

УДК 556.531:551.46

ЭКСПОРТ И ЭМИССИЯ ДВУОКИСИ УГЛЕРОДА НИЖНИМ ТЕЧЕНИЕМ РЕКИ АМУР¹

© 2025 г. П. Я. Тищенко^{а, *}, В. И. Звалинский^а, Г. Ю. Павлова^а, П. П. Тищенко^а,
Р. В. Чичкин^а, Е. М. Шкирникова^а, Р. С. Анохина^б

^аТихоокеанский океанологический институт им. В.И. Ильичева Дальневосточного отделения РАН,
Владивосток, 690041 Россия

^бМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, 119234 Россия

*e-mail: tpavel@poi.dvo.ru

Поступила в редакцию 08.04.2024 г.

После доработки 18.04.2024 г.

Принята к публикации 28.10.2024 г.

Проведены измерения рН, общей щелочности, гумусового вещества в июне 2005, 2006 гг. в водах Нижнего Амура между городами Комсомольск-на-Амуре и Николаевск-на-Амуре, на расстоянии 489 км выполнено 13 гидрохимических станций. В августе 2016 г. были выполнены гидрохимические наблюдения в устье р. Амур, которые включали измерения рН, общей щелочности, гумусового вещества, концентрации главных ионов речной воды (Na^+ , $\text{K}+\text{K}+\text{Ca}^{2+}\text{Mg}^{2+}\text{Cl}^-\text{Cl}^-$) и растворенного органического углерода. Установлена средняя годовая скорость химического выветривания в бассейне р. Амур, равная 10.7 т/(км²год). Выветривание пород и фотосинтез органического вещества приводят к изъятию CO_2 из атмосферы и формируют ежегодный экспорт атмосферного CO_2 рекой в морскую среду, равный 3.8×10^6 тС/год. Установлено, что воды р. Амур выделяют CO_2 в атмосферу, ежегодная эмиссия CO_2 составляет 4.5×10^6 тС/год. Баланс разнонаправленных процессов (экспорт CO_2 и эмиссия CO_2) показал, что экосистема р. Амур – слабый источник CO_2 в атмосферу. Ежегодный поток щелочности Амуром в морскую среду (1.65×10^{11} моль/год) приводит к увеличению нормированной щелочности в поверхностном слое у восточных берегов о. Сахалин (Охотское море) и в северной части Японского моря.

Ключевые слова: карбонатная система, речные воды, органическое вещество, химическое выветривание, поток углекислого газа, река Амур, Охотское море, Японское море.

DOI: 10.31857/S0321059625020094 EDN: UBRDMH

ВВЕДЕНИЕ

Для большинства рек интенсивность респираторных процессов превышает интенсивность первичной продукции, т. е. в речных экосистемах доминируют гетеротрофные процессы. Такое доминирование, как правило, обусловлено поступлением в реки дополнительного органического вещества из почв и растительности водосборных бассейнов [21]. Результат доминирования гетеротрофных процессов – эмиссия CO_2 пресноводными бассейнами в атмосферу. Поток CO_2 из пресноводных бассейнов оказался важным вкладом в глобальный углеродный баланс [19, 25, 35]. Несмотря на большую неопределенность, годовая эмиссия CO_2 из пресных вод

в атмосферу составляет $(0.85–2.35) \times 10^{15}$ гС/год, что существенно превышает речной экспорт неорганического углерода в океан [25]. Химическое выветривание карбонатных и силикатных минералов, находящихся в пределах водосборного бассейна, приводит к поглощению атмосферного CO_2 и к увеличению концентраций общей щелочности (ТА) и растворенного неорганического углерода (DIC – Dissolved Inorganic Carbon) в речных водах [10]. Помимо DIC реки содержат растворенный органический углерод (РОУ) и взвешенный органический углерод. Эти формы углерода также рассматриваются как CO_2 , изъятый из атмосферы и экспортируемый в океан [31]. Суммарный экспорт атмосферного CO_2 в океан реками составляет 0.8×10^{15} гС/год [39]. Приведенные выше оценки потоков углерода, связанные с речными системами, имеют высокую степень неопределенности в рассчитываемых величинах. Одна из причин – слабая

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке государственных программ ТОИ ДВО РАН (регистрация № 121-21500052-9 и 121021700346-7).

экспериментальная изученность карбонатной системы речных вод.

В данной работе приведены оценки эмиссии CO_2 р. Амур и экспорта атмосферного CO_2 в Охотское и Японское моря. Для этого использовали данные параметров карбонатной системы (рН, ТА), концентрации гумусового вещества (НС – humic substances) и РОУ, которые ранее были получены в нижнем течении р. Амур (2005–2009, 2016 гг.) и частично опубликованы [5].

ОБЪЕКТ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Амур – самая крупная река на Дальнем Востоке. Ее общая площадь водосбора составляет 1855 тыс. км² (десятый по размеру речной бассейн в мире), в том числе в пределах Российской Федерации – 1003 тыс., КНР – 820 тыс. и Монголии – 32 тыс. км². Бассейн реки расположен между 42° и 56° с.ш., 108° и 142° в.д. Амур образуется слиянием рек Шилки и Аргуни, протекает преимущественно в широтном направлении с запада на восток и впадает в Амурский лиман Татарского пролива. Длина р. Амур от места слияния рек Шилки и Аргуни – 2824 км, от истока р. Аргуни – 4444 км [6]. Исходя из орографии долины и водоносности реки, выделяют три основных участка: Верхний Амур (протяженность 883 км) – от места слияния рек Шилки и Аргуни до впадения р. Зеи; Средний Амур (975 км) – от г. Благовещенска до г. Хабаровска; Нижний Амур (966 км) – от г. Хабаровска до устья. На участке Среднего Амура в него впадают основные притоки: левые – Зея и Буряя, правые – Сунгари и Усури.

Ниже г. Хабаровска широколиственные леса сменяются подтаежными смешанными лесами. Ниже г. Комсомольск-на-Амуре распространена темнохвойная тайга. Бассейн Амура расположен в зоне умеренного климата с ярко выраженным муссонным характером циркуляции и циклонической активностью атмосферы. Характерные черты муссонного климата – преобладание летних осадков, смягчающих континентальность климата в направлении с запада на восток от верхнего течения реки к нижнему. На Нижнем Амуре температура в январе $-20 \div -24^\circ\text{C}$, в июле $16 \div 18^\circ\text{C}$ [6].

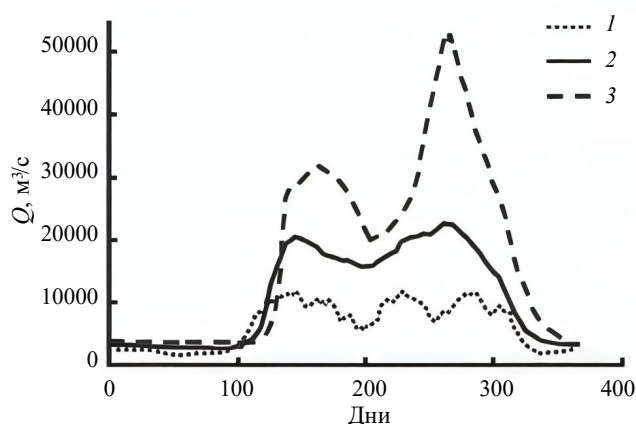


Рис. 1. Расход р. Амур по данным гидропоста с. Богородское: 1 – 2008 г.; 2 – среднее значение за период с 2008 по 2017 г.; 3 – 2013 г.

Для Амура характерен единый паводковый период, продолжающийся 5–6 мес. (рис. 1). В разные годы сток реки может существенно меняться. По данным Росгидрометцентра [28] (гидропост с. Богородское в 238 км от устья реки), максимальный годовой сток Амура был в 2013 г. и составил 569 км³. В период экстремально маловодья в 2008 г. был самый низкий годовой сток за весь период инструментальных наблюдений – 198 км³ при среднем – 353 км³ за период с 2008 по 2017 г.

Гидрохимические исследования Нижнего Амура проводили 14–20 июня 2005 г., 06–18 июня 2006 г. на большом гидрографическом катере “БГК-795” и 3 августа 2016 г. в 71-м рейсе НИС “Профессор Гагаринский”. В 2005 и 2006 гг. отбор проб воды выполняли в Нижнем Амуре между г. Комсомольск-на-Амуре и устьем реки в 47 км ниже по течению от г. Николаевск-на-Амуре (на участке общей протяженностью 489 км было выполнено 13 гидрохимических станций (рис. 2)). В 2016 г. было выполнено 3 гидрохимические станции в устье Амура (рис. 2).

Образцы воды отбирали пятилитровым батометром Нискина. В пробах воды измеряли общую минерализацию (кондуктометрическим методом), рН, ТА, растворенный кислород, концентрацию НС и биогенных веществ (силикаты, фосфаты, нитриты и нитраты). В 2016 г. также проводили отбор проб на измерение кон-

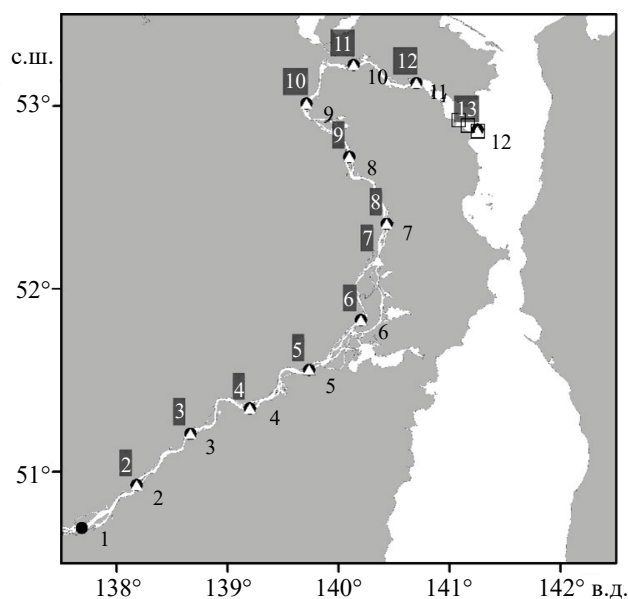


Рис. 2. Расположение гидрохимических станций (1–13) на р. Амур. Треугольники – июнь 2005 г.; кружочки – июнь 2006 г.; не закрашенные квадраты – август 2016 г.; ст. 1 (2006 г.) расположена напротив г. Комсомольск-на-Амуре; ст. 12 (2005 г.), 11 (2006 г.) расположены напротив г. Николаевск-на-Амуре.

концентраций РОУ и концентраций главных ионов речной воды – Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} . На каждой станции проводили СТД-зондирование и регистрацию профилей флуоресценции хлорофилла с помощью зонда “SBE 19plus”.

Карбонатную систему речных вод исследовали с помощью измеряемых параметров pH, TA, HS. Методики измерения этих параметров и расчет параметров карбонатной системы ($\text{pH}_{\text{in situ}}$, $p\text{CO}_2$ – парциальное давление CO_2 , DIC, OA – органическая щелочность) подробно даны в работе [10].

Содержание главных ионов SO_4^{2-} в речных водах определяли методом ионно-обменной хроматографии на хроматографе “LC-20A” производства “Shimadzu”. Точность анализа $\pm 1\%$ [12]. Общую минерализацию речной воды S_R считывали по соотношению [12]:

$$S_R = [\text{Na}^+] + [\text{K}^+] + [\text{Ca}^{2+}] + [\text{Mg}^{2+}] + [\text{Cl}^-] + [\text{SO}_4^{2-}] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{SiO}_2]. \quad (1)$$

В уравнении (1) концентрацию гидрокарбонат-иона принимали равной TA; концен-

трация растворенного кремния в амурской воде > 100 мкмоль/л, поэтому ее необходимо учитывать в расчетах минерализации речных вод [12].

Концентрацию РОУ в воде измеряли на анализаторе “ТОС-VCPN” производства “Shimadzu” (Япония). Калибровку прибора проводили с помощью стандартных растворов бифталата калия, точность оценивали из параллельных измерений, она составляла $\pm 3\%$ [11].

Анализ силикатов выполняли спектрофотометрическим методом с помощью стандартной процедуры [26]. Ошибка метода при высоких концентрациях кремния составляет $\sim 2\%$ [5].

Суточный поток J_i растворенного вещества i , поставляемого рекой в Амурский лиман, рассчитывали по уравнению:

$$J_i = QC_i, \quad (2)$$

где C_i – концентрация растворенного вещества i в речной воде; Q – расход реки, $\text{м}^3/\text{с}$. Годовые потоки разных форм углерода F_i рассчитывали с помощью соотношения:

$$F_i = \sum_n J_i(n), \quad (3)$$

где n – число дней в году; величина годового потока вещества i равна сумме суточных потоков.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Параметры карбонатной системы (TA, $p\text{CO}_2$, DIC, $\text{pH}_{\text{in situ}}$) речных вод Нижнего Амура между Комсомольском-на-Амуре и Николаевском-на-Амуре для июня 2005, 2006 гг. представлены на рис. 3.

Две экспедиции на Нижнем Амуре были проведены в разные годы, но практически в одно и то же время: в 2005 г. 14–16 июня; в 2006 г. 06–18 июня. Расположение станций было одинаковым (рис. 2). Несмотря на то, что исследования проводились в близкие сроки, гидрологический режим Нижнего Амура в 2005 и 2006 гг. существенно различен. По данным Росгидрометцентра

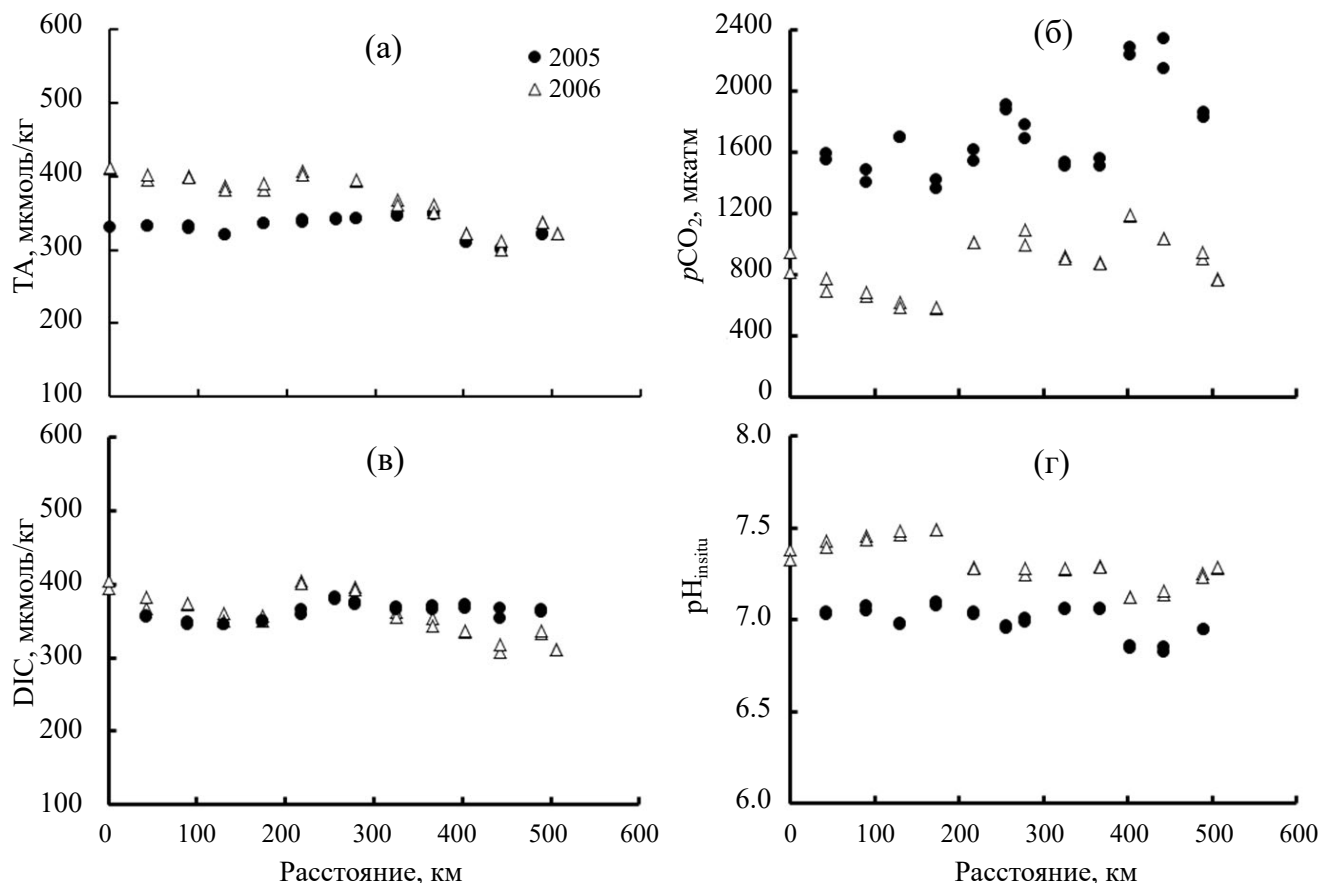


Рис. 3. Распределение параметров карбонатной системы TA, $p\text{CO}_2$, DIC, $\text{pH}_{\text{in situ}}$ речных вод Нижнего Амура между Комсомольском-на-Амуре и Николаевском-на Амуре для июня 2005, 2006 гг.

России, расход воды в 2005 г. у с. Богородского был $26500 \text{ м}^3/\text{с}$, а в 2006 г. — $15000 \text{ м}^3/\text{с}$. Средние значения параметров карбонатной системы для исследуемых годов (2005, 2006, 2016 гг.) приведены в табл. 1. Из рис. 3а и табл. 1 видно, что различия измеренной щелочности речных вод в разные годы существенно превышали экспери-

ментальную ошибку. Отчасти межгодовую изменчивость щелочности можно объяснить большим расходом воды в июне 2005 г. в сравнении с другими годами (табл. 1). Парциальное давление CO_2 речных вод в 2005 г. было вдвое выше, чем в 2006 г., и существенно превышало атмосферные значения CO_2 , которые также приведены в

Таблица 1. Средние значения параметров карбонатной системы (в верхней строке), стандартное отклонение от среднего (в нижней строке): общей щелочности TA (мкмоль/кг), растворенного неорганического углерода DIC (мкмоль/кг), парциального давления углекислого газа речных вод $p\text{CO}_2$ (мкатм.) и атмосферного углекислого газа $p\text{CO}_{2\text{atm}}$, $\text{pH}_{\text{in situ}}$, гумусового вещества HS (мгС/л) в водах Нижнего Амура в июне 2005 г., июне 2006 г. и августе 2016 г. Приведенный расход воды Q ($\text{м}^3/\text{с}$) соответствует периоду измерений

Год, месяц	Q	TA	DIC	$p\text{CO}_2$	$p\text{CO}_{2\text{atm}}$	$\text{pH}_{\text{in situ}}$	HS
2005, июнь	26500	331	364	1761	380.0	6.99	6.4
		14	15	330		0.09	0.4
2006, июнь	15000	368	358	863	382.1	7.32	6.2
		34	29	182		0.11	0.3
2016, август	23700	472	445	1047	404.4	7.37	5.9
		3	8	154		0.07	0.4

Таблица 2. Средние значения, полученные для трех станций в устье Амура в 2016 г., и стандартные отклонения (s.d.) для параметров: общая минерализация S (мг/кг), концентрация хлоридов Cl^- , сульфатов SO_4^{2-} , гидрокарбонатов HCO_3^- , натрия Na^+ , калия K^+ , кальция Ca^{2+} , магния Mg^{2+} , SiO_2 (мкмоль/кг) и растворенного органического углерода POU (мгС/л)

S	Cl^-	SO_4^{2-}	HCO_3^-	Na^+	K^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	SiO_2	POU
56.9	56.6	53.8	471.7	164.2	28.9	188.5	82.6	136.6	7.61
s.d.	1.7	0.9	2.5	2.3	1.4	0.9	0.8	0.4	0.22

табл. 1. Значения DIC определяются, главным образом, щелочностью (рис. 3а, 3в). В 2005 г. воды Амура были нейтральными (рН = 6.99), а в другие годы – слабощелочными (табл. 1).

Расчеты суточных потоков ТА, DIC, POU и общей минерализации S_R выполняли по уравнению (2), используя результаты измерений концентраций, полученных в устье Амура в 2016 г. (табл. 2). Расчеты выполнены для малого расхода реки (2008 г.), аномально высокого расхода реки (2013 г.) и среднегодового расхода (с 2008 по 2017 г.) Результаты представлены на рис. 4.

Для установления неравномерности и тенденции годовых потоков щелочности, неорганиче-

ского, органического углерода и S_R выполнены расчеты по уравнению (3). Результаты приведены на рис. 5, которые показывают тенденцию увеличения потоков во времени. Следует отметить, что подобная тенденция увеличения потока ТА реками в морскую среду ранее в литературе была отмечена в [22, 34].

Величина годового потока общей минерализации речных вод, отнесенная к площади водосборного бассейна Амура (1855 тыс. км² [6]), представляет собой скорость химического выветривания CWR (Chemical Weathering Rate) [40]. Рассчитанные по уравнениям (2), (3) годовые потоки общей минерализации в р. Амур для периода 2005–2017 гг., отнесенные к площади

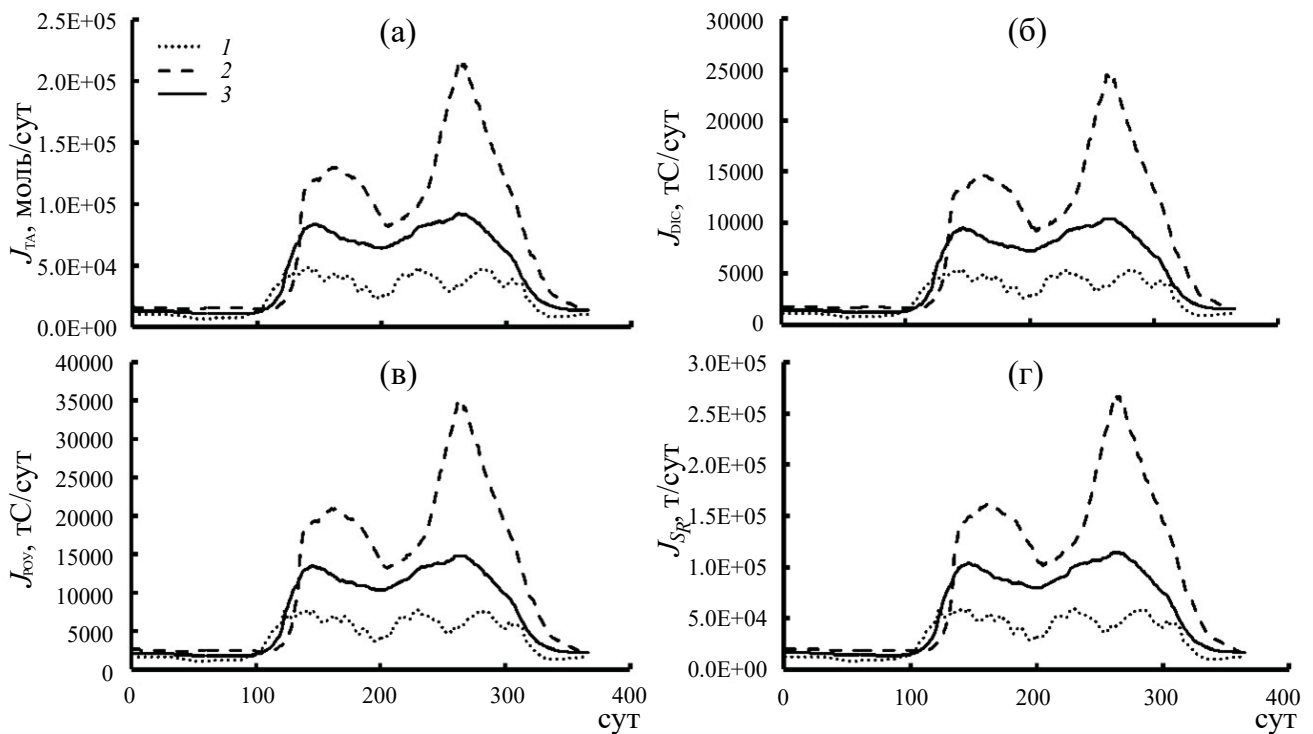


Рис. 4. Рассчитанные по уравнению (2) суточные потоки ТА (а), DIC (б), POU (в), S_R (г), поставляемые Нижним Амуром в Амурский лиман для разного расхода воды в реке: 1 – 2008 г., аномально низкий расход; 2 – средний расход; 3 – 2013 г., аномально высокий расход.

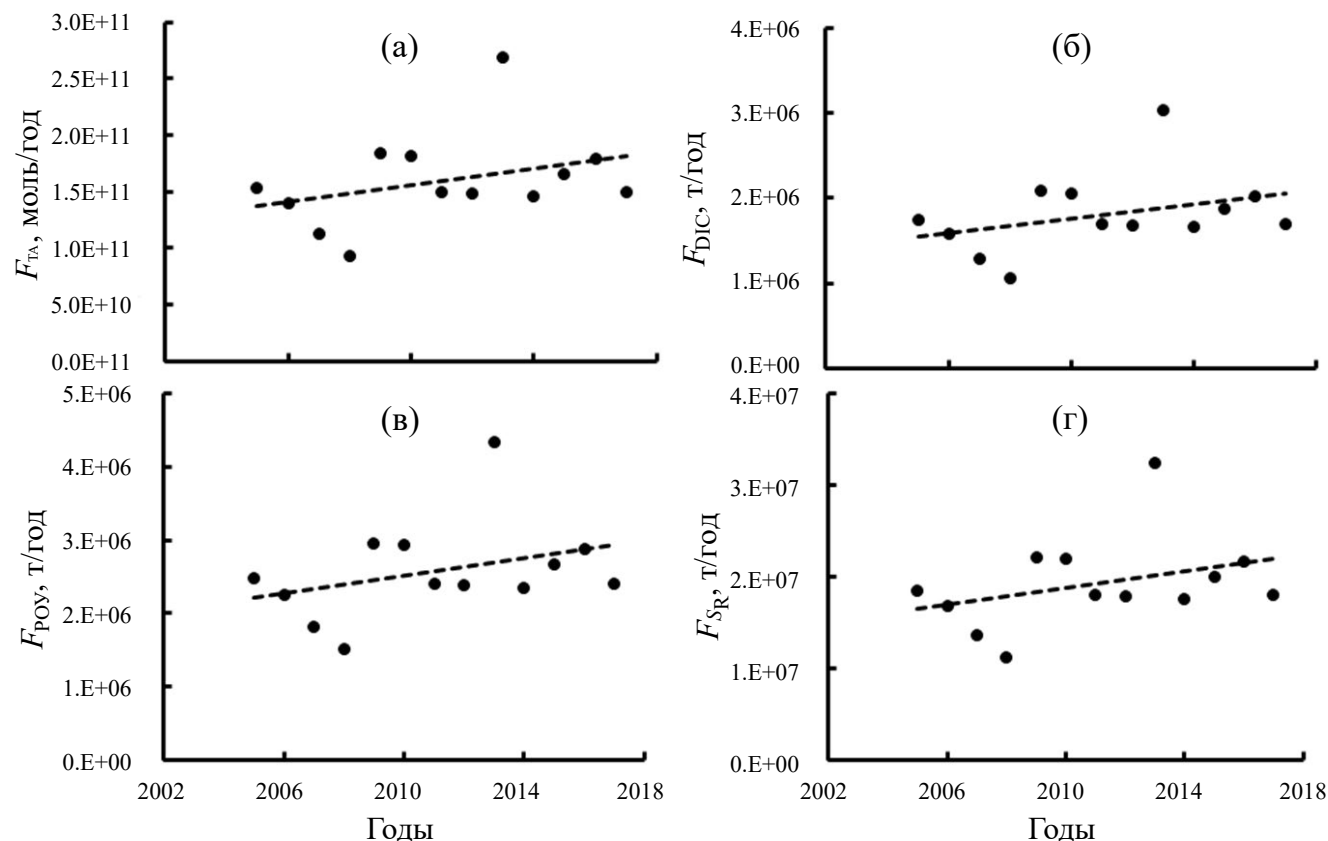


Рис. 5. Рассчитанные по уравнению (3) годовые потоки, поставляемые Нижним Амуром в Амурский лиман за период 2005–2017 гг.: ТА, моль/год (а); DIC, т/год (б); ПОУ, т/год (в); S_R , т/год (г).

бассейна реки, представляют собой межгодовую изменчивость скорости химического выветривания, которая представлена на рис. 6. За период 2005–2017 гг. средняя годовая скорость химического выветривания в бассейне Амура равна $10.7 \text{ т}/(\text{км}^2 \text{ год})$, что несколько больше скорости выветривания, оцененной в работах [24] и [45], равной $6 \text{ т}/(\text{км}^2 \text{ год})$. В то же время эта величина в 1.5 раза меньше в сравнении с величиной для бассейна р. Раздольной [10]. Одна из возможных причин – развитие сельского хозяйства в долине р. Раздольной, которое приводит к интенсификации химического выветривания [34].

ОБСУЖДЕНИЕ

Район Нижнего Амура расположен в пределах лесной зоны России. Важнейшая географическая особенность этого района – близость к Тихому океану, что обуславливает муссонный характер климата в бассейне р. Амур. Характерная черта водного режима реки – преобладание дождевого

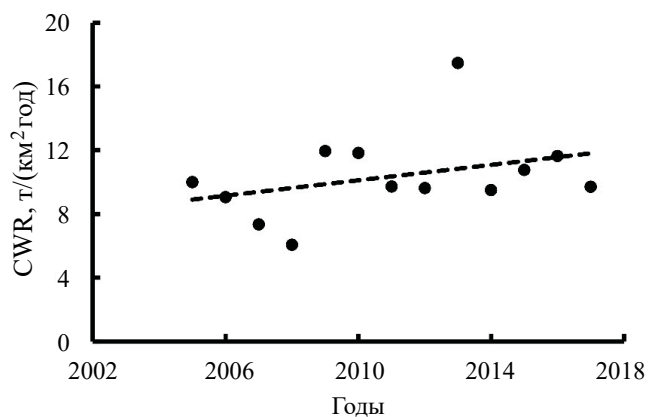
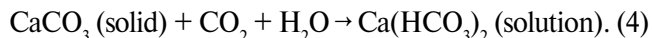


Рис. 6. Межгодовая изменчивость скорости химического выветривания пород в водосборе бассейна р. Амур.

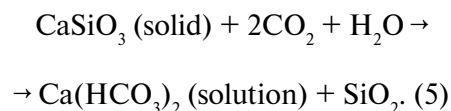
стока (60–80%). Вклад снегового (10–20%) и подземного (10–20%) питания зависит от водности в разные годы [6]. Весеннее половодье, обусловленное таянием снега, обычно начинается в начале апреля и заканчивается в середине мая. Вслед за весенним половодьем начинаются дождевые па-

водки. Объединение весеннего половодья с дождевыми паводками обуславливает высокий расход воды в теплый сезон, который длится 5–6 мес. (рис. 1), что оказывает влияние на изменчивость параметров карбонатной системы речных вод. Атмосферные осадки (дождь, снег) практически не содержат ТА и минеральные соли. Следовательно, с увеличением расхода воды в реке следовало бы ожидать пропорционального уменьшения ТА и S_R . Действительно, из табл. 1 видно, что наиболее низкие значения ТА (331 мкмоль/кг) относятся к июню 2005 г. при высоком расходе воды (26500 м³/с), а при низком расходе (15000 м³/с) в июне 2006 г. содержание ТА (368 мкмоль/кг) было выше. Однако при достаточно высоком расходе воды (23700 м³/с) в августе 2016 г. концентрация щелочности в речной воде была 472 мкмоль/кг. По мнению авторов статьи, поставка продуктов выветривания в речные воды осуществляется преимущественно в результате инфильтрации почв бассейна реки. Таким образом, выпадение атмосферных осадков приводит к двум противоположным процессам, которые оказывают влияние на общую минерализацию речных вод: 1) разбавление дождевой водой уменьшает концентрацию растворенных веществ в реке; 2) интенсификация инфильтрации почвенного слоя в бассейне реки увеличивает содержание солей. Эти два процесса приводят к нелинейной зависимости содержания ТА и S_R от расхода реки в р. Раздольной [8, 13] и в американских реках [34]. Однако существенное отличие бассейна р. Амур от бассейнов рек Приморья – наличие зоны островной многолетней мерзлоты [1]. Эта особенность приводит к тому, что толщина инфильтрационного слоя в бассейне р. Амур увеличивается к окончанию теплого сезона. Именно этим явлением авторы статьи объясняют более высокую щелочность в августе 2016 г. в сравнении с щелочностью в июне 2005, 2006 гг. (табл. 1).

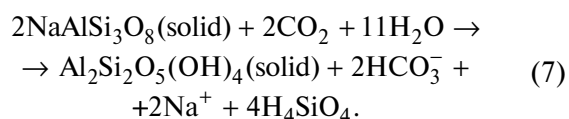
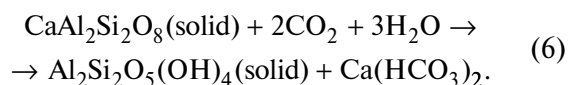
Карбонатная система речных вод непосредственным образом связана с химическим выветриванием пород, слагающих бассейн р. Амур. Основные продукты выветривания – гидрокарбонат-анионы, катионы кальция, натрия, магния и растворенный Si (табл. 2). Простейшее объяснение появления этих продуктов в речных водах – растворение карбонатных минералов, находящихся в ложе реки [4, 18]:



Присутствие других катионов и растворенного кремния можно объяснить химическим выветриванием силикатных минералов [4, 18, 24]. Выветривание силикатных минералов кальция приводит к образованию гидрокарбоната кальция в речной воде, как и реакция (4) [18]:



Выветривание глинистых минералов, например – превращение Ca,Na-полевого шпата в каолинит [33], также приводит к образованию гидрокарбонат-иона:



При этом двуокись кремния может частично переходить в раствор, а частично оставаться в твердой фазе, т. е. химическое выветривание силикатных минералов относительно двуокиси кремния происходит инконгруэнтно [40]. Это означает, что концентрация растворенной формы кремния в речной воде не может быть использована в качестве единственного аргумента при ответе на вопрос о том, выветривание каких видов минералов обеспечивает состав речных вод. Важно также отметить, что химическое выветривание карбонатных пород менее эффективно с точки зрения поглощения атмосферного CO_2 . Так, в соответствии со схемами (4)–(7), при силикатном и карбонатном выветривании конечным продуктом является гидрокарбонат-анион. При выветривании силикатов для образования одного моля гидрокарбонат-аниона из атмосферы извлекается один моль CO_2 (схемы (5)–(7)), а при выветривании карбонатов требуется 0.5 моля CO_2 (схема (4)).

Важный вопрос при изучении углеродного цикла – экспорт щелочности и CO_2 водотоками в приемные бассейны (озера, моря, океаны) [20, 32]. Очевидно, что речной экспорт растворенно-

го вещества зависит от концентрации вещества и от расхода реки. Неравномерность внутригодовых потоков растворенных веществ (рис. 4) обусловлена главным образом неравномерностью расхода воды в реке (рис. 1), что связано в первую очередь с муссонным климатом. Неравномерность наблюдается и в межгодовых стоках р. Амур, расход воды в 2007 и 2013 гг. различается более чем в два раза. Межгодовые изменения потоков показывают тенденцию к их увеличению со временем (рис. 5). Также возрастает скорость химического выветривания (рис. 6). Наблюдаемые тенденции стока растворенных веществ могут быть обусловлены тремя возможными причинами. Во-первых, на реке увеличивается число дамб, т. е. увеличивается площадь соприкосновения вода–порода. Во-вторых, глобальное потепление будет приводить к увеличению глубины инфильтрационного слоя в бассейне реки, где существует островная мерзлота [1]. В-третьих, наблюдаемая межгодовая тенденция роста годового стока реки означает увеличение количества атмосферных осадков, которое ускоряет процесс химического выветривания. Многими авторами установлен линейный рост скорости химического выветривания с увеличением количества атмосферных осадков (ссылки – в обзорной статье [40]). Для установления роли каждой причины требуются дополнительные исследования.

Для Амура годовые потоки $POU > DIC$ (рис. 4). Отношение потока POU к общему потоку углерода ($POU+DIC$) равно 0.6, что согласуется с глобальным соотношением экспорта растворенных форм органического и неорганического углерода, для большинства равнинных рек величина $POU/(POU+DIC)$ находится в пределах 0.6–0.8 [31]. Для периода 2005–2017 гг. (рис. 5) средний годовой экспорт POU и DIC Амуром в морскую среду составил 2.6×10^6 тС/год и 1.8×10^6 тС/год соответственно. Следует отметить, что не весь экспорт неорганического углерода можно рассматривать как экспорт атмосферного CO_2 , так как часть неорганического углерода поступает в речную воду из твердой фазы карбонатных минералов (реакция (4)). На основе данных о составе речных вод и модельных представлений авторы работы [24] пришли к выводу, что выветривание силикатных пород формирует $\sim 1/3$ DIC речных вод, а $2/3$ – вывет-

ривание карбонатных пород. С принятием этой гипотезы рассчитана доля DIC амурских вод, обусловленная поглощением атмосферного CO_2 при химическом выветривании карбонатных и силикатных пород, – 1.2×10^6 тС/год. Эта величина в точности соответствует оценке годового поглощения атмосферного CO_2 при химическом выветривании минералов в бассейне р. Амур [24] и несколько меньше величины 1.67×10^6 тС/год, полученной в работе [45]. Сумма экспорта органического и неорганического углерода (1.2×10^6 тС/год) водотоками в морские бассейны рассматривается как сток атмосферного CO_2 [32]. Для Амура средний годовой сток равен 3.8×10^6 тС/год. Таким образом, 1 м^2 водосборного бассейна Амура, площадь которого 1855 тыс. км², ежегодно поглощает 2.1 г углерода атмосферного CO_2 , который экспортируется в форме POU и DIC в Амурский лиман.

Большая часть ($\sim 65\%$) амурской воды поступает в северном направлении в Охотское море, а 35% – в Японское море [15]. Чувствительные индикаторы распространения речных вод в море – нормированные TA ($NTA = TA \times 35/S$) и концентрация кальция ($N_{Ca} = [Ca] \times 35/S$). С использованием этих индикаторов (NTA , N_{Ca}) установлено, что р. Амур влияет на гидрохимию охотоморских вод на северо-восточном склоне о. Сахалин, т. е. вдали от устья реки [9]. С целью установления возможного влияния Амура на гидрохимию япономорских вод построено распределение нормированной щелочности для поверхностных вод Японского моря по результатам летней экспедиции 1999 г. [37]. Результаты приведены на рис. 7. Особенность Японского моря – наличие субполярного фронта на широте 39° – 40° с.ш., который разделяет поверхностные воды на субтропические–тихоокеанские (теплые, соленые) и япономорские, формирующиеся на севере Японского моря (холодные и менее соленые) [38]. Повышенная нормированная щелочность поверхностной воды в северной части моря в сравнении с щелочностью поверхностной тихоокеанской воды указывает на участие речной воды в формировании поверхностных япономорских вод. В Японское море ежегодно поступает $\sim 210 \text{ км}^3$ речного стока [3]. С использованием данных по стоку рек в зал. Петра Великого [14] и площади водосборных бассейнов рек

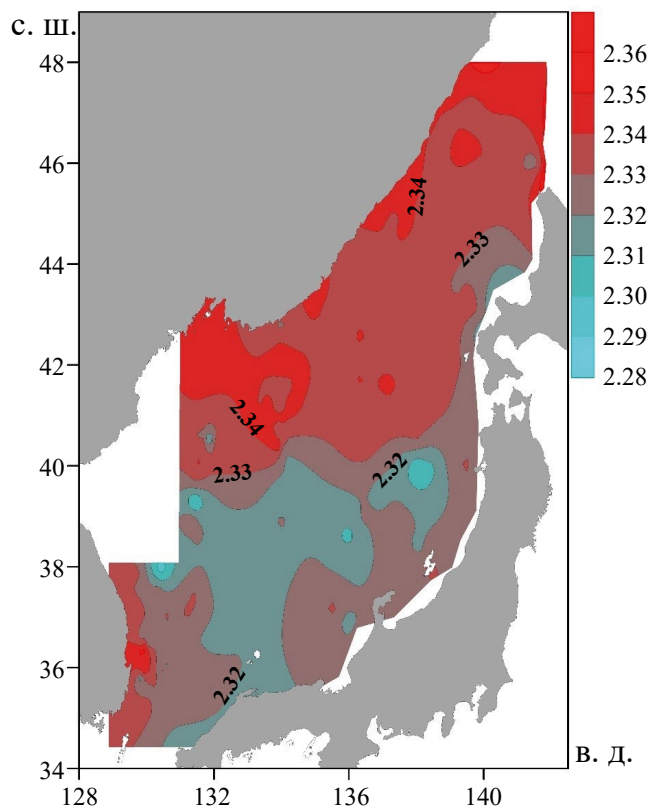
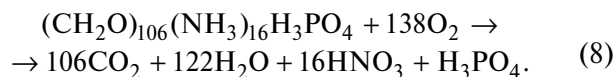


Рис. 7. Пространственное распределение нормированной щелочности (NTA, ммоль/кг) в поверхностных водах Японского моря, рейсы НИС “Роджер Ревелл” и “Профессор Хромов” (июнь–август 1999 г.) [35].

Приморского края, Хабаровского края, Сахалинской области, впадающих в Японское море, оценен общий ежегодный речной сток в северную часть моря – 164 км³. Доля р. Амур в этом стоке составляла 75%. Таким образом, данные авторов статьи по распределению нормированной щелочности поверхностных вод подтверждают ранее сделанное предположение о важности роли Амура в солевом балансе вод Японского моря [38].

Известно, что атмосферное $p\text{CO}_2$ возрастает во времени (табл. 1): в 2005, 2006, 2016 гг. $p\text{CO}_{2\text{atm}}$ было 380, 382, 404 мкатм соответственно. Значения $p\text{CO}_2$, рассчитанные по рН и ТА для вод Амура, существенно выше по сравнению с $p\text{CO}_{2\text{atm}}$ (рис. 2; табл. 1). Следует отметить, что во многих публикациях отмечено чрезвычайно высокое $p\text{CO}_2$ в речных водах в сравнении с морскими водами [16, 29, 30]. Существует несколько

объяснений этому факту. Наиболее важное из них – гетеротрофное окисление органического вещества растворенным кислородом (дыхание), которое можно представить в соответствии со стехиометрией Редфилда [36] соотношением:



Формально этот процесс протекает в речных и морских водах одинаковым образом, т. е. в соответствии с соотношением (8), но качественно приводит к разному результату из-за разной буферной емкости речных и морских вод. Авторами настоящей статьи проведены модельные расчеты респираторного процесса в соответствии с реакцией (8) для речной и морской воды с внешними равными условиями: температура речной и морской вода равна 17°C, общее давление – 1 атм, речная и морская вода уравновешена с воздухом, имеющим $p\text{CO}_{2\text{atm}} = 400$ мкатм, неограниченное содержание легкоокисляемого органического вещества, соответствующего стехиометрии Рэдфилда [36]. Респираторный процесс не затрагивает содержание HS в речной воде. Начальные специфические характеристики для речной и морской воды следующие: речная вода: $S = 0.06\%$, $\text{TA} = 400$ ммоль/кг, $[\text{HS}] = 6$ мгС/кг, $\text{DIC} = 342.8$ ммоль/кг, $[\text{O}_2] = 301.9$ ммоль/кг; морская вода: $S = 34.07\%$, $\text{TA} = 2254$ ммоль/кг, $[\text{HS}] = 0$, $\text{DIC} = 2033.2$ ммоль/кг, $[\text{O}_2] = 239.7$ ммоль/кг. Следует отметить, что общие внешние условия для речной и морской воды приводят к фундаментальному различию окислительной способности среды вследствие разной растворимости кислорода в речной и морской воде. В соответствии с реакцией (8) происходит увеличение $p\text{CO}_2$, уменьшение ТА и концентрации кислорода в среде. Уменьшение концентрации кислорода относительно равновесной величины $[\text{O}_2]_0$ определяется кажущимся поглощением кислорода АОУ (Apparent Oxygen Utilization):

$$\text{AOU} = [\text{O}_2]_0 - [\text{O}_2], \quad (9)$$

где $[\text{O}_2]_0$ – концентрация кислорода в воде, уравновешенная с воздухом для заданных характеристик t, S , рассчитанная в соответствии с работой Р.Ф. Вейс [44]; $[\text{O}_2]$ – измеренная (модельная) концентрация кислорода. АОУ харак-

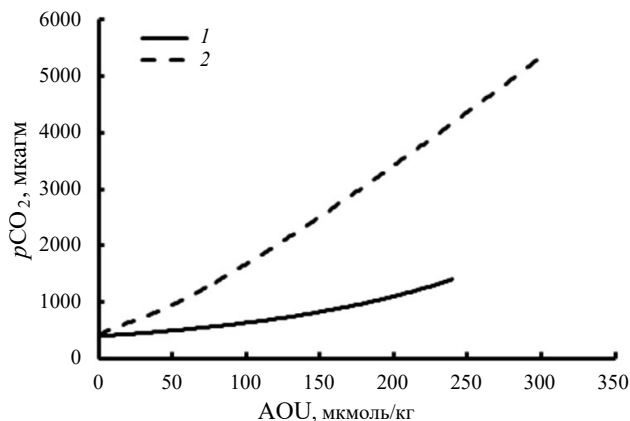
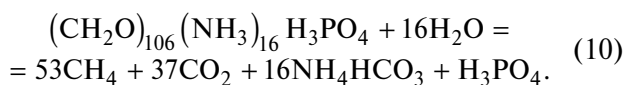


Рис. 8. Изменение парциального давления углекислого газа в морской воде (1) и речной воде (2) в результате микробиологического окисления органического вещества, протекающего в соответствии со схемой (8).

теризует состояние среды при избытке кислорода ($AOU < 0$) и при его дефиците ($AOU > 0$). Результаты модельных расчетов приведены на рис. 8, из которого следует, что при максимальных значениях AOU (аноксийные условия: 239.7 мкмоль/кг для морской воды и 301.9 мкмоль/кг для речной воды) значения pCO_2 для морских и речных вод равны 1403 и 5370 мккагм, соответственно. Для 2005 и 2016 гг. средние значения AOU были ~ 40 мкмоль/кг, что соответствует $pCO_2 = 830$ мккагм, а в 2006 г. $AOU \sim 20$ мкмоль/кг и рассчитанное из модели pCO_2 было ~ 640 мккагм. Значения pCO_2 , рассчитанные по pH и TA, были выше (рис. 2; табл. 1), чем по модельным расчетам. Отчасти эти различия можно объяснить меньшими значениями измеренной TA в 2005 и 2006 гг. в сравнении со значением 400 мкмоль/кг, которое использовалось в модели. Однако в 2016 г. средняя измеренная величина TA была 471.7 мкмоль/кг. Таким образом, разницу pCO_2 между модельным расчетом и значением, полученным по pH и TA, можно объяснить только существованием дополнительного источника CO_2 в речных водах. Таким источником, помимо аэробного дыхания (схема (8)), может служить метаногенез в донных осадках пресноводных бассейнов:



Донные осадки р. Амур, а также водные экосистемы соединенных с рекой крупных озер, та-

ких как Удэлье и Кизи, по-видимому, служат дополнительным источником CO_2 , а также метана.

Результаты настоящих исследований карбонатной системы вод р. Амур показывают, что эти воды пересыщены по отношению к атмосферному CO_2 . Поэтому при движении амурских вод к устью реки происходит выделение CO_2 рекой в атмосферу. Поток CO_2 (F_{CO_2}) на границе вода–атмосфера определяется соотношением [23]:

$$F_{CO_2} = K_T K_o (pCO_2 - pCO_{2atm}), \quad (11)$$

где K_T – скорость переноса CO_2 в пограничном слое вода–воздух (м/сут), K_o – коэффициент растворимости CO_2 в воде (моль $kg^{-1}atm^{-1}$), для которого дано эмпирическое уравнение его зависимости от температуры и солёности для фугитивности CO_2 , равной 1 атм [43]; pCO_2 – парциальное давление CO_2 , рассчитанное по pH и TA в пробах воды; pCO_{2atm} – парциальное давление CO_2 в воздухе на момент исследований. В 2016 г. $pCO_{2atm} = 404$ мккагм. Установлено, что величина K_T определяется интенсивностью турбулентности пограничного слоя, которая для морей и озер зависит от скорости ветра и температуры [41, 42]. Однако для рек важнейший фактор, влияющий на скорость газообмена, – скорость течения реки [17, 23]. В настоящее время отсутствуют общепринятые подходы к оценке скорости газообмена, наиболее эффективные – полуэмпирические подходы. Обзор по данной проблеме дан в работе [27]. Авторы данной публикации подчеркивают, что разработанные подходы должны соответствовать типу рек. Например, модели для рек, в которых доминирует пузырьковый механизм газообмена, не приемлемы к рекам, в которых этот перенос отсутствует. Величину K_T для р. Амур рассчитывали по модели, разработанной для нижнего течения р. Миссисипи по уравнению [17, 23]:

$$K_T = K_{600} \left(\frac{Sc_T}{600} \right)^{-0.5}, \quad (12)$$

где 600 – число Шмидта для пресной воды, нормированное для $20^\circ C$; Sc_T – число Шмидта для пресной воды и температуры t в шкале Цельсия, определяемое эмпирическим соотношением [17, 23]:

$$Sc_T = 1911.1 - 118.11t + 3.4527t^2 - 0.041327t^3. \quad (13)$$

K_{600} – скорость газообмена для 20°C (м/сут) – определяется эмпирическим соотношением [23]:

$$K_{600} = 13.82 + 0.35w, \quad (14)$$

где w – скорость реки (см/с). Приняв, что $w = 5$ км/ч (или $w = 1.39$ см/с), для температуры 17°C в августе 2016 г. и $p\text{CO}_2 = 1004$ мкатм для амурской воды и $p\text{CO}_2 = 404$ мкатм для атмосферы в 2016 г. с помощью уравнений (12)–(14) рассчитали поток CO_2 из реки в атмосферу, равный 14.2 ммоль/(м²ч), что находится в пределах вариаций потоков, полученных для р. Миссисипи при разных внешних условиях (6.80–280 ммоль/(м²ч) [23]. Для ширины р. Амур 2 км и длине 2824 км от места слияния рек Шилки и Аргуни [6] рассчитали годовой поток CO_2 , равный 8.43×10^6 тС/год, что более чем в два раза больше экспорта атмосферного CO_2 Амуром в морскую среду (3.8×10^6 тС/год). Однако примерно 170 дней в году р. Амур покрыта льдом и газообмен с атмосферой отсутствует [7]. Таким образом, годовая эмиссия CO_2 Амуром равна $\sim 4.5 \times 10^6$ тС/год, а баланс между экспортом CO_2 и его эмиссией в атмосферу указывает, что экосистема р. Амур – слабый источник CO_2 в атмосферу. Из литературных данных следует, что эмиссия CO_2 реками превышает экспорт углерода в морские экосистемы в четыре раза [25]. Без учета периода ледостава данные настоящего исследования для р. Амур указывают на доминирование эмиссии CO_2 (8.43×10^6 тС/год) над экспортом (3.8×10^6 тС/год). Для р. Раздольной установлено, что годовая эмиссия CO_2 без учета периода ледостава (7.8×10^4 тС/год) превышает экспорт углерода в Амурский залив (4.7×10^4 тС/год) [10]. Однако учет периода ледостава, когда отсутствует газообмен между атмосферой и речной водой, приводит к тому, что экосистема р. Раздольной – сток для атмосферного CO_2 , а экосистема р. Амур – слабый источник CO_2 в атмосферу. Таким образом, климатические условия оказывают существенное влияние на общий баланс потоков углерода между речными экосистемами, атмосферой и приемными бассейнами. Следует отметить, что полученные оценки имеют большую неопределенность, главным образом, связанную с вариациями расхода воды в реке, которые приводят к изменениям в скорости речного потока, т. е. к

изменению K_T и существенному изменению площади зеркала реки в Нижнем и Среднем Амуре [2]. Поэтому для уточнения экспорта и эмиссии CO_2 Амуром и учета сезонной изменчивости щелочности речных вод необходимы сезонные исследования карбонатной системы Нижнего Амуре.

ВЫВОДЫ

Вода р. Амур относится к кальций-гидрокарбонатному типу. Выветривание пород и фотосинтез органического вещества приводят к изъятию CO_2 из атмосферы и формируют ежегодный экспорт атмосферного CO_2 Амуром в морскую среду, равный 3.8×10^6 тС/год. Установлено, что воды Амуре выделяют CO_2 в атмосферу и ежегодная эмиссия CO_2 составляет 4.5×10^6 тС/год. Баланс разнонаправленных процессов (экспорт CO_2 и эмиссия CO_2) приводит к выводу, что экосистема р. Амур – слабый источник CO_2 в атмосферу. Ежегодный поток щелочности, переносимый р. Амур в морскую среду (1.65×10^{11} моль/год), приводит к увеличению нормированной щелочности в поверхностных водах на восточном склоне о. Сахалин и в северной части Японского моря. Установлена межгодовая тенденция увеличения скорости выветривания пород в бассейне р. Амур, которая связана с ростом годового стока реки, т. е. с увеличением количества атмосферных осадков.

Авторы благодарят Н. Д. Ходоренко (ТОИ ДВО РАН) за выполненный анализ растворенного органического углерода.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Геокриология СССР. Восточная Сибирь и Дальний Восток / Под ред. Э.Д. Еришова. М.: Недра, 1989. 515 с.
2. Данилов-Данильян В.И., Гельфан А.Н. Экстраординарное наводнение в бассейне реки Амур // Вестн. РАН. 2014. Т. 84. № 9. С. 817–825.
3. Деев М.Г., Мирлин Е.Г. Японское море // Большая российская энциклопедия. М.: БРЭ, 2017. Т. 35. С. 759–760.
4. Дривер Дж. Геохимия природных вод. М.: Мир, 1985. 440 с.
5. Звалинский В.И., Тищенко П.Я., Колтунов А.М. и др. Карбонатная система, гидрохимические и продук-

- ционные характеристики нижнего течения реки Амур // Состояние морских экосистем, находящихся под влиянием стока реки Амур. Дальнаука: Владивосток, 2009. С. 35–53.
6. *Калугин А.С.* Модель формирования стока реки Амур и ее применение для оценки возможных изменений водного режима // Дис. ... канд. геогр. наук. М.: ИВП РАН, 2016. 185 с.
 7. *Махинов А.Н.* Ледяной покров Амура // Природа. 2019. № 3. С. 28–38.
 8. *Михайлик Т.А.* Гидрохимия реки Раздольной и ее влияние на экологическое состояние Амурского залива Японского моря // Дис. ... канд. хим. наук. Владивосток: ТОИ ДВО РАН, 2024. 111 с.
 9. *Павлова Г.Ю., Тищенко П.Я., Недашковский А.П.* Распределение щелочности и растворенного кальция в Охотском море // Океанология. 2008. Т. 48. № 1. С. 27–37.
 10. *Тищенко П.Я., Михайлик Т.А., Павлова Г.Ю. и др.* Сезонная изменчивость карбонатной системы реки Раздольной // Вод. ресурсы. 2023. Т. 50. № 1. С. 68–80.
 11. *Тищенко П.Я., Ходоренко Н.Д., Барабанищikov Ю.А. и др.* Диагенез органического вещества в осадках покрытых зарослями зостеры морской (*Zostera Marina* L.) // Океанология. 2020. Т. 60. № 3. С. 393–406.
 12. *Тищенко П.Я., Стунжас П.А., Павлова Г.Ю. и др.* Алгоритм расчета минерализации речных и солености эстуарных вод из данных электропроводности // Океанология. 2019. Т. 59. № 4. С. 591–599.
 13. *Шулькин В.М., Богданова Н.Н., Перепелятников Л.В.* Пространственно-временная изменчивость химического состава речных вод юга Дальнего Востока РФ // Вод. ресурсы. 2009. Т. 36. № 4. С. 428–439.
 14. *Шулькин В.М., Семькина Г.И.* Поступление загрязняющих веществ в залив Петра Великого и оценка их вклада в создание экологических проблем. Современное экологическое состояние залива Петра Великого Японского моря: монография / Отв. ред. *Н.К. Христофорова*. Владивосток: Изд. дом Дальневосточного федерал. ун-та, 2012. С. 76–113.
 15. *Якунин Л.П.* Распределение речного стока по фарватерам устья Амура // Тр. ДВНИГМИ. 1978. Вып. 71. С. 162–168.
 16. *Abril G., Bouillon S., Darchambeau F. et al.* Technical Note: Large overestimation of pCO₂ calculated from pH and alkalinity in acidic, organic-rich freshwaters // Biogeosci. 2015. V. 12. 67–78.
 17. *Alin S.R., Rasera M.d.F.F.L., Salimon C.I. et al.* Physical controls on carbon dioxide transfer velocity and flux in low-gradient river systems and implications for regional carbon budgets // J. Geophys. Res. 2011. V. 116. G01009. doi:10.1029/2010JG001398
 18. *Berner R.A., Lasaga A.G., Garrels R.M.* The carbonate silicate geochemical cycle and its effect on atmospheric carbon dioxide over the past 100 million years // Amer. J. Sci. 1983. V. 283. P. 641–683.
 19. *Butman D., Raymond P.A.* Significant efflux of carbon dioxide from streams and rivers in the United States // Nature Geosci. 2011. V. 4. P. 839–842.
 20. *Cai W.J., Guo X., Chen C.T.A. et al.* A comparative overview of weathering intensity and HCO₃ flux in the world's major rivers with emphasis on the Changjiang, Huanghe, Zhujiang (Pearl) and Mississippi Rivers // Continental Shelf Res. 2008. V. 28. P. 1538–1549.
 21. *Cole J.J., Caraco N.F.* Carbon in catchments: connecting terrestrial carbon losses with aquatic metabolism // Mar. Freshwater Res. 2001. V. 52. P. 101–110.
 22. *Drake D.W., Tank S.E., Zhulidov A.V. et al.* Increasing Alkalinity Export from Large Russian Arctic Rivers // Environ. Sc. Technol. 2018. V. 52. № 15. P. 8302–8308.
 23. *Dristi A., Xu Y.J.* Large Uncertainties in CO₂ Water–Air Outgassing Estimation with Gas Exchange Coefficient KT for a Large Lowland River // Water 2023. V. 15. 2621. <https://doi.org/10.3390/w15142621>
 24. *Gaillardet J., Dupre B., Louvat P., Allegre C.J.* Global silicate weathering and CO₂ consumption rates deduced from the chemistry of large rivers // Chem. Geol. 1999. V. 159. P. 3–30.
 25. *Gómez-Gener L., Rocher-Ros G., Battin T. et al.* Global carbon dioxide efflux from rivers enhanced by high nocturnal emissions // Nature Geosci. 2021. V. 14. P. 289–294.
 26. *Grasshoff K., Ehrhardt M., Kremling K.* Methods of Seawater Analysis. Weinheim/Deerfield Beach, Florida: Verlag Chemie, 1983. 419 p.
 27. *Hall R.O. Jr., Ulseth A.J.* Gas exchange in streams and rivers // WIREs Water. 2019. e1391. <https://doi.org/10.1002/wat2.1391>
 28. <http://gis.vodinfo.ru/hydrographs/>
 29. *Hutchins R.H.S., Prairie Y.T., del Giorgio P.A.* Large-scale landscape drivers of CO₂, CH₄, DOC, and DIC in boreal river networks // Global Biogeochem. Cycles. 2019. V. 33. P. 125–142. <https://doi.org/10.1029/2018GB006106>
 30. *Marescaux A., Thieu V., Borges A.V. et al.* Seasonal and spatial variability of the partial pressure of carbon dioxide in the human-impacted Seine River

- in France // *Sci. Rep.* 2018. V. 8. 13961. doi:10.1038/s41598-018-32332-2 1
31. *Meybeck M.* Carbon, nitrogen, and phosphorus transport by world rivers // *Am. J. Sci.* 1982. V. 282. P. 401–450.
 32. *Meybeck M.* Riverine transport of atmospheric carbon: sources, global typology and budget // *Water, Air, Soil Pollut.* 1993. V. 70. № 1–4. P. 443–463.
 33. *Mortatti J., Probst J.-L.* Silicate rock weathering and atmospheric/soil CO₂ uptake in the Amazon basin estimated from river water geochemistry: seasonal and spatial variations // *Chem. Geol.* 2003. V. 197. P. 177–196.
 34. *Raymond P.A., Cole J.J.* Increase in the export of alkalinity from Northern America's largest river // *Sci.* 2003. V. 301. P. 88–91.
 35. *Raymond P.A., Hartmann J., Lauerwald R. et al.* Global carbon dioxide emissions from inland waters // *Nature.* 2013. V. 503. P. 355–359.
 36. *Redfield A.C., Ketchum B.H., Richards F.A.* The influence of organisms on the composition of seawater // *The Sea / Ed. M.N. Hill.* New York: Intersci., 1963. V. 2. P. 26–77.
 37. *Talley L.D., Tishchenko P.Ya., Luchin V. et al.* Atlas of Japan (East) Sea hydrographic properties in summer, 1999 // *Progress Oceanogr.* 2004. V. 61. № 2–4. P. 277–348.
 38. *Talley L., Don-Ha Min, Lobanov V. et al.* Japan/East Sea Water Masses and their Relation to the Sea's Circulation // *Oceanogr.* 2006. V. 19. № 3. P. 32–49.
 39. *Tye A.M., Williamson J.L., Jarvie H.P. et al.* Dissolved inorganic carbon export from rivers of Great Britain: Spatial distribution and potential catchment-scale controls // *J. Hydrol.* 2022. V. 615. 128677.
 40. *Viers J., Oliva P., Dandurand J.-L. et al.* Chemical Weathering Rates, CO₂ Consumption, and Control Parameters Deduced from the Chemical Composition of Rivers // *Treatise Geochem.* 2014. V. 7. Ch. 6. P. 175–194.
 41. *Wanninkhof R.* Relationship between wind speed and gas exchange over the ocean // *J. Geophys. Res.* 1992. V. 97. P. 7373–7382. doi:10.1029/92JC00188
 42. *Wanninkhof R.* Relationship between wind speed and gas exchange over the ocean revisited // *Limnol. Oceanogr.: Methods.* 2014. V. 12. P. 351–362. doi:10.4319/lom.2014.12.351
 43. *Weiss R.F.* Carbon dioxide in water and seawater: the solubility of a non-ideal gas // *Mar. Chem.* 1974. V. 2. P. 203–215.
 44. *Weiss R.F.* The solubility of nitrogen, oxygen and argon in water and seawater // *Deep-Sea Res.* 1970. V. 17. P. 721–735. [https://doi.org/10.1016/0011-7471\(70\)90037-9](https://doi.org/10.1016/0011-7471(70)90037-9)
 45. *Zheng X., Nel W., Peng J., Wu W.* Hydrochemistry, chemical weathering and their significance on carbon cycle in the Heilong (Amur) River Basin, Northeast China // *Chemosphere.* 2023. V. 327. 138542.

Export and Emission of carbon dioxide by downstream of Amur River

**P. Ya. Tishchenko^{a,*}, V. I. Zvalinsky^a, G. Yu. Pavlova^a, P. P. Tishchenko^a, R. V. Chichkin^a,
E. M. Shkirnikova^a, R. S. Anokhina^b**

^a*V.I. Il'ichev Pacific Oceanological Institute, Far Eastern Branch, Russian Academy of Sciences, Vladivostok, 690041 Russia*

^b*M.V. Lomonosov Moscow State University, Moscow, 119234 Russia*

*e-mail: tpavel@poi.dvo.ru

Measurements of pH, total alkalinity, humic substances were carried out in June 2005, 2006 in the waters of the downstream Amur River along distance 489 km on the 13 hydrochemical stations between the cities of Komsomolsk-on-Amur and the Nikolaevsk-on-Amur. In August 2016, hydrochemical observations were carried out at the mouth Amur River, which included measurements of pH, total alkalinity, humic substances, concentrations of major ions of river water (Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Cl⁻) and dissolved organic carbon. The average annual rate of chemical weathering in the Amur River basin has been established which equal to 10.7 t/(km² year). Weathering of rocks and producing of organic matter by photosynthesis lead to the consumption of the atmospheric CO₂ in the river basin. Amur River annually exports this atmospheric CO₂ into the marine environment equal to 3.8 × 10⁶ tC/год. It has been established that the Amur River waters annually emit 4.5 × 10⁶ tC/year of carbon dioxide to the atmosphere. The balance of opposite processes (CO₂ export and CO₂ emission) showed that the ecosystem of the Amur River is a weak source of carbon dioxide to the atmosphere. The annual export of total alkalinity by the Amur into the marine environment (mol/year) increases normalized total alkalinity in the surface layer off the eastern shores of the Sakhalin Island (Sea of Okhotsk) and in the northern part of the Sea of Japan.

Keywords: carbonate system, river water, organic matter, chemical weathering, carbon dioxide flux, Amur River, Sea of Okhotsk, Sea of Japan.