УДК 543.37

# ДИНАМИКА КАРБОНАТНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ВОД КАРСКОГО МОРЯ В ПОЗДНЕОСЕННИЙ СЕЗОН 2021 г.

© 2022 г. И. И. Пипко<sup>1,\*</sup>, С. П. Пугач<sup>1</sup>, член-корреспондент РАН И. П. Семилетов<sup>1</sup>

Поступило 26.04.2022 г. После доработки 11.05.2022 г. Принято к публикации 12.05.2022 г.

Представлены натурные данные, характеризующие динамику карбонатной системы, уровень коррозионности поверхностных вод по отношению к арагониту и потоки  $CO_2$  в системе океан—атмосфера в Карском море в позднеосенний сезон. Исследование карбонатных характеристик вод выполнено на нис "Академик Мстислав Келдыш" в октябре 2021 г. В это время воды основной части исследованной акватории Карского моря интенсивно поглощали углекислый газ из атмосферы, в зоне инвазии средняя величина потока  $CO_2$  составила  $30.2 \pm 35.5$  ммоль  $m^{-2}$  сут<sup>-1</sup>. Показано, что среди арктических морей в исследуемый сезон открытая акватория Карского моря являлась одним из наиболее значимых стоков для атмосферного  $CO_2$ . Изменение направления потока происходило в узкой прибрежной зоне; пересыщение вод  $CO_2$  было обнаружено в приустьевых районах, где вклад материковых вод превышал 50%. Установлено, что при небольшом вкладе речных вод (<10%) изменение температуры поверхностных вод определяло более 90% пространственной изменчивости pCO<sub>2</sub>. В позднеосенний сезон поверхностные воды Карского моря были главным образом пересыщены карбонатом кальция; экстремально низкий уровень насыщения вод арагонитом обнаружен лишь в приустьевых зонах, областях максимального влияния речных вод.

*Ключевые слова:* карбонатная химия морской воды, потоки CO<sub>2</sub> в системе океан—атмосфера, асидификация, Арктика

DOI: 10.31857/S2686739722600606

#### введение

Известно, что в арктическом регионе наиболее заметно проявляются климатические изменения, при этом хрупкие арктические экосистемы очень vязвимы к подобным воздействиям [1]. Карское море – одно из окраинных морей Северного Ледовитого океана, шельф которого относится к категории так называемого "внутреннего" шельфа [2]. На акватории моря пресные воды великих сибирских рек Оби и Енисея взаимодействуют с баренцевоморскими водами и водами арктического бассейна [3], формируя его уникальный океанографический режим. Как неоднократно отмечалось ранее, речной сток является важнейшим фактором, определяющим гидрологические и гидрохимические условия Карского моря [3-7]. Его объем достигает 1330 км<sup>3</sup>, что составляет 30% от общего речного стока в Северный Ледовитый океан и около 1.5% от объема моря; при этом сток великих сибирских рек в океан в последние декады возрастает [8]. Интенсивность распространения речных вод на шельфе Карского моря, как показано в [7, 9, 10], характеризуется значительной межгодовой динамикой и зависит как от объема поступающих пресных вод, так и ветрового воздействия.

В отличие от достаточно подробно изученной гидрологической структуры вод Карского моря, исследованию динамики параметров карбонатной системы, основной буферной системы океана и связанных с ней потоков СО2 в системе океан-атмосфера до настоящего времени уделялось недостаточно внимания. Известен ряд работ российских ученых из ИО РАН ([5-7, 11, 12] и приведенные в них ссылки), ТОИ ДВО РАН [13-16], зарубежных авторов [17], но они имеют существенные как сезонные, так и пространственные ограничения. И лишь некоторые из перечисленных работ [11, 12, 14, 15] затрагивают вопросы обмена СО<sub>2</sub> между водой и атмосферой, а также так называемую "другую проблему СО2" – асидификацию морских вод. Отметим, что растущее повышение кислотности морских вод многими исследователями рассматривается как современный экологический вызов, но воды Карского

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Тихоокеанский океанологический институт им. В.И. Ильичева Дальневосточного отделения Российской академии наук, Владивосток, Россия

<sup>\*</sup>E-mail: Irina@poi.dvo.ru



Рис. 1. Район работ (нис "Академик Мстислав Келдыш", октябрь 2021 г.). 1 – Байдарацкая губа, 2 – Обская губа, 3 – Енисейский залив, 4 – Пясинский залив.

моря по-прежнему во многом остаются "белым пятном" [1, 18].

Целью выполненной работы являлось исследование динамики параметров карбонатной системы, оценка коррозионного статуса вод и потоков CO<sub>2</sub> в системе океан—атмосфера на акватории Карского моря в позднеосенний сезон перед началом ледостава.

### МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Исследование карбонатных характеристик вод Карского моря выполнено на нис "Академик Мстислав Келдыш" в октябре 2021 г. (86 рейс). Работы были проведены на значительной акватории моря от Обской губы и Енисейского залива до северной оконечности желоба Св. Анны и от Байдарацкой губы до Пясинского залива (рис. 1). На основе измеренных параметров карбонатной системы вод (рН и общей щелочности,  $A_{\rm T}$ ) были рассчитаны парциальное давление CO<sub>2</sub> (рCO<sub>2</sub>), а также степень насыщения вод кальцитом и арагонитом. Для расчета потока CO<sub>2</sub> в системе океан атмосфера были использованы квадратичная параметризация скорости газопереноса и среднечасовая скорость ветра. Определение содержания СО<sub>2</sub> в атмосфере выполнялось по ходу судна с использованием газоанализатора Рісагго G-2301. Подробно методы измерения и расчетов приведены в [15].

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ДИСКУССИЯ

В результате выполненного исследования обнаружено неолнородное распределение гидрологических и карбонатных характеристик в поверхностном слое вод (рис. 2). На разрезе от приустьевой зоны рек к глубоководной части моря выявлено почти двукратное снижение поверхностных величин рСО<sub>2</sub>, происходящее синхронно с уменьшением температуры (рис. 2), что свидетельствует о влиянии термического фактора на их пространственное распределение. Выполненные оценки показали, что при обнаруженном совокупном снижении рСО<sub>2</sub>, равном 214 мкатм, вклад термического фактора составлял около 50% (110 мкатм), оставшаяся часть определялась иными причинами, в частности, влиянием речных вод. Расчет с использованием величин солености и общей щелочности фракции вод, участвующих в смешении (речных, талых и морских) [14], показал, что содержание речных вод, ожидаемо максимальное в приустьевых зонах (до 72%), снижалось до нулевых значений на севере района исследований (рис. 3 а). В зоне влияния речных вод поверхностный слой был пересыщен СО2 относительно его среднего содержания в атмосфере (в среднем, 414 мкатм), величины рСО<sub>2</sub> достигали на этом участке 500 мкатм. В позднеосенний сезон пересыщение поверхностных вод СО<sub>2</sub> сохранялось при доле речных вод, превышающей 50%, при более низком их содержании воды были недосыщены СО<sub>2</sub>, и происходило изменение направления потока СО2 между морской водой и атмосферой. Следует отметить, что во время работ дисперсия на акватории моря вод с высоким вкладом речного стока была весьма ограниченной, что было связано как с сезонным сокращением объема поступающих на шельф материковых вод, так и характером атмосферной циркуляции. В предшествующий исследованиям период (июнь-сентябрь), а также во время работ над акваторией Карского моря доминировал циклон (рис. 4), что препятствовало интенсивному растеканию материковых вод в северном направлении и определяло их перенос на восток. Отметим, что важность термического фактора в пространственном распределении рСО2 в позднеосенний сезон хорошо иллюстрирует связь динамики рСО<sub>2</sub> и температуры на разрезе от Байдарацкой губы к северной части желоба Святой Анны – при минимальном влиянии речных вод (на юге разреза их вклад не превышал 10%) термический фактор (падение поверхностной температуры на



**Рис. 2.** Распределение величин температуры, °С (а), солености, ‰ (б), общей щелочности, µмоль кг<sup>-1</sup> (в), рН (г), парциального давления СО<sub>2</sub>, мкатм (д) и степени насыщения вод арагонитом (е) в поверхностных водах Карского моря.

 $\sim$ 7°С в северном направлении) более, чем на 90% определял обнаруженное снижение pCO<sub>2</sub> (~120 мкатм); при этом в прибрежной части Байдарацкой губы в отсутствие прямого влияния речных вод поверхностные величины pCO<sub>2</sub> не достигали равновесных с атмосферой значений.

Рассчитанные потоки  $CO_2$  между водой и атмосферой показали, что исследуемая акватория в среднем была стоком для атмосферного  $CO_2$ (рис. 3 б). Максимальная скорость инвазии  $CO_2$ была обнаружена на севере района исследований и составляла 129.7 ммоль  $M^{-2}$  сут<sup>-1</sup> при средней для области поглощения величине  $30.2 \pm 35.2$  ммоль  $M^{-2}$  сут<sup>-1</sup>. Направление потока изменялось в узкой прибрежной зоне, где он был направлен в атмосферу, и максимальная скорость дегазации была равна 29.7 ммоль  $M^{-2}$  сут<sup>-1</sup>. Сравнение рассчитанных в северной части желоба Св. Анны потоков  $CO_2$  с оценками, выполненными в сентябре 2009 г., показало существенные отличия полученных величин (табл. 1). Несмотря на уменьшение абсолютных значений разницы  $pCO_2$  между водой и атмосферой ( $\Delta pCO_2$ ) в 2021 г. относительно 2009 г., определяемое интенсивным развитием осеннего конвективного и ветрового перемешивания в 2021 г., а также более значимым вкладом в поверхностные величины  $pCO_2$ талых вод и процессов первичного продуцирования в 2009 г. [14], скорость поглощения  $CO_2$  в 2021 г. была значительно выше (табл. 1).

Отметим, что термодинамический фактор обусловливал обратную зависимость и не был значим в межгодовой изменчивости величин  $\Delta pCO_2$ . Среди основных факторов, определяющих обнаруженную временную динамику потоков  $CO_2$  между океаном и атмосферой, можно выделить высокие скорости ветра, определяемые характером атмосферной циркуляции во время работ 2021 г.,



**Рис. 3.** Распределение величин фракций речных вод (а) и потоков  $CO_2$  между морской водой и атмосферой, ммоль м<sup>-2</sup> сут<sup>-1</sup> (б) на исследуемой акватории.



Рис. 4. Поля приземного давления, мбар, в июне-сентябре (а) и во время работ 2021 г. (б).

а также частичное блокирование ледовым покровом обменных процессов в 2009 г.

Важно отметить, что в исследуемый период, как показывает сравнение с выполненными ранее оценками скорости абсорбции CO<sub>2</sub> водами арктических морей [15, 19, 20], открытая акватория Карского моря являлась одним из наиболее значимых стоков для атмосферного CO<sub>2</sub>, что в первую очередь определялось динамическим фактором – высокой скоростью ветра. Выполненное исследование также показало, что в позднеосенний период перед началом ледостава поверхностные воды исследованной акватории были пересыщены карбонатом кальция — как кальцитом, так и более растворимой формой — арагонитом (рис. 2). Коррозионные по отношению к карбонату кальция воды (степень насыщения вод карбонатом кальция  $\Omega < 1$ ) были обнаружены лишь в прибрежной области — зоне максимального влияния материковых вод (рис. 2). Недо-

#### ПИПКО и др.

**Таблица 1.** Средние величины, стандартное отклонение и минимальные/максимальные значения поверхностной температуры (*T*), солености (*S*), разницы парциального давления  $CO_2$  между морской водой и атмосферой ( $\Delta pCO_2$ ), среднечасовой скорости ветра (*U*) и потока  $CO_2$  в системе океан—атмосфера ( $F_{CO_2}$ ). Отрицательные величины соответствуют потоку  $CO_2$  в воду

Параметр, год	<i>T</i> , °C	S, %0	ΔpCO <sub>2</sub> , µатм	$U$ , м сек $^{-1}$	$F_{\rm CO_2},$ ммоль м $^{-2}$ сут $^{-1}$
2009, <i>n</i> = 14	$0.30 \pm 1.28$ (-1.55/2.22)	$32.73 \pm 0.43$ (31.96/33.27)	$-171 \pm 38$ (-221/-109)	$7.3 \pm 2.0$ (2.5/9.9)	$-23.5 \pm 17.5$ (-51.8/-1.1)
2021, <i>n</i> = 12	$-0.95 \pm 0.70$ (-1.84/0.56)	$33.81 \pm 0.20 \\ (33.55/34.14)$	$-121 \pm 18$ (-149/-91)	$     16.1 \pm 2.2 \\     (11.4/18.5) $	$-86.9 \pm 21.5$ (-129.7/-44.0)

сыщение вод арагонитом наблюдалось при вкладе речных вод выше 30%, а минимальные величины достигали 0.18 в зоне наибольшего влияния вод Оби (72%).

Сравнение данных по распределению величин pH и степени насыщения вод арагонитом,  $\Omega_{Ar}$ , в поверхностных водах повторяющегося северного разреза показало снижение этих величин в 2021 г. по сравнению с 2009 г. — 8.26 и 8.15 для pH, 1.98 и 1.60 для  $\Omega_{\rm Ar}$  в 2009 и 2021 г. соответственно. Такая межгодовая динамика могла определяться как антропогенным фактором – увеличением содержания СО<sub>2</sub> в атмосфере (385 и 414 мкатм во время работ 2009 и 2021 г. соответственно). так и высочайшей внутрисезонной, межсезонной и межгодовой динамикой гидрохимического и гидрологического режимов арктических морей, в значительной степени обусловленной сезонным присутствием и изменчивостью ледового покрова. Таким образом, на данном этапе исследований на основе имеющегося ограниченного набора данных мы можем лишь констатировать межгодовой рост кислотности и коррозионности вод в поверхностных водах глубокой части Карского моря в осенний сезон.

### выводы

В позднеосенний сезон 2021 г. воды основной части исследованной акватории Карского моря интенсивно поглощали углекислый газ из атмосферы. Изменение направления потока происходило в узкой прибрежной зоне; пересыщение вод  $CO_2$  было обнаружено в приустьевых районах, где вклад материковых вод превышал 50%. Установлено, что при низком вкладе речных вод изменение температуры поверхностных вод определяло более 90% пространственной изменчивости р $CO_2$ . Сравнение полученных осенью 2021 г. потоков  $CO_2$  на севере желоба Св. Анны с предшествующими оценками [14, 15] показало, что несмотря на обнаруженное уменьшение разницы р $CO_2$  между океаном и атмосферой в 2021 г. относительно 2009 г., в позднеосенний сезон 2021 г. были рассчитаны наибольшие скорости поглощения CO<sub>2</sub>. В первую очередь это определялось высокими скоростями ветра в 2021 г., а также отсутствием на разрезе ледового покрова, ограничивающего обменные процессы. Установлено, что в позднеосенний сезон поверхностные воды Карского моря были главным образом пересыщены карбонатом кальция; экстремально низкий уровень насыщения вод арагонитом обнаружен лишь в приустьевых зонах. Представленные в работе материалы существенно дополнят имеющуюся информацию, характеризующую карбонатную химию вод Карского моря, однако ограниченность доступных данных указывает на острую необходимость продолжения комплексных всесезонных работ на всей акватории моря, имеющего сложный и очень динамичный океанографический режим.

## ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Получение и обработка данных, а также анализ динамики карбонатных параметров вод и подготовка к публикации выполнены за счет гранта РНФ № 21-17-00027, получение и анализ гидрометеорологических данных - за счет гранта РНФ № 21-77-30001. Экспедиционные исследования были организованы при финансовой поддержке Минобрнауки РФ (тема № 121021500057-4).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. AMAP, 2018. AMAP Assessment 2018: Artctic Ocean Acidification. Arctic Monitoring and Assessment Programme (AMAP), Tromsø, Norway. 187 p.
- Carmack E., Wassmann P. Food Webs and Physical-biological Coupling on Pan-Arctic Shelves: Unifying Concepts and Comprehensive Perspectives // Progress in Oceanography. 2006. V. 71. P. 446–477.
- 3. Завьялов П.О., Ижицкий А.А., Осадчиев А.А. и др. Структура термохалинных и биооптических полей на поверхности Карского моря в сентябре 2011 г. // Океанология. 2015. Т. 55. № 4. С. 514–525.

- Зацепин А.Г., Завьялов П.О., Кременецкий В.В. Поверхностный опресненный слой вод в Карском море // Океанология. 2010. Т. 50. № 5. С. 730–739.
- Маккавеев П.Н., Мельникова З.Г., Полухин А.А. и др. Гидрохимическая характеристика вод западной части Карского моря (по материалам 59-го рейса НИС "Академик Мстислав Келдыш") // Океанология. 2015. Т. 55. № 4. С. 540–551.
- Маккавеев П.Н., Полухин А.А., Костылева А.В. и др. Гидрохимические особенности акватории Карского моря летом 2015 г. // Океанология. 2017. Т. 57. № 1. С. 57–66.
- 7. Маккавеев П.Н., Полухин А.А., Щука С.А., Степанова С.В. Перенос материковых вод через пролив Вилькицкого в сентябре 2017 и 2018 гг. // Океанология. 2020. Т. 60. № 3. С. 355-363.
- Shiklomanov A.I., Holmes R.M., McClelland J.W., Tank S.E., Spencer R.G.M. Arctic Great Rivers Observatory. Discharge Dataset. 2021. Version 20211118. https://www.arcticrivers.org/data.
- 9. Зацепин А.Г., Кременецкий В.В., Кубряков А.А. и др. Распространение и трансформация вод поверхностного опресненного слоя в Карском море // Океанология. 2015. Т. 55. № 4. С. 502–513.
- Osadchiev A.A., Frey D.I., Shchuka S.A., Tilinina N.D., Morozov E.G., Zavialov P.O. Structure of the Freshened Surface Layer in the Kara Sea during Ice-free Periods // Journal of Geophysical Research: Oceans. 2021. T. 126. № 1. C. e2020JC016486.
- Polukhin A. The Role of River Runoff in the Kara Sea Surface Layer Acidification and Carbonate System Changes // Environmental Research Letters. 2019. V. 14. N 10. P. 105007.
- Полухин А.А., Флинт М.В., Беликов И.Б., Гусак Г.В. и др. Поток углекислого газа на границе вода—атмосфера в районе континентального склона в Карском море // Океанология. 2021. Т. 61. № 5. С. 716–723.

- Недашковский А.П., Бондарева Е.П. Аномалия концентрации CO<sub>2</sub> на поверхностном горизонте в арктическом бассейне летом 2007 г. // Проблемы Арктики и Антарктики. 2014. № 4 (102). С. 45–49.
- Пипко И.И., Пугач С.П., Семилетов И.П., Салюк А.Н. Карбонатные характеристики вод материкового склона Северного Ледовитого океана // ДАН. 2011. Т. 438. № 5. С. 699–704.
- 15. *Pipko I.I., Pugach S.P., Semiletov I.P., et al.* The Dynamics of the Carbon Dioxide System in the Outer Shelf and Slope of the Eurasian Arctic Ocean // Ocean Sciences. 2017. V. 13. P. 997–1016.
- Semiletov I.P., Pipko I.I., Repina I., Shakhova N.E. Carbonate Chemistry Dynamics and Carbon Dioxide Fluxes Across the Atmosphere-ice-water Interfaces in the Arctic Ocean: Pacific Sector of the Arctic // Journal of Marine System. 2007. V. 66. P. 204–226.
- 17. Fransson A., Chierici M., Anderson L.C., et al. The Importance of Shelf Processes for the Modification of Chemical Constituents in the Waters of the Eurasian Arctic Ocean: Implications for Carbon Fluxes // Continental Shelf Research. 2001. V. 21. P. 225–242.
- Green H.L., Findlay H.S., Shutler J.D., Land P.E., Bellerby R.G.J. Satellite Observations Are Needed to Understand Ocean Acidification and Multi-Stressor Impacts on Fish Stocks in a Changing Arctic Ocean // Frontiers in Marine Science. 2021. V. 8:635797.
- Pipko I.I., Pugach S.P., Repina I.A., Dudarev O.V., Charkin A.N., Semiletov I.P. Distribution and Air-Sea Fluxes of Carbon Dioxide on the Chukchi Sea Shelf // Izvestiya Atmospheric and Oceanic Physics. 2015. V. 51. № 9. P. 1088–1102.
- Pipko I.I., Semiletov I.P., Pugach S.P., Wáhlström I., Anderson L.G. Interannual Variability of Air-sea CO2 Fluxes and Carbon System in the East Siberian Sea // Biogeosciences. 1987–2007, 2011. 8. https://doi.org/10.5194/bg-8-2987-2011

## DYNAMICS OF CARBONATE CHARACTERISTICS OF THE KARA SEA WATERS IN THE LATE AUTUMN SEASON 2021

## I. I. Pipko<sup>a,#</sup>, S. P. Pugach<sup>a</sup>, and Corresponding Member of the RAS I. P. Semiletov<sup>a</sup>

<sup>a</sup> V.I. Il'ichev Pacific Oceanological Institute, Far East Branch, Russian Academy of Sciences, Vladivostok, Russian Federation <sup>#</sup>E-mail: Irina@poi.dvo.ru</sup>

The dynamics of the carbonate system, the level of surface water corrosivity with respect to aragonite, and  $CO_2$  fluxes in the ocean-atmosphere system in the Kara Sea was investigated in the late autumn season. The study of carbonate characteristics of waters was carried out on board the R/V Akademik Mstislav Keldysh in October 2021. At that time, the waters of the main part of the studied area of the Kara Sea intensively absorbed carbon dioxide from the atmosphere; in the invasion zone, the average  $CO_2$  flux was  $30.2 \pm 35.5 \text{ mmol m}^{-2} \text{ day}^{-1}$ . It is shown that among the Arctic seas in the season under study, the open water area of the Kara Sea was one of the most significant sinks for atmospheric  $CO_2$ . The change in the flux direction occurred in a narrow coastal zone; waters supersaturated with respect to  $CO_2$  were found in the estuarine areas, where the contribution of riverine waters exceeded 50%. It was found that with a small contribution of terrestrial waters (<10%), the change in surface water temperature determined more than 90% of the spatial variability of p $CO_2$ . In the late autumn season, the surface waters of the Kara Sea were mainly supersaturated with respect to calcium carbonate; an extremely low aragonite saturation state was found only in the estuarine zones, areas of maximum influence of riverine waters.

Keywords: seawater carbonate chemistry, CO<sub>2</sub> fluxes in the ocean-atmosphere system, acidification, Arctic