

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ  
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ  
САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
ИНСТИТУТ НАУК О ЗЕМЛЕ

КРЫЖОВА Кристина Андреевна

**Карбонатная система и потоки CO<sub>2</sub>  
в эстуарии р. Партизанская (зал. Находка, Японское море)**

Выпускная квалификационная работа  
по направлению 05.03.04 «Гидрометеорология»  
Кафедра Океанологии

Научный руководитель:  
к.г.н., доцент, Лобанова П.В.

---

*(подпись руководителя)*

Научный консультант:  
к.г.н., и.о. зав. лаборатории гидрохимии  
Семкин П.Ю.  
(ФГБУН ТОИ ДВО РАН им. В. И. Ильичева)

Рецензент:  
к.г.н., рук. лаборатории биогидрохимии  
Полухин А.А.  
(ФГБУН ИО РАН им. П. П. Ширшова)

Санкт-Петербург  
2023 г.

## СОДЕРЖАНИЕ

<b>ВВЕДЕНИЕ .....</b>	<b>3</b>
<b>ГЛАВА 1. ФИЗИКО-ГЕОГРАФИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ .....</b>	<b>6</b>
1.1 Гидрометеорологические условия Приморского края .....	6
1.2 Географическое положение залива Находка .....	7
1.3 Гидрологический режим р. Партизанская .....	8
<b>ГЛАВА 2. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ .....</b>	<b>15</b>
2.1 Углеродный цикл в океане .....	15
2.2 Понятие карбонатной системы .....	19
<b>ГЛАВА 3. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ .....</b>	<b>24</b>
3.1 Методы проведения измерений и способы визуализации данных.....	24
<b>ГЛАВА 4. ИЗМЕНЧИВОСТЬ ИССЛЕДУЕМЫХ ПАРАМЕТРОВ .....</b>	<b>27</b>
4.1 Сезонная изменчивость гидрологических характеристик.....	27
4.2 Особенности подледного «цветения» .....	39
4.3 Изменчивость параметров карбонатной системы .....	43
4.4 Потоки углекислого газа.....	53
4.5 Потоки биогенных элементов и углерода.....	58
<b>ГЛАВА 5. ОБСУЖДЕНИЕ.....</b>	<b>61</b>
<b>ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....</b>	<b>66</b>
<b>СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....</b>	<b>68</b>

## ВВЕДЕНИЕ

Реки являются связующим звеном между океаном и сушей и основным путем переноса наземного углерода в открытое море. Сложные обратные связи в цикле углерода в системе суша—вода—атмосфера определяются биогеохимическими факторами, изменяющими химический состав вод и интенсивность потока углекислого газа ( $\text{CO}_2$ ) между средами.

Глобальный углеродный цикл тесно связан с физической климатической системой, где между двумя системами существует несколько петель обратной связи. Так, увеличение содержания  $\text{CO}_2$  связано с климатическими изменениями, что, в свою очередь, влияет на циркуляцию океана и, следовательно, на поглощение океаном  $\text{CO}_2$ . Эти обратные связи могут изменить роль океанов в поглощении атмосферного  $\text{CO}_2$ , из-за чего составление прогноза, как будет происходить изменение углеродного цикла в океане в будущем, является сложной задачей на данный момент.

Океан является как регулятором климата, так и цикла углерода, поглощая около четверти ежегодно выделяемого в настоящее время антропогенного углекислого газа ( $\text{CO}_2$ ) [60]. Выбросы углерода в результате деятельности человека вызывают повышение температуры океана, закисление (уменьшение рН воды и степени насыщения минералами карбоната кальция) и более быстрое растворение кислорода с некоторыми свидетельствами изменений в круговороте питательных веществ и первичной продукции. Потепление океана и повышенные концентрации углекислого газа влияют на морские организмы на многих трофических уровнях, воздействуя на рыболовство, что в глобальном масштабе сказывается на производстве продуктов питания и на экономической отрасли. При этом, концентрация углекислого газа в воде в первую очередь контролируется фотосинтезом, аэробным и анаэробным разложением растворенного органического вещества (РОВ) и водно-газовым обменом  $\text{CO}_2$ .

Несмотря на изменение гидрохимического состава, многие экосистемы все же способны сохранять постоянство режима природных циклах при антропогенной нагрузке. Это достигается благодаря буферной емкости систем, позволяющих сохранять устойчивость к внешним изменениям и проводить «самоочищение» и «самовосстановление». Такими свойствами буфера обладает карбонатная система, обеспечивающая круговорот углерода.

В то время как концентрация  $\text{CO}_2$  в атмосфере оценивается примерно в 270 (мкмоль/л) в до промышленной революции, в настоящее время она увеличилась примерно до 410 (мкмоль/л) и, как ожидается, достигнет 800–1000 (мкмоль/л) к концу этого века,

при сохранении современного уровня сжигания ископаемого топлива [73]. Открытые части Мирового океана поглощают углекислый газ, воды прибрежной зоны чаще являются его источником. Несмотря на относительно малую территорию, которой отводится зона смешения, именно эта область связывает материковые и океанические природные системы, образуя переходные водные массы. В результате взаимодействия морских и речных вод происходит процесс изменения плотности, солености и химического состава вод. В связи с этим, исследование переносимых рекой веществ важно для понимания биогеохимических процессов и их изменений во времени под влиянием различных факторов.

Эстуарии считаются наиболее продуктивными областями среди морских экосистем, поскольку они получают соединения биогенных элементов со стоком рек и, таким образом, обеспечивают сложный круговорот питательных веществ. Биогеохимические процессы в прибрежной зоне могут существенно отличаться от типичных для открытых акваторий из-за интенсивного взаимодействия морской воды, донных отложений, атмосферы и берега. Зона смешения вод получила название «маргинальный фильтр» [12]. Эстуарии служат убежищем и защитным питомником для мелкой рыбы, моллюсков, перелетных птиц и прибрежных животных, а также местом нереста для более чем 75 % всей добываемой рыбы и моллюсков [91]. В реках и эстуариях Приморья сосредоточены ресурсы ряда промысловых беспозвоночных и рыб (японский мохнаторукий краб, японская корбикула, дальневосточные красноперки, корюшки, пиленгас и др.) [2].

Актуальность данной работы связана с важностью изучения экосистем на границе река-море при малоизученной изменении карбонатной системы в прибрежных районах. Гидрология и гидрохимия эстуариев Дальнего Востока России изучена очень слабо, а общедоступные базы данных отсутствуют из-за сложности точной регистрации различных гидрохимических показателей бесконтактными методами. Следовательно, репрезентативная база данных по конкретному водному объекту из разных частей мира имеет решающее значение в формировании «глобальной картины» вклада эстуариев в глобальный углеродный бюджет.

Необходимость рассматривания изменения концентрации углекислого газа в морской воде и направление его потоков, находит свое отражение в изучении парникового эффекта и потоков парниковых газов. Несмотря на небольшую площадь поверхности по сравнению с открытым океаном, на долю эстуариев приходится около 20% и 1,3% глобальных природных и антропогенных атмосферных выбросов оксида Азота ( $N_2O$ ) (28.1 млн т./г) и метана ( $CH_4$ ) (556 млн.т./г.) в атмосферу [44].

Объектом данного исследования является устьевая область реки Партизанская, которая, согласно существующей терминологии [13], включает кроме района зоны смешения (ЗС) также нижний участок р. Партизанской, примыкающий к эстуарию и залив Находка.

Цель настоящей работы — выявить внутригодовую изменчивость содержания неорганических форм углерода в зоне смешения реки Партизанской по данным *in-situ*, а также выполнить количественную оценку потоков  $\text{CO}_2$  и биогенных элементов.

Для этого были поставлены следующие задачи:

- проанализировать пространственно-временную изменчивость гидрохимических параметров: концентрация растворенного кислорода, рН, уровень парциального давления углекислого газа ( $\text{pCO}_2$ ), хлорофилл «а», биогенные элементы
- определить распространение ЗС в зависимости от набора гидрометеорологических условий;
- рассмотреть изменчивость сезонного хода основных гидрохимических характеристик в зависимости от солености;
- рассчитать потоки  $\text{CO}_2$  на границе вода-воздух.

Данная выпускная квалификационная работа состоит из введения, пяти глав, заключения и списка использованных источников, которые в общей сумме занимают 73 страницы. Автор представлял данную работу в рамках конференции КИМО-2023, часть результатов была получена в ходе производственной практики в ТОИ ДВО РАН, г. Владивосток.

# ГЛАВА 1. ФИЗИКО-ГЕОГРАФИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ

## 1.1 Гидрометеорологические условия Приморского края

Климат является одним из наиболее важных косвенных факторов формирования химического состава природных вод и водного режима реки. Приморский край относится к зоне умеренного муссонного климата, где определяющую роль играет муссонная циркуляция атмосферы, положение траекторий циклонов, эпизодический выход тайфунов, воздействие холодного Приморского и теплого Цусимского (на юге) течения. Действие сформировавшихся барических центров атмосферы (Азиатского максимума — с давлением в центре 1016—1032 гПа и Алеутского минимума - 1000—1013 гПа), влияет на перенос холодного континентального воздуха с материка на море (зимний муссон) в октябре-ноябре, сопровождающийся морозной малооблачной погодой с малым количеством осадков и господствующими северными и северо-западными ветрами.

В зимний сезон в заливе Находка чаще наблюдаются северо-западные ветра, что связано с зимним муссоном. При этом в среднем преобладают (37 %) северо-восточные ветра [34]. Весной происходит перестройка барического поля и по сравнению с зимой увеличивается повторяемость южных ветров. Весенняя перестройка атмосферной циркуляции сопровождается неустойчивым ветровым режимом, сравнительно низкой температурой и возможными длительными периодами без осадков.

Летом барические образования формируют летний муссон, и с мая до середины июля идет вынос воздушных масс с Охотского моря с прохладной пасмурной погодой, туманами и моросящим дождем. Осень характеризуется теплой, сухой и солнечной погодой, которая держится в отдельные годы до конца ноября.

В общем виде, циклоническая деятельность является первопричиной разрушения устойчивого муссонного характера погоды. Прохождение циклонов сопровождается увеличением облачности до сплошной, выпадением ливневых осадков, ухудшением видимости и значительной штормовой деятельностью. Проходимость тропических циклонов через данную часть акватории – залив Находка - составляет 16% [6]. По данным Приморского УГМС, расположенного в г. Находка, средние температуры января составляют  $-11,1^{\circ}\text{C}$ , а средние температуры августа  $+20,9^{\circ}\text{C}$ .

## 1.2 Географическое положение залива Находка

Залив Находка (1859 - 1972 гг. — Америка) расположен на восточном побережье России, на западном побережье Тихого океана ( $42^{\circ}46'00''$  с. ш.  $132^{\circ}58'00''$  в. д.). Залив является частью залива Петра Великого, имеет форму полуострова и ограничен северовосточной частью Японского моря. В берега залива вдаются крупные бухты Находка и Врангеля, и более мелкие Новицкого и Козьмина, оборудованные причалами портов Находка и Восточный. Длина береговой линии составляет 70 км, наибольшая глубина: 42 м, а площадь: 143 км<sup>2</sup>. Расположение залива отображено на карте-врезке рис. 1.

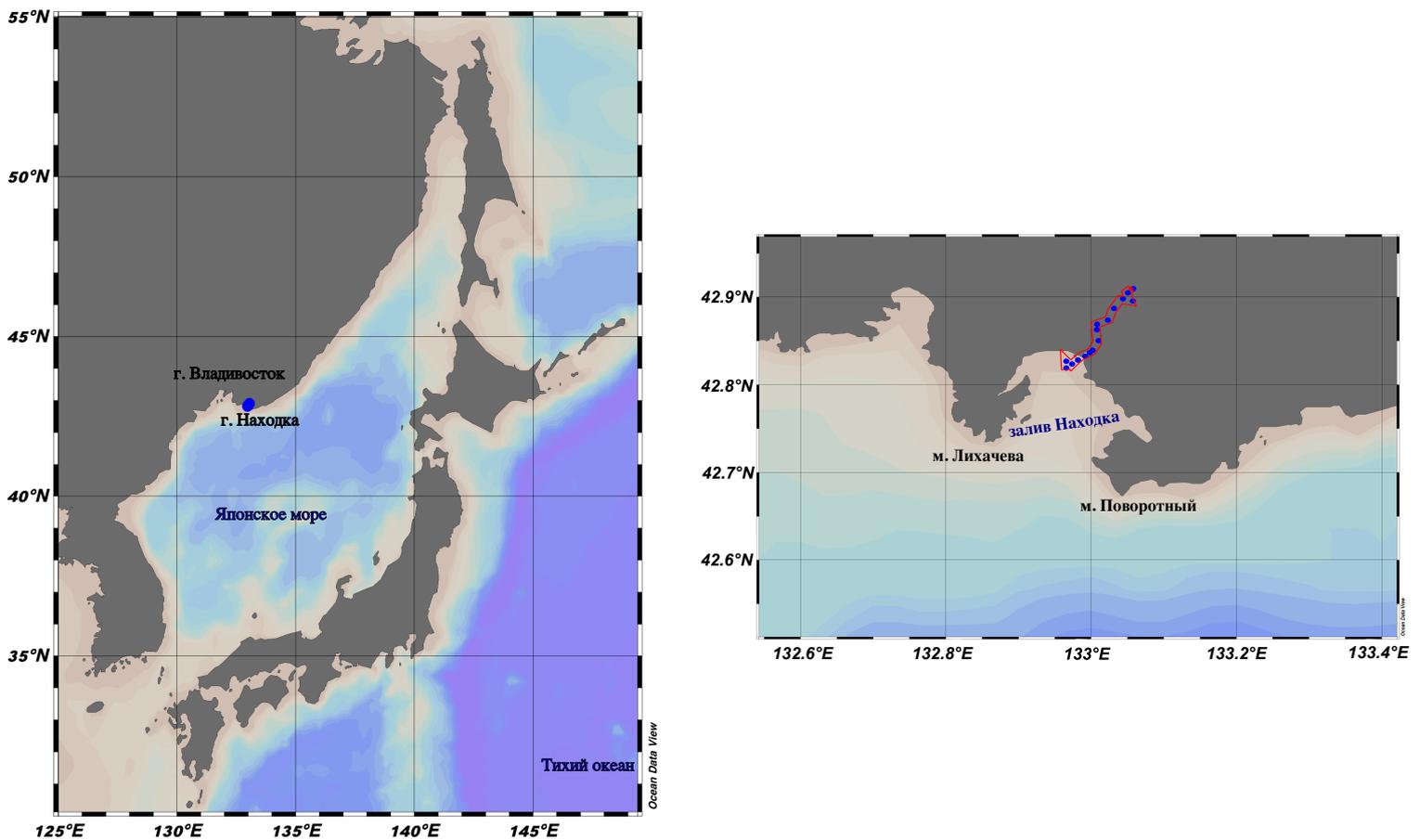


Рис. 1. Географическое положение эстуария реки Партизанской (залив Находка, Японское море)

По определению, предложенному Д. Притчардом [48] и дополненному [13]: “эстуарий – это полузамкнутая система водотоков и водоемов в пределах устьевой области реки, которая хотя бы периодически сообщается с открытым морем (океаном, морем, озером) и внутри которой в результате смешения пресных и солоноватых (или соленых) водных масс не менее одного сезона в году существует барьерная зона

(“эстуарный барьер”) с изменением солености воды от 1 до 8‰”. Такой акваторией является северная часть Залива Находка, куда впадает р. Партизанская, влияющая на сезонное распреснение характеристик этого залива.

Ледостав в среднем начинается в г. Партизанск 12 декабря, освобождается ото льда река 5–10 апреля [35]. В прибрежной части устанавливается морозная, малооблачная погода с максимальной повторяемостью ясных дней, небольшим количеством осадков и преобладанием ветров северного и северо-западного направлений. Весной ветровой режим становится неустойчивый, температура воздуха сохраняется сравнительно низкой, что приводит к установлению длительных периодов сухой погоды и низкой облачностью. Летний Дальневосточный муссон действует с мая-июня по август-сентябрь и приносит около 85% годовой суммы осадков, в августе в среднем выпадает 145 мм. Влияние моря проявляется преимущественно в тёплое время года, когда ветер меняет направление, и на материк устремляются влажные массы морского воздуха, приносящие с собой туманы и дожди. Во второй половине лета, вслед за нарастающим прогревом Японского моря. Наиболее плотная облачность с минимальной высотой нижней границы обычно наблюдается в ночные часы.

### **1.3 Гидрологический режим р. Партизанская**

Внутренний эстуарий принято делить на условные три части: верхняя, с преобладанием пресной воды; средняя – зона смешения; нижняя, с преобладанием морских вод. В верхнем течении реки русло предстает частично извилистым с разветвлениями. Дно русла каменистое, с выступающими над водной поверхностью камнями. Берега крутые, высотой 1–5 м, покрыты лесом и кустарником.

Большую часть бассейна (около 70 % его площади) составляет смешанный лес. Более возвышенные части водосбора покрыты преимущественно темнохвойными пихтовыми лесами [39].

Площадь водосбора реки — 3120 км<sup>2</sup> в створе у г. Партизанск (в 43 км от устья) и 4140 км<sup>2</sup> в устьевом створе, протяженность составляет 142 км. Среднегодовой расход реки за период с 1958 по 1980 г. равен 31,6 и 41,9 м<sup>3</sup>/с соответственно в створе г. Партизанск и в устьевом створе. Река и ее притоки имеют горный характер в верхнем и полугорный в нижнем течении. Для водного режима р. Партизанской характерны: зимняя межень, весеннее половодье и летне-осенние паводки, а также периоды межени в летний и осенний сезоны. Весеннее половодье состоит из двух волн. Высота первого подъема от

притока в русло реки талых вод обычно не превышает 0,5–0,7 м над УУВ (условным уровнем воды). После очищения реки ото льда уровень понижается. В середине или в конце апреля происходит второй подъем, обусловленный таянием снега в горах и выпадением дождей. Высота этого подъема в среднем составляет 1,0–1,2 м над УУВ. На волну спада половодья обычно накладываются пики дождевых паводков. В летне-осенний период (VI–X) на реке происходит от 2 до 7 паводков, которые по своей величине превышают максимум весеннего половодья. Средняя высота паводков составляет 1–2 м, максимальная — 5,4 м над УУВ. Чаще всего паводки следуют один за другим и, накладываются друг на друга, обуславливают гребенчатый вид гидрографа стока. Продолжительность такого рода паводков достигает 30–35 дней. Наиболее высокие подъемы уровня воды наблюдаются в августе и сентябре; они обусловлены, как правило, ливневыми осадками или продолжительными обложными дождями [39].

Наступление ледостава приходится на вторую половину ноября, но на перекатах вода не замерзает до января. При движении вниз по реке происходит увеличение мощности льда. В районе г. Партизанска наибольшая толщина льда наблюдается в конце февраля: в среднем около 70 см. Для зимы характерен низкий и непостоянный уровень воды, а наименьший уровень наблюдается в марте. Вскрытие реки происходит во второй половине апреля, и позднее сопровождается вскрытием реки ото льда. Акватория залива Находка имеет мягкий ледовый режим, толщина льда не превышает 6–7 см. В течение зимы происходит 2–3 полных очищения бухты ото льда.

Гидрологический режим зал. Находка определяется сезонной климатической изменчивостью, водообменом с Японским морем и различными динамическими факторами. Из определения следует, что для эстуариев главенствующим фактором является процесс смешения водных масс.

В подобном русловом эстуарии без устьевого расширения протекают гидролого-морфологические процессы в русле реки (или в руслах дельтовых водотоков) под преимущественным влиянием речного стока. Средняя величина сизигийного прилива в зал. Петра Великого колеблется от 15 до 50 см [17], что позволяет отнести эстуарий р. Партизанской к микроприливным эстуариям [53]. Ход уровня моря в дни проведения *in-situ* измерений показан на рис. 2.

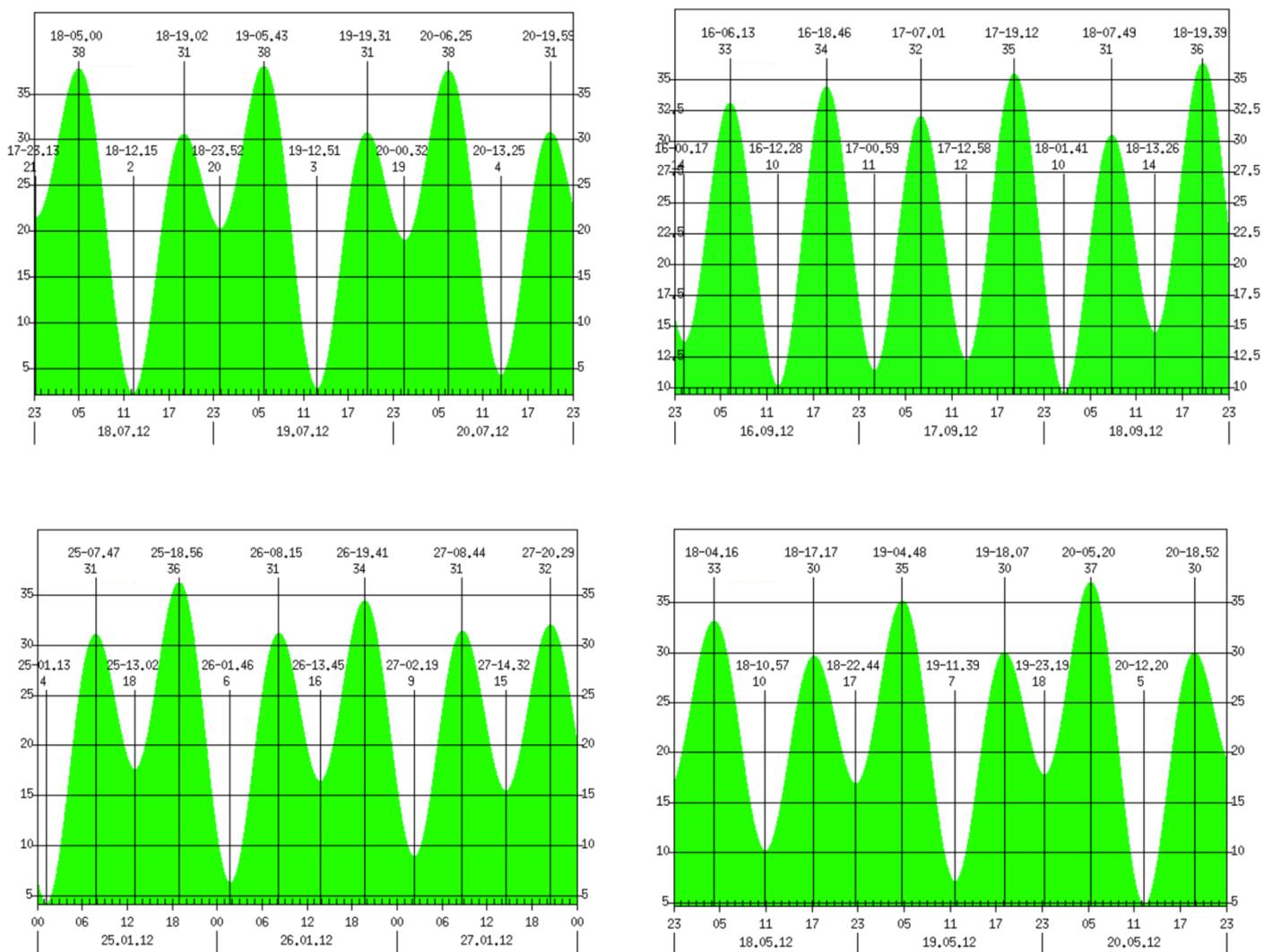


Рис. 2. График хода уровня в п. Владивосток в период проведения измерений *in-situ* [41]

В условиях отлива плавучесть пресных речных вод преобладает над приливным перемешиванием, и поэтому эстуарии имеют тенденцию к расслоению. Полусуточная приливная волна входит в залив Петра Великого с юго-запада и распространяется к вторичным заливам: Посыет, Уссурийскому и Находка. Приливные колебания в эстуарии р. Партизанской носят неправильный полусуточный характер, влияющие на изменение термохалинной структуры воды. Приливные течения в заливе незначительны и их максимальные скорости не превышают 10 см/с. [38]

Вблизи устья р. Партизанской скорость стокового течения в период паводка достигает 180 см/с. Скорость течения в зал. Находка в среднем  $\leq 20$  см/с. Вблизи устья р. Партизанской скорость стокового течения в период паводка достигает 180 см/с [19].

Что касается сезонной изменчивости солености воды в зал. Находка, наблюдается минимум летом и максимум зимой, что определяется внутrigодовыми колебаниями стока

р. Партизанской (~30‰). С апреля по сентябрь соленость с глубиной значительно увеличивается и на горизонте 10 м достигает в сентябре 33.5‰ [21]. В результате вертикального перемешивания, вызванного приливами, неорганические формы биогенных элементов (минерализованное автохтонное органическое вещество, осевшее на дно) поступают в фотический слой, в то время как, влияние речного стока оказывается незначительным.

Особенность эстуария р. Партизанская заключается в образовании соляного клина с устойчивой стратификацией из-за глубокого русла и наличия микроприливов [19], наиболее часто встречающихся в Приморье. Таким образом, сильно стратифицированное состояние может возникать либо из-за особенно сильного притока пресной воды, либо из-за особенно слабого приливного перемешивания, либо из-за некоторого промежуточного уровня воздействия, при котором приток пресной воды компенсируется поступлением из мористой части [62]. Похожая закономерность прослеживается в эстуарии р. Партизанской, о чем будет подробнее описано в следующих главах. Особенностью данной акватории является ее относительно низкая трофность, приуроченная к интенсивному водообмену шельфовых вод с открытой частью Японского моря.

Климатические условия и свойства подстилающей поверхности бассейна реки обуславливают объем стока и формирование осадконакопления, связанного в том числе с деформацией русла. Сезонная изменчивость физических факторов влияет на особенность распространения фитопланктона, что делает рассмотрение изменчивости режима вод принципиальной задачей с биохимической точки зрения.

Развитие, сезонная динамика и распределение организмов фитопланктона во многом определяется адиабатическими факторами среды, поэтому при изучении распределения зоопланктона необходимо иметь представление о гидрологическом режиме конкретной акватории и о величинах гидрологических параметров, оптимальных для развития зоопланктона. Особенность гидрологического режима зал. Петра Великого, а также зал. Находка – развитие осенне-зимнего апвеллинга под действием северо-западных ветров в период с сентября по февраль. При этом поверхностные воды из зал. Находка перемещаются в мористую часть зал. Петра Великого, а навстречу им по склону поднимаются холодные и более соленые воды из открытой части акватории [19].

Сезонные изменения водности рек можно косвенно охарактеризовать по изменениям месячного количества осадков на метеостанциях, расположенных в их долинах или вблизи них. Величины расходов воды р. Партизанской для периодов настоящих исследований рассчитаны по данным единственного действующего стокового поста в с. Молчановка, расположенного в 106 км от устья реки и отражены на рис. 3.

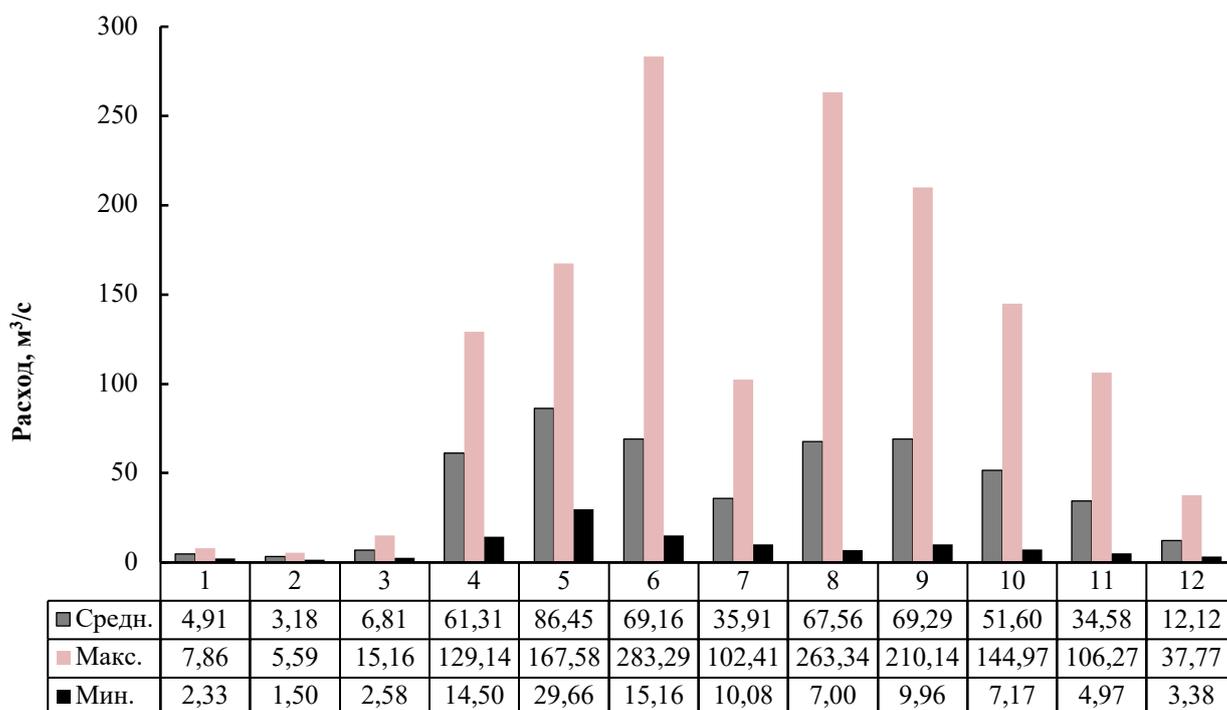


Рис. 3. Расход воды в устье р. Партизанская за 1976-1980 гг. (осредненные данные за каждый месяц с максимальным расходом).

Диаграмма показывает, что расход реки минимальный в зимний период, что связано с пониженными значениями температуры как атмосферы, так и воды. Средние максимумы были зафиксированы в мае, июне, августе и сентябре, приуроченные к особенностям атмосферной циркуляции и наличию тайфунов, увеличивающих поступление жидких осадков в реку.

На фоне ярко выраженного сезонного изменения общей минерализации воды р. Партизанской, согласно классификации [1], относится к гидрокарбонатно-кальциевому типу, с минимальной антропогенной нагрузкой и относительно невысокими концентрациями биогенных веществ [33; 2]. Даже при повышенной антропогенной нагрузке, связанную с промышленностью портового г. Находка, восточная часть зал. Петра Великого имеет низкий трофический статус благодаря интенсивному водообмену шельфовых вод с открытой частью Японского моря [9].

По результатам наблюдений, опубликованных Приморским управлением по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды класс качества воды залива Находка не изменился, по сравнению с 2020 годом, и относится к III классу «умеренно загрязнённая».

Рассмотрение спутниковых снимков помогает детально определить дальность распространения речного пюма в разные сезоны в зависимости от режима реки. При этом, важно понимать, что спутниковые классические снимки в видимом диапазоне не

способны четко различать как таковой речной плюм, взвесь и придонное взмучивание. In-situ границу можно проводить по галоклину и пикноклину. Тем не менее, на снимках видно, что дальность распространение терригенного вещества изменяется в разные сезоны года и, естественно, зависит от объема речного стока. Так, на рис. 4 видно, что в зимнюю межень акватория залива Находка частично покрывается льдом, и мы не видим распространения речного плюма, как и в летнюю межень. В весеннее половодье вынос реки может распространяться до 15 км в сторону моря, а в период осеннего паводка контраст материкового стока позволяет отследить его распространение до 10 км.

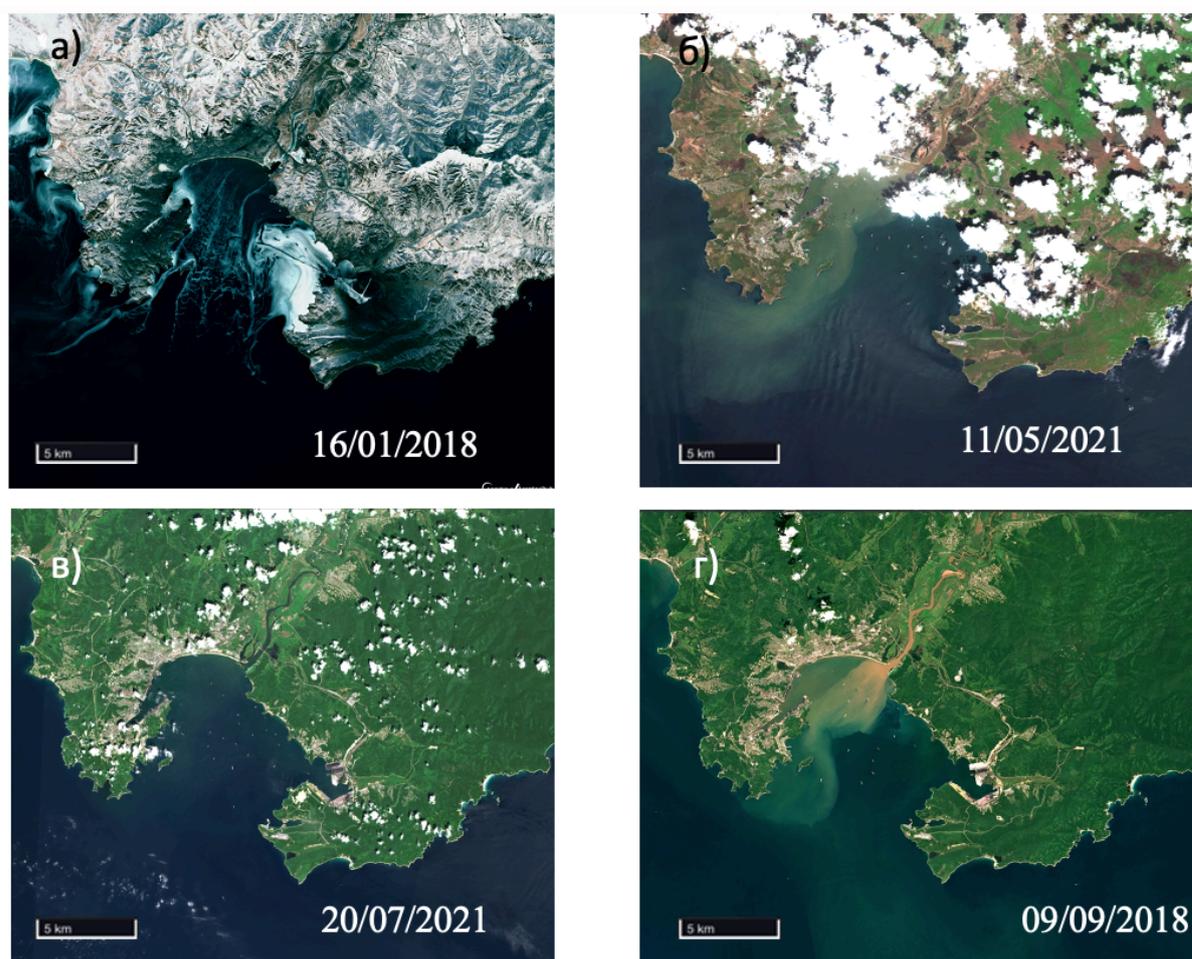


Рис. 4. Спутниковые снимки RGBб эстуария р. Партизанской для разных сезонов: а)- зима, б) – весна, в) – лето, г) – осень. [Интернет-ресурс]: EO Browser <https://apps.sentinel-hub.com/eo-browser/>

Средняя дата перехода температуры воды весной через  $0,2\text{ }^{\circ}\text{C}$  в районе поста в г. Партизанск — 2 апреля. После этого температура воды постепенно растет до августа (среднемесячные значения  $19,3\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Максимальная температура воды, зафиксированная на посту в г. Партизанск —  $27,4\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Наши данные демонстрируют сезонный ход за 2012 г. На рис. 5 видно, что для зимы характерны минимальные значения температуры воды ( $-0,3 \pm 0,7$  °C) в поверхностном слое и ( $-0,6 \pm 0,9$  °C) - в придонном. Большой разброс значений связан с особенностями зимней конвекции, наличием льда на реке и неоднородностью донного рельефа эстуария. К весне поверхностный слой прогревается до ( $9,3 \pm 1,6$  °C), а придонный до ( $8,3 \pm 1,4$  °C). Максимум температур отмечается летом ( $18,7 \pm 1,6$  °C). Осенний ход температур наиболее неоднороден, что связано с более медленным охлаждением придонных горизонтов и более быстрым, зависящим от температуры воздуха, поверхностным ( $18 \pm 1,2$  °C).

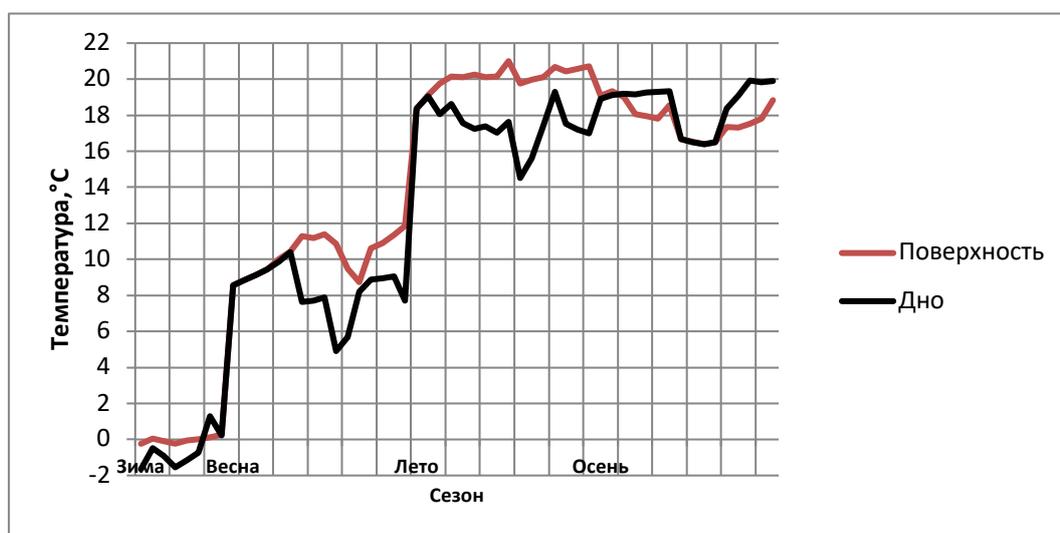


Рис. 5. Сезонный ход температуры воды в р. Партизанская, 2012 г. по данным *in-situ*

Подводя итог, можно сказать, что муссонная циркуляция атмосферы, географическое положение района, а также особенности гидрологического режима моря и рельефа побережья выступают в роли основных факторов, формирующих климатические особенности описываемого района.

## ГЛАВА 2. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ

### 2.1 Углеродный цикл в океане

Эстуарии играют важную роль в глобальном круговороте углерода. Речной органический углерод поступает в основном за счет эрозии органического вещества почвы или растительного детрита (аллохтонный) и фитопланктона в воде (автохтонный). Неорганический углерод образуется в основном в результате эрозии почвы и горных пород, а также в результате окисления органического вещества в основном в результате микробных процессов. Согласно недавним исследованиям, выбросы  $\text{CO}_2$  эквивалентны одной четверти чистого поглощения атмосферного  $\text{CO}_2$  открытым океаном [47]. Помимо расчета глобального баланса углерода, прибрежные углеродные циклы также помогают понять некоторые экологические и геохимические явления, поскольку формы углерода являются общепринятой характеристикой, часто используемой для их описания. Экологические проблемы мелководных прибрежных районов чаще всего связаны с потерей так называемого голубого углерода и с тем, что с речным стоком могут переноситься более кислые воды с сравнительно низким рН, что провоцирует ацидификацию. Нисходящий тренд смещения рН в более кислую среду показан на рис. 6. Уменьшение растворенного кислорода и плотностная стратификация препятствуют турбулентному перемешиванию и диффузии кислорода к придонным слоям и может послужить причиной образования так называемых гипоксийных (концентрация  $\text{O}_2 < 2$  мг/л) и аноксийных зон (концентрация  $\text{O}_2 = 0$  мг/л).

Углеродный цикл в океане — это процесс перераспределения потоков углерода между атмосферой, водой, донными отложениями и морскими организмами. Этот процесс играет важную роль в регулировании уровня углекислого газа ( $\text{CO}_2$ ) в атмосфере и изменения климата и захватывает все горизонты Мирового океана.

В настоящие дни углеродный цикл подвержен большой антропогенной нагрузке, особенно, при сжигании ископаемого топлива, когда большое количество  $\text{CO}_2$  поступает в атмосферу. Принципиально важной частью климатического механизма является взаимообмен парниковыми газами между атмосферой и водной поверхностью и зависит от солености и температуры воды.  $\text{CO}_2$  и метан ( $\text{CH}_4$ ) составляют 73 % и 19 %, соответственно, от общего объема выбросов парниковых газов в мире. Хотя доля  $\text{CH}_4$  в общем количестве парниковых газов ниже, чем  $\text{CO}_2$ , потенциал глобального потепления из-за метана в 34 раза сильнее, чем  $\text{CO}_2$  [52].

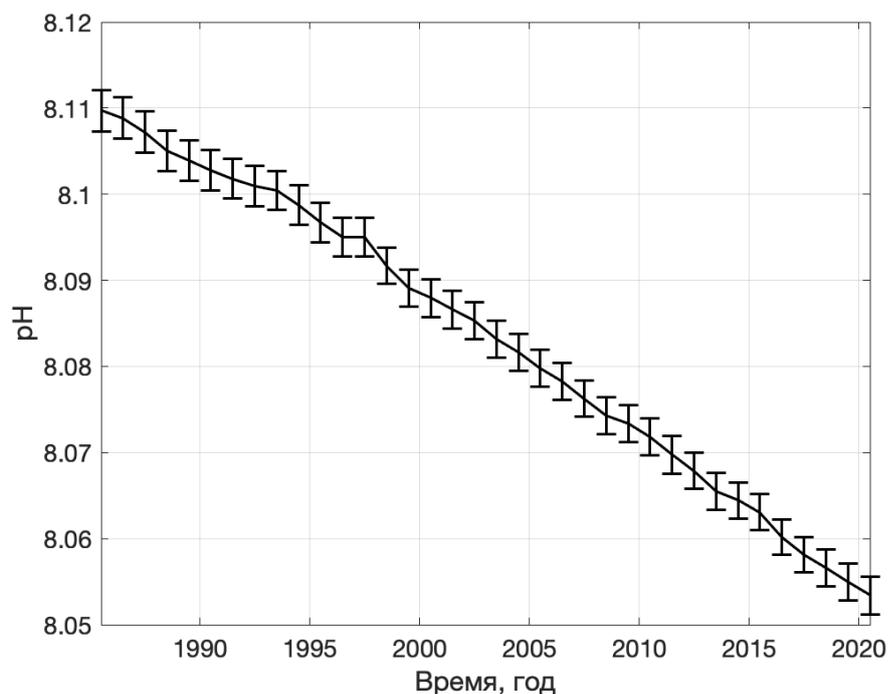


Рис. 6. Изменение кислотности океана с 1985-2022 по спутниковым данным [89]

Роль  $\text{CO}_2$  заключается в построении органического вещества, а в результате фотосинтеза двуокись углерода извлекается из среды и выделяется при биологическом окислении взвешенной и растворенных форм углерода. Важно учитывать, что в эстуариях и дельтах рек интенсивность биогеохимических процессов больше, чем на ближайших морских участках. По предположению [26], биологический насос можно считать основным процессом, ответственным за перенос щелочности из поверхностно горизонта в глубинный. Активным элементом, переносящим щелочность, является растворенное органическое вещество (которое поступает в форме полисахаридов в результате экологического метаболизма протофитов и бактерий).

Карбонатные ионы имеют способность реагировать с ионами кальция ( $\text{Ca}^{2+}$ ), которые также присутствуют в океане, образуя кальциевые карбонатные соединения. Главным образом это карбонат кальция, арагонит и кальцит. На долю карбонатных осадков (более 30%  $\text{CaCO}_3$ ) приходится, по определениям разных авторов, от 48 до 55% общей площади современных донных отложений Мирового океана. Эти соединения составляют основную часть морских органических отложений, таких как коралловые рифы, морские раковины и ракообразные скелеты. В целом, процесс осадконакопления включает в себя растворение  $\text{CO}_2$  в океане, образование карбонатных ионов и последующее образование карбонатных соединений, которые осаждаются на дно океана в виде морских отложений.

Углеродный цикл неразрывно связан с нахождением  $\text{CH}_4$ . Помимо поступления  $\text{CH}_4$  из атмосферы в гидросферу, также важную роль играют процессы, происходящие в придонном слое. Газонасыщение, действие газовых гидратов, глубоководных микроорганизмов, которые преобразуют органические вещества из осаждаемого на дно «морского снега» в  $\text{CH}_4$  и анаэробное разложение ОВ. В результате происходит высвобождение  $\text{CH}_4$ . Основное поглощение атмосферного  $\text{CH}_4$  происходит за счет химического разложения, т. е. при окислении  $\text{CH}_4$  гидроксильными радикалами (ОН) в тропосфере, на долю которого приходится 90% общего глобального стока  $\text{CH}_4$ . Остальные поглотители  $\text{CH}_4$  – это метанотрофные бактерии в грунте, реакции с радикалами хлора и атомарного кислорода в стратосфере, и взаимодействие с поверхностными водами [52].

В Мировом океане  $\text{CH}_4$  в основном находится на значительных глубинах, что связано с особенностями стабильности гидратов метана при низких значениях температуры и высоком давлении, где образуются пузырьки. Затем они поднимаются и превращаются в гидраты метана в более прохладных поровых водах у морского дна. Однако, нас будет интересовать поверхностный слой воды и его взаимодействие с атмосферой.

Экологические характеристики акватории зависят от изменения гидродинамического режима и рельефа дна при поступлении органического вещества, которые определяют условия осадконакопления. Донные осадки могут служить индикаторами загрязнения и формирования заморных условий. Вдоль побережий материков и в пределах их подводных окраин наиболее широко распространены терригенные осадки (пески, гравий, галечники, глины, алевролиты, валунники). На шельфах континентов в виде отдельных пятен и полос развиты органогенные карбонатные осадки, пески из раковистого детрита, продукты разрушения коралловых рифов, а также хемогенные карбонатные осадки и фосфориты [40].

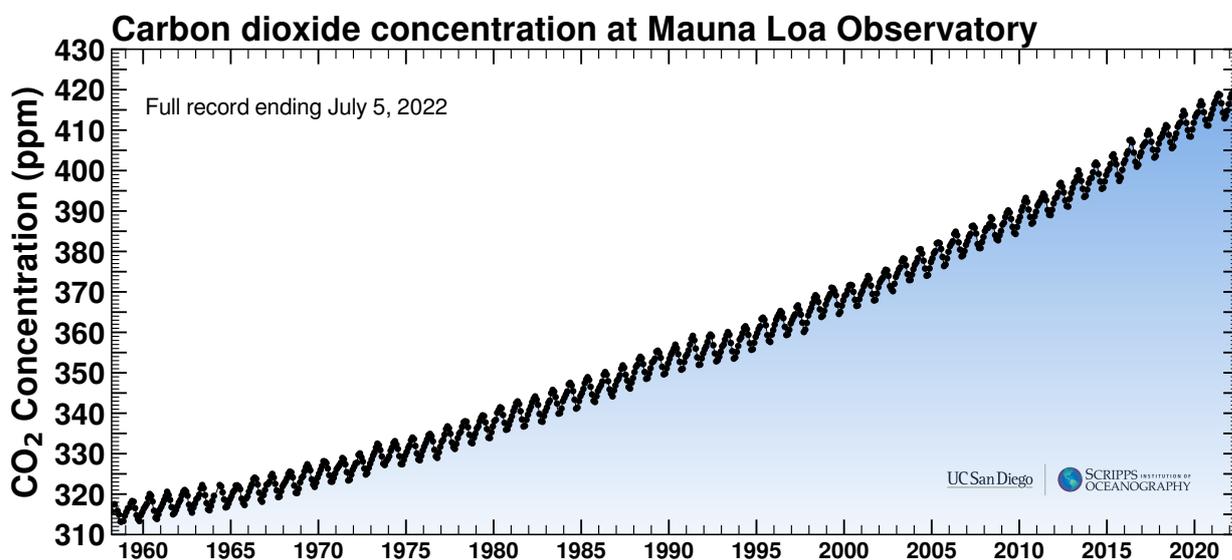
Среди упомянутых выше типов потоков углерода, воздушно-водяной обмен является наиболее сложным явлением, так как включает в себя несколько форм углерода и их взаимодействие с разнообразными физико-химическими, биогеохимическими и гидрологическими параметрами. Такие процессы, как потребление  $\text{CO}_2$ , разложение РОУ, а также буферная емкость, обусловленная ТА и DIC, могут регулировать парциальное  $p\text{CO}_2$  в воде, которое, в свою очередь, определяет направление потоков.

Изменение  $p\text{CO}_2$  в поверхностном слое характеризует водную толщу, как источник или сток углекислого газа для атмосферы. Для этого важно понимать, что величина  $p\text{CO}_2$  зависит от интенсивности вертикального перемешивания вод температуры и солености и, от процесса фотосинтеза при расходовании  $\text{CO}_2$ :



Многочисленные наборы данных и модели показывают, что скорость поглощения атмосферного  $\text{CO}_2$  океаном в последние два десятилетия продолжала увеличиваться в ответ на увеличение концентрации  $\text{CO}_2$  в атмосфере. Весьма вероятный диапазон поглощения океаном составляет от 20 до 30% от общих антропогенных выбросов за последние два десятилетия. Появляется все больше свидетельств того, что сток углерода в океане является динамичным в десятилетних масштабах [90]. Несмотря на то, что уменьшение pH происходит относительно медленно – около 0,1 ед./год, это выражается в увеличении на 26% кислотности с доиндустриальных времен (~ за 200 лет). Продолжающиеся выбросы в будущем могут привести к дальнейшему снижению на 0,3 или 0,4 единицы к концу этого столетия [45].

В 1958 г. на Гавайской станции в Мануа Лона под руководство Чарльза Килинга начал проводиться мониторинг давления углекислого газа. Впоследствии график получил название «Кривая Килинга» (Keeling Curve), отражающий явный тренд к повышению концентраций. Принятой единицей измерения считается ppm — количество молекул  $\text{CO}_2$ , присутствующих в каждой миллионной молекуле воздуха. На момент проведения измерений концентрация  $\text{CO}_2$  составила 390 ppm, на момент написания работы (2023 г.) – 419 ppm – рис. 7.



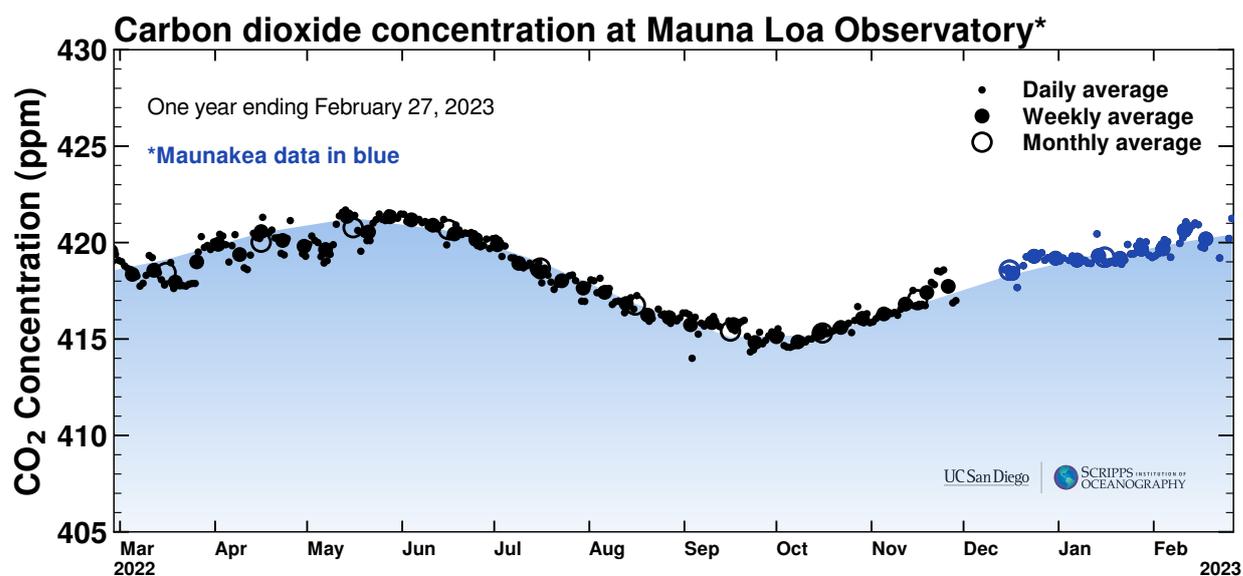


Рис. 7. Кривая Килинга [69]

При снижении продукции фитопланктона, происходит замедление темпов продуцирования у зоопланктона и макробентоса от весны к осени. В этом случае первопричиной межсезонных изменений продукции является тенденция сезонного смещения продукционно-деструкционного баланса от весны к осени в эстуариях. Физические процессы напрямую влияют на синтез/разложение органического вещества, образование/растворение карбоната кальция, химическое выветривание пород и минеральной взвеси речными водами.

В целом, углеродный цикл в океане сложен и зависит от многих факторов, таких как температура, рН воды, наличие питательных веществ и присутствие морских организмов. Он оказывает значительное влияние на морскую экосистему и глобальный климат.

## 2.2 Понятие карбонатной системы

Изучение карбонатной системы на примере небольшого эстуария р. Партизанской удобно, т.к. это позволяет понять функционирование части сложной системы, ответственной за образование и разложение органического вещества. Известно, что, в отличие от открытых морских участков, для прибрежных вод характерно существенное изменение направления переноса CO<sub>2</sub>. Мы доказываем, что направление и величина потока CO<sub>2</sub> в пределах одного бассейна прибрежной акватории может существенно варьироваться в течение года.

Океан - важное звено в процессах поглощения углекислого газа антропогенного происхождения из атмосферы, а его трансформация приводит к существенным изменениям характеристик морской среды, экосистемы акватории в целом. Карбонатная система является важнейшей из буферных систем, которая определяет кислотно-основной баланс морской воды и позволяет дать оценку направления потока углекислого газа на границе раздела океана и атмосферы.

«Карбонатная система представляет собой сумму неорганических форм углерода. Она является важнейшей составляющей общего бюджета и круговорота углерода в морской среде – одного из основных природных циклов круговорота веществ. В морской воде растворенный неорганический углерод представлен тремя различными формами: свободный диоксид углерода –  $\text{CO}_2$ , бикарбонат  $\text{HCO}_3^-$ , угольная кислота ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ ) – и карбонат-ион  $\text{CO}_3^{2-}$ . Общее содержание компонентов карбонатной системы (DIC – Dissolved Inorganic Carbon) выражается в виде их суммы в молях. Кроме того, в воде могут присутствовать взвешенные формы карбонатов, прежде всего кальция и магния –  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{MgCO}_3$ ,  $\text{Ca}_x\text{Mg}_{(1-x)}\text{CO}_3$  [57].

Одним из процессов, характеризующих карбонатную систему, является образование и растворение биогенного  $\text{CaCO}_3$  в водных массах. Этот процесс лимитируется концентрацией ионов кальция  $\text{Ca}^{2+}$  и их изменение в глубинных слоях. Состояние карбонатной системы в значительной степени зависит от содержания неорганического углерода, щелочности и pH, таких гидрологических характеристик воды, как температура, которая влияет на константы диссоциации угольной кислоты, а также определяет растворимость  $\text{CO}_2$  в морской воде.

Состояние карбонатной системы отражает изменчивость ее характеристических параметров: общее содержание неорганического углерода, щелочность и pH, а также, и физические свойства воды, прежде всего, температура, которая влияет на константы диссоциации угольной кислоты, а также определяет растворимость  $\text{CO}_2$  в морской воде и направление его потока. Уменьшение  $\text{CO}_2$  в воде приводит к увеличению р. и концентрации карбонат-аниона, а вода становится перенасыщенной карбонатом кальция, от которого зависит развитие таких организмов как кораллы и различные виды фито- и зоопланктона. В случае увеличения концентрации  $\text{CO}_2$  происходит смена направления.

Важно учитывать, что гидрохимический режим каждой конкретной реки индивидуален и определен особенностями ряда условий, которые формируют химический состав, и характером изменений этих условий в бассейне. По своему солевому составу морская вода резко отличается от речной: в морской воде преобладают хлориды, а в речной – карбонаты [32]. Так как морская вода содержит анионы слабых кислот

(угольной, борной и др.). Их гидролиз создает слабощелочную среду океанических вод. Именно это свойство морской воды послужило основанием для развития концепции щелочности [56]. Она показывает концентрацию слабых кислот (угольной, борной, фосфорной), выражается в эквиваленте борной кислоты (мг-эк.). (должна увеличиваться с повышением  $\text{CO}_2$  и солености и уменьшением рН, тем самым показывает баланс углекислоты). Щелочность выступает в качестве показателя опреснения океанской или морской воды материковым стоком, который является лимитирующим фактором изменения её величины.

Щелочность характеризует способность морской воды нейтрализовать добавляемую к ней сильную кислоту благодаря присутствию в растворе анионов слабых кислот, которые связывают протоны и переходят в недиссоциированное состояние [1]:  
 $\text{HCO}_3^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{BO}_3^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{H}_3\text{BO}_3$

На изменения концентраций DIC оказываются под влиянием продукции/деструкции органического вещества, осаждения/растворения карбоната кальция, обмена углекислого газа на границе вода/атмосфера и адвекции вод другого состава.

При поддержании рН около 6.5 или выше, щелочность способна повышать продуктивность фитопланктона, в результате повышения доступности растворимых фосфатов в воде. Щелочность выше 20 мг/л абсорбирует  $\text{CO}_2$  и увеличивает его концентрацию, доступную для фотосинтеза. Так как фитопланктон использует  $\text{CO}_2$  в фотосинтезе, рН в воде переходит в щелочную среду при снижении концентрации углекислого газа и угольной кислоты. Кроме того, фитопланктон и другие растения способны преобразовывать бикарбонаты ( $\text{HCO}_3^-$ ) в  $\text{CO}_2$  при фотосинтезе и высвобождать карбонаты:  $2\text{HCO}_3^- + \text{фитопланктон} = \text{CO}_2$  (фотосинтез) +  $\text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}$   $\text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} = \text{HCO}_3^- + \text{OH}^-$  (сильное основание). Высокие значения рН также могут обуславливать снижение концентрации  $\text{H}^+$ :  $\text{CO}_3^{2-} + \text{H}^+ = \text{HCO}_3^-$  или  $\text{HCO}_3^- + \text{H}^+ = \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ .

Величина концентрации ионов водорода (рН) имеет большое значение для химических и биологических процессов, происходящих в природных водах. Концентрация ионов водорода подвержена сезонным колебаниям. В зимний период подо льдом воды более насыщены углекислым газом, в летний период рН соответствует уровню минерализации речных вод. Согласно закону Генри, увеличение содержания  $\text{CO}_2$  в атмосфере будет увеличивать его концентрацию в перемешанном слое океана и тем самым уменьшать рН поверхностных вод.

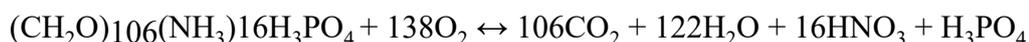
В процессе реакций продукционно-деструкционных процессов органического вещества (ОВ) происходит перераспределение компонентов карбонатной системы –

$\text{H}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ , и изменение величины ее параметров pH,  $p\text{CO}_2$ , TA, DIC [22]. В ходе изучения динамики обмена  $\text{CO}_2$  между морской водой и атмосферой большой интерес представляет установление ее временных масштабов, позволяющий оценить и сопоставить вклад различных факторов, влияющих на карбонатную систему и определить направление и величину потока  $\text{CO}_2$ .

Щелочность (TA) представляет собой содержание неорганического углерода в воде. Это сумма ионов бикарбоната, карбоната, бората и гидроксида. Считается, что TA, когда его производится больше, чем DIC, увеличивает потенциальную способность инвазии  $\text{CO}_2$ , поскольку он увеличивает карбонатную буферную способность морской воды [83].

В зимний период с ослаблением фотосинтеза в результате окисления ОВ в воде начинает накапливаться  $\text{CO}_2$ , выделению которого затрудняет установившийся ледяной покров. Весной из-за поглощения  $\text{CO}_2$  растениями, концентрация газа уменьшается; летом в поверхностных слоях  $\text{CO}_2$  обычно исчезает. На мелководье часто происходит накопление значительного количества  $\text{CO}_2$  — до нескольких десятков мг\л. После вскрытия льда содержание  $\text{CO}_2$  быстро падает. Интенсивность вертикального перемешивания вод определяет величину  $p\text{CO}_2$  придонного слоя из-за изменения парциального давления диоксида углерода в поверхностном слое, которое, в свою очередь, также зависит от температуры и солености и, кроме того, от скорости фотосинтеза вследствие расходования  $\text{CO}_2$ . Существующая концентрация всех компонентов карбонатной системы поддерживается за счёт равновесного состояния между давлениями углекислого газа в океане и в атмосфере.

Помимо физических факторов, динамика кислорода и  $\text{CO}_2$  определяется биогеохимическими процессами, в основном фотосинтезом и минерализацией органических веществ, которые биологически связывают производство и использование кислорода и  $\text{CO}_2$ .



Расход кислорода на окисление органического вещества приводит к его истощению и образованию  $\text{CO}_2$  (реакция проходит в направлении слева направо). При значительном избытке органических веществ возможно нарастание дефицита кислорода и закисление воды.

Ключевой закономерностью распределения углекислого газа между океаном и атмосферой можно считать абсолютные величины  $p\text{CO}_2$ . Чем больше углекислого газа

растворяется в воде, тем выше становится  $p\text{CO}_2$ , до тех пор, пока не достигнет равновесия с атмосферным  $p\text{CO}_2$ . И наоборот, водоем с  $p\text{CO}_2$  выше, чем у атмосферы, выделяет углекислый газ. На  $p\text{CO}_2$  дополнительно влияют температура и соленость воды. Растворимость углекислого газа меньше в более теплой воде, чем в более холодной, поэтому в теплый сезон  $p\text{CO}_2$  будет выше, чем в осенне-зимний с той же концентрацией углекислого газа в атмосфере. Это уменьшение углекислоты приводит к соответствующему уменьшению DIC и к увеличению pH. Необходимо подчеркнуть, что параметры DIC и TA не зависят от температуры, а компоненты карбонатной системы ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{HCO}^{-3}$  являются функциями температуры, поскольку кажущиеся константы равновесий зависят от температуры). В зимний сезон рост концентрации  $\text{O}_2$  и понижение величины  $p\text{CO}_2$ , связано с растворимостью газов при понижении температуры.

В глобальном масштабе влияние температуры поверхности океана на распределение показателей карбонатной системы наименее очевидно для pH(T) наиболее заметно для арагонита  $\Omega_{\text{arag}}$ . Причина в том, что эти два параметра имеют разные зависимости от температуры с точки зрения химического равновесия  $\text{CO}_2$  в морской воде и газообмена  $\text{CO}_2$  между воздухом и морем. Эти различные температурные зависимости влияют на соотношение DIC/TA морской воды [54]. В данной работе величины концентраций арагонита не учитываются.

На основании рассмотренных положений можно прийти к выводу, что концентрация  $\text{CO}_2$  в океане первоочередно определяется соотношением процессов потребления и продуцирования  $\text{CO}_2$ , в то время как влияние солёности, температуры и гидростатического давления второстепенно.

## ГЛАВА 3. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

### 3.1 Методы проведения измерений и способы визуализации данных

18–19 июля 2012 г. на 16 станциях, расположенных вдоль профиля наибольших глубин, были отобраны пробы воды с поверхностного и придонного горизонтов с использованием батометров Нискина, а также выполнено гидрологическое зондирование водной толщи. Отбор проб воды, анализ гидрохимических характеристик (рН, щелочность, концентрация растворенного кислорода, биогенные элементы (силикаты, фосфаты, нитраты, нитриты, аммоний), растворенный неорганический углерод были определены в день пробоотбора, а парциальное давление углекислого газа и растворенный неорганический углерод были посчитаны эмпирически. На рис. 8 точками отмечены места проведения пробоотбора. Параметры карбонатной системы были рассчитаны по стандартным и авторским методикам, подробно изложенным ранее [25]. Для зондирования использовали профилограф RBR-XRХ620 (Канада) с CTD-зондом. Работы были проведены за два дня с привязкой к отливной фазе в период с 8.00 до 12.00 час в первый и второй день.

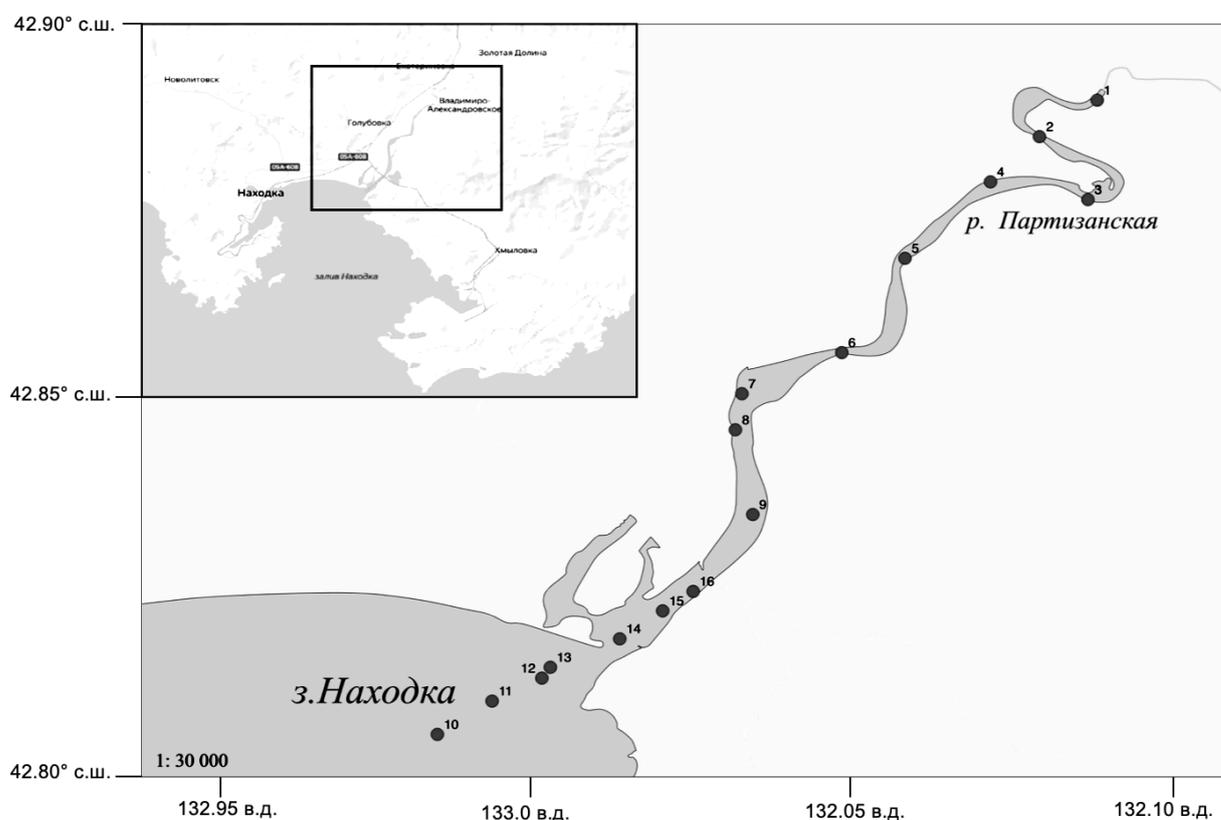


Рис. 8. Расположение станций в эстуарии р. Партизанская

Расчет параметров карбонатной системы предполагает знание солености, температуры *in situ* для пробы воды, а также глубины, с которой была взята проба. Существенным моментом в расчете является выбор констант диссоциации кислот, который в свою очередь зависит от используемой шкалы рН. Четыре шкалы рН применяются при изучении карбонатной системы морской воды: NBS (National Bureau Standard), SWS (Sea Water Scale), шкала “общей концентрации водородных ионов” и шкала Питцера. Подробное описание этих шкал дано в [26]. При исследовании карбонатной системы нами используются две шкалы: шкала Питцера и шкала “общей концентрации водородных ионов”. Во-первых, нами измеряются значения рН с помощью ячейки “Б”, которая калибруется только в шкале Питцера. Во-вторых, в этой шкале нет всех необходимых констант для расчета карбонатной системы природных вод (фосфорная, кремниевая кислоты, ионное произведение воды), а в шкале “общей концентрации водородных ионов” есть все необходимые константы. Поэтому измеренные значения рН в шкале Питцера пересчитывались в шкалу “общей концентрации водородных ионов” и все дальнейшие расчеты карбонатной системы проводились в данной шкале.

Помимо вышеперечисленного, основным методом исследования в данной работе являлся обзор научной литературы по исследуемому региону и поставленной проблеме.

Расчетная часть и визуализация данных проводилась в программах Microsoft Office Excel, MATLAB, Ocean Data View, QGIS.

Расчет проводился на основании измерений рН и ТА с учетом концентрации гуминовых веществ (ГВ) и поправкой на органическую щелочность (Organic alkalinity (OA)). Измерения рН выполняли при температуре  $15 \pm 0.05$  °С в проточной ячейке объемом  $\sim 80 \text{ см}^3$  безжидкостного соединения [22].

ЭДС измеряли с точностью до 0.1 мВ рН-метром “EA-920 Orion” с двумя высокоомными входами. Измерительными электродами были стеклянные комбинированный рН электрод (Orion™ 8102) и натровый электрод Гомельского завода (ЭСЛ-51-07). Значения рН<sub>t</sub> по шкале “total hydrogen concentration scale” [55] рассчитывали на основании измеренной ЭДС ячейки [79]. Ячейка калибровалась в шкале рН Питцера с помощью буферного раствора TRIS-TRISHCl-NaCl, состав которого был:  $m_{\text{TRIS}} = m_{\text{TRISHCl}} = 0.04$  моль/(кг-Н<sub>2</sub>O),  $m_{\text{NaCl}} = 0.4$  моль/(кг-Н<sub>2</sub>O) [79]. Ошибка измерений рН при данном подходе оценивается нами в пределах  $\pm 0.004$  ед. рН.

ТА определяется уравнением:

$$TA = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{B}(\text{OH})_4^-] + [\text{OH}^-] + [\text{HPO}_4^{2-}] + 2[\text{PO}_4^{2-}] + [\text{SiO}(\text{OH})_3^-] + [\text{HS}^-] + 2[\text{S}^{2-}] + [\text{NH}_3] + \dots - [\text{H}^+] - [\text{HF}] - [\text{H}_3\text{PO}_4] - [\text{HSO}_4^-].$$

Уравнение включает в себя вычитание концентраций ионов водорода, гидросульфата, плавиковой и фосфорной кислот, поскольку это уравнение применяется к результатам титрования щелочности при низких значениях  $\text{pH} < 4$ . Однако использование метода Бруевича (1944 г.) прямым титрованием в открытой ячейке соляной кислотой (0.02N) со смешанным индикатором (метилловый красный + метиленовый голубой) позволяет пренебречь вкладами этих членов.

Вклад ОА в ТА оценивался по измерениям концентрации гумусового вещества (2):

$$OA = f_{HS} C_{HS} K_{HS} / (a_H + K_{HS})$$

$f_{HS}$  – множитель перед концентрацией гумусового вещества (получен из расчета: 1 г углерода гумусового вещества дает 18 ммоль щелочности);  $K_{HS} = 10^{-7.3}$  – константа диссоциации гумусового вещества [79];  $C_{HS}$  – концентрация ГВ в пробе г/л. Измеренная ТА по методу Бруевича корректировалась на присутствие ОА, обусловленной ГВ (3):

$$TA_{\text{corr}} = TA - OA$$

Дальнейшие расчеты параметров карбонатной системы (DIC,  $\text{pCO}_2$ ,  $\text{pH}_{\text{in situ}}$ ) выполнены с использованием  $TA_{\text{corr}}$  и  $\text{pH}_T$  на основе общеизвестной схемы и известных констант диссоциации в шкале “total hydrogen concentration scale” [55].

DIC определялся следующим образом:

$$\text{DIC} = [\text{CO}_2] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}], \text{ где } [\text{CO}_2] \text{ растворенного газа} = [\text{H}_2\text{CO}_3] - \text{растворенный газ} + [\text{H}_2\text{CO}_3] \text{ молекулярная угольная кислота.}$$

Концентрации форм растворённого неорганического углерода ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{HCO}_3^-$  и  $\text{CO}_3^{2-}$ ) и величины  $\text{pCO}_2$  парциального давления  $\text{CO}_2$  рассчитывались по измеренным значениям  $\text{pH}$  и ТА с использованием алгоритма расчёта параметров карбонатной системы пресных вод.

Рассчитывали кажущееся использование кислорода (AOU), представляющее собой разницу между наблюдаемой концентрацией кислорода и концентрацией кислорода при 100%-ном насыщении воды.

$AOU = [\text{O}_2]_{\text{равнов.}} - [\text{O}_2]_{\text{изм.}}$ , где  $[\text{O}_2]_{\text{равновесное}}$  — концентрация растворимости кислорода (мкмоль/кг), рассчитанная как функция температуры и солёности на месте и общего давления в одну атмосферу.

## ГЛАВА 4. ИЗМЕНЧИВОСТЬ ИССЛЕДУЕМЫХ ПАРАМЕТРОВ

### 4.1 Сезонная изменчивость гидрологических характеристик

В большинстве научных работ, посвященных речным плюмам, рассматриваются лишь те, что были образованы крупными реками, тогда как речным плюмам, образованным малыми реками, уделяется гораздо меньше внимания. Это может быть объяснено относительно небольшим площадным охватом выноса реки на мелководье по сравнению с окружающей открытой частью моря. Кроме того, малые речные плюмы характеризуются быстрой реакцией (порядка нескольких часов/дней) на изменчивость внешнего воздействия из-за их малых горизонтальных и вертикальных масштабов, что затрудняет проведение натурных измерений в них [16].

Расход реки показан на рис. 9. Он существенно зависит от сезона, поскольку определяется муссонным характером климата. Для 2012 г. был характерен низкий расход в зимнюю межень ( $4,45 \pm 0,02 \text{ м}^3/\text{с}$ ). Весной, 2012 г. пик половодья наблюдался в апреле-мае (расход реки  $60,87 \pm 6,64 \text{ м}^3/\text{с}$ ). В июле 2012 г. наблюдения выполнялись при падении расхода реки до  $20,10 \text{ м}^3/\text{с}$ . Абсолютный максимум наблюдался в августе-сентябре ( $112,24 \pm 18,95 \text{ м}^3/\text{с}$ ), что связано последствием сезона муссонных дождей.

По динамическим признакам зона смешения разделяется на два района: 1 — 5,5 км от устьевого бара до песчаного переката, с интенсивным обменом морских вод в придонном слое за период около 12 ч; 2 — выше песчаного переката, с ограниченным водообменом [18].

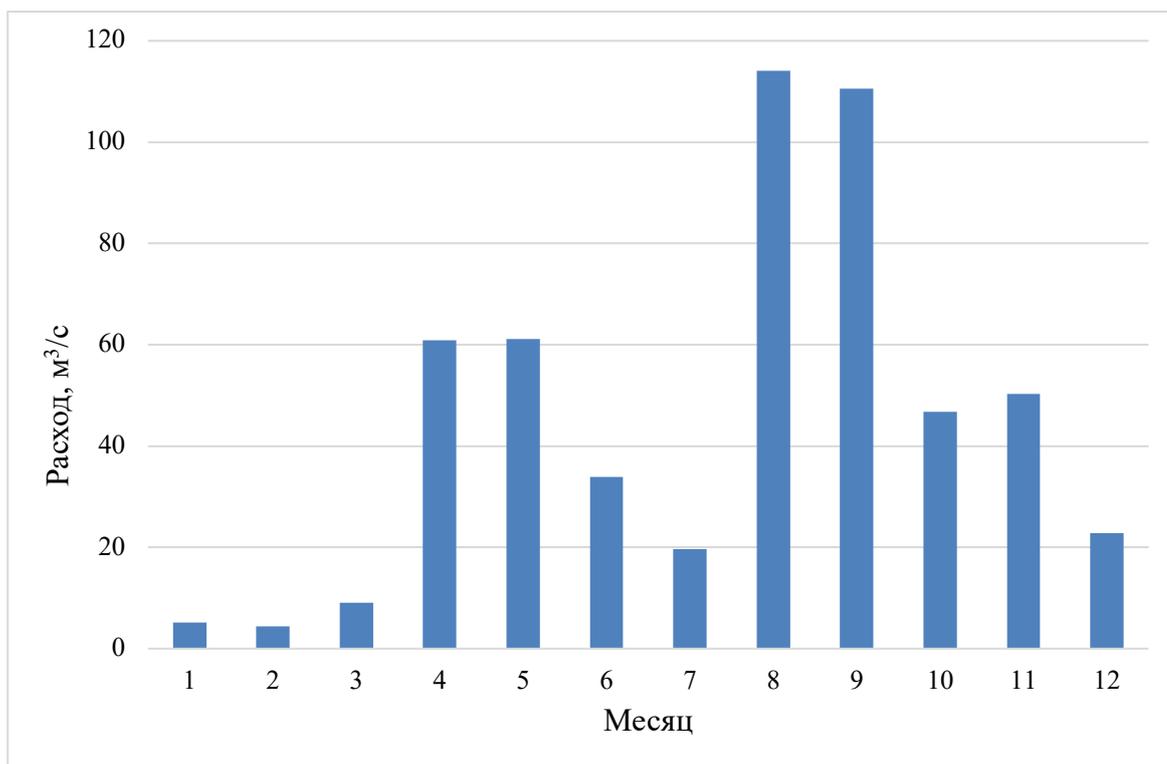


Рис. 9. Расход р. Партизанская в 2012 г. (п. Партизанск) [37]

Режим реки в комбинации с прочими физическими явлениями лимитируют гидрохимический состав воды в том числе. Колебания температуры, мутность, интенсивность и направление турбулентности потока также могут вызывать стратификацию, но основной вклад оказывает именно характерная соленость в эстуарных средах. Галоклин препятствует свободному вертикальному перемешиванию вод из-за их разной плотности. При этом, поступление пресной воды в соленую среду не является достаточным условием для образования сильно стратифицированного эстуария; скорость поступления пресной воды должна превышать скорость перемешивания, которая обычно является функцией приливного воздействия. Соленосная интрузия играет важную роль в распределении химических и биологических параметров. Интенсивность освещенности в водной толще определяет направление продукционно-деструкционных процессов и мутность воды, которая может спровоцировать глубинную гипоксию при размывании берегов в результате нарушения вертикального перемешивания водных слоев, вызывая изменения в окислительно – восстановительных реакциях. Все эти изменения воздействуют на организмы, обитающих в приустьевых областях, и, в особенности, на бентос и сейстон.

В микроприливных эстуариях речной сток играет доминирующую роль, контролирующую распространение соляного клина. Повышенный уровень речного стока имеет тенденцию к перемещению соляной клин вглубь открытой части моря, а в межень соленосные воды имеют тенденцию вторгаться на довольно большие расстояния вверх по

течению. Микроприливы классифицируют как захваченные волны соленой воды. Его среднее положение вдоль эстуарного русла определяется балансом между градиентом бароклинного давления из-за продольной разницы плотности и тормозящей силы, вызванной встречным течением реки [51].

В работе [19] было определено, что для холодного сезона в условиях межени речного стока в поверхностном горизонте наблюдалась регулярная смена направления течения в зависимости от фазы приливов. Графики представлены на рис. 10. Для прилива было характерно направление течения в сторону реки в поверхностном слое со скоростью до 22 см/с. В отлив и в малые воды течение в поверхностном горизонте со скоростью до 21 см/с было направлено в сторону моря. Скорость придонного течения составляла до 18 см/с и было направлено в сторону реки, сменяясь на противоположное (в сторону моря) в короткие промежутки времени продолжительностью 10–20 мин, при уменьшении скорости менее 10 м/с.

В теплый сезон в условиях большего стока реки течение в поверхностном горизонте со скоростью до 67 см/с было ориентировано в направлении моря в течение почти всего периода наблюдений. В период полных вод скорость течения снижалась до 2–3 см/с. В случае совпадения нагонного ветра со средней скоростью 4 м/с с приливной фазой течение со скоростью до 10 см/с в поверхностном горизонте на короткие периоды (15:00–16:00) было направлено в сторону реки. Течение вод придонного горизонта в полные воды и в отлив течение либо прямым со скоростью до 12 см/с, либо знакопеременным. В малые воды и в прилив скоростью достигала 18 см/с, а направление менялось

Так, скорость течения на поверхности выше в сравнении с зимним сезоном, что напрямую связано с изменчивостью расхода реки. В теплое время года течение у дна часто меняет свое направление, а скорость течения, направленного в реку, меньше в сравнении с зимним периодом.

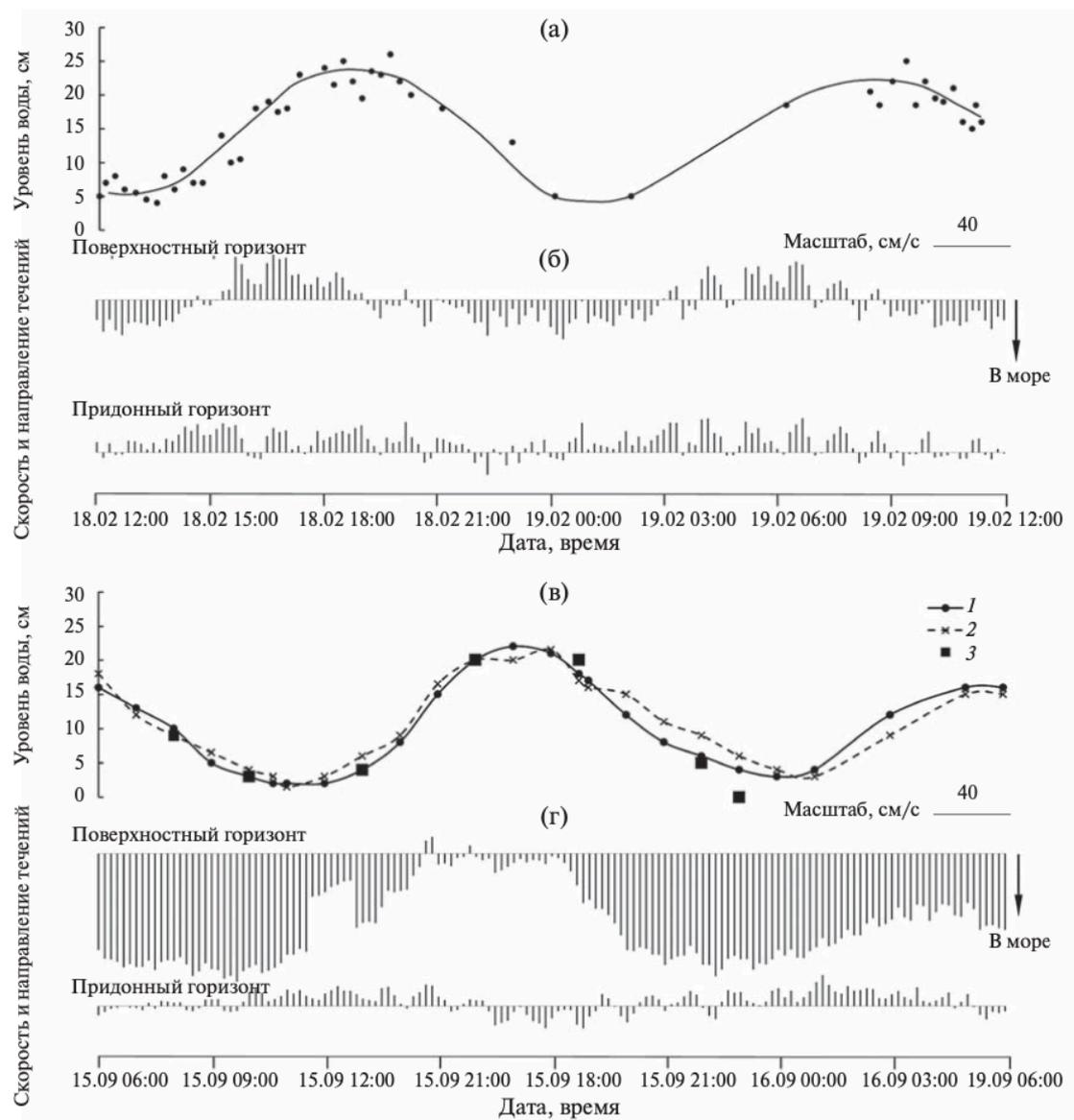


Рис. 10. Уровень воды, величина и направление течения в районе АБС в феврале 2014 г. (а, б) и сентябре 2015 г. (в, г). 1, 2, 3 – изменчивость уровня воды в створах, удаленных соответственно на 1.8, 3.3 и 11.1 км от устьевоего бара реки (станции 11, 9, 3) [18].

Влияние живых организмов и продуктов их жизнедеятельности сказывается на растворенных в воде газах, таких, как кислород и двуокись углерода. Для летнего периода характерен фотосинтез, когда растительные организмы ассимилируют углерод и выделяют кислород. Зимой же фотосинтез замедляется (но может продолжаться в небольшом количестве подо льдом), концентрация углерода увеличивается, а кислорода – уменьшается.

Вертикальная изменчивость физических и химических свойств градиента солености оказывает решающее влияние на состав сообщества и первичную продукцию. Таким образом, динамические процессы играют решающую роль в регулировании биологической продукции эстуариев и качества воды.

Наиболее значимый фактор для зимнего сезона — наличие сплошного ледяного покрова на открытой части акватории. Ограничения проникновения фотосинтетической активной радиации в воду накладывает и наличие снега на льду. Помимо этого, вертикальное перемешивание в результате зимней конвекции влияет на изменение гидрохимических параметров, а отсутствие ветрового перемешивания и повышенная прозрачность вод обеспечивает более высокую продуктивность перифитона в зимний сезон (Барабанщиков, 2015). Высокая концентрация растворенных в воде минеральных солей может быть связана с циркуляцией вод, в результате которой остатки мертвых организмов, минерализованные бактериями, поднимаются со дна в верхние слои, и тем самым влияют на «вспышки» фитопланктона.

Поверхностный слой во внутренней эстуарии в традиционном представлении характеризуется почти пресной речной водой, с клином солоноватых вод у дна (если глубина достаточно большая). А во внешней эстуарии поверхностный слой состоит из шлейфа солоноватых вод, в придонном слое преобладают солёные морские воды.

Для зимнего периода характерны абсолютные минимумы температуры воды, что связано с наличием льда на поверхности и зимней вертикальной конвекцией в толще воды. Из-за смены питания реки зимой в реку поступают главным образом подземные воды, бедные кислородом, а наличие льда блокирует обмен с атмосферой. Возможно, на аномальную температурную стратификацию воды подо льдом могли повлиять примеси биологического происхождения (клетки фитопланктона, бактерии и растворенная автохтонная органика). Температура воды не достигала 4 °С – температура максимальной плотности – даже у дна, что может быть связано с небольшой глубиной участка. При этом, более холодные воды тяготеют к мористой части, где было зафиксировано -1,5 °С на глубине 3 м; средняя температура воды 0 °С.

Распределение солёности имеет типичный характер для микроприливных русловых эстуариев [13], т.к. на всем исследуемом участке клин осолоненных вод распространился вглубь русла. Подледный слой воды – наиболее распресненный, солёность колеблется в пределах до 5‰. Можно считать, что все пространство от устьевого бара до вершины ЗС поверхность эстуарного барьера [13], занято водами с солёностью 1–8‰ и имеет максимальное протяжение и занимает. Ниже глубины 2 (м) солёность увеличивается, где формируется устойчивый придонный слой с солёностью 33‰, который формирует градиент солёности около 30‰/м. Формирование такой стратификации связано с малой турбулентностью речного потока в период низкой водности и отсутствием ветрового перемешивания при ледоставе.

ЗИМА

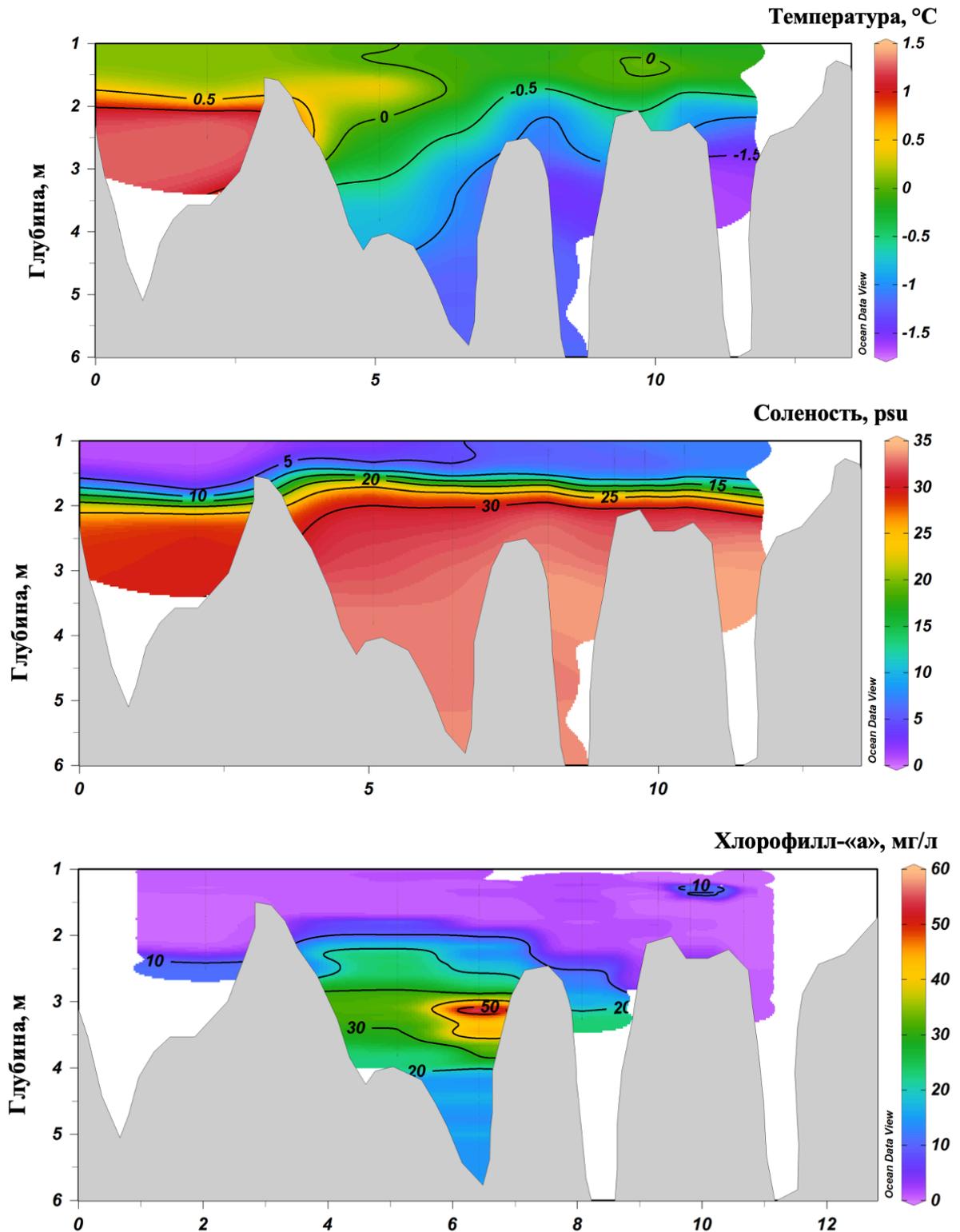


Рис. 11. Распределение температуры, солености и концентрации хлорофилла "а" в зимний период

Весной произошел спад содержания хлорофилла-а. Весенний пик фитопланктона может быть связан с вегетационным периодом микроводорослей. Концентрация хлорофилла-а на исследуемой акватории была практически однородной 3,5 мг/л, с явным пиком (29 мг/л) в центральной части – в 8 км от устьевого бара. Практически однородная по концентрации хлорофилла-а акватория отличается вспышкой в своей центральной части. Этому можно дать следующее объяснение: биогенные элементы, являющиеся основной и наиболее важной составляющей компонентой развития и роста фитопланктона, осаждаются на дно водоема. При этом, пик концентрации хлорофилла наблюдался в районе мелководья. Возможно, в данном районе происходило интенсивное перемешивание и взмучивание верхнего слоя осадка, что как следствие могло формировать дополнительный поток биогенных веществ.

Вода имеет неоднородный прогрев по площади, однако, классическая вертикальная стратификация сохраняется: поверхностный слой до 3 м – наиболее теплый, - с температурой 10-12 °С, придонный слой в глубоководной мористой части – наиболее холодный, с температурой 5-6 °С.

В период открытого русла протяженность эстуарного барьера уменьшается, а наклон изогалин существенно возрастает. Распределение солёности четко показывает границы между рекой и эстуарием и повторяет особенности температурного распределения за конфигурацией солёносной подповерхностной интрузии. Полностью пресный речной сток распространяет свой «язык» по всей толще до 6 км, а в поверхностном слое до 11 км. Галоклин возникает на глубине 3 м, где солёность резко начинает возрастать, достигая 30 ‰ и абсолютного максимума 35 ‰ у дна.

# ВЕЧА

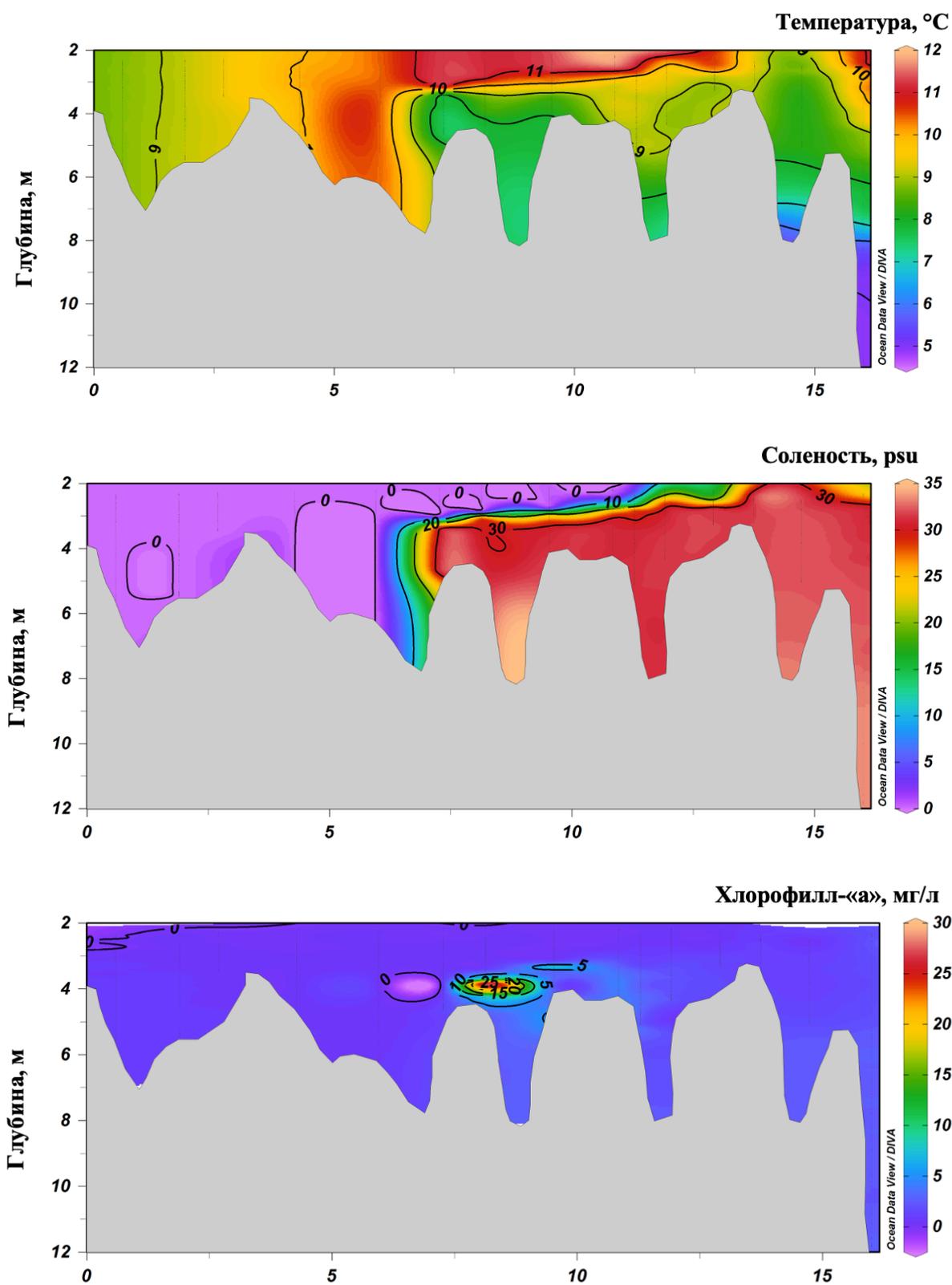


Рис. 12. Распределение температуры, солености и концентрации хлорофилла "а" в весенний период

В летний период температура воды вдоль эстуария была относительно однородной. Наибольшие температуры 20-21 °С были зафиксированы в поверхностном слое до 3 м, промежуточный слой с температурой 18-19 °С являлся наиболее мощным и мелководных частях достигал дна. Наименьшая температура была характерная для эстуария, 16 °С.

Рассматривая, разрез по солености, можно заметить, что клин соленых вод распространился глубоко в реку, на 5 км дальше, чем в весенний период. В работе [19] показано, что приливные колебания уровня распространяются до галечного переката, расположенного на расстоянии 12.7 км от устьевого бара. При этом приливная волна распространяется с небольшим отставанием волны по фазе и не выходит выше этого переката. Проникновение клина осолоненных вод вверх по течению распространяется до 8 км от устьевого преимущественно в придонном слое. Речная вода вовлекает за собой морскую в верхней части эстуария за счет эффекта вовлеченности.

Очаг «цветения» фитопланктона расположен ближе к устьевой части, над мелководным порогом, и составил 52 мг/л. В летний период фитопланктон достигает максимальных размеров и может продуцировать достаточное количество кислорода, тем самым обогащая воду. Дожди приводят к резкому увеличению потока биогенных элементов в эстуарий, что также способствует развитию фотосинтеза. Летний прогрев вод повышает интенсивность продукционно - деструкционных процессов.

# ЛЕТО

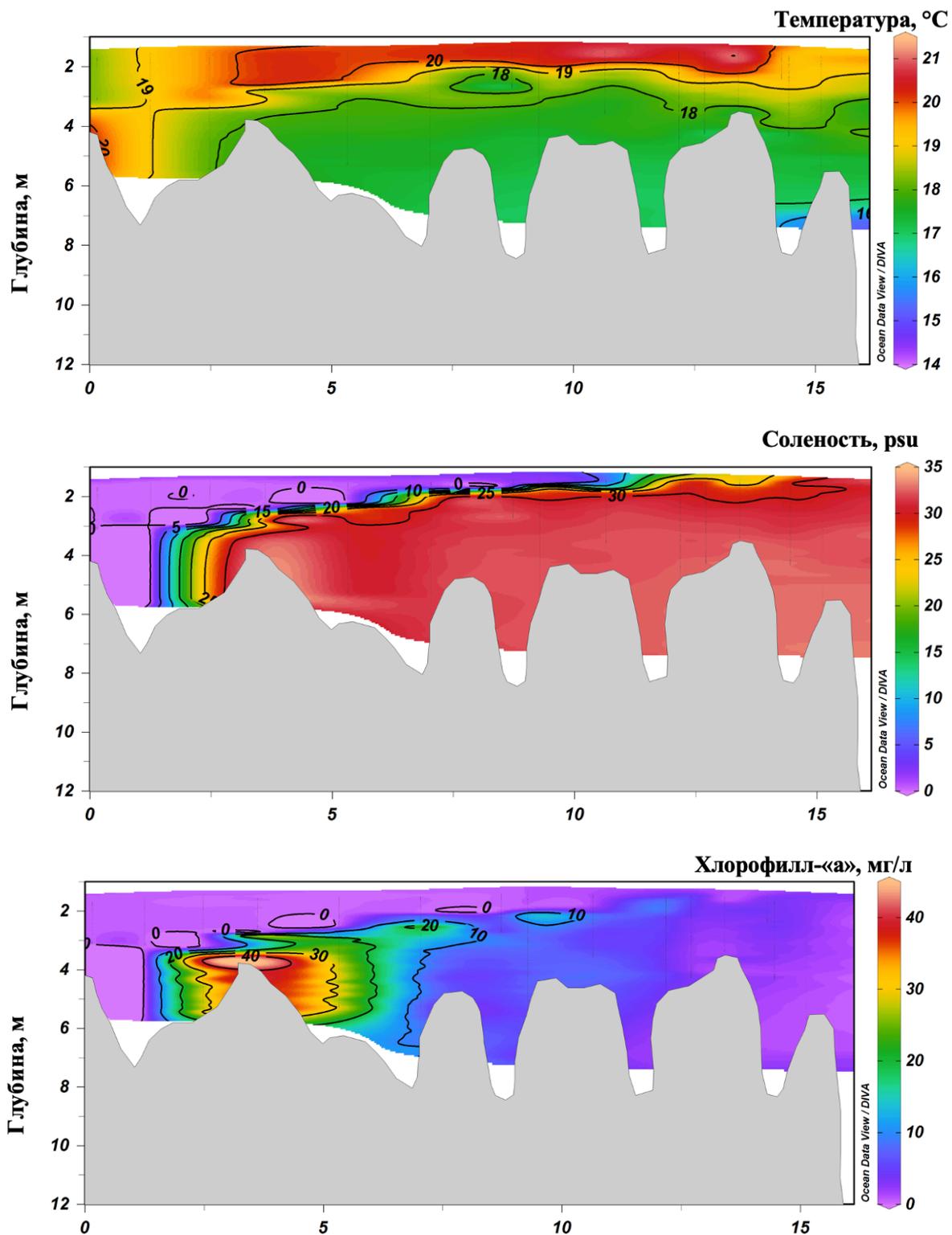


Рис. 13. Распределение температуры, солености и концентрации хлорофилла "а" в летний период

Осенью речной сток резко падает, по сравнению с летним периодом. Для осеннего периода характерно смещение максимума хлорофилла-а ближе к мористой части и общее уменьшение концентрации, что является нормальным для этого сезона (связано с завершением осеннего цветения). Локальный участок над мелководным порогом являлся очагом «цветения», концентрация достигала 39 мг/л, но потом быстро уменьшалась, и большая часть исследуемого участка была обеднена фитопланктоном. Это связано с закономерным увеличением деструкционных процессов при смене сезонов от весны к осени, сопровождающихся снижением продукции фитопланктона. Низкое содержание хлорофилла в речной части эстуария обусловлено лимитированием ПП светом. Вода может иметь высокую мутность и содержание ГВ, что обуславливает высокое значение суммарного коэффициента ослабления света в реке.

Распределение солености схоже с летней картиной, однако речной плюм распространился на большее расстояние в связи с сезонным половодьем – до 10 км в поверхностном слое. Соленосный клин (30-35‰) распространяется в глубинном слое и полностью в открытой части эстуария. Галоклин находится на глубине 1,5 м на границе река – эстуарий. Циркуляция усиливается до мелководного переката, который из-за трения препятствует дальнейшему распространению придонных вод.

В заключении важно отметить, что при увеличении расхода реки, размеры эстуарного барьера уменьшаются. В период повышенного речного стока смешение речных и морских вод интенсифицируется из-за более высокой турбулентности и ветрового перемешивания. Ветер и сгонно-нагонные явления способны усилить компенсационный поток высокосолёных вод в сторону реки.

# ОСЕНЬ

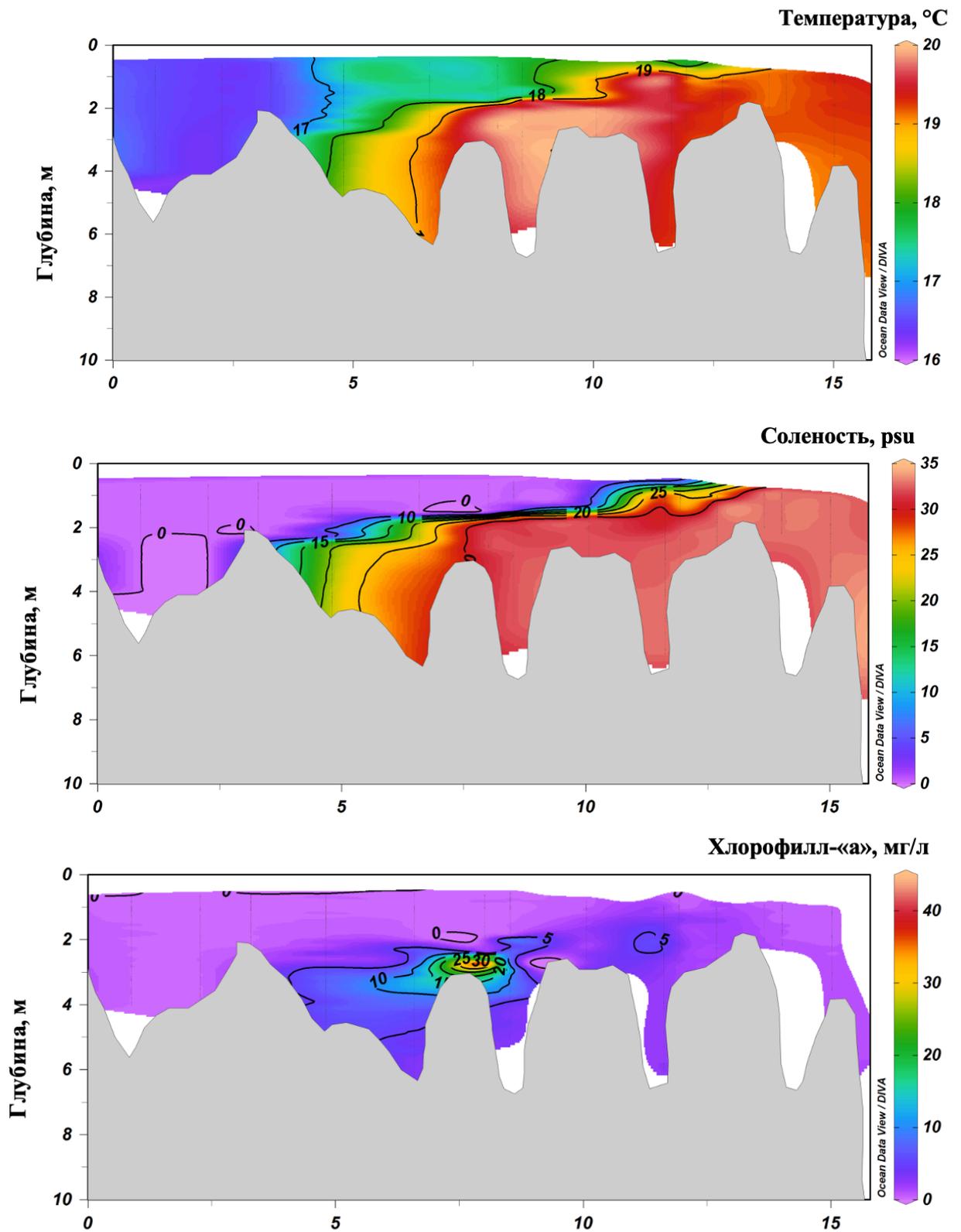


Рис. 14. Распределение температуры, солености и концентрации хлорофилла "а" в осенний период

## 4.2 Особенности подледного «цветения»

Характерная локализация процессов первичной продукции и деструкции органического вещества в эстуариях определяется структурой вод и сезонным изменением. Однако, эта связь между пространственной структурой эстуарных биоценозов и особенностями размещения первичной продукции и деструкции до сих пор не до конца определена в эстуариях залива Петра Великого.

Особенно интересным является подледное распределение хлорофилла-а. Большинство гидрохимических элементов претерпевает коренное изменение своей структуры на границе река-море, т.к. 90-95% взвеси выпадает в осадок в маргинальном фильтре [12]. В это время происходят процессы коагуляции и флокуляции речных вод при впадении их в море. Электролитическая способность морской воды провоцирует выпадение в виде флоккул также растворенного органического вещества и железа, возникают сильные сорбенты. Соответственно, образование и сохранение большого количества питательных веществ в период ледостава благоприятствует развитию холоднолюбивых видов водорослей, сопровождающиеся процессами биофильтрации и биоассимиляции.

В реках, при слабом развитии биологических процессов и при наличии кислорода в питающих их грунтовых водах, содержание кислорода в основном следует его растворимости при данной температуре [1]. Активная вегетация фитопланктона протекает при условии, что скорость прироста превышает потребление фитопланктона зоопланктоном [46]. На основе гипотезы колебаний ограничивающего фактора (Oscillating control hypothesis) [64, 65], срок начала интенсивного продуцирования органического вещества (ОВ) фитопланктоном определяется формированием устойчивой стратификации водной толщи или опреснением поверхностного слоя при таянии льда, либо за счёт его нагревания солнечным светом. Также особую роль играет интенсивность ветрового перемешивания [11]. Отсюда следует, что для формирования «цветения» необходим комплекс условий: отсутствие сильного ветрового перемешивания при достаточном потоке плавучести и частичное таяние льда, которое сопровождается опреснением поверхностного слоя. По предположению Х. Свердупа, существует понятие «глубины критической освещенности», до которой среднее количество света, которое получает фитопланктон, при равномерном перемешивании, провоцирует более ускоренный фотосинтез в клетке водорослей по сравнению со скоростью деструкционных процессов.

Избыточная масса фитопланктона, не съеденного зоопланктоном, подвергается деструкции с потреблением кислорода и выделением углекислого газа. Многие эстуарии

характеризуются минимальной продуктивностью зимой и максимальной продуктивностью летом, а не весной [68].

Абсолютный максимум 52 мкг/л за весь сезонный период наблюдений зафиксирован именно зимой, а не летом, что является неким стандартом на глубине 3,3 м вблизи мелководного порога. Это связано с тем, что подо льдом была сформирована благоприятная среда при том, что питательные вещества так же сохранялись, лед пропускал достаточно света для фотосинтеза фитопланктона, а отсутствие обмена с атмосферой препятствовало расходу углекислого газа. Можно предположить, что подо льдом активно происходила минерализация, когда БЭ возвращались в среду в результате жизнедеятельности планктона и бактерий. Активное развитие фитопланктона стало источником дополнительной продукции органического вещества, требующий дополнительных затрат кислорода на свою утилизацию. Сформировавшийся устойчивый пикноклин может рассматриваться в качестве жидкого дна, на котором скапливается фитопланктон. В сочетании со стратификацией водной толщи это приведет к ускоренному истощению запасов кислорода в водоемах и возможному ухудшению качества воды. Таким образом, фотосинтезирующие гидробионты оказались в «закрытой системе» и продолжали свои продукционные процессы. В данном случае, концентрация кислорода не опускалась ниже 7,6 мг/л, что исключает существование заморных условий. Таким образом, в эстуарии был зафиксирован уникальный для данной акватории пик подледного «цветения» фитопланктона.

Предположительно, столь высокие концентрации сохранялись до того момента, когда запас хотя бы одного лимитирующего биогенного элемента будет израсходован, и темп деструкции будет превышать продукцию. Оценку деструкции органического вещества и дыхания также может дать AOU (Apparent Oxygen Utilization) или «кажущееся потребление кислорода», выражающееся в разнице между концентрацией кислорода в состоянии равновесия с атмосферой при температуре и солености *in-situ* и фактической измеренной концентрацией кислорода. В среднем, на исследуемом участке зимой значения AOU были отрицательными (-60,9 мкмоль/л), следовательно, содержание кислорода больше, чем в водах, находящихся в равновесии с атмосферой и в воде продукционные процессы преобладали над деструкционными.

Таким образом, рассмотрение пространственной неоднородности гидрохимических характеристик эстуария позволило выявить места наиболее активного фотосинтеза в период ледостава в процессе жизнедеятельности фитопланктона, когда истощение кислорода проходило медленнее, чем его выделение.

Более детальное рассмотрение особенностей распределения кислорода позволяет лучше понять причины подлежащего цветения. На рис. 15 видно, что сезонный ход распределение кислорода выражен четко. Наибольшие общие концентрации были характерны для зимнего периода, что является очевидным, т.к. растворимость кислорода наименьшая при низких температурах.

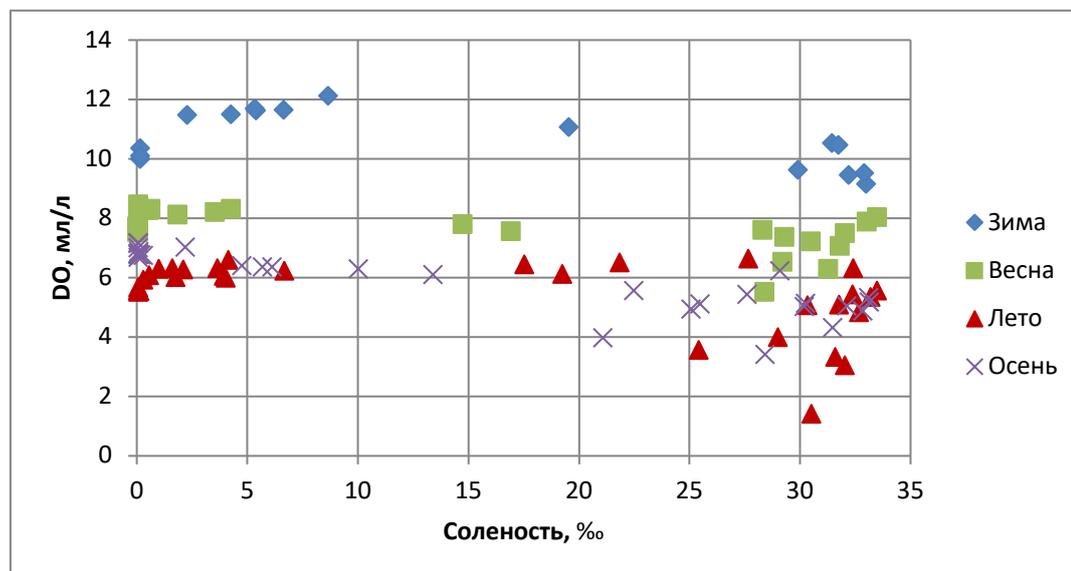


Рис. 15. Распределение концентрации растворенного кислорода в зависимости от солености воды по сезонам

Общим для всех сезонов является обратно пропорциональная зависимость концентрации кислорода от солености: менее соленые, речные воды, были лучше растворяли кислород, нежели соленые морские.

Диаграммы размаха (рис. 16-21) позволяют лучше увидеть изменчивость в течении года и диапазон концентрации кислорода на двух горизонтах. По оси абсцисс представлены агрегированные данные в каждый из четырех сезонов года, а по оси ординат -соответствующее значение параметра. Цветной блок представляет разброс второго (25-50%) и третьего (50-75%) квартилей, а горизонтальная линия в нём - медиану всего распределения. Хвосты блока показывают соответственно первый и четвертый квартили распределения величины – минимальное и максимальное значение.

Так, поверхностный слой в целом был лучше насыщен кислородом в течении всего года, максимум приходился на зиму, когда низкая температура воды способствовала высокой растворимости газов (~11,5 мг/л) и происходил активный фотосинтез, а минимальные значения (~6,75 мг/л) были характерны для лета, когда преобладали процессы деструкции и потребления кислорода. Для придонного слоя сохраняется общая тенденция по сезонам, но концентрации смещаются в меньшую сторону. Примечательно,

что летом была зафиксирована гипоксия (1,5 мг/л), а большой диапазон значений связан с большой разницей между характеристиками придонного горизонта в реке и внешнем эстуарии.

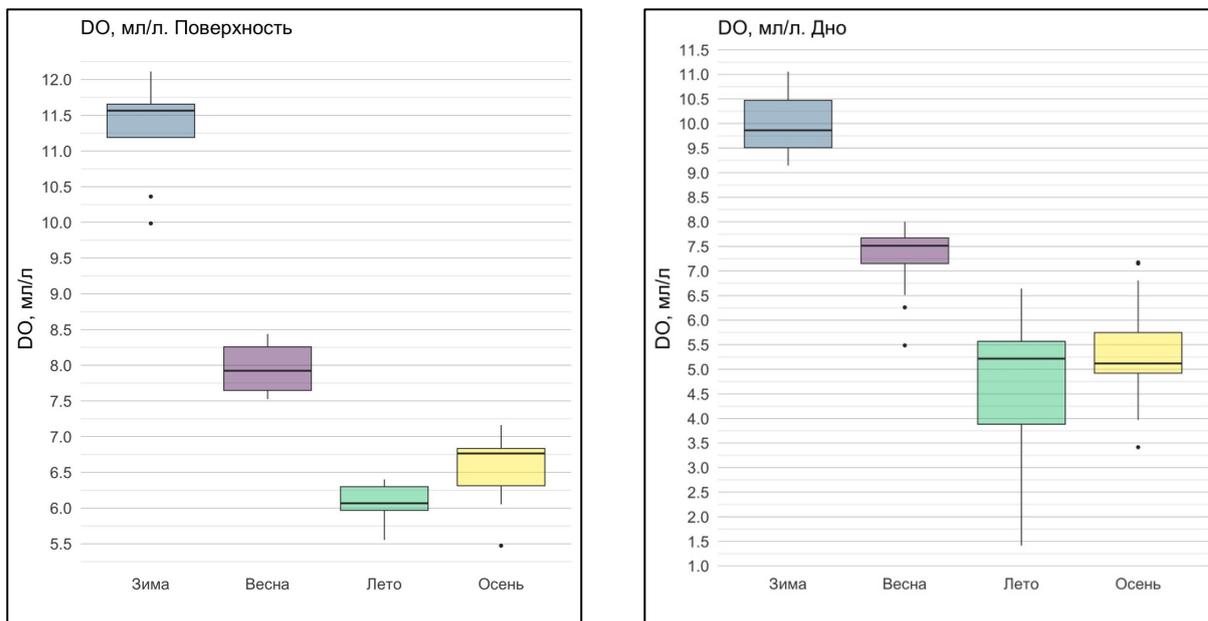


Рис. 16. Диаграмма размаха концентрации растворенного кислорода (DO)

В работе отдельно не отмечаются особенности суточных изменений параметров кислотности воды, а основной фокус, как и в первой части работы, сводился к обнаружению характерных различий гидрохимического состава вод из разных мест пробоотбор и отдаленности от устьевого бара. Важно отметить, что каждый из измеряемых показателей качества воды в отдельности, хотя и несет информацию о качестве воды, все же не может служить мерой качества воды, так как не позволяет судить о значениях других показателей, хотя иногда косвенно бывает связан с некоторыми из них.

### 4.3 Изменчивость параметров карбонатной системы

Для придонных вод эстуариев характерная следующая особенность. В эстуариях соленосная стратификация очень устойчива и придонные воды могут изолированы от взаимодействия с атмосферой, что чаще характерно для глубинных и придонных вод океана, где воды не подвергаются нагреву/охлаждению и поэтому температурная зависимость карбонатных параметров практически никогда не рассматривается.

Щелочность является линейной функцией солености для мористой части эстуария. В речной части эстуария линейность нарушается из-за влияния состава речных вод, который имеет сезонную изменчивость [26]. Содержание общего неорганического углерода в большей степени отклоняется от линейного закона, т.к. величина DIC содержит концентрацию уголекислоты, а ее содержание в морской воде изменяется в значительной степени и зависит, прежде всего, от интенсивности процессов образования/разложения органического вещества.

Изменчивость параметров карбонатной системы в течении года позволяет увидеть их характерные особенности. Водородный показатель изменялся незначительно в течении 4 сезонов, и амплитуда значений для двух исследуемых горизонтов находится в пределах 7,2 - 8,3, за исключением экстремального значения 8,6 летом в придонном горизонте.

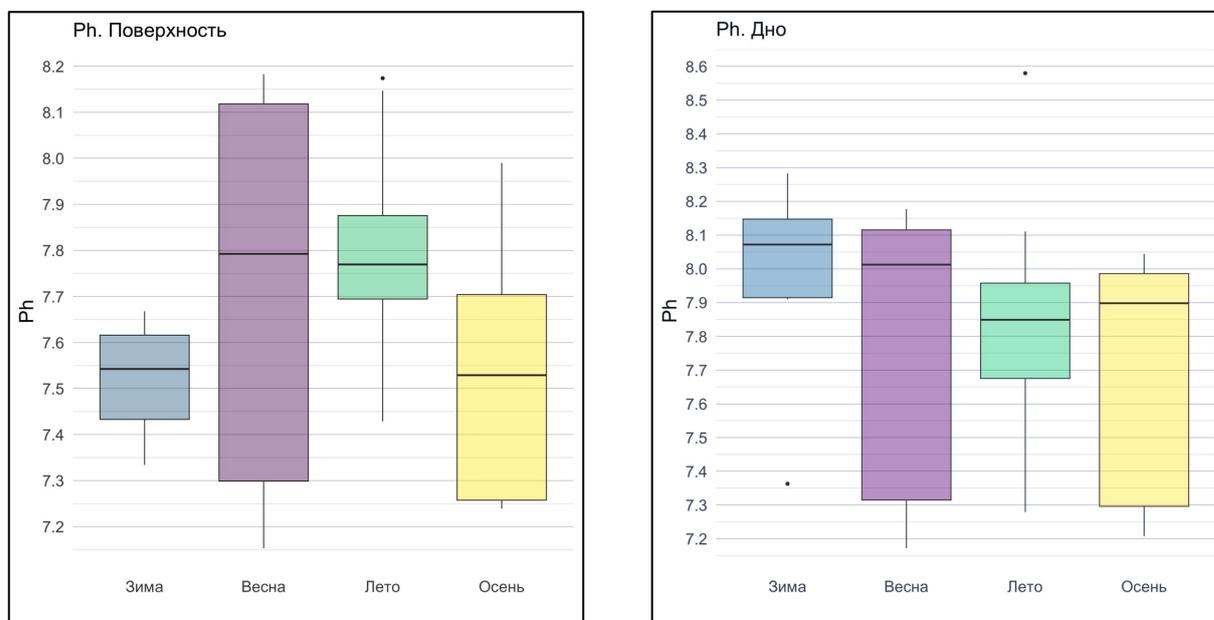


Рис. 17. Диаграмма размаха pH

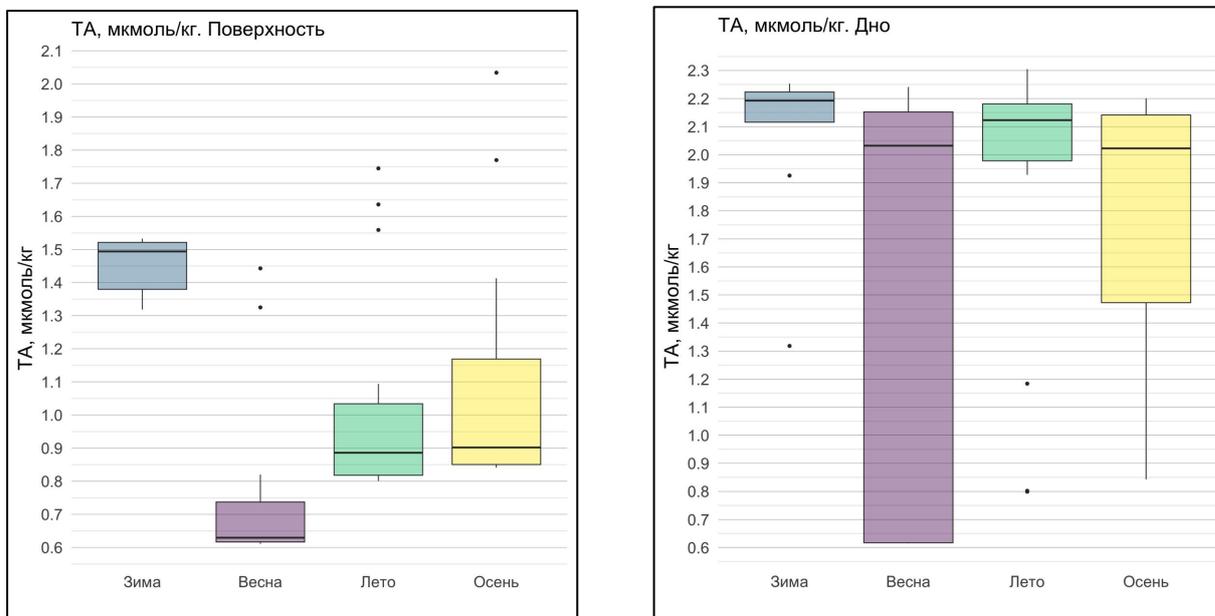


Рис. 18. Диаграмма размаха общей щелочности (ТА)

Изменчивость щелочности и растворенного неорганического углерода напрямую связана с ходом солёности. В целом, поверхностный горизонт можно считать полностью распресненным из-за речного стока, который распространяется «пленкой» до 6‰ над плотными солеными водами. Отсюда, величина ТА (рис. 18) не постоянна, и мы видим закономерное увеличение концентраций от весны (0,6 мкмоль/кг) к осени (0,9 мкмоль/кг). Весенний минимум связан с весенним половодьем и поступлением большого количества карбонатов с речным стоком, а максимум зимой – с увеличением солёности воды подо льдом. Придонные воды в целом характеризуются большими величинами ТА, что также определяется их высокой солёностью, относительно поверхности на всем исследуемом участке.

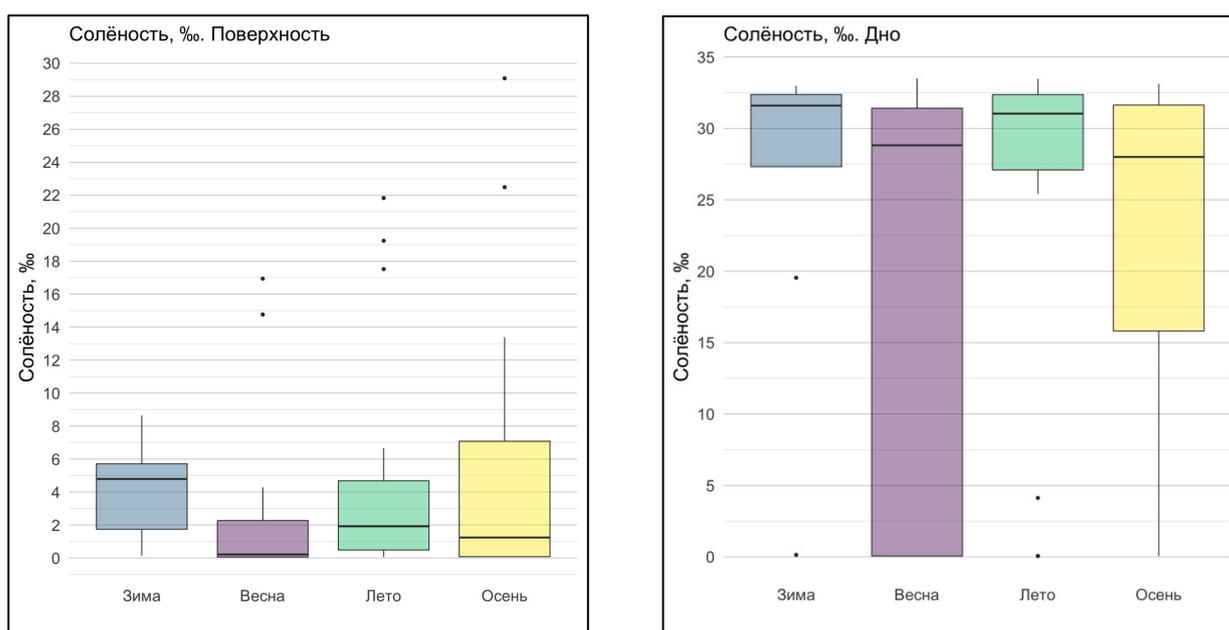


Рис. 19. Диаграмма размаха солёности

Те же самые факторы влияют на изменение DIC – от 0,6 (мкмоль/кг) в поверхностном слое весной до 1,45 (мкмоль/кг) зимой, и амплитуда в придонном горизонте была макмиальной – от 0,6 до 2,0 (мкмоль/кг). Диапазон солености может быть связан с минерализацией лабильного органического материала (в основном глицидов), образующегося в результате лизиса клеток фитопланктона. Таким образом, это означает, что фотосинтетическая активность может косвенно способствовать увеличению DIC (рис. 20), противодействуя ожидаемому снижению в условиях относительно высокой продуктивности. Кроме того, другим механизмом, вероятно действовавшим и приведшим к генерации щелочности, могло быть растворение  $\text{CaCO}_3$ , так как к этому периоду в эстуарии существовали лишь слегка перенасыщенные условия.

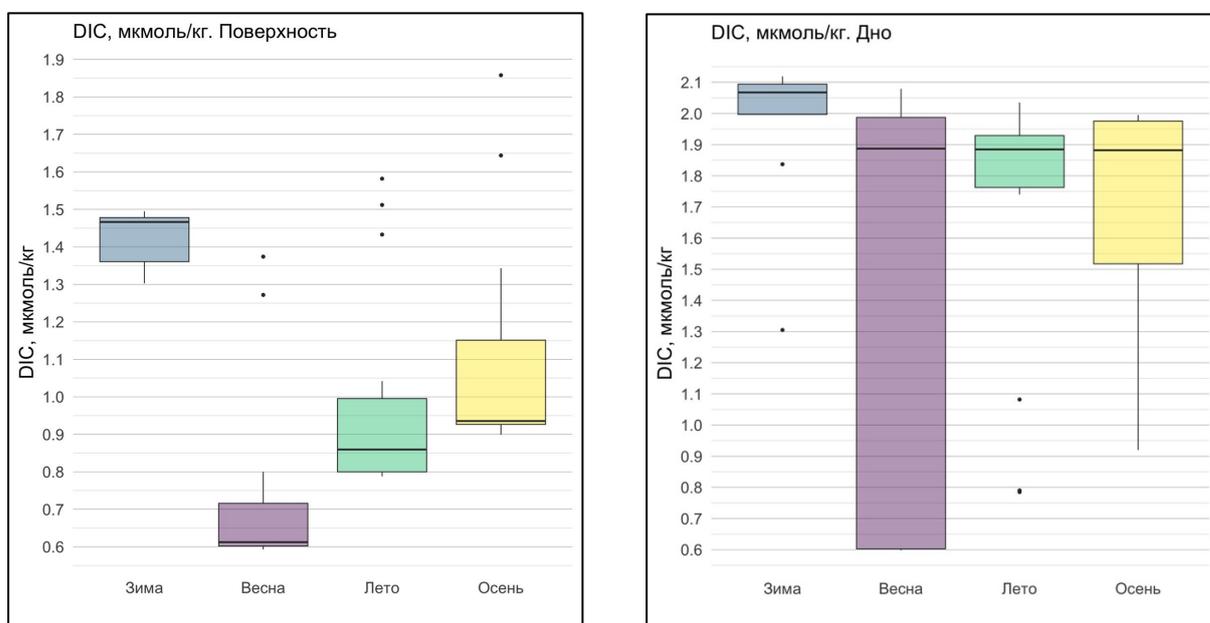


Рис. 20. Диаграмма размаха растворенного неорганического углерода (DIC)

Рассматривая  $p\text{CO}_2$  (рис. 21), можно заметить, что внутригодовой год величины разный на поверхности и у дна (мы также учитываем парциальное давление в придонном горизонте, т.к. глубины исследуемых участков не превышают даже 10 м). В общем виде медианы значений на поверхности воды за каждый сезон года превышают равновесное  $p\text{CO}_2$  и составляют 1400 мкاتم зимой, 450 мкاتم весной, 590 мкاتم летом и 1150 мкاتم осенью. Прослеживается обратная зависимость от pH, т.к. в осенний период pH воды был минимальным и составил 7.2, в то время как абсолютный максимум  $p\text{CO}_2$  также приходился на осень и составил 2380 мкاتم.

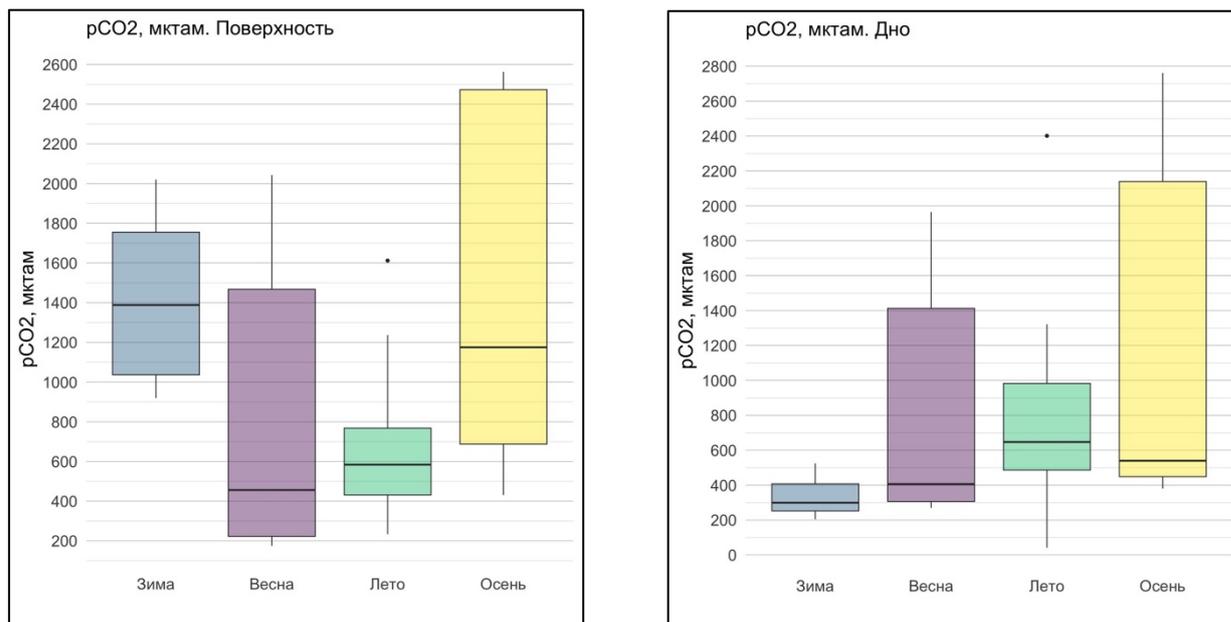


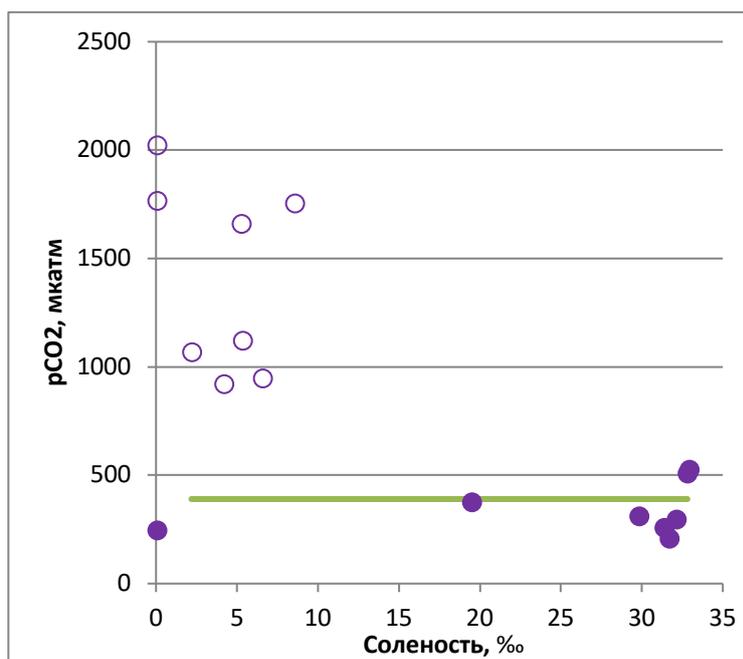
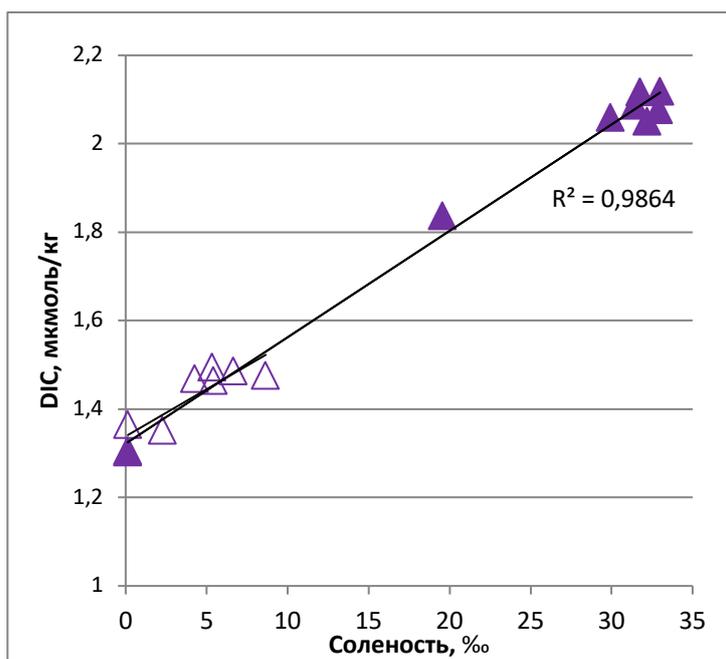
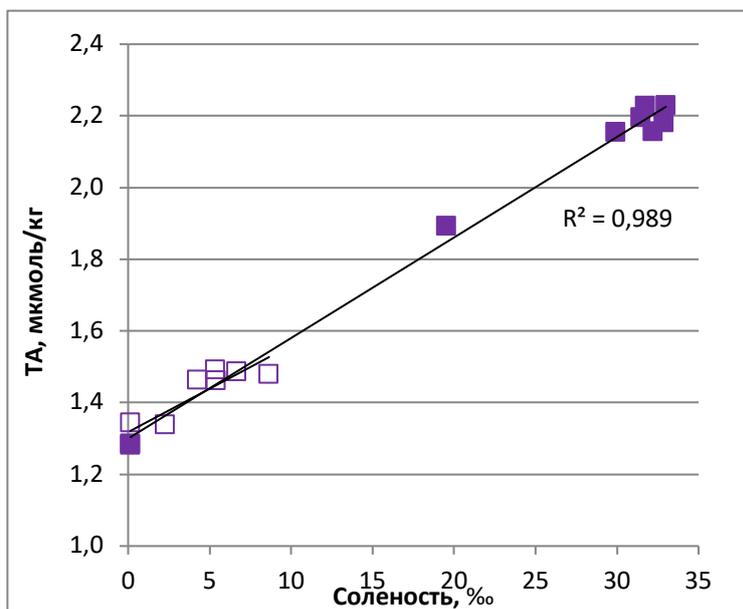
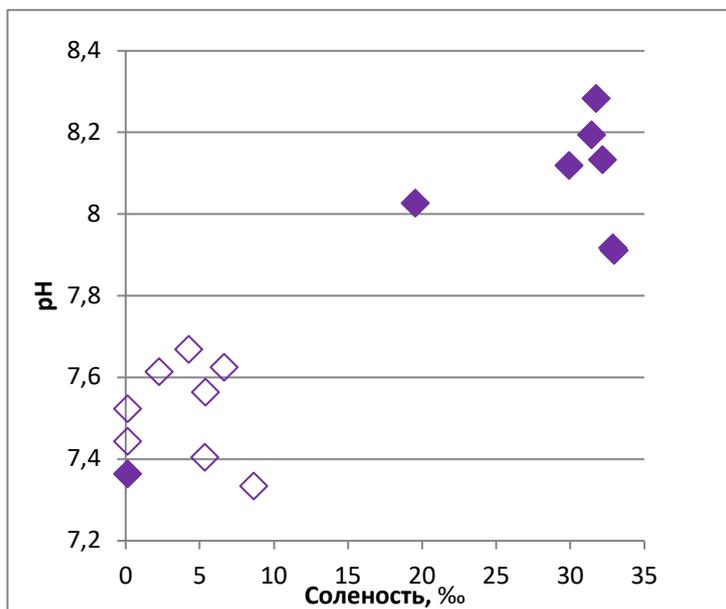
Рис. 21. Диаграмма размаха  $p\text{CO}_2$

Поверхностные воды, наблюдаемые в зимний период, могли подвергаться трансформации при образовании льда. Общий тренд, который сохраняется для всех сезонов: пресные речные воды содержат меньше общей щелочности, и ее величина возрастает по мере приближения к открытому эстуарию или при заглублении (где находится слой соленой морской воды).

Помимо этого, для параметров карбонатной системы были построены диаграммы рассеяния. По оси абсцисс – соленость, как главный значимый лимитирующий фактор в зоне смешения. Пониженная соленость в прибрежной зоне связана с увеличением стока рек или поровых вод, богатых  $p\text{CO}_2$ , что способствует эвазии  $\text{CO}_2$ .

Величина pH зимой варьируется в зависимости от горизонта (рис. 22). Так, для большинства станций, придонные воды были больше смещены в щелочную среду (7,9-8,3), в то время как pH на поверхности (7,3 – 7,7). Это можно связать с зимней конвекцией и преобладанием холодной воды на поверхности. Зависимость щелочности (TA) от солености – прямая, как и для DIC: более соленым водам свойственные высокие значения

ТА и DIC. При этом, перемешивание эстуарных вод с речным плюмом особенно важно в зимний период, когда снеготаяние увеличивает речной сток, тем самым, плюм играет доминирующую роль в формировании определенных значений щелочности. В зимний период происходит преобладание продукционных процессов над деструкционными, на что указывает перенасыщенность кислородом и недосыщенность углекислым газом.  $p\text{CO}_2$  в основном не превышало равновесное значение в придонном слое, но поверхностные пресные воды были источником  $\text{CO}_2$  в атмосферу (919-2020 мкاتم). Диаграмма рассеяния подтверждает теорию, что растворимость  $\text{CO}_2$  уменьшается с увеличением солености [87].



*Рис. 22. Параметры карбонатной системы для зимнего периода в зависимости от солености воды. Закрашенные значки отражают значения придонного слоя, а прозрачные – поверхностного, зеленая линия – среднее значение нормального  $pCO_2$  для 2012 г.*

Поступление карбонатов с речным стоком характеризует увеличение ТА. Наибольшие значения ТА характерны для придонных слоев, т.к. зимой в реке преобладает грунтовое питание, а поровые воды больше всего насыщены  $CO_2$ , поэтому значения близкие к 2,2 ммоль/кг для ТА и DIC – абсолютный внутригодовой максимум. Более того, карбонаты осаждаются на дно (что спустя время в результате хемосинтеза приведет к уменьшению ТА), здесь находится меньше фитопланктона.

Весенний период характеризуется большим разбросом значений pH (7,2-8,2), который связан с разными местами пробоотбора (в эстуарии и в самой реки). При этом, «морские» придонные воды были более однородны по pH 7,7-8,2, нежели «речные». Хорошая согласованность DIC и ТА связана с отсутствием интенсивного перемешивания. Наибольшие значения ТА и DIC и тяготеют к максимальным соленостям – в придонных горизонтах 1,9-2,2 (мкмоль/кг) и 0,5-2,0 (мкмоль/кг), соответственно. После порога солености 24,7‰ значения  $pCO_2$  для зоны смешения на ниже (390 мкатм), в этом случае вода является стоком для атмосферного углекислого газа. Отличительной особенностью было обнаружение  $pCO_2$  меньше равновесного 175 – 257 (мкатм) в поверхностном слое и 277-256 (мкатм) в придонном.

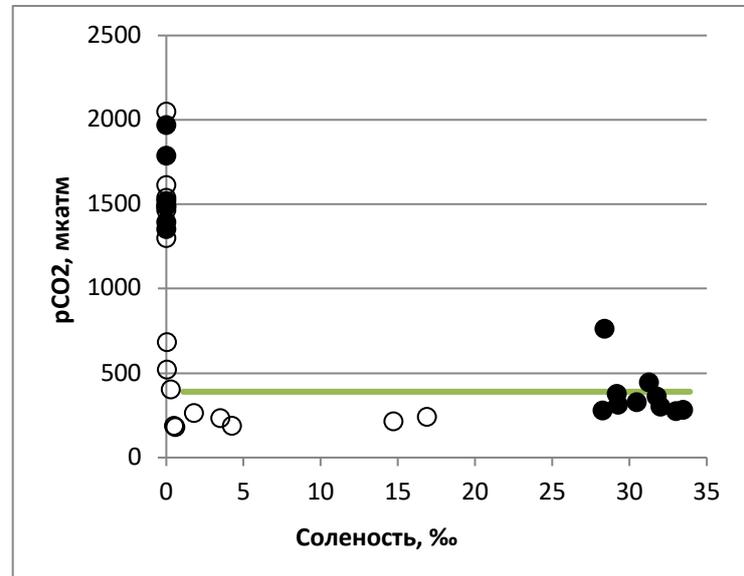
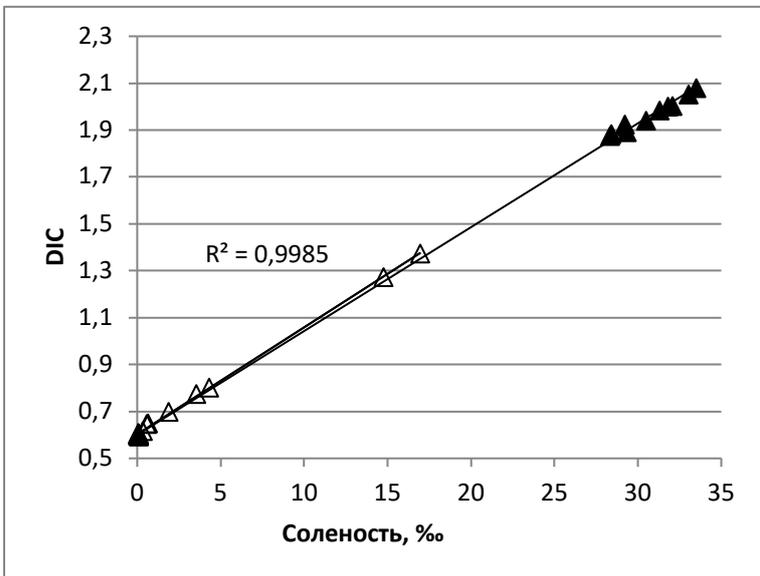
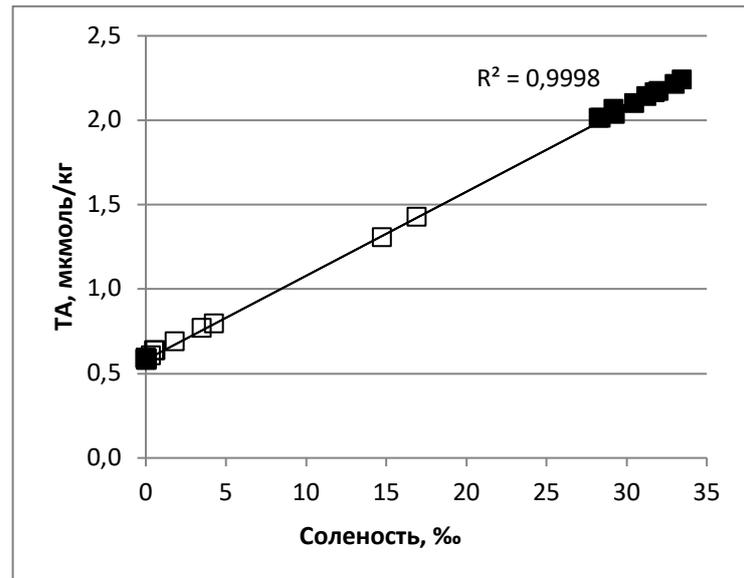
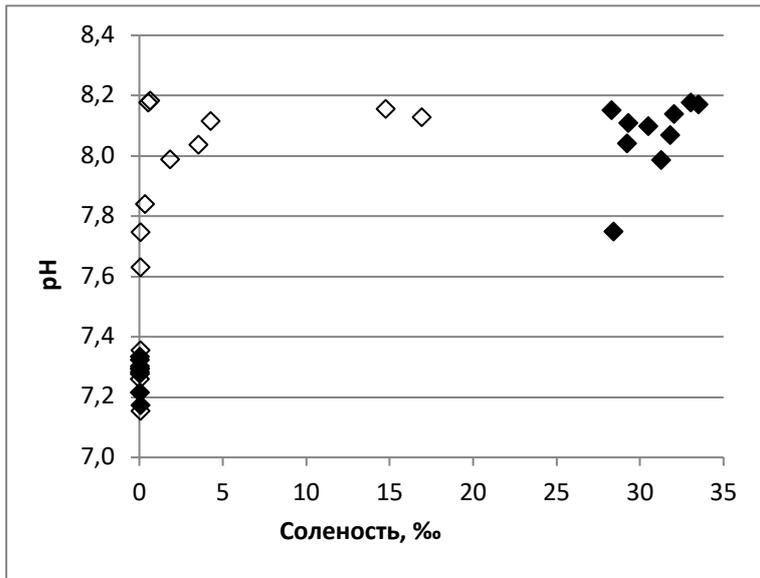


Рис. 23. Параметры карбонатной системы в зависимости от солености воды для весеннего периода. Закрашенные значки отражают значения придонного слоя, а прозрачные – поверхностного, зеленая линия – среднее значение нормального  $pCO_2$  для 2012 г.

Для лета характерен большой разброс значений pH от 7,2 – 8,6 (рис. 24). Можно выделить область с высокой соленостью (>25 ‰), в которой диапазон pH составляет от 7,2 до 8,2, для речных и поверхностных вод соленостью <20‰ диапазон сужается – от 7,4 до 8,2. Зависимости DIC и TA согласуются по горизонтам и величины схожи с остальными сезонами года. Большая часть акватории является источником  $CO_2$ , т.к. значения превышают равновесное 390 мкатм в несколько раз (до 2490 мкатм).

В летний период перемешивание происходит за счет эстуарных течений, и именно оно формирует величины щелочности, из-за этого прямая зависимость от солености, незначительно, но нарушается. Зависимость DIC от TA линейная из-за того,

что аэробное разложение органики влияет в малой степени на ТА и в значительной - на DIC.

Полученные результаты показывают, что в пробах, отобранных на станциях, расположенных в реке и в открытой части речного взморья  $p\text{CO}_2$  сильно отличается и то превышает (1000-2000 мкатм), то оказывается много меньше равновесного значения (взятого за 390 мкатм), соответственно. Парциальное давление газа постоянно растет и к настоящему времени составляет  $\sim 420$  мкатм. В рассматриваемый период воды эстуария преимущественно являлись источником углекислого газа для атмосферы. Это является типичным для подобных акваторий в летний период. Также температурный фактор играет важную роль и в термодинамическом сдвиге карбонатного равновесия, определяя синхронное увеличение  $p\text{CO}_2$  [77].

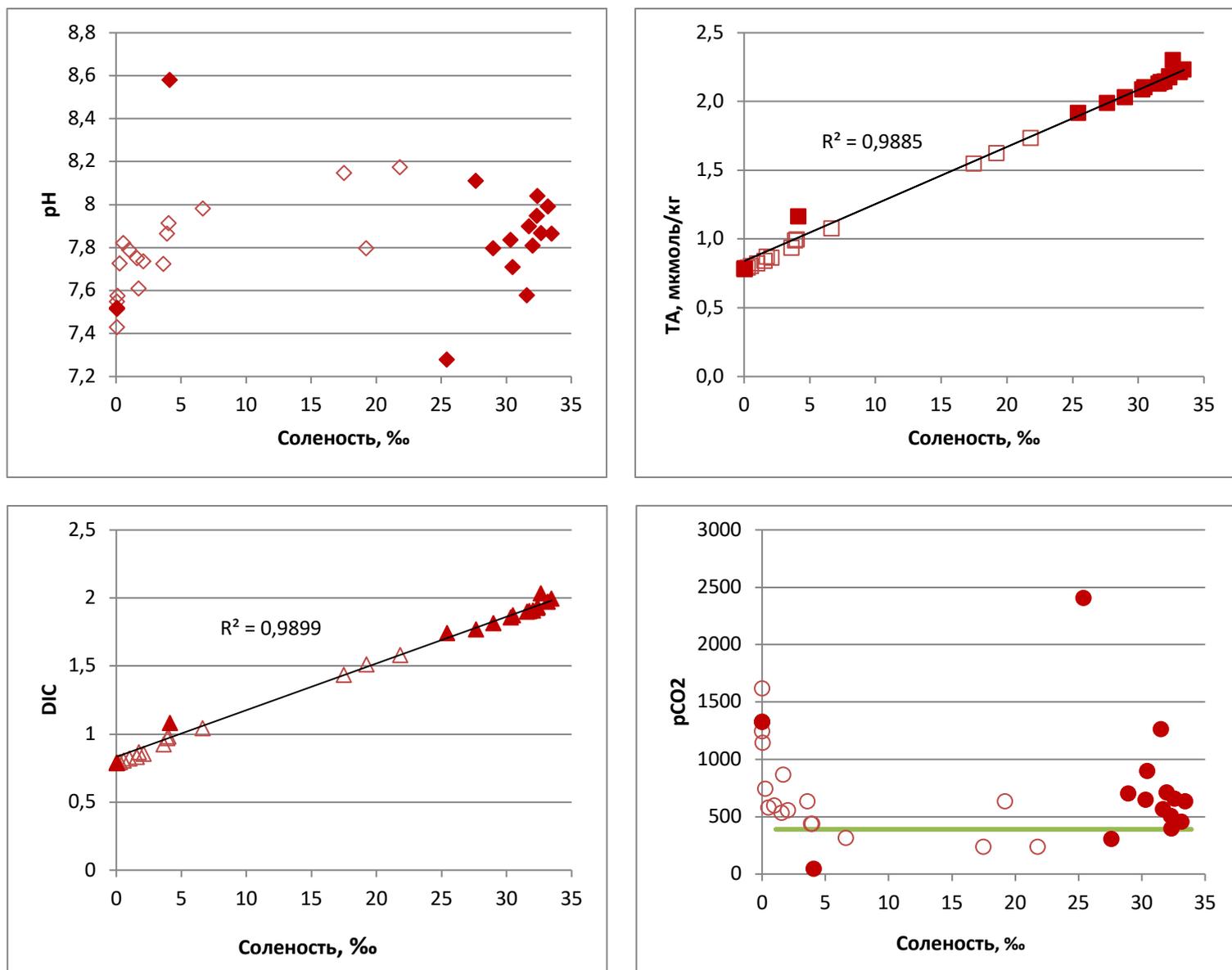


Рис. 24. Параметры карбонатной системы в зависимости от солености воды для летнего периода. Закрашенные значки отражают значения придонного слоя, а прозрачные – поверхностного, зеленая линия – среднее значение нормального  $pCO_2$  для 2012 г.

Осенью речной сток повышается, речной плюм распространяется вглубь залива, поэтому для поверхностного горизонта характерны низкие значения солености. Можно отметить слабую прямую зависимость солености и pH: так, при увеличении солености pH смещался в щелочную среду. Весь исследуемый участок был источником  $CO_2$  в атмосферу (рис. 25).

Таким образом, изменение DIC в зависимости от солености воды в общих чертах повторяет аналогичное изменение щелочности. Частично DIC расходуется при формировании первичной продукции, а возрастает при окислении (деградации, минерализации) ОВ [42]. Поведение DIC отличается от поведения TA более значимым разбросом точек от линейной зависимости, что объясняется продукционными и

деструкционными процессами в эстуарии, поскольку один из компонентов DIC – растворенный  $\text{CO}_2$  – не компонент ТА. Как уже отмечалось, фотосинтез обычно приводит к уменьшению парциального давления  $\text{CO}_2$ , увеличению рН и концентрации растворенного  $\text{O}_2$ , что отчетливо видно весенне-летний период. Асимметричность графиков объясняется различным количеством станций пробоотбора в разные сезоны (зимой препятствие представлял ледостав).

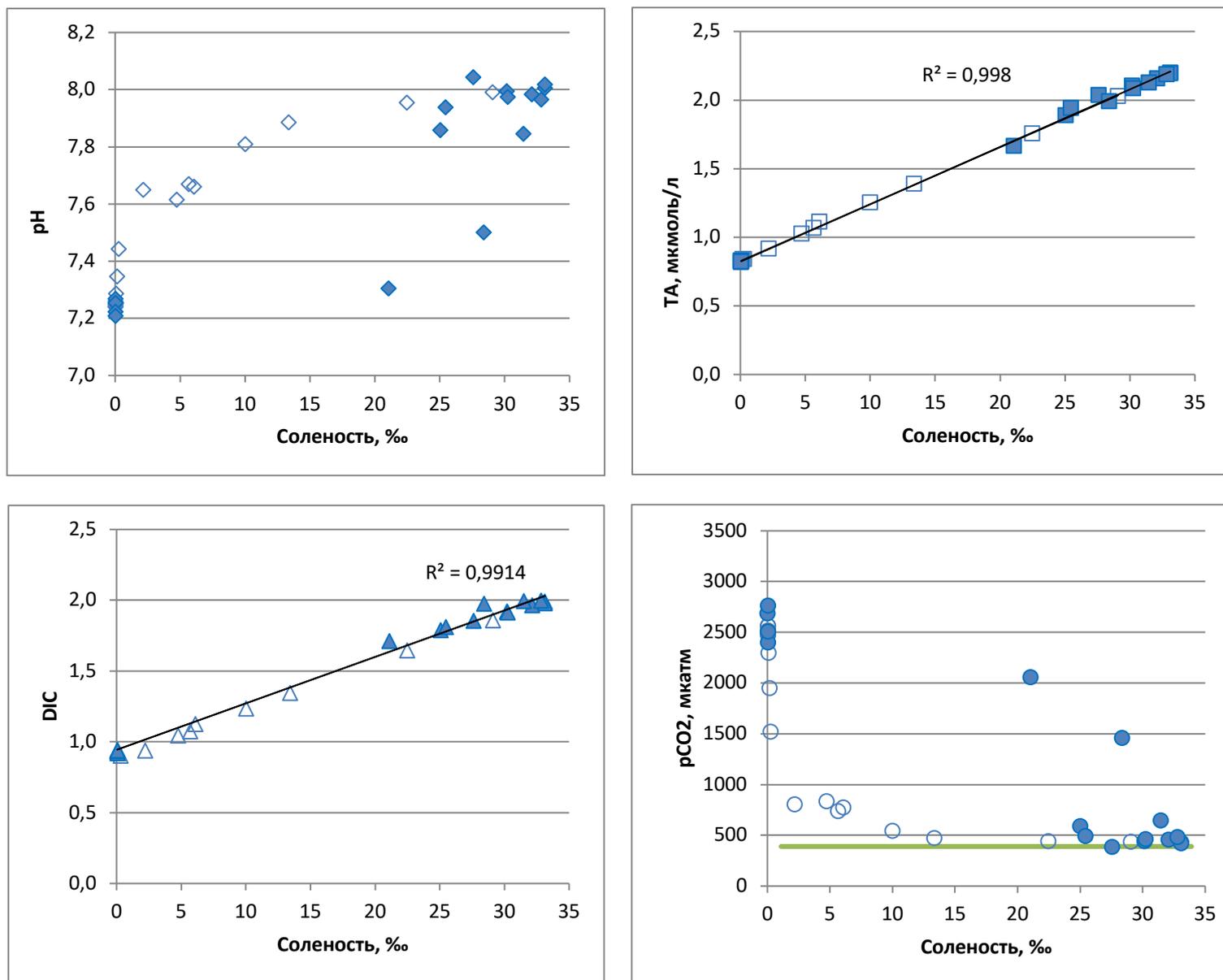


Рис. 25. Параметры карбонатной системы для осеннего периода в зависимости от солености воды. Закрашенные значки отражают значения придонного слоя, а прозрачные – поверхностного, зеленая линия – среднее значение нормального  $p\text{CO}_2$  для 2012 г. (390 мкатм)

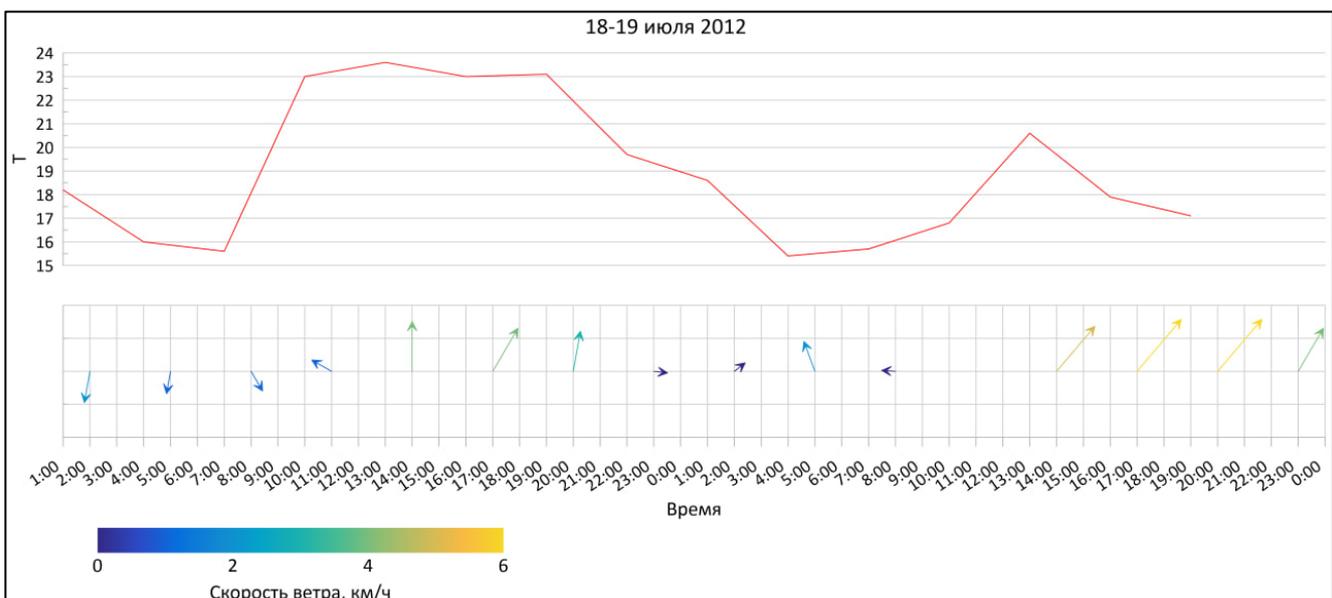
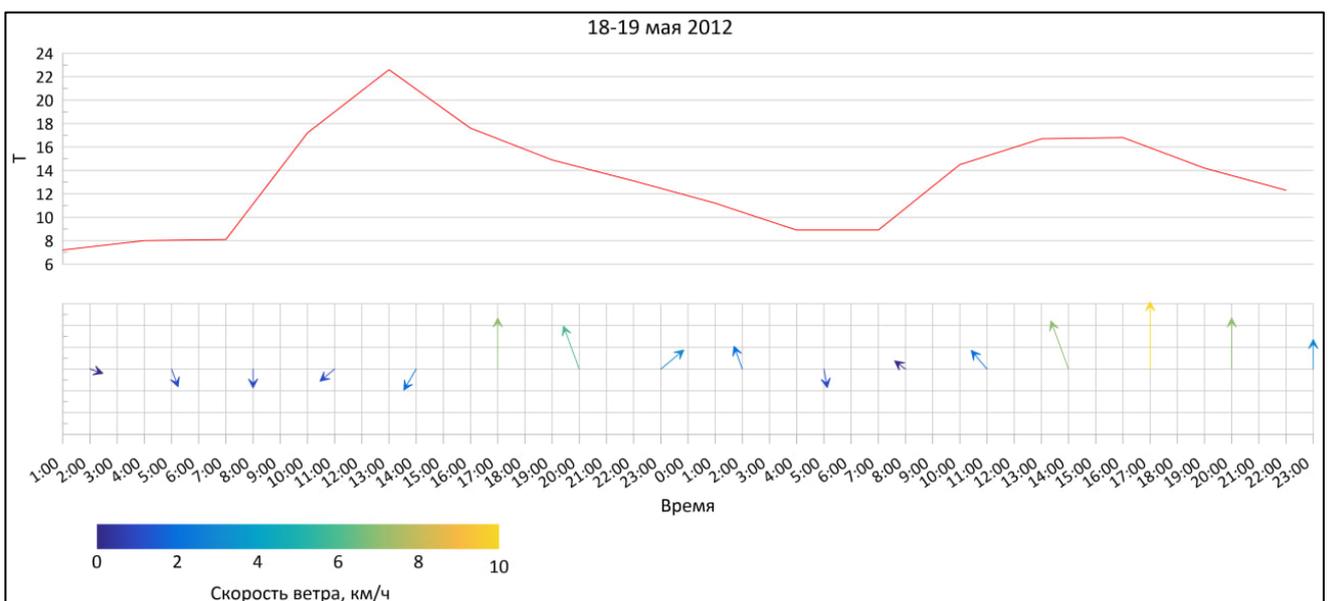
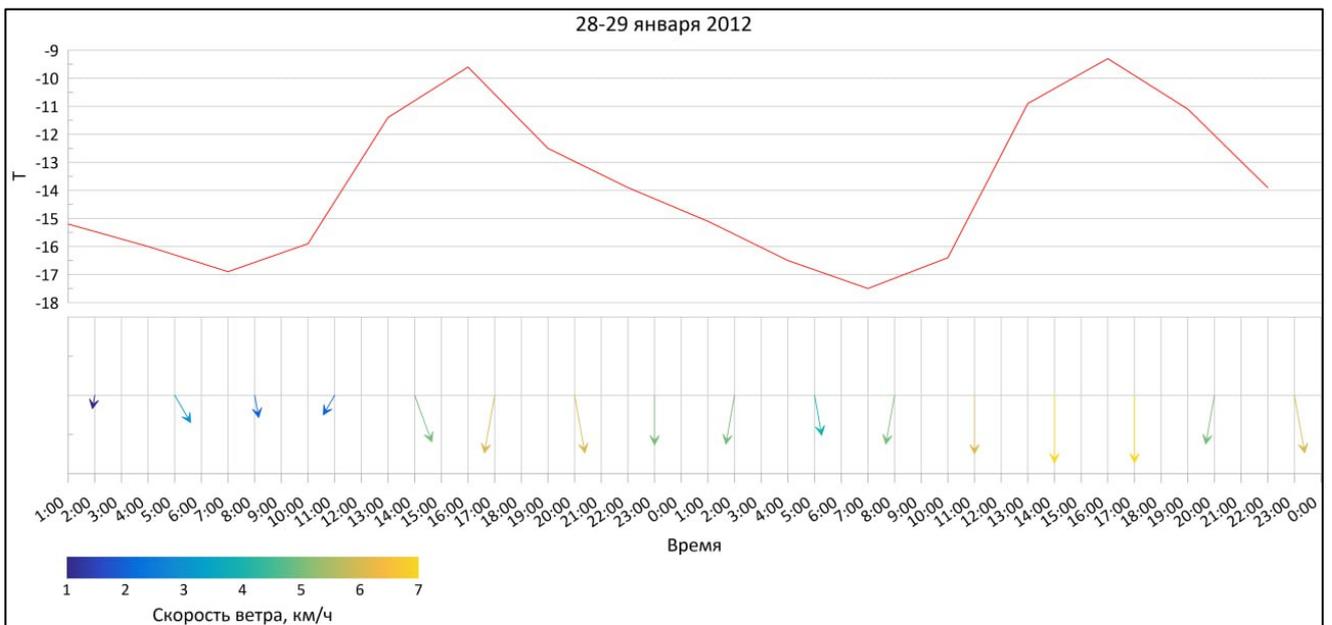
#### 4.4 Потоки углекислого газа

В работе [50] сообщается, что эвазия газа из эстуария в атмосферу составляет 20,8 (моль С м<sup>-2</sup> год<sup>-1</sup>), за счет гетеротрофных гидробионтов, поддерживающих поступления наземного/речного органического углерода, и поступления сточных вод в населенных пунктах. Часть углерода находится в основном в форме органических частиц, а поступает в атмосферу в виде выбросов CO<sub>2</sub>.

Поступление и/или поглощение углерода зависит от характеристик эстуария, а также от сезона и даже времени суток. В работе [61] отмечается, что в эстуарии р. Шельды примерно 60% CO<sub>2</sub> поступает в атмосферу, 26 % переносится в донные отложения, и только 14 % остается в толще воды.

Почти консервативное распределение DIC, наблюдаемое большую часть времени вдоль эстуария, подразумевает, что инвазия и эвазия газа должны находиться в равновесии, а это означает, что поток CO<sub>2</sub> в атмосферу должен быть уравновешен чистым образованием CO<sub>2</sub> в толще воды или отложениях [74].

В данной работе скорость ветра берется средней для района по данным реанализа. Это решение связано с частой изменчивостью скорости и направления ветра в течение дня. Здесь же мы условно считаем каждую отдельную съемку показателем сезона, поэтому ежедневные изменения мы пренебрегаем. При этом, стоит отметить, что именно скорость ветра влияет на увеличение значения потока CO<sub>2</sub>, по экспоненте. Помимо этого, на величину потока влияет коэффициент газообмена. Рамочная оценка тенденций в изменениях потоков CO<sub>2</sub> на разных масштабах времени в настоящей работе представляется допустимым использовать полуколичественной методики расчета. Дополнительно были построены графики изменения скорости и румба ветра по оперативным данным РП5 с дискретностью 3 ч.



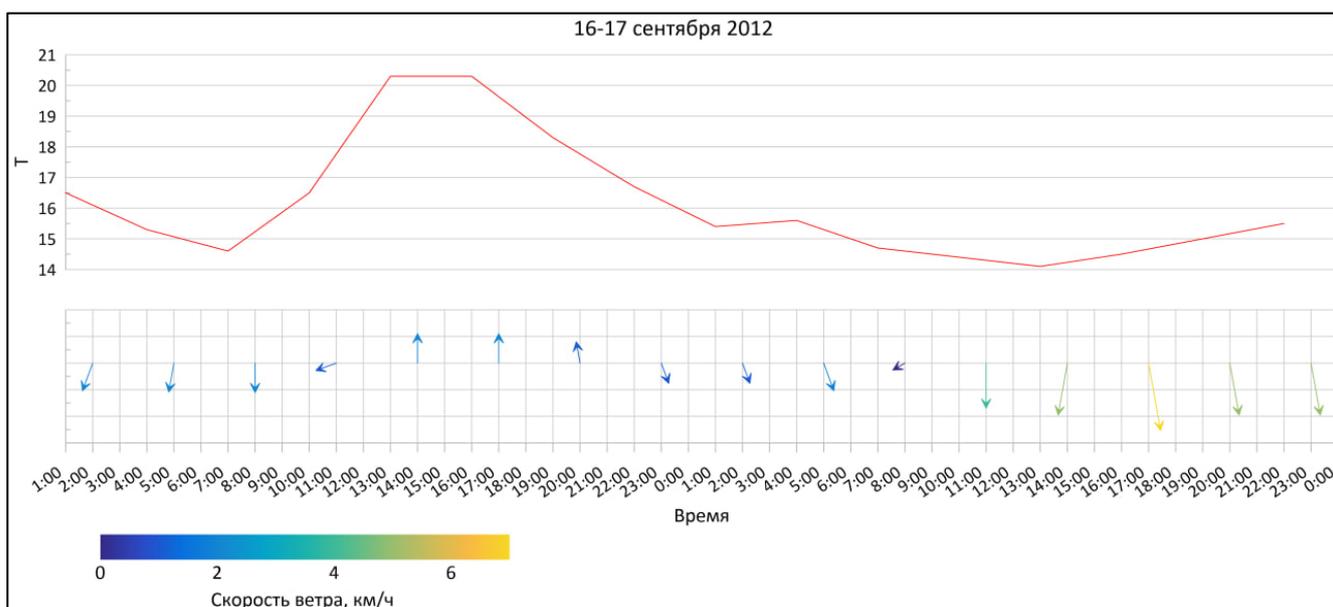


Рис. 26. Скорость и направление ветра в г. Находка в даты измерений 2012 г.

Окисление органического вещества, провоцирующее продукцию или деструкцию, лимитирует направление потока. Из-за высокой интенсивности биогеохимических процессов в прибрежных экосистемах, превалирование биогенной или абиогенной составляющей в определенный момент времени может привести к смещению равновесия. В результате этого быстро происходит переход от инвазии углекислого газа из атмосферы к его эвазии.

Положительные величины потока характеризует активное поглощение  $\text{CO}_2$  водой из атмосферы, а отрицательные величины соответствуют потоку  $\text{CO}_2$  из атмосферы в воду. Рассчитанные потоки углекислого газа ( $F_{\text{CO}_2}$ ) показывают, что зимой воды находились в состоянии эвазии  $78,32 \pm 34,30$  (ммоль  $\text{м}^{-2}$  сут $^{-1}$ ).

Для весеннего периода характерна четкое изменение знака потока на границе двух водных масс. Так, речная вода являлась источником  $\text{CO}_2$  – среднее значение  $783,84 \pm 528,39$  (ммоль  $\text{м}^{-2}$  сут $^{-1}$ ), что определялось пересыщением речных вод  $\text{CO}_2$  относительно его содержания в атмосфере, а эстуарий от начала зоны смешения являлся стоком  $\text{CO}_2$  – среднее значение  $-168,38 \pm 29,46$  (ммоль  $\text{м}^{-2}$  сут $^{-1}$ ). Большие амплитуды интенсивности потока  $\text{CO}_2$ , могли быть связаны с ветровой деятельностью во время этих съемок. А наибольшая величина потока за сезон могла быть связана с высокой температурой воды, соответствующей теплomu сезону ( $23^\circ\text{C}$ ).

В летний период наблюдалась наибольшая амплитуда, которая характеризовалась разбросом значений от  $-201,66$  (ммоль  $\text{м}^{-2}$  сут $^{-1}$ ) в зоне смешения вод до  $1503,26$  (ммоль  $\text{м}^{-2}$  сут $^{-1}$ ) в речной части. Таким образом, одновременно вода в

разных участках р. Партизанской являлась как источником, так и стоком  $\text{CO}_2$ . При повышении температуры в летний сезон и снижении растворимости газов, сохранении ограниченного диффузионного потока кислорода и мелкодисперсного характера отложений, обогащенных органическим веществом, происходит интенсивное окисление органического вещества и дальнейшее продуцирование  $\text{CO}_2$ . В теплое время года основным источником поступления  $\text{CO}_2$  предположительно являлась деструкция автохтонного органического вещества в акватории. Протекание окислительно-восстановительных реакций способствовало образованию достаточного количества углекислого газа для потребления автотрофными организмами. Наконец, осенью весь исследуемый район являлся источником  $\text{CO}_2$ :  $84,27 \pm 71,82$  (ммоль  $\text{м}^{-2}$  сут $^{-1}$ ).

В целом, в осенне-зимний период эстуарий р. Партизанская являлся источником  $\text{CO}_2$  в атмосферу, из-за высокой скорости деструкции органического вещества, что подтверждают полученные величины выше нуля  $F\text{CO}_2$  - среднее значение для района  $83,05$  (ммоль  $\text{м}^{-2}$  сут $^{-1}$ ), а в весенне-летний период потоки меняли направление и, соответственно, знак в разных точках пробоотбора от  $-74,01$  (ммоль  $\text{м}^{-2}$  сут $^{-1}$ ) – инвазия газа, до  $198,41$  (ммоль  $\text{м}^{-2}$  сут $^{-1}$ ) - эвазия газа. Это хорошо видно на рис. 27.

При этом,  $\text{CO}_2$  не является определяющим фактором для первично-продукционных процессов. Понижение концентрации  $\text{CO}_2$  в поверхностном слое в холодный сезон связано со снижением скорости окислительных процессов, что создает условия для его инвазии из атмосферы.

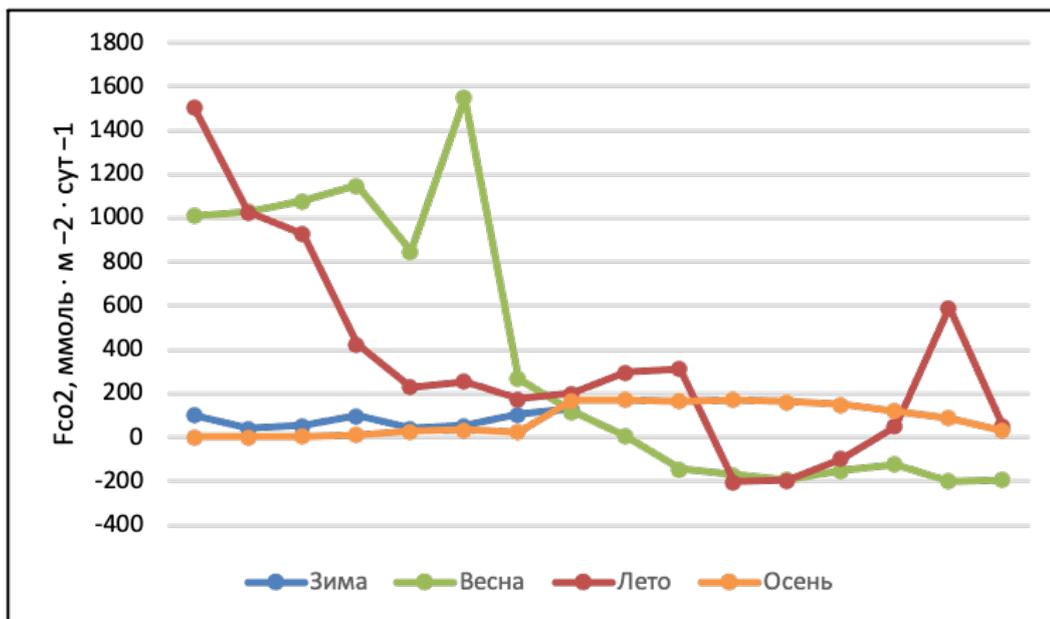


Рис. 27. Поток  $CO_2$  по сезонам в зависимости от солености. Слева – река, справа – море.

Величины  $pCO_2$  и насыщения кислородом зависят от термогалинного характеристики водных масс за счет изменения карбонатной системы и растворения характеристики водных масс за счет изменения карбонатной системы и растворения газов.

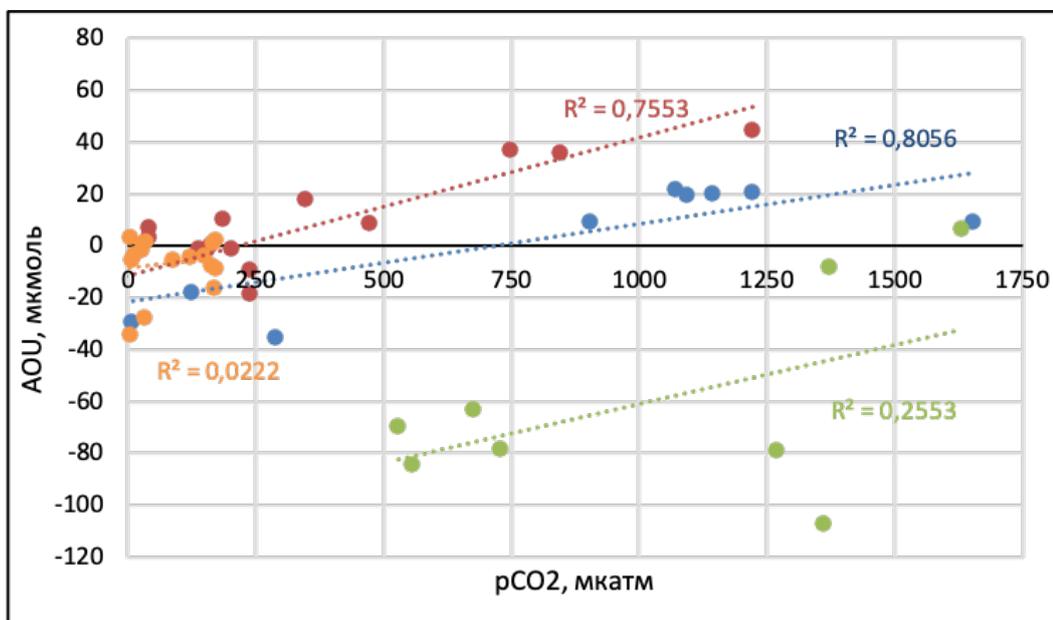


Рис. 28. Диаграмма рассеяния. Зависимость  $pCO_2$  от AOU для разных сезонов года. По горизонтальной оси - парциальное давление  $CO_2$ , по вертикальной - кажущееся потребление кислорода. Цветом выделены данные для каждого сезона года: синий – зима, зеленый – весна, красный – лето, оранжевый – осень. Пунктирная линия – линия тренда.

На  $FCO_2$  кроме фотосинтеза и деструкции органического вещества накладывается коэффициент переноса газа, зависящий от ветра, а также растворимость

CO<sub>2</sub>. Диаграмма рассеяния показывает зависимость pCO<sub>2</sub> от AOU. Условно это можно интерпретировать как консервативную функцию от температуры, ведь AOU с падением температуры возрастает и смещается в положительные значения, т.к. увеличивается DO равновесное (AOU = DO равновесное. — DO изм.). Так же и pCO<sub>2</sub> будет уменьшаться из-за растворимости CO<sub>2</sub> с увеличением температуры. Поэтому связь между двумя параметрами – прямая, и статистически значима только для зимнего ( $r^2 = 0,80$ ) и летнего периода ( $r^2 = 0,75$ ). Мы предполагаем, что наличие такой связи в первую очередь определено с малым стоком в зимой и летом. Отсутствие связи в весенний и осенний период также может свидетельствовать о влиянии биотических процессов на динамику и трансформацию этих компонентов или о том, что образование вод происходило слишком быстро для уравнивания химических параметров в изменяющихся условиях. В общих чертах, воде по-разному проходила интенсивность процессов образования и разрушения.

Таким образом, преимущественно исследуемый участок реки Партизанской находился в состоянии эвазии в течении года, т. е. CO<sub>2</sub> поступал из воды в атмосферу, а наибольшее значения потоков были характерны для весны и лета. Это можно объяснить физико-химическими процессами (замедлением растворимости газов в теплый сезон), а также влиянием гидродинамических факторов. При этом, лишь в весенне-летний период морские воды, распространяющиеся в верхнем слое от зоны смешения находились в состоянии инвазии, т. е. поглощали CO<sub>2</sub> из атмосферы.

#### **4.5 Потоки биогенных элементов и углерода**

Наряду с освещенностью, обеспеченность биогенными элементами (в первую очередь, фосфора, азота и кремния), является необходимым для условий фотосинтеза. Фитопланктону необходимо усвоение биогенных элементов (БЭ) для образования первичных органических соединений и для роста и размножения. БЭ усваиваются из воды и возвращаются обратно при разложении органического вещества в среднем в одинаковых пропорциях, но их соотношение может варьироваться в зависимости от условий среды [28]

Запасы ОВ и потенциальная величина биологической продуктивности морской экосистемы может быть определена по репрезентативным показателям растворенного и взвешенного органического углерода (Сорг.).

Концентрации основных биохимических компонентов ОВ (белков, углеводов, липидов и нуклеиновых кислот) и их соотношений позволяют судить о происхождении и путях трансформации для высших трофических уровней экосистемы. Первичная

продукция является основным источником ОВ в океане. А в результате фотосинтеза в фотическом слое происходит включение углерода и других биогенных элементов в биохимические циклы различных морских экосистем, что обуславливает интенсивность обмена  $\text{CO}_2$  и  $\text{O}_2$  между океаном и атмосферой.

БЭ являются важнейшими компонентами природных вод, определяющими биологическую продуктивность водных объектов. Удаление биогенных элементов осуществляется в результате потребления их водными организмами, при образовании нерастворимых комплексов с металлами, при осадкообразовании и разложении фитопланктона и высшей водной растительности из донных отложений.

Обычно сравнение отношений главных БЭ со стехиометрическими коэффициентами модели Рейдфилда дает возможность оценить роль в лимитировании первичной продукции. При этом, в приустьевой зоне рек лимитирующим фактором ПП служат неорганические формы фосфатов (DIP, Dissolved Inorganic Phosphates).

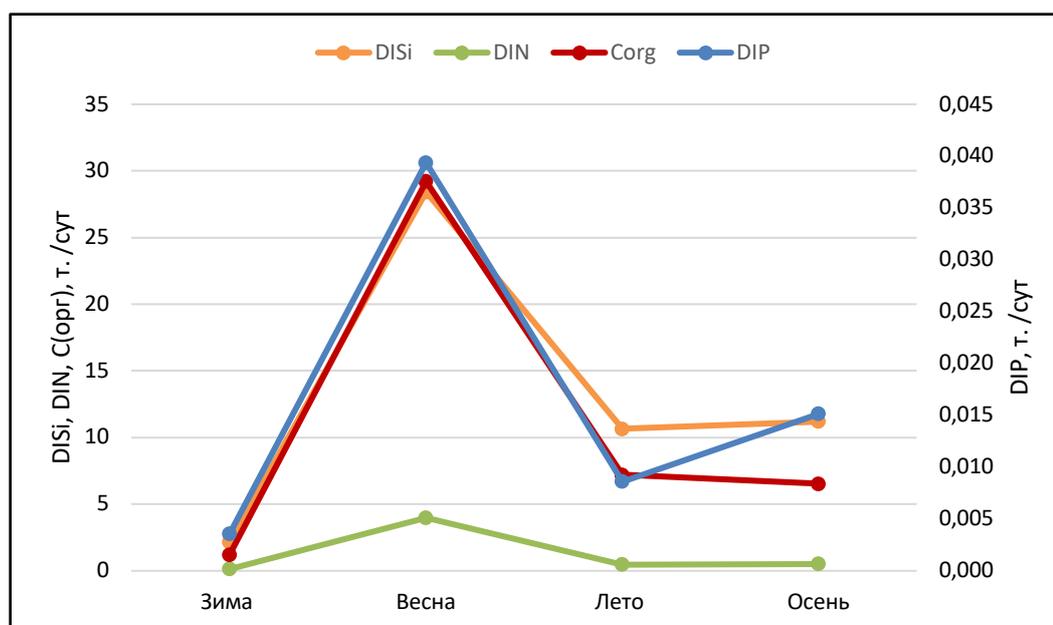


Рис. 29. Поток биогенных элементов

В зимний сезон расход воды в р. Партизанской ~в 10-15 раз ниже (5,124 м<sup>3</sup>/с 26/01/2012), чем весной, когда был зафиксирован абсолютный максимум (73,67 м<sup>3</sup>/с, 18/05/2012). Из-за этого выносы БЭ рекой в период ледостава примерно во столько же раз ниже, чем в летний период (0,530). Талые воды также приносят значительное количество биогенных элементов, поэтому в половодье содержание нитратов и фосфатов увеличивается и достигает максимума. Высокое содержание азотсодержащих элементов связано с еще неактивной вегетацией в весенний период. В летний и осенний период

потоки БЭ были примерно равны, что также объясняется схожестью расходов реки (21,46 и 19,50 м<sup>3</sup>/с, соответственно) и относительно близкими значениями концентраций определяемый БЭ: DIP (0,009-9,015 т/сут), DISi (10,648-11,203 т/сут), DIN (0,465 – 0,530). Для осеннего периода также характерно разложение (распад) органического материала, и в результате дополнительного поступления с дождевыми паводковыми водами на реках наблюдается второй максимум содержания БЭ. Рост концентраций, может быть приурочен к увеличению роли смыва растворенных веществ с поверхности водосбора при высоком расходе реки. Что касается характера изменения концентраций главных БВ (DIP, DIN и DISi), он определяется в зависимости от солености в зоне смешения речных и морских вод [9].

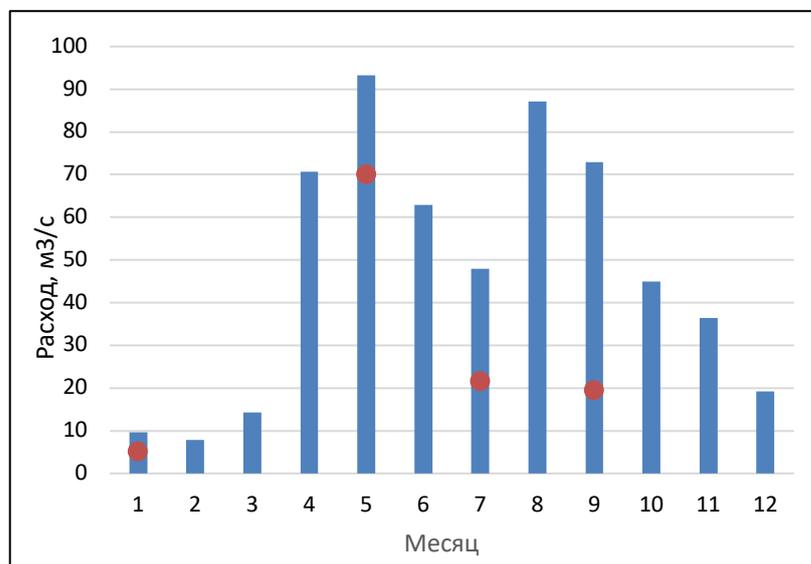


Рис. 30. Средний многолетний расход р. Партизанская [37] (Красными маркерами отмечены расходы в дни съемок 2012г.)

Таблица 1. Потоки биогенных элементов

Сезон года	Расход, (м <sup>3</sup> /с)	DIP (тонны/сутки)	DISi (тонны/сутки)	DIN (тонны/сутки)	C(org) (тонны/сутки)
Зима	5,124	0,004	2,178	0,129	1,210
Весна	73,67	0,041	29,913	4,186	30,743
Лето	21,466	0,009	10,648	0,465	7,198
Осень	19,500	0,015	11,203	0,530	6,539

Факторами, обуславливающими сезонную изменчивость потока C(org.) и БЭ, являются непостоянство объема материкового стока в течение года. Максимальное выпадение атмосферных осадков приходится летний период (муссон) привело к росту объема терригенного стока в начале осени. При поступлении в прибрежную акваторию

дополнительных количеств соединений БЭ и взвеси происходит изменение функционирования биоты, в частности, протекание первично-продукционных процессов.

Предположительно, скорость смешения речных и морских вод не превышает скорость биохимических процессов, сопровождающихся изъятием (первичное продуцирование органического вещества, процессы сорбции на взвеси и т.д.) или добавлением БЭ (биохимическое разложение ОВ, процессы десорбции на взвеси). Изъятие из среды или добавление в среду фосфатов и других БВ, возможно, определялось продукцией/деструкцией органического вещества. Это происходит потому, что азотные удобрения в холодные и влажные зимы перегружают грунтовые воды, т.к. денитрифицирующие растения не активные и нитраты поступают из почвы в воду без микробиологического барьера. Таким образом, карбонатная система отражает интенсивность ПП.

## ГЛАВА 5. ОБСУЖДЕНИЕ

Рассмотрение особенностей углеродного цикла в эстуариях других рек помогает яснее понять общую картину закономерного распространения углекислого газа в прибрежных областях. Напомним, что приустьевые участки являются областями значительной трансформации водной массы и поверхностного и глубинного водообразования.

В течение последних нескольких десятилетий количественная оценка стока  $\text{CO}_2$  в океан и его временная эволюция морского углеродного цикла была важной движущей силой морских биогеохимических исследований. Современное глобальное исследование морского углеродного цикла (с 2000 по 2013 год), проводимое World Ocean Circulation Experiment/Joint Global Ocean Flux Study global surveys предоставило достаточно данных для оценки скорости поглощения и накопления антропогенного углерода в мировом океане. В результате этих усилий стало ясно, что существует значительная региональная и временная изменчивость скорости накопления углерода и тех физико-биогеохимических процессов, которые влияют на морской углеродный цикл.

Эстуарии, как правило, перенасыщены  $\text{CO}_2$  из-за более высокого парциального давления  $\text{CO}_2$ , нежели равновесное в атмосфере. Глобальные оценки выбросов  $\text{CO}_2$  в эстуарии составляет примерно 21% от общего поглощения  $\text{CO}_2$  континентальным шельфом [49]. Они так же установили, что смешение речных вод с морскими является главной причиной уменьшения  $p\text{CO}_2$ . Общее увеличение концентрации  $\text{CO}_2$  в атмосфере в совокупности со значительными поступлением биогенных элементов в морские экосистемы в результате антропогенной деятельности стали результатом трансформации

цикла углерода в прибрежных акваториях [15]. В то время как концентрация  $\text{CO}_2$  в атмосфере оценивается примерно в 270 (мкмоль/л) в до промышленной революции, в настоящее время она увеличилась примерно до 410 (мкмоль/л) и, как ожидается, достигнет 800–1000 (мкмоль/л) к концу этого века, при сохранении современного уровня сжигания ископаемого топлива [73].

Следовательно, актуальность проведения гидрохимических исследований как малых, так и крупных рек по всему миру возрастает регулярно.

Маргинальным фильтрам, к которым можно относить зоны смешения, т.к. в них задерживаются и аккумулируются терригенные биогенные элементы, присуща основная область накопления взвешенного и частично растворенного углерода. В этом районе накапливается около 360 млн. т.  $\text{C}_{\text{орг}}$  взвешенного (из речного стока 392 млн. т) и 80-90 млн. т растворенного  $\text{C}_{\text{орг}}$  (около 40%) в год. При смешивании речной воды с морской – электролитом – происходит выпадение осадка в виде взвеси в результате коагуляции. Исследования взвеси в устьях рек бассейна показали, что около 90% терригенных наносов, попадающих в море, осаждаются в зоне смешения вод без дальнейшего проникновения в пелагиаль [12]. Именно система маргинального фильтра поддерживает равновесие океанской воды при поступлении речных вод и изменениях континентального блока на протяжении миллионов лет.

Особое значение имеет изучение влияния речного стока на полярные регионы: изменение климата в наибольшей степени сказывается на высоких широтах, а на примере изменчивости карбонатной системы рек можно проследить, каков вклад этих факторов в поглотительной способности Мирового Океана. Различные работы, связанные с тематикой карбонатной системы, зачастую отражают какой-то основной параметр. Так, это может быть потоки углекислого газа, содержание карбоната кальция и арагонита, изменчивость основных параметров карбонатной системы, а также потоки БЭ. Ниже будут приведены некоторые примеры.

В работе [65] подробно рассматриваются параметры карбонатной системы в Чесапикском заливе, США. Отмечено, что растворение карбоната препятствует снижению рН, вызванному аэробным дыханием и антропогенным  $\text{CO}_2$ . Поскольку этот рН-буферный механизм будет усилен за счет дальнейшего снижения нагрузки питательными веществами и связанного с этим восстановления подводной водной растительности, результаты авторов показывают, что сокращение поступления питательных веществ в прибрежные воды не только уменьшит эвтрофикацию и гипоксию, но также снизит серьезность закисления прибрежных вод океана. Помимо того, что эстуарная вода Чесапикского залива является источником твердых частиц  $\text{CaCO}_3$ , здесь

может протекать буферный процесс, защищающий от эвтрофикации за счет ассимиляции БЭ и/или усиления денитрификации. Например, во время отбора проб в сентябре 2018 года концентрация нитратов в равнинах составляла  $2,2 \pm 2,7$  мкмоль по сравнению с 95 мкмоль в реке Саскуэханна. Основные выводы в статье приводят к предположению о саморегулирующемся буферном механизме рН, реагирующем на прибрежную эвтрофикацию и модулирующемся подкисление в большом заливе. ТА достигал пиковых значений 698 мкмоль/кг при солености  $<5$ , затем снижался до 28 мкмоль/кг при высокой солености 31,7. Максимальные значения ТА в 2018 г. относительно устья реки составили 450 мкмоль/кг. Отметим, что для осаждения  $\text{CaCO}_3$  известное стехиометрическое соотношение изменений DIC и ТА должно составлять 1:2. Однако соотношение были близки к 1:1 внизу течения, что авторы связывают с вкладом других процессов, таких как дегазация  $\text{CO}_2$ , горизонтальным и вертикальным перемешиванием.

Исследование в другой микроприливной эстуарии Северной Америки [81] показало, что  $\text{FCO}_2$  в эстуариях реки Нью-Ривер и реки Нойз, США, Северная Каролина, различаются в «речных» и «морских» частях. Ежегодно оба эстуария служили относительно небольшими источниками  $\text{CO}_2$  в атмосферу,  $12,5$  ммоль  $\text{m}^{-2}$  сут $^{-1}$  и  $16,3$  ммоль  $\text{m}^{-2}$  сут $^{-1}$ . В целом  $\text{pCO}_2$  уменьшалось по направлению от реки к океану, причем эта тенденция была наиболее выражена в районе реки Нойз, где градиенты  $\text{pCO}_2$  воздуха-вода часто менялись от положительного к отрицательному вдоль эстуарного градиента солености. Самые высокие измеренные значения  $\text{pCO}_2$  наблюдались в верхнем эстуарии, при этом среднее значение достигало 4654 (диапазон = 3310–5806 мкатм) в верховьях р. Нойз и 3480 мкатм (диапазон = 3303–5112 мкатм) в р. Нью-Ривер (сентябрь 2016 г.). Перенасыщение  $\text{pCO}_2$  соответствовало самому низкому DO ( $5,56$  мг/л) в двух эстуариях. А экстремальное недонасыщение  $\text{CO}_2$  наблюдалось во время цветения фитопланктона зимой/весной 2015 г., с самым низким средним значением  $\text{pCO}_2$ , равным 99 мкатм, в средней части Нью-Ривер, что соответствует относительно высокому DO ( $10,63$  мг/л). Самое низкое значение  $\text{pCO}_2$  было весной 2016 г., 72 мкатм в среднем для Нойз, что также соответствовало повышенному DO ( $11,69$  мг/л). Таким образом, оба эстуария чаще всего были источниками  $\text{CO}_2$  в атмосферу.

Саморегулирующийся механизм рН-буферизации можно также наблюдать в других прибрежных средах, где происходит смягчение последствий эвтрофикации, снижение первичной продукции фитопланктона, возрождение кальцифицирующих организмов и ограниченный водообмен с открытым океаном.

Семкин и др. [20] исследовали карбонатную систему в эстуариях рек Охотского моря (р. Сыран, Ульбан, Уда). Авторами было определено, что воды являлись источником

$\text{CO}_2$  ( $F\text{CO}_2$  112.7 ммоль  $\text{м}^{-2}$  сут $^{-1}$ ) для атмосферы в зоне смешения при солености <20‰. С повышением солености >20‰ наблюдалось резкое увеличение толщины фотического слоя, совместно с доминированием фотосинтеза, в результате чего  $F\text{CO}_2$  уменьшился до 30 ммоль  $\text{м}^{-2}$  сут $^{-1}$ , но направление потока сохранилось. Для двух других приемных бассейнов Шантарского региона (Удская губа и зал. Николая) переход равновесных значений  $p\text{CO}_2$  происходит при большей солености – 24‰. Потоки БЭ представлены следующими результатами: DIP 1.08 – 4,25 т/сут, DISi 68.4 – 2525 т/сут, DIN 1,08 – 23,24 т/сут. Величина потока, так же определялась расходом реки.

Chen [50] с соавторами оценили обмен  $\text{CO}_2$  между воздухом и морем в 165 эстуариях и 87 континентальных шельфах мира. В целом и во все сезоны верхние эстуарии с соленостью <2 ‰ являются источниками  $\text{CO}_2$  ( $39 \pm 56$  моль С  $\text{м}^{-2}$  год $^{-1}$ ); средние эстуарии с соленостью от 2 до 25 являются умеренными источниками ( $17,5$ – $34$  моль С  $\text{м}^{-2}$  год $^{-1}$ ), а нижние эстуарии с соленостью более 25 ‰ являются слабыми источниками  $\text{CO}_2$  ( $8,4 \pm 14$  моль С  $\text{м}^{-2}$  год $^{-1}$ ). Что касается географического расположения, эстуарии между 23,5 ° и 50 ° с.ш. имеют наибольший поток на единицу площади ( $63 \pm 101$  ммоль С  $\text{м}^{-2}$  год $^{-1}$ ); за ними следуют эстуарии (0 - 23,5 ° ю. ш.:  $44 \pm 29$  ммоль С  $\text{м}^{-2}$  год $^{-1}$ ; 0–23,5 с. ш.:  $39 \pm 55$  ммоль С  $\text{м}^{-2}$  год $^{-1}$ ), а затем районы севернее 50 с. ш.: ( $36 \pm 91$  ммоль С  $\text{м}^{-2}$  год $^{-1}$ ). Эстуарии южнее 50 ю.ш. имеют наименьший поток на единицу площади ( $9,5 \pm 12$  моль С  $\text{м}^{-2}$  год $^{-1}$ ). Данные из Азиатских регионов, показывают слабые  $F\text{CO}_2$  в направлении от моря к воздуху, поскольку скорость ветра ниже, чем для определенных до этого значений, которые в значительной степени основаны на данных из Европы и Северной Америки, где  $p\text{CO}_2$  ниже, но скорость ветра намного выше, так что потоки  $\text{CO}_2$  выше, чем в Азии. Недавно появившиеся данные о потоках  $\text{CO}_2$  в Арктике показывают, что эстуарии в основном поглощают, а не выделяют  $\text{CO}_2$ . Большинство континентальных шельфов, особенно на высоких широтах, недонасыщены  $\text{CO}_2$  и поглощают  $\text{CO}_2$  из атмосферы в любое время года. Температура воды, распространение речных плюмов, апвеллинг и биопродукция, по-видимому, являются серьезными факторами, наблюдающими  $p\text{CO}_2$  на шельфе.

В работе [75] отражено, что в шельфовой части Южного океана  $p\text{CO}_2$  составил 287–422 (мкاتم) в районе Оркнейских островов, 353–428 (мкاتم) в Антарктическом проливе и 419–465 (мктам) в проливе Брансфилд, что указывает на инвазию газа в воду.

Исследование Индийского Сурдабана – территории мангровых зарослей в дельте Ганга и Брахмапутры [52], что DIC было равно 1356–5391 (мкмоль/кг), TA 990–5126 (мкмоль/кг),  $p\text{CO}_2$  (мкاتم) 143–3295 при этом все эти параметры увеличивались в сезон дождей (monsoon), когда расход реки был максимальным. Что касается пространственного

распространения, то, как и в классическом варианте – «речные» воды были значительно пересыщены  $\text{CO}_2$  сравнению с «морскими» ( $p\text{CO}_2$  204–5851 мкатм в верхнем течении, 98–2015 мкатм в открытой части).

В работе [76] были проанализированы изменчивость потоков  $\text{CO}_2$  эстуарии реки Деви в западной Индии. Среднее значение  $p\text{CO}_2$  в эстуарии реки Деви составило  $1565 \pm 782$  мкатм ( $n = 51$ ), что характерно для эвазии в атмосфере. Автор также приводят данные других и приходят к выводу, что подобное высокое значение  $p\text{CO}_2$  было зарегистрировано в большинстве эстуариев по всему миру, при том, что в рассматриваемом ими индийском эстуарии,  $p\text{CO}_2$  намного меньше, чем в некоторых загрязненных эстуариях, таких как Пиауи (Бразилия), Кхура (Таиланд) и Шельда (Нидерланды), но выше, чем в нескольких крупных эстуариях мира, включая устье Жиронды (Франция), устье Тежу (Португалия) и устье реки Йорк (США). Общая тенденция пространственного изменения  $p\text{CO}_2$  наблюдалась во все времена года в эстуарии Деви. Устье характеризовалось более низким значением  $p\text{CO}_2$ , в то время как область низкой солености имела самое высокое значение. Эта конкретная тенденция согласуется с другими описанными эстуариями. Разложение ОВ и бактериальное дыхание являются основными контролирующими факторами DO и  $p\text{CO}_2$  в эстуарии р. Деви. Это свидетельствует о чистом гетеротрофном состоянии в районе исследования.  $F\text{CO}_2$  в эстуарии колебался от 19 до 209 ммоль С м<sup>-2</sup> сут<sup>-1</sup> в сезон дождей, 42–312 ммоль С м<sup>-2</sup> сут<sup>-1</sup> летом и 12–218 ммоль м<sup>-2</sup> сут<sup>-1</sup> в зимний период.

Таким образом, смешение с шельфовыми водами с низким  $p\text{CO}_2$ , температура воды, время пребывания и сложность биогеохимии являются основными факторами, определяющими  $p\text{CO}_2$  в эстуариях, но скорость ветра, редко обсуждаемая, имеет решающее значение для обмена  $\text{CO}_2$  на границе воздух-вода. Подтверждено, что прибрежные экосистемы способны на собственное восстановление сложными, иногда непредсказуемыми способами посредством управления экосистемами, даже при наличии антропогенного воздействия. Эта положительная реакция на восстановление прибрежных районов может стать фактором продолжения исследований эвтрофикации и подкисления в прибрежных системах, появляющихся с признаками восстановления. В сравнении с большинством представленных работ, средние  $F\text{CO}_2$  в эстуарии р. Партизанской меньше.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследование процессов газообмена на границе океан-атмосфера является одной из наиболее важных задач химии океана. Большое поступление наземного углерода объясняется гетеротрофным метаболизмом и минерализацией органического вещества, и, как следствие, пересыщением углекислым газом относительно его содержания в атмосфере.

В данной работе впервые визуализированы натурные данные, характеризующие величину и направление потоков  $\text{CO}_2$  на границе вода-атмосфера в эстуарии реки Партизанской за 4 сезона 2012 года. На некоторых участках реки  $p\text{CO}_2$  почти в 5 раз выше, чем в атмосфере. Выявлено пересыщение  $p\text{CO}_2$  и недосыщение  $\text{O}_2$ , что свидетельствовало о разложении активного органического углерода как основного контролирующего процесса.

Гидрохимические свойства вод эстуария находились под сильным влиянием речного стока и характеризовались сезонной изменчивостью, типичной для средних широт, с увеличением значений большинства параметров от зимы к весне/лету. Как и в классическом варианте, речная вода содержала больше взвеси, биогенных элементов и концентрации фитопланктона, чем эстуарная вода.

Наше исследование предполагает, что изменения параметров карбонатной системы р. Партизанской, по-видимому, являются следствием гораздо более сложных процессов, чем результатом простого смешения пресной и морской воды.

Показано, что значительное пересыщение среднего течения реки  $\text{CO}_2$  характеризует значимое поступление углерода в атмосферу в региональном масштабе. Полученные результаты являются основой, позволяющей также достаточно полно характеризовать текущее состояние карбонатной системы р. Партизанской и позволяет проводить сравнения с материалами других исследований для контроля стрессоров изменения климата, приводящих к значимым изменениям цикла углерода в бассейнах рек в будущем.

Наконец, исследование подчеркивает важность небольших эстуариев в выбросе большого потока  $\text{CO}_2$  в атмосферу. Полученные результаты поспособствуют увеличению набора данных о выбросах  $p\text{CO}_2$  и  $\text{CO}_2$  из устьев рек во всем мире, чтобы точно оценить роль эстуариев в глобальном балансе углерода.

1. Эстуарий р. Партизанской относится к русловому типу с двухслойной циркуляцией в результате которой формируется галоклин с изменением солености воды до 30‰ на 1 м.
2. Верхняя граница зоны смешения наблюдалась на расстоянии от 5 км (при величине речного расхода 73.67 м<sup>3</sup>/с) до 12.5 км (при 5,7 м<sup>3</sup>/с) от устьевых бара (зимняя межень);
3. В осенне-зимний период район являлся источником CO<sub>2</sub> (зимой: 78,32 ± 34,30; осенью 84,27 ± 71,82 ммоль · м<sup>-2</sup> · сут<sup>-1</sup>), а в весенне – летний было зафиксировано неоднородное распределение, где поток в мористой части был направлен в воду (весной: 783,83 ± 528,28, летом: 383,54 ± 100,84 ммоль · м<sup>-2</sup> · сут<sup>-1</sup>), а в речной – из воды (пересыщение вод CO<sub>2</sub>, доминирование деструкции ОВ) (весной: -168,38 ± 29,46; летом -164,54 ± 59,38 ммоль · м<sup>-2</sup> · сут<sup>-1</sup>);
4. Анализ распределения хлорофилла-*a* позволяет подтвердить наличие аномального «цветения», сформировавшегося благодаря прозрачности льда, обеспечивающей распространение фотического слоя до дна. Это также можно объяснить малой турбулентностью в период низкой водности реки и отсутствию ветрового перемешивания в условиях ледостава;
5. Поток биогенных веществ с речным стоком определяется их концентрацией в речной воде и расходом воды. Максимальный поток наблюдался в весенний сезон.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1) *Алекин О. А.* Общая гидрохимия // Л.: Гидрометеиздат, 1948. — 207 с.
- 2) *Важова А.С.* Сезонные изменения концентраций биогенных веществ и содержания растворенного кислорода в реках южного Приморья. Известия ТИНРО. 2017
- 3) *Важова А.С., Зуенко Ю.И.* Особенности распределения биогенных элементов вдоль градиента солености в эстуариях рек Суходол и Раздольная (залив Петра Великого, Японское море) // Изв. ТИНРО. – 2015а. – Т. 180. – С. 226–235.
- 4) *Васильев А. С., Терзиев Ф. С., Косарев А. Н.* «Гидрометеорология и гидрохимия морей. Том VIII. Японское море. Выпуск 1. Гидрометеорологические условия». Спб. Гидрометеиздат, 2003 г. – 398 с.
- 5) *Вах Е.А., Павлова Г.Ю., Михайлик Т.А. и др.* Основной солевой состав и редкоземельные элементы как индикаторы экологического состояния рек южного Приморья // Изв. ТПУ. Инжиниринг георесурсов. — 2017. — Т. 328, No 1. — С. 39–49.
- 6) *Гайко Л.А.* Гидрометеорологические особенности залива Восток (Японское море) // Тихоокеанский океанологический ин-т ДВО РАН. Владивосток, 2006. - 91 с.: 52 ил. – Библиогр.: 54. – Рус. – Деп. В ВИНТИ 28.11.2006. No 1471-B2006.
- 7) *Звалинский В.И., Тищенко П.Я.* Биогенные элементы в эстуариях. Поведение и биогеохимия // Состояние морских экосистем, находящихся под влиянием речного стока. — Владивосток: Дальнаука, 2005. — С. 89–124.
- 8) *Звалинский В.И., Марьяш А.А., Стоник И.В. и др.* Продукционные и гидрохимические характеристики льда, подледной воды и донных осадков эстуария реки Раздольной (Амурский залив, Японское море) в период ледостава // Биол. моря. — 2010. — Т. 36, No 3. — С. 186–195.
- 9) *Звалинский В.И., Марьяш А.А., Тищенко П.Я. и др.* Продукционные характеристики эстуария реки Раздольной в период ледостава // Условия обитания промысловых объектов - Известия ТИНРО, Том 185, с. 155-174, 2016
- 10) *Кивва К.К., Кубряков А.А.* Сезонная и межгодовая изменчивость поля концентрации хлорофилла-а в Беринговом море // Исследование Земли из Космоса, 2021, № 4, стр. 28-45
- 11) *Кивва К.К. и др.* Роль физических процессов в формировании весеннего «цветения» фитопланктона в Беринговом море // Труды ВНИРО, 2020, Том 181, С. 206-222
- 12) *Лисицын А.П.* Маргинальный фильтр океанов // Океанол. — 1994. — Т. 34, No 5. — С. 735–747.
- 13) *Михайлов В. Н., Горин С. Л.* Новые опеределения, районирование и типизация устьевых областей рек и их частей - эстуариев // Водные ресурсы, 2012, том 39, No 3, с. 243–257
- 14) *Михайлов В.Н., Добровольский А.Д.* Общая гидрология: учеб. — М.: Высш. шк., 1991. — 368 с.
- 15) *Орехова Н.А. и др.* - Характеристики карбонатной системы вод Севастопольской бухты в 2009 – 2015 гг. – Экспериментальные и экспедиционные исследования, 2016
- 16) *Осадчиев А.А.* Речные плюмы – М.: Научный мир, 2021. – с. 66-112

- 17) Подорванова Н.Ф., Ивашишникова Т.С., Петренко В.С., Хомичук Л.С. - Основные черты гидрохимии залива Петра Великого // Владивосток: ДВО АН СССР, 1989. 201 с.
- 18) Семкин П.Ю., П. Я. Тищенко, Т. А. Михайлик и др. Гидрохимические исследования эстуария реки Партизанской (залив Находка, Японское море) в период летней межени // Известия ТИНРО, Том 193, 2018, стр. 143-152
- 19) Семкин П. Ю. Тищенко П.Я.1, Лобанов В.Б. и др. Динамика и структура вод в эстуарии реки Партизанской (залив Находка, Японское море) // Водные ресурсы, 2019, том 46, No 1, с. 24–34
- 20) Семкин П. Ю., Тищенко П. Я., Павлова Г. Ю. и др. Карбонатная система эстуариев рек Сыран и Ульбан (Ульбанский залив Охотского моря) в период летнего паводка // Водные ресурсы, 2022, том 49, No 5, с. 650–661
- 21) Супранович Т.И., Якунин Л.П. Гидрология залива Петра Великого // Тр. ДВНИГМИ. Л.: Гидрометеиздат, 1976. Вып. 22. 198 с.
- 22) Тищенко П.Я., Чичкин Р.В., Ильина Е.М. и др. Измерение рН в эстуариях с помощью ячейки безжидкостного соединения // Океанология. 2002. Т. 42. № 1. С. 32–41.
- 23) Тищенко П.Я. и др. - Карбонатная система Амурского залива (Японское море) летом 2005 г. // Известия ТИНРО, Том 146, с. 235-254
- 24) Тищенко П.Я. и др. - Карбонатная система эстуария реки Раздольной (Амурский залив Японского моря) // Биология моря. 2005. Т. 31, No 1. С. 51–60.
- 25) Тищенко П.Я., Вонг Ч.Ш. Волкова Т.И. и др., Карбонатная система эстуария реки Раздольной (Амурский залив Японского моря) // Биология моря. 2005. Т 31. № 1. С. 51–60.
- 26) Тищенко П.Я., Вальманн К., Василевская Н.А. и др. Вклад органического вещества в щелочной резерв природных вод // Океанология. 2006. Т. 46. No 2. С. 211–219.
- 27) Тищенко П.Я., Лобанов В.Б., Тищенко П.П. и др. Гидрохимические исследования в заливе Академии (Охотское море) // Океанология. 2022. Т. 62. № 1. С. 98–111.
- 28) Хорн Р. А. Морская химия // Структура и химия гидросферы, Науки о Земле, Том 47, 1972
- 29) Хоружий Д. С. Изменчивость потока CO<sub>2</sub> на границе раздела вода – атмосфера в прибрежных водах Черного моря на разных масштабах времени в 2010–2014 гг. // Морской гидрофизический журнал. 2018. Т. 34, No 5. С. 434–445. doi:10.22449/0233-7584-2018-5-434-445
- 30) Хоружий Д.С., Коновалов С.К. Суточный ход и межсуточные изменения содержания углекислого газа и растворенного неорганического углерода в прибрежных водах Черного моря // Мор. гидрофиз. журн., 2014, No 1, с. 28-43
- 31) Чудаева В.А. Вещественная характеристика речного стока западной части Япономорского бассейна // Геохимия и минералогия осадочных комплексов Дальнего Востока. — Владивосток: ТИГ ДВНЦ АН СССР, 1979. — С. 151–171.
- 32) Шишкина Л. А. Гидрохимия: учеб. – Л.: Гидрометеиздат, 1974. С. 38 – 60
- 33) 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. — Владивосток: Издат. дом ДВФУ, 2012. — С. 252–287.

- 34) Лоция северо-западного берега Японского моря от реки Туманная до мыса Белкина. СПб.: ГУНИО МО, 1996. 360 с.
- 35) Многолетние данные... (1986); Ресурсы поверхностных вод СССР. Т. 18: Дальний Восток, вып. 3: Приморье. Л.: Гидрометеоздат, 1977. 246 с
- 36) Мониторинг прибрежной зоны на Черноморском экспериментальном подспутниковом полигоне / под ред. В.А. Иванова, В.А. Дулова; НАН Украины, Морской гидрофизический институт. – Севастополь, 2014. – С. 526, ил. 359, табл. 83, библи. 544.)
- 37) Автоматизированная информационная система государственного мониторинга (АИС ГВМО) // [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://gmvo.skniivh.ru/index.php?id=505> (дата обращения 02/08/2022)
- 38) ЕСИМО – Единая система информации об обстановке в мировом океане, Япономорский район. // [Электронный ресурс]. Режим доступа: [http://esimo.oceanography.ru/esp2/index/index/esp\\_id/4/](http://esimo.oceanography.ru/esp2/index/index/esp_id/4/)- (дата обращения 14/03/2023)
- 39) Примпогода - Погода в городах России, ближнего зарубежья, Азии – р. Партизанская // [Электронный ресурс] – Режим доступа: [https://primpogoda.ru/articles/reki\\_primorya/reka\\_partizanskaya](https://primpogoda.ru/articles/reki_primorya/reka_partizanskaya) (дата обращения 17/08/2022)
- 40) Портал Большой Российской энциклопедии // [Электронный ресурс] - Режим доступа: <https://bigenc.ru/>
- 41) Предвычисление приливов по данным ЕСИМО // [Электронный ресурс] - Режим доступа: <http://esimo.oceanography.ru/tides/index.php?endsea=9&station1=5&jdate=1342555200&date=16%3A09%3A2012&x=0&y=0> (дата обращения 12/10/2022)
- 42) *Alling V., et. Al.* Degradation of terrestrial organic carbon, primary production and outgassing of CO<sub>2</sub> in the Laptev and East Siberian Seas as inferred from d13C values of DIC. *Geochim. Cosmochim. Acta* 95, 143-159., 2012
- 43) *Antonio E. et al.* Spatial variation in organic matter utilization by benthic communities from Yura River–Estuary to offshore of Tango Sea, Japan // *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, Volume 86, Issue 1, 2010, Pages 107-117
- 44) *Bange et al.* Nitrous oxide (N<sub>2</sub>O) and methane (CH<sub>4</sub>) in rivers and estuaries of northwestern Borneo // *EGU Articles*, Volume 16, issue 22, BG, 16, 4321-4335, 2019 <https://doi.org/10.5194/bg-16-4321-2019>
- 45) *Barker, S., Ridgwell, A.* Ocean Acidification. *Nature Education Knowledge* 3(10):21, 2012
- 46) *Behrenfeld MJ, Boss ES.* Resurrecting the ecological underpinnings of ocean plankton blooms. *Ann Rev Mar Sci.* 2014;6:167-94. doi: 10.1146/annurev-marine-052913-021325. Epub 2013 Sep 25. PMID: 24079309.
- 47) *Borges A.V.* Present Day Carbon Dioxide Fluxes in the Coastal Ocean and Possible Feedbacks Under Global Change // *Oceans and the Atmospheric Carbon Content.* – Springer Science+Business Media B.V., 2011. – P. 47 – 79.
- 48) *Cameron W.M., Pritchard D.W.* *Estuaries* // *The Sea.* N.Y.: Wiley Interscience Publ., 1963. V. 2. P. 306–324.
- 49) *Chen C.T.A., Borges A.V.* Reconciling opposing views on carbon cycling in the coastal ocean: Continental shelves as sinks and near-shore ecosystems as sources of atmospheric CO<sub>2</sub>. // *Deep-Sea Research Part II.* – Apr. 2009. – 56 (8). – P. 578 – 590.

- 50) *Chen, C. T. A. et al.* Air-sea exchanges of CO<sub>2</sub> in the world's coastal seas. // *Biogeosciences* 10, 6509–6544, doi:10.5194/bg-10-6509-2013 (2013).
- 51) *D'Adamo N., Lukatelich R.* Water quality of the Murray River Estuary: summary report / "Environmental dynamics report ED-85-114." Bibliography: p. 17.
- 52) *Das, I., Chanda, A., Akhand, A., Hazra, S.* Carbon Biogeochemistry of the Estuaries Adjoining the Indian Sundarbans Mangrove Ecosystem: A Review. *Life* 2023,13,863. <https://doi.org/10.3390/life13040863>
- 53) *Davies J.L.* A morphogenetic approach to world shorelines // *Geomorphol.* 1964. V. 8. P. 127–142.
- 54) *Di Qi et al.* - Climate change drives rapid decadal acidification in the Arctic Ocean from 1994 to 2020 – *Science AAAS*, 2020
- 55) *Dickson A.G.* pH scales and proton-transfer reactions in saline media such as sea water // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1984. V. 48. P. 2299–2308.
- 56) *Dickson, A.G.* pH buffers for sea water media based on the total hydrogen ion concentration scale. *Deep Sea Res. Part I Oceanogr. Res. Pap.* 1993, 40, 107–118.
- 57) *Dickson, A.G.; Sabine, C.L.; Christian, J.R.* (Eds.) Guide to Best Practices for Ocean CO<sub>2</sub> Measurements; PICES Special Publication 3; PICES: Sidney, BC, Canada, 2007; 191p, Available online: <http://hdl.handle.net/11329/249>
- 58) *Ducrotoy J.-P. et al.* - Temperate Estuaries: Their Ecology Under Future Environmental Changes // in *Coasts and Estuaries*, 2019
- 59) *Elliott M., Whitfield A.K.* - Challenging paradigms in estuarine ecology and management // *Estuarine, Coastal and Shelf Science.* 2011. Vol. 94. P. 306–314.
- 60) *Friedlingstein et al.* Global Carbon Budget 2020, *Earth Syst. Sci. Data*, 12, 3269–3340, <https://doi.org/10.5194/essd-12-3269-2020>, 2020.
- 61) *Gattuso, J. P., Frankignoulle, M. & Wollast, R.* Carbon and carbonate metabolism in coastal aquatic ecosystems. *Annu. Rev. Ecol. Syst.* 29 (1998).
- 62) *Geyer W.R., Ralston D.K.* The Dynamics of Strongly Stratified Estuaries // *Water and Fine Sediment Circulation in Treatise on Estuarine and Coastal Science*, 2011
- 63) *Haralambidou K., Sylaios G., Tsihrintzis V. A.* - Salt-wedge propagation in a Mediterranean micro-tidal river mouth // *Estuarine, Coastal and Shelf Science* Volume 90, Issue 4, 30 December 2010, Pages 174-184
- 64) *Hunt Jr. G.L., Coyle K.O., Eisner L.B., Farley E.V., Heintz R.A., Mueter F., Napp J.M., Overland J.E., Ressler P.H., Salo S., Stabeno P.J.* 2011. Climate impacts on eastern Bering Sea food webs: A synthesis of new data and an assessment of the Oscillating Control Hypothesis // *ICES J. of Marine Science.* V. 68(6). P. 1230–1243.
- 65) *Hunt Jr. G.L., et al.* Climate change and control of the southeastern Bering Sea pelagic ecosystem. // *Deep Sea Res. Part II: Topical Studies in Oceanography.* V. 49 P. 5821–5853., 2002
- 66) *Jianzhong Su et al.* Chesapeake Bay acidification buffered by spatially decoupled carbonate mineral cycling // *Nature Geoscience* Vol 13, 2020, 441–447 [www.nature.com/naturegeoscienc](http://www.nature.com/naturegeoscienc)
- 67) *Jonathan J. Cole, Oleksandra Hararuk, Christopher T. Solomon* - The Carbon Cycle: With a Brief Introduction to Global Biogeochemistry, *Fundamentals of Ecosystem Science* (Second Edition), 2021, Pages 131-160

- 68) *Kasai A., Kurikawa Y., Ueno M., Robert D., Yamashita Y.* Salt-wedge intrusion of seawater and its implication for phytoplankton dynamics in the Yura Estuary, Japan // *Estuarine, Coastal and Shelf Sci.* 2010. V. 86. No 3. P. 408–414
- 69) *Keeling C. D., Piper S. C., Bacastowet R. B. al.* Exchanges of atmospheric CO<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> with the terrestrial biosphere and oceans from 1978 to 2000. I. Global aspects, SIO Reference Series, No. 01-06, Scripps Institution of Oceanography, San Diego, 88 pages, 2001.
- 70) *Kempe S.* - Coastal seas: A net source or sink of atmospheric carbon dioxide? // *LOICZ*, 1995. – Texel, the Nederland.
- 71) *Kubo, A., Maeda, Y. & Kanda, J.* A significant net sink for CO<sub>2</sub> in Tokyo Bay. *Sci Rep* 7, 44355 (2017). <https://doi.org/10.1038/srep44355>
- 72) *Li, M., Guo, Y., Cai, WJ. et al.* Projected increase in carbon dioxide drawdown and acidification in large estuaries under climate change. *Commun Earth Environ* 4, 68 (2023). <https://doi.org/10.1038/s43247-023-00733-5>
- 73) *Li, Wei; Gao, Kunshan; Beardall, John (2012).* "Interactive Effects of Ocean Acidification and Nitrogen-Limitation on the Diatom *Phaeodactylum tricornutum*".
- 74) *Oliveira A. P., Cabeçadas G., Mateus M. D.* Inorganic carbon distribution and CO<sub>2</sub> fluxes in a large European estuary (Tagus, Portugal) // 2017, Scientific reports
- 75) *Orekhova N. A., Konovalov S. K., Polukhin A. A., Seliverstova A. M.* Oxygen and pCO<sub>2</sub> in the Surface Waters of the Atlantic Southern Ocean in 2021–2022 // *Water* 2023,15,1642. <https://doi.org/10.3390/w15091642>
- 76) *Shaheen A., Equeenuddin Sk. Md., Fakira B.* - Distribution of pCO<sub>2</sub> and air-sea CO<sub>2</sub> flux in Devi estuary, eastern India // *Elsevier Applied Geochemistry* 131 (2021), 105003 <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2021.105003>
- 77) *Shuangyuan L. et. al* - Spatial distribution and influencing mechanism of CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O and CH<sub>4</sub> in the Pearl River Estuary in summer // *Science of The Total Environment*, Volume 846, 2022
- 78) *Takahashi T. et. al.* Seasonal variation of CO<sub>2</sub> and nutrients in the high-latitude surface oceans: A comparative study // *AGU*, Volume 7, Issue 4, 1993, Pages 843-878 <https://doi.org/10.1029/93GB02263>
- 79) *Tishchenko P. Ya, Pavlova G. Yu., Shkirnikova E.M.* - A new look at the Alkalinity of the Sea of Japan, 2012, /*Oceanologiya*, Vol/ 52, No. 1, pp 26-39
- 80) *Tishchenko P., et al.* - Revisiting the Carbonate Chemistry of the Sea of Japan (East Sea): From Water Column to Sediment – *Marine Science and Engineering*, MDPI, 2022
- 81) *Tishchenko P.Y., Kang D.-J., Chichkin R.V. et al.* Application of potentiometric method using a cell without liquid junction to underway pH measurements in surface seawater // *Deep Sea Res. Pt I.* 2011. 58. P. 778–786.
- 82) *Van Dam, B. R., Crosswell, J. R., Anderson, I. C., & Paerl, H. W.* Watershed-scale drivers of air-water CO<sub>2</sub> exchanges in two lagoonal North Carolina (USA) estuaries. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences*, 123, (2018).
- 83) *Van Dam, B.; Fourqurean, J.; Smyth, A.* Alkalinity and CO<sub>2</sub> fluxes in a tropical seagrass meadow. In *Proceedings of the EGU // General Assembly Conference Abstracts*, Vienna, Austria, 3–8 May 2020.
- 84) *Walsh, J., Rowe, G., Iverson, R. et al.* Biological export of shelf carbon is a sink of the global CO<sub>2</sub> cycle. *Nature* 291, 196–201 (1981). <https://doi.org/10.1038/291196a0>

- 85) *Wanninkhof R.* Relationship between wind speed and gas exchange over the ocean revisited // *Limnol. Oceanogr.: Methods* 12, 2014, 351–362, 2014, by the American Society of Limnology and Oceanography, Inc.
- 86) *Watanabe K. et al* - Influence of salt-wedge intrusion on ecological processes at lower trophic levels in the Yura Estuary, Japan // *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, Volume 139, 2014, Pages 67-77
- 87) *Weiss, R., 1974.* Carbon dioxide in water and seawater: the solubility of a non-ideal gas. *Mar. Chem.* 2, 203–215.
- 88) *Zhou, J., Zheng, Y., Hou, L. et al.* Effects of acidification on nitrification and associated nitrous oxide emission in estuarine and coastal waters. *Nat Commun* 14, 1380 (2023).  
<https://doi.org/10.1038/s41467-023-37104-9>
- 89) Copernicus Marine Service - Global Ocean acidification - mean sea water pH time series and trend from Multi-Observations Reprocessing // [Электронный ресурс] – Режим доступа:  
[https://data.marine.copernicus.eu/product/GLOBAL\\_OMI\\_HEALTH\\_carbon\\_ph\\_area\\_averaged/description](https://data.marine.copernicus.eu/product/GLOBAL_OMI_HEALTH_carbon_ph_area_averaged/description) (дата обращения 10/01/2023)
- 90) IPCC Special Report on the ocean Cryosphere in a changing climate // [Электронный ресурс] – Режим доступа: <https://www.ipcc.ch/srocc/> (дата обращения 12/02/2023)
- 91) National Estuarine Research Reserves, NOAA // [Электронный ресурс] – Режим доступа: <https://coast.noaa.gov/nerrs/about/what-is-an-estuary.html> (дата обращения 10/05/2023)