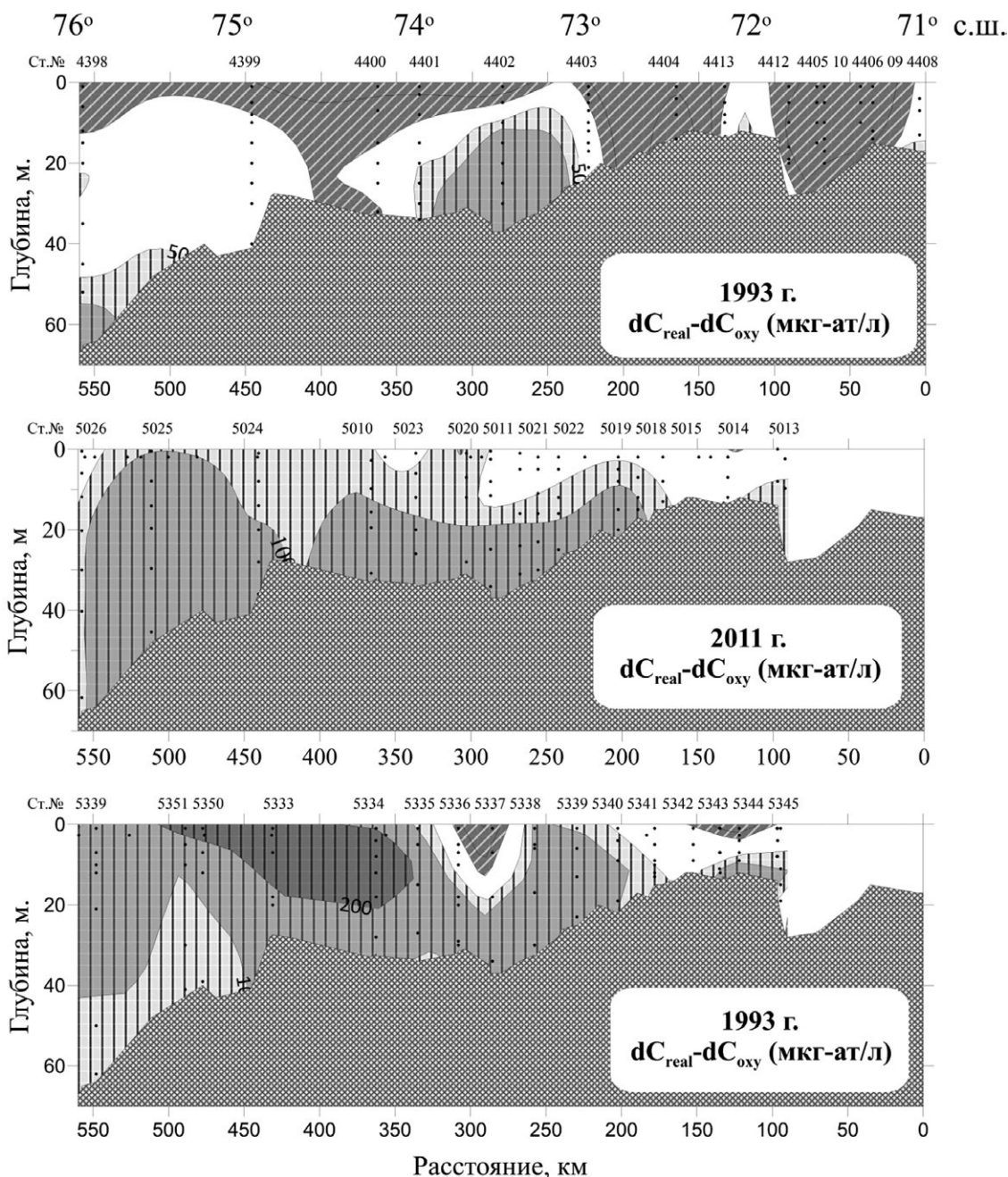


Рис. 6. Разность изменения содержания растворенного неорганического углерода, рассчитанного по уравнению смешения и изменений, рассчитанных по кажущемуся потреблению содержания кислорода на разрезах. Вертикальная штриховка — положительная величина разности, наклонная штриховка — отрицательная величина.

Первая область окисления ОВ была южнее 72° с.ш., ее существование связано с массовым осаждением растворенных и взвешенных веществ на геохимическом барьере. Две другие области разложения ОВ (повышенной величины dC_{tot}) находятся ниже по течению (между 73° и 74° и севернее 75° с.ш.) и возникли, скорее всего, на оротографическом барьере, где изменение динамических характеристик потока и особенность рельефа дна

залива создают условия для осаждения несомой водой взвеси. Характерно, что рельеф дна залива здесь образует заметное понижение, отгороженное от мористой части участком с меньшими глубинами. Повышение содержания биогенных элементов и снижение содержания кислорода выражено здесь слабее, чем выше по течению.

Сравнение разности наблюдавшейся величины C_{tot} с полученной по формулам смешения

ния для квазиконсервативной субстанции с величиной АОУ привел к следующим выводам. В 1993 г., за некоторым исключением (на орграфических барьерах), изменение содержания C_{tot} обеспечивалось процессами окисления ОВ. В 2011 и 2016 гг. на разрезах изменение содержания C_{tot} почти везде было значительно выше, чем это могло быть обеспечено продукционно-деструкционными процессами, за исключением только поверхностных вод речной части разрезов. В 2011 г. поступление углерода в воду, скорее всего, было связано с трансформацией минеральной взвеси и/или обменом углеродом придонной воды с донными осадками. В 2016 г. распределение величины C_{tot} значительно отличалось от других годов. В глубоких водах в большей части разреза наблюдалось уменьшение содержания C_{tot} . Наиболее реально предположить, что такое распределение связано с сорбцией углерода на взвеси. Возможно, играло роль и то, что экспедиция в 2016 г. выполнялась практически за волной половодья и, естественно, вода содержала повышенное количество терригенной взвеси, чем в меженный период. Можно считать, что распределение и динамика C_{tot} в заливе и приустьевом взморье зависит как от величины стока, так и от фазы гидрологического режима реки.

Источник финансирования. Работа выполнена в рамках государственного задания ФГБУН Института океанологии им. П. П. Ширшова РАН № 0149-2019-0008, обработка материала проведена при поддержке проектов РФФИ № 18-05-60069 «Пелагические экосистемы морей Сибирской Арктики в условиях современных климатических изменений: структура, продуктивность, потоки вещества» и РНФ № 19-17-00196 и № 18-05-60302.

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. Воронков П. П. Гидрохимия местного стока Европейской территории СССР. Л.: Гидрометеорологическое издательство, 1970. 187 с.
4. Геоэкологическое состояние арктического побережья России и безопасность природопользования / Ред. Алексеевский Н. И. М.: ГЕОС, 2007. 585 с.
5. Гордеев В. В. Речной сток в океан и черты его геохимии. М.: Наука, 1983, 160 с.
6. Зацепин А. Г., Завьялов П. О., Кременецкий В. В. и др. Поверхностный опресненный слой в Карском море // Океанология. 2010. Т. 50. № 5. С. 698-708.
7. Касимов Н. С., Перельман А. И. Геохимия ландшафта. М.: Изд-во МГУ, 1999, 610 с.
8. Лапин С. А. Особенности формирования пресноводного стока в эстуарных системах Оби и Енисея // Тр. ВНИРО. 2017. Т. 166. С. 139-150.
9. Лисицын А. П. Лавинная седиментация и перерывы в осадконакоплении в морях и океанах. М.: Наука, 1988. 309 с.
10. Лисицын А. П. Маргинальный фильтр океанов // Океанология. 1994. Т. 34. № 5. С. 735-747.
11. Лисицын А. П., Виноградов Е. М. Международная высокоширотная экспедиция в Карское море (49-й рейс научно-исследовательского судна «Дмитрий Менделеев») // Океанология. 1994. Т. 34. № 5. С. 643-651.
12. Маккавеев П. Н. Растворенный неорганический углерод в водах Карского моря и устьях рек Обь и Енисей // Океанология. 1994. Т. 34. № 5. С. 668-672.
13. Маккавеев П. Н. Влияние материкового стока на гидрохимический режим Карского моря // Экосистема Карского моря — новые данные экспедиционных исследований. Материалы научной конференции. М.: АПР, 2015. С. 50-53.
14. Маккавеев П. Н., Гордеев В. В., Стунжас П. А. и др. Гидрохимический сток р. Оби в зимний период (по материалам работ в декабре 2001 года) // Эколого-биогеохимические исследования в бассейне Оби / Ред. Зуев В. В. и др. Томск, 2002. С. 8-20.
15. Маккавеев П. Н., Стунжас П. А., Мельникова З. Г. и др. Гидрохимическая характеристика вод западной части Карского моря // Океанология. 2010. Т. 50. № 5. С. 730-739.
16. Маккавеев П. Н., Мельникова З. Г., Полухин А. А., и др. Гидрохимическая характеристика вод западной части Карского моря // Океанология. 2015. Т. 55. № 4. С. 540-551.
17. Маккавеев П. Н., Полухин А. А., Селиверстова А. М. и др. Динамика биогенных элементов в приустьевом районе реки Лены: результаты экспедиций в сентябре 2015 и 2017 гг. // Арктика: экология и экономика. 2018. № 2 (30). С. 56-67.
18. Михайлов В. Н. Устья рек России и сопредельных стран: Прошлое, настоящее и будущее. М.: ГЕОС, 1997. 413 с.
19. Михайлов В. Н., Горин С. Л. 2012. Новые определения, районирование и типизация устьевых областей рек и их частей // Водные ресурсы. Т. 39. № 3. С. 243-257.
20. 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.
21. Романкевич Е. А., Ветров А. А. Цикл углерода в арктических морях России. М.: Наука, 2001. 301 с.
22. Руководство по химическому анализу морских вод. РД 52.10.242-92. СПб.: Гидрометеоздат, 1993. 264 с.
23. Савенко В. С. Химический состав взвешенных наносов рек мира. М.: ГЕОС, 2006. 175 с.
24. Сажин А. Ф., Мошаров С. А., Романова Н. Д. и др. Планктонное сообщество Карского моря ранней весной 2016 г. // Океанология. 2017. Т. 57. № 1. С. 246-248.
25. Скибинский Л. Э., Иванов Г. И., Романкевич Е. А., Пономаренко Т. В. Экологическое состояние Печорско-

- го моря. Печорское море. Системные исследования. М.: Изд-во «Море», 2003. С. 365-392.
26. *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.
 27. *Соколов И. А.* Теоретические проблемы генетического почвоведения. Новосибирск: Наука, 1993. 232 с.
 28. *Стунжас П. А.* Разделение вод Енисея и Оби в Карском море по щелочности и кремнию // *Океанология*, 1995. Т. 35. № 2. С. 215-219.
 29. *Тищенко П. Я., Звалинский В. И., Шевцова О. В.* Гидрохимические исследования эстуария река Раздольная — Амурский залив // Состояние морских экосистем находящихся под влиянием речного стока. Владивосток: Дальнаука, 2005. С. 53-88.
 30. 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.
 31. *Федулов В. Ю., Беляев Н. А., Колоколова А. Н., Сажин А. Ф.* Базовые геохимические параметры верхнего слоя вод юго-западной части Карского моря в зимний период // *Океанологические исследования*. 2018. Т. 46. № 1. С. 115-122.
 32. *Флинт М. В., Поярков С. Г.* Комплексные исследования экосистемы Карского моря (128-й рейс научно исследовательского судна «Профессор Штокман») // *Океанология*. 2015. Т. 55. № 4. С. 723-726.
 33. Handbook of methods for the analysis of the various parameters of the carbon dioxide system in sea water, Rep. ORNL/CDIAC-74 / Eds. Dickson A. G., Goyet C. Washington, D. C.: U. S. Dep. of Energy, 1994. 180 p.
 34. *Hessen D. O., Carroll J. L., Kjeldstad B. et al.* Input of organic carbon as determinant of nutrient fluxes, light climate and productivity in the Ob and Yenisey estuaries // *Estuarine, Coastal and Shelf Science*. 2010. V. 88. P. 53-62.
 35. *Holmes R. M., Peterson B. J., Zuilidov V. V. et al.* Nutrient Chemistry of the Ob' and Yenisey Rivers, Siberia: Results from June 2000 Expedition and Evaluation of Long-term Data Sets. *Marine Chemistry*. 2001. V.75. P. 219-227.
 36. *Makkaveev P. N., Stunzhas P. A., Khlebopashev P. V. et al.* Flux of nutrients from Ob' and Yenisey rivers to the Arctic Ocean: Results from June 2000 expedition. In *Proceedings of the Arctic Regional Centre*. Vol.3, Chapter 2. Hydrochemistry and Greenhouse Gases. Vladivostok: Dalnauka, 2001. P. 97-106.
 37. *Makkaveev P. N.* The total alkalinity in the anoxic waters of the Black sea and in sea-river mixture zones. Intergovernmental Oceanographic Commission. Joint IOC-JGOFS CO₂ Advisory Panel Meeting. Seven Session. Annex V. UNESCO, 1998.
 38. *Millero F. J.* Thermodynamics of the carbon dioxide system in oceans // *Geochim. et Cosmochim. Acta*. 1995. V.59. № 4. P. 661-677.
 39. *Polukhin A., Makkaveev P.* The contribution and spatial distribution of Ob and Yenisei runoff on surface layer of the Kara Sea // *Geophys. Res. Abstracts* V. 14, EGU2012-1202, EGU General Assembly 2012. Vienna, 21-27 April 2012.
 40. *Redfield A. C., Ketchum B. H., Richards F. A.* The influence of organisms on the composition of seawater. *The Sea / Ed. Hill M. N.* New York: Interscience, 1963. V. 2. P. 26-77.
 41. *Richards F. A.* Anoxic basins and fjords // *Chemical Oceanography*. V. 1. London: Academic Press, 1965.
 42. *Roy R. N., Roy L. N., Vogel K. M. et al.* Determination of the ionization constants of carbonic acid in seawater // *Mar. Chem.* 1993. V. 44. P. 249-268.
 43. *Weiss R. F.* The solubility of nitrogen, oxygen and argon in water and seawater // *Deep-Sea Res.* 1970. V.17. P.721-735.

DYNAMICS OF DISSOLVED INORGANIC CARBON IN THE YENISEY GULF DURING OPEN WATER PERIOD

© 2019 P. N. Makkaveev*, Yu. R. Nalbandov, A. A. Polukhin, S. A. Schuka

Shirshov Institute of Oceanology RAS, Moscow, Russia

* e-mail: makkaveev55@mail.ru

Received May 15, 2019

Revised version received May 15, 2019

After revision June 18, 2019

On the materials of several SIO RAS cruises and archival hydrological and hydrochemical data, the dynamics of dissolved inorganic carbon in the Yenisey Gulf was investigated. There are 3 main areas, where mass sedimentation of suspended matter and oxidation of organic matter (OM) in the upper sediment layer takes place. The first region of oxidation of OM was south of 72° N, its existence is associated with mass sedimentation of dissolved and suspended matter on the geochemical barrier. Two other areas of decomposition of the OM (elevated dC_{tot}) are located downstream (between 73° and 74° and north of 75° N) and most likely originated at the orographic barrier, where the change in the dynamic characteristics of the riverine flow and the topography of the bay bottom creates conditions for sedimentation. Comparison of the difference in the observed C_{tot} value with the AOU value showed that in 1993, the change in the C_{tot} content was provided by the oxidation processes of OM. In 2011, carbon emission into water was most likely associated with the transformation of mineral suspension and/or carbon exchange in bottom water with bottom sediments. In 2016, a decrease in the C_{tot} content was observed almost everywhere in bottom layer. It is most realistic to assume that such a distribution is associated with carbon sorption on suspensions. Despite the many similar features of the distribution of hydrochemical characteristics in the bay, the change in the content of dissolved inorganic carbon in the investigated area has differed greatly in different years. In our opinion, the reason for the fact is the variability of the discharge of the Yenisey River in different years.

Keywords: Kara Sea, river runoff, mixing zone, hydrochemical structure, dissolved carbon