

СЕЗОННАЯ ИЗМЕНЧИВОСТЬ КАРБОНАТНОЙ СИСТЕМЫ РЕКИ РАЗДОЛЬНОЙ¹

© 2023 г. П. Я. Тищенко^а, *, Т. А. Михайлик^а, Г. Ю. Павлова^а,
Ю. А. Барабанщиков^а, П. Ю. Семкин^а

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

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

Поступила в редакцию 19.03.2022 г.

После доработки 19.03.2022 г.

Принята к публикации 09.06.2022 г.

Проведены измерения рН, общей щелочности, гумусового вещества, хлорофилла “а” воды р. Раздольной в течение 13 месяцев в 2013–2014 гг. на станции, расположенной у пос. Раздольного. Результаты расчета карбонатной системы речных вод показали, что большую часть года воды реки были источником CO₂ для атмосферы, годовой поток эмиссии CO₂ составлял ~25 тС/год. Химическое выветривание силикатных пород р. Раздольной приводит к изъятию атмосферного CO₂. Среднегодовой экспорт атмосферного CO₂ в форме растворенного неорганического и органического углерода р. Раздольной в Амурский залив (Японское море) составлял 47 тС/год. Таким образом, экосистема р. Раздольной в исследуемый период была поглотителем CO₂ (>20 тС/год). Для периода 2003–2017 гг. наблюдалась тенденция к росту экспорта щелочности, растворенного неорганического и органического углерода р. Раздольной. Оценки скорости химического выветривания пород, слагающих бассейн, находятся в диапазоне 12–24 т/(км² год).

Ключевые слова: карбонатная система, речные воды, метод Питцера, химическое выветривание, эвтрофикация, река Раздольная.

DOI: 10.31857/S0321059623010169, **EDN:** EDMFEA

ВВЕДЕНИЕ

Прибрежные воды мирового океана, несмотря на относительно небольшие площади, оказывают существенное влияние на глобальный цикл углерода [24, 41]. По мнению некоторых авторов, это влияние менялось со временем: в преиндустриальную эпоху прибрежный океан был в целом источником CO₂ для атмосферы, а в настоящее время он – сток атмосферного CO₂ [19, 22]. Наиболее высокая неопределенность при создании балансовых моделей глобального цикла углерода обусловлена сложной структурой и подвижностью элементов прибрежного океана [25, 43]. Прибрежный океан состоит из нескольких тесно связанных между собой экосистем: реки, эстуарии, приемные бассейны (залиты, континентальный шельф). Природа растворенного неорганического углерода DIC (dissolved inorganic carbon) и растворенного органического углерода (РОУ) рек, как правило, тесно связана с атмосферным CO₂.

Более того, по содержанию DIC, РОУ, а также взвешенного органического углерода в реках оценивается поток атмосферного CO₂ в океан, величина которого составляет 5.42×10^{14} гС/год [32]. В то же время речные и озерные воды, как правило, представляют собой гетеротрофные бассейны [18, 44] и пересыщены по отношению к атмосферному CO₂. Глобальный годовой поток CO₂ в атмосферу только реками и их притоками оценивается в 1.8×10^{15} гС/год [36]. Таким образом, роль углерода в речных экосистемах двойная; реки осуществляют, во-первых, экспорт углерода в океан, во-вторых, – эмиссию CO₂ в атмосферу. Величина экспорта и эмиссии зависит от скорости выветривания пород в бассейне реки и поступления терригенного (аллохтонного) органического вещества в водотоки. Интенсивность этих процессов определяется региональными особенностями рек [31]. Именно региональные особенности речных вод создают неопределенности в глобальных оценках цикла углерода. Преодолеть эти неопределенности возможно только путем экспериментальных исследований.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 21-55-53015-ГФЕН), РНФ (проект 21-77-00028) и государственных программ ТОИ ДВО РАН (регистрация № 121-21500052-9, 121021700346-7).



Рис. 1. Картограмма территории бассейна р. Раздольной на территории РФ. Отбор проб на гидрохимический состав воды проводился у пос. Раздольного.

Карбонатная система в морях и океанах широко исследуется в связи с процессами фотосинтеза, разложения органического вещества, образования и растворения карбонатных минералов, газообменом на границе воздух/вода, ацидификацией. Для морской воды методы измерения параметров карбонатной системы, pH, общей щелочности (ТА), DIC, парциального давления CO₂ (pCO₂) и расчетов элементов карбонатного равновесия хорошо разработаны [28]. Ранее был разработан корректный подход к изучению карбонатной системы вод р. Раздольной, который включал в себя измерение pH с помощью ячейки безжидкостного соединения на основе шкалы Питцера, измерение щелочности по методу Бруевича, использование кажущихся констант карбонатного равновесия и учет органической щелочности [13].

В данной статье на основе мониторинговых наблюдений в течение 13 мес. в 2013–2014 гг. исследуются особенности сезонной изменчивости карбонатной системы р. Раздольной. Расчет карбонатной системы проводился с помощью метода, разработанного ранее [13]. Для проверки гипотезы возможного механизма выветривания горных пород в бассейне р. Раздольной проведены эксперименты с экспозицией растворов аль-

гината натрия. Растворы альгината натрия готовились на дистиллированной, речной и морской воде. Проведены расчеты годового экспорта атмосферного CO₂ р. Раздольной в Амурский залив (Японское море), а также годовые потоки эмиссии CO₂ в атмосферу. Установлена межгодовая изменчивость потоков DIC и TA, поставляемых р. Раздольной в Амурский залив за период 2003–2017 гг.

ОБЪЕКТ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Река Раздольная (Суйфун) начинается на территории Китая (северная Маньчжурия), входит в пределы РФ вблизи с. Полтавка и впадает в северную часть Амурского залива (рис. 1). Площадь водосбора р. Раздольной – 16 830 км², на территории России – 7300 км², протяженность реки на российском участке – 192 км при общей длине реки 245 км [4]. При среднемноголетнем расходе реки, равном 76 м³/с в районе ближайшего к устью поста – с. Тереховка (рис. 1), соответствующий среднегодовой объем водного стока составляет 2.4 км³. В водном режиме р. Раздольной выделяется период весеннего половодья, который приходится на апрель–май, а также дождевые паводки в летние месяцы вследствие муссонного климата [1]. Для изучения межгодового влияния р. Раздольной на акваторию Амурского залива использованы данные Приморского УГМС о расходе реки у гидрологического поста с. Тереховка (60 км от устья реки) [30].

Корректный подход к изучению карбонатной системы вод р. Раздольной включает в себя измерение pH с помощью ячейки безжидкостного соединения на основе шкалы Питцера, измерение щелочности по методу Бруевича, учет органической щелочности, использование кажущихся констант карбонатного равновесия, рассчитанных по методу Питцера [13]. Для термодинамического расчета кажущихся констант требуется модельный раствор. На основе химического анализа вод р. Раздольной [10, 15] в качестве простейшего модельного раствора вод р. Раздольной использовался раствор Ca(HCO₃)₂–NaCl–H₂O. Молярность компонентов этого раствора определялась соотношениями:

$$m_{Ca} = 0.5m_{HCO_3^-}m_{NaCl} = m_{HCO_3^-}, \quad TA = m_{HCO_3^-}. \quad (1)$$

В океанографической практике вместо термодинамических констант и соответствующих коэффициентов активности используются “гибридные” или кажущиеся константы кислотно-основного равновесия, K_{HA}^{*} [26]:

$$K_{HA}^* \equiv \frac{m_A (m_H \gamma_H^P)}{m_{HA}} = \frac{m_A a_H^P}{m_{HA}}, \quad (2)$$

здесь m_i – моляльность протолита (кислая форма – НА, основная – А); a_H^P – активность иона водорода в шкале Питцера; γ_H^P – коэффициент активности иона водорода в шкале Питцера, который является функцией состава раствора, температуры и давления, определяется через измеряемые параметры Питцера соотношением [39]:

$$\ln \gamma_M^P = z_M^2 F + \sum_{a=1}^{N_a} m_a (2B_{Ma} + ZC_{Ma}) + \sum_{c=1}^{N_c} m_c \left(2\Phi_{Mc} + \sum_{a=1}^{N_a} m_a \Psi_{Mca} \right) + \sum_{a=1}^{N_a-1} \sum_{a'=a+1}^{N_a} m_a m_{a'} \Psi_{Maa'} + z_M \sum_{c=1}^{N_c} \sum_{a=1}^{N_a} m_c m_a C_{ca}. \quad (3)$$

Кажущиеся константы следующие: K_o^* – коэффициент растворимости CO_2 , K_1^* – первая константа диссоциации угольной кислоты, K_2^* – вторая константа диссоциации угольной кислоты, IP_c^* – произведение растворимости кальцита, IP_a^* – произведение растворимости арагонита, $\gamma_{Na}^P(X)$ – коэффициент активности иона натрия, – их расчеты проводились для температуры 0–25°C и диапазона щелочности 0–0.005 моль/кг для модельного раствора (1).

Общая щелочность выбрана в качестве характеристики макрокомпонентного состава речных вод, так как эта величина измеряется проще и точнее в сравнении с другими макрокомпонентами речной воды (например, ионами натрия или кальция). Результаты расчетов аппроксимировались нижеприведенными эмпирическими уравнениями, такими как функция температуры T (шкала Кельвина) и общей щелочности [13].

$$\ln \left(K_o^* / \text{моль кг-H}_2\text{O}^{-1} \text{ бар}^{-1} \right) = -5.97508 \times 10^1 + 9.34517 \times 10^3 / T + 2.33585 \times 10^1 \ln(T/100) - 3.2874 \times 10^{-3} T + 5.380 \times 10^{-6} T^2 - TA(2.526 + 1.71 \times 10^{-3} T - 3.5 \times 10^{-6} T^2 - 546.83/T), \quad (4)$$

$$\ln \left[K_1^* / \text{моль кг-H}_2\text{O}^{-1} \right] = -7839.634/T + 34.1784 - 0.0754926T + (1.8379 \times 10^{-5} T^2 - 7.3874 \times 10^{-3} T + 2.4405) TA^{1/2} / (1 + 3TA^{1/2}), \quad (5)$$

$$\ln \left[K_2^* / \text{моль кг-H}_2\text{O}^{-1} \right] = -6683.00/T + 14.9622 - 0.0547785T + (-0.61035T^2 + 340.1986T - 4.95104 \times 10^4) TA^{3/2} + (3.806857 \times 10^{-2} T^2 - 21.36983T + 3.232849 \times 10^3) TA + (4.915429 \times 10^{-3} T^2 - 2.725583T + 389.0445) TA^{1/2}, \quad (6)$$

$$\ln \left[IP_c^* / \text{моль}^2 \text{ кг-H}_2\text{O}^{-2} \right] = -395.8293 - 0.179586T + 6537.774/T + 71.595 \ln(T) + (-0.6263857T^2 + 349.4996T - 5.082472 \times 10^4) TA^{3/2} + (3.954143 \times 10^{-2} T^2 - 22.25148T + 3.34034 \times 10^3) TA + (4.966857 \times 10^{-3} T^2 - 2.740566T + 398.2737) TA^{1/2}, \quad (7)$$

$$\ln \left[IP_a^* / \text{моль}^2 \text{ кг-H}_2\text{O}^{-2} \right] = -395.918 - 0.179586T + 6685.079/T + 71.595 \ln(T) + (-0.6263857T^2 + 349.4996T - 5.082472 \times 10^4) TA^{3/2} + (3.954143 \times 10^{-2} T^2 - 22.25148T + 3.34034 \times 10^3) TA + (4.966857 \times 10^{-3} T^2 - 2.740566T + 398.2737) TA^{1/2}, \quad (8)$$

$$\ln \left[\gamma_{Na}^P(X) \right] = (-2.50571 \times 10^{-5} T^2 + 1.19771 \times 10^{-2} T - 3.22359) \times TA^{0.5} / (1 + 1.3 \times TA^{0.5}). \quad (9)$$

Пробы воды отбирали у пос. Раздольного (40 км от устья реки). Отбор проб проводился 5-литровым батометром Нискина два раза в месяц в период с 31 марта 2013 г. по 17 апреля 2014 г. В пробах определяли рН, щелочность, концентрацию гумусового вещества (НС), макрокомпонентный состав речной воды (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-}), хлорофилл a .

Содержание ионов Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} в речных водах определяли методом ионно-обменной хроматографии на хроматографе “LC-20A” производства “Shimadzu”. Точность анализа $\pm 1\%$. Общая минерализация речной воды S_R рассчитывалась по соотношению [15]:

$$S_R = [\text{Na}^+] + [\text{K}^+] + [\text{Ca}^{+2}] + [\text{Mg}^{+2}] + [\text{Cl}^-] + [\text{SO}_4^{2-}] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{NO}_3^-], \quad (10)$$

здесь в скобках – концентрации компонентов, мг/кг. Река Раздольная столь сильно загрязнена нитрат-ионом, что его концентрацию пришлось включить в (10), она определена фотометрическим методом [6]. Концентрация гидрокарбонат-иона приравнивалась к результатам измерений ТА.

Измерения ТА речных вод проводили по методу Бруевича. Детальное описание метода дано в работе [9]. Воспроизводимость титрования ТА составила ± 3 мкмоль/кг. Для речных и эстуарных вод важный вклад в общую щелочность – органическая щелочность ОА (organic alkalinity), обусловленная присутствием в речных водах HS.

Вклад ОА в ТА оценивался по измеренным концентрациям HS:

$$\text{ОА} = f_{\text{HS}} C_{\text{HS}} K_{\text{HS}} / (a_{\text{H}} + K_{\text{HS}}), \quad (11)$$

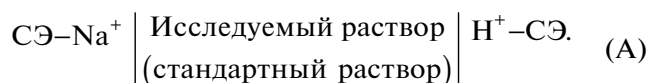
здесь, f_{HS} – множитель перед концентрацией HS (получен из расчета: 1 г углерода HS дает 18 ммоль щелочности); $K_{\text{HS}} = 10^{-7.3}$ – константа диссоциации HS (рассчитанная по данным [15]); C_{HS} – концентрация HS в пробе, гС/л.

Концентрацию HS определяли спектрофотометрическим методом (спектрофотометр модели “UV-1650 PC” фирмы “Шимадзу”). В образцах проб измеряли оптическую плотность при 254 и 600 нм. Концентрацию HS рассчитывали по уравнению [17]:

$$C_{\text{HS}} = \frac{D_{254-600}}{36.7l}, \quad (12)$$

здесь $D_{254-600}$ – разница оптической плотности при 254 и 600 нм; l – длина кюветы, см; 36.7 л/(гСсм) – коэффициент удельной экстинкции, равный средней удельной экстинкции фульвовых (30.7) и гуминовых (42.7) кислот [17]. Воспроизводимость измерений концентрации HS составила 2%.

Измерения pH речных и эстуарных вод проводили потенциометрическим методом с помощью ячейки безжидкостного соединения (ячейка (А)):



Пробу воды отбирали из батометра в бутылку объемом 800 мл без контакта с воздухом, вытес-

няя воздух из колбы от дна с переливом. В полностью заполненную водой бутылку добавлялся насыщенный раствор сулемы (100 мкл). Раствор в бутылке тщательно перемешивали. Измерения проводили в день отбора проб при 15°C (в феврале и октябре) и 20°C (в мае и августе) в проточном сосуде объемом ~80 см³. Измерительный сосуд заполнялся с помощью сифонной системы без контакта образца с воздухом. Термостатировали пробы термостатом фирмы “VWR Scientific”, модель 1146. ЭДС измеряли с точностью ± 0.1 мВ рН-метром “EA-720” фирмы “Orion” с двумя высокоомными входами. Измерительными электродами были стеклянные комбинированный рН-электрод фирмы “Orion” (“Orion™ 8102”) и натровый электрод Гомельского завода (“ЭСЛ-51-07”). Значения рН_р проб речной воды рассчитывали по измерениям электродвижущей силы (ЭДС) ячейки А по уравнению:

$$\text{pH}_p(X) = p(a_{\text{H}}^p / \gamma_{\text{Na}}^p)_S + \frac{F[E(S) - E(X)]}{RT \ln(10)} + \log \left[\frac{m_{\text{Na}}(S)}{m_{\text{Na}}(X)} \right] - \log [\gamma_{\text{Na}}^p(X)]. \quad (13)$$

Ячейка А калибровалась в шкале рН Питцера с помощью буферного раствора TRIS–TRISHCl–NaCl, который имел при измерении речных вод следующий состав: $m_{\text{TRIS}} = m_{\text{TRISHCl}} = 0.04$ моль/(кг–H₂O), $m_{\text{NaCl}} = 0.4$ моль/(кг–H₂O).

Стандартные значения $p(a_{\text{H}}^p / \gamma_{\text{Na}}^p)_S$ для данного состава буферного раствора могут быть рассчитаны по эмпирическому уравнению [12]:

$$p \left(\frac{a_{\text{H}}^p}{\gamma_{\text{Na}}^p} \right)_S = 8.8742 - 3.363 \times 10^{-2} t + 1.27 \times 10^{-4} t^2. \quad (14)$$

Здесь t – температура в шкале Цельсия.

Моляльность ионов натрия исследуемых проб $m_{\text{Na}}(X)$, необходимая при расчете уравнения (3), взята из хроматографических измерений. Коэффициент активности иона натрия, который входит в последний член уравнения (13), рассчитывали по уравнению (9).

В отличие от морской воды, расчет параметров карбонатной системы речных вод имеет небольшую специфику. Во-первых, в этом случае используются константы, рассчитанные в шкале Питцера с помощью уравнений (4)–(9). Во-вторых, в расчетах используются показатель рН и щелочность, из которой вычтен вклад, обусловленный ОА (уравнение (11)):

$$\text{ТА}_{\text{corr}} = \text{ТА} - \text{ОА}. \quad (15)$$

По измеренным значениям T , ТА рассчитываются константы карбонатного равновесия (уравнения (4)–(9)), которые используются в сочета-

Таблица 1. Эмпирические константы соотношения (18), полученные методом наименьших квадратов для параметров $TA \pm s.d.$ (мкмоль/кг), $DIC \pm s.d.$ (мкмоль/кг), $OA \pm s.d.$ (мкмоль/кг), $OA \pm s.d.$ (%), $S_R \pm s.d.$ (мг/л)

Параметр	ТА	DIC	ОА	ОА%	S_R
a	3442.6	3856.2	8.688	0.241	398.1
b	-0.318	-0.341	0.362	0.705	-0.301
R^2	0.82	0.89	0.79	0.96	0.85
s.d.	100	171	11	1.2	22

нии с значениями pH и TA_{corr} для расчета компонентов карбонатной системы: DIC , pCO_2 , $pH_{\text{in situ}}$, Ω_c , Ω_a (Ω_c , Ω_a – степень насыщенности вод по отношению к кальциту и арагониту соответственно):

$$\Omega_c = m_{Ca}m_{CO_3} / IP_c^*, \quad \Omega_a = \frac{m_{Ca}m_{CO_3}}{IP_a^*}. \quad (16)$$

В соотношениях (16) $m_{Ca^{2+}}$, $m_{CO_3^{2-}}$ – моляльности кальция (измерены хроматографическим методом) и карбонат ионов (рассчитаны из pH и TA_{corr}) соответственно; IP_c , IP_a – ионные произведения кальцита и арагонита, рассчитанные по уравнениям (7), (8) соответственно. В этих расчетах вклад биогенных веществ в компоненты TA был незначительным, и им пренебрегали [13].

Дополнительно к полевым наблюдениям карбонатной системы речных вод были проведены эксперименты по экспозиции растворов альгината натрия в чистой воде (деионизированная вода), речной воде (вода р. Раздольной) и морской воде (вода Амурского залива). К каждой пробе объемом 550 мл добавили 0.3 г альгината натрия. Пробы исследуемых растворов хранились совместно с холостыми пробами в темном месте при комнатной температуре 120 сут. В пробах в день отбора – 1–3, 5, 10, 17, 29 и 112-е сут (всего 9 отборов) – определяли общую щелочность по методу Бруевича и растворенный органический углерод (РОУ) на автоанализаторе модели “ТОС-V_{CPN}” фирмы “Shimadzu”.

Суточный поток J_i растворенного вещества i , поставляемого рекой в Амурский залив, непосредственно рассчитывается по уравнению:

$$J_i = QC_i. \quad (17)$$

Здесь C_i – концентрация растворенного вещества i в речной воде; Q – расход реки, м³/с.

В обсуждение материала включены измеренные в р. Раздольной концентрации Si , которые взяты из работы [6], а также содержание хлорофилла. Хлорофилл a измеряли спектрофотометрическим методом в соответствии с [2]. Пробы воды фильтровали через мембранные фильтры “Владипор МФАС-ОС-3” с диаметром пор 0.8 мкм. Затем фильтры высушивали, растворяли в 5 мл 90%-го раствора ацетона и помещали в холодильник.

Через сутки на спектрофотометре “РС 3600” производства “Shimadzu” проводили измерения.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Минерализация вод р. Раздольной зависит от расхода реки [15], который в свою очередь зависит от количества атмосферных осадков. Макрокомпонентный состав вод р. Раздольной относится к кальций-гидрокарбонатному типу [10, 15]. Поэтому результаты мониторинга таких параметров карбонатной системы, как TA , DIC , OA и процентная доля OA в TA , представлены в зависимости от расхода реки (рис. 2).

Результаты TA и OA , полученные в 2008 и 2013–2014 гг. и представленные на рис. 2а, 2в, хорошо согласуются друг с другом, они аппроксимированы соотношением вида:

$$C_i = a_i Q^{b_i}. \quad (18)$$

Общая минерализация речных вод в зависимости от расхода воды в реке (рис. 1а в статье [15]) также описывается уравнением вида (18). В этом уравнении a_i и b_i – эмпирические коэффициенты – получены методом наименьших квадратов и представлены в табл. 1, где также даны s.d. – стандартные отклонения между измеренными и рассчитанными по уравнению (18) концентрациями, R^2 – квадрат коэффициента корреляции. Приведенные в табл. 1 константы позволяют оценить по уравнению (18) содержание TA , DIC , OA и OA (%) при разном расходе воды в реке. Линии на рис. 2 соответствуют значениям, рассчитанным по уравнению (18).

При определении эмпирических констант уравнения (18) использовались все данные, кроме результатов, полученных 2 августа 2013 г. во время тайфуна. Расход реки в этот день составлял 935 м³/с. Для этого случая значения TA , OA и DIC оказались близкими к величинам при расходе реки 400 м³/с. Поэтому для расходов реки >400 м³/с значения параметров принимались постоянными, не зависящими от расхода воды. С учетом выше сказанного соотношение (18) позволяет оценить суточные потоки TA , DIC , OA и S_R , J_i , поставляемые р. Раздольной в Амурский залив:

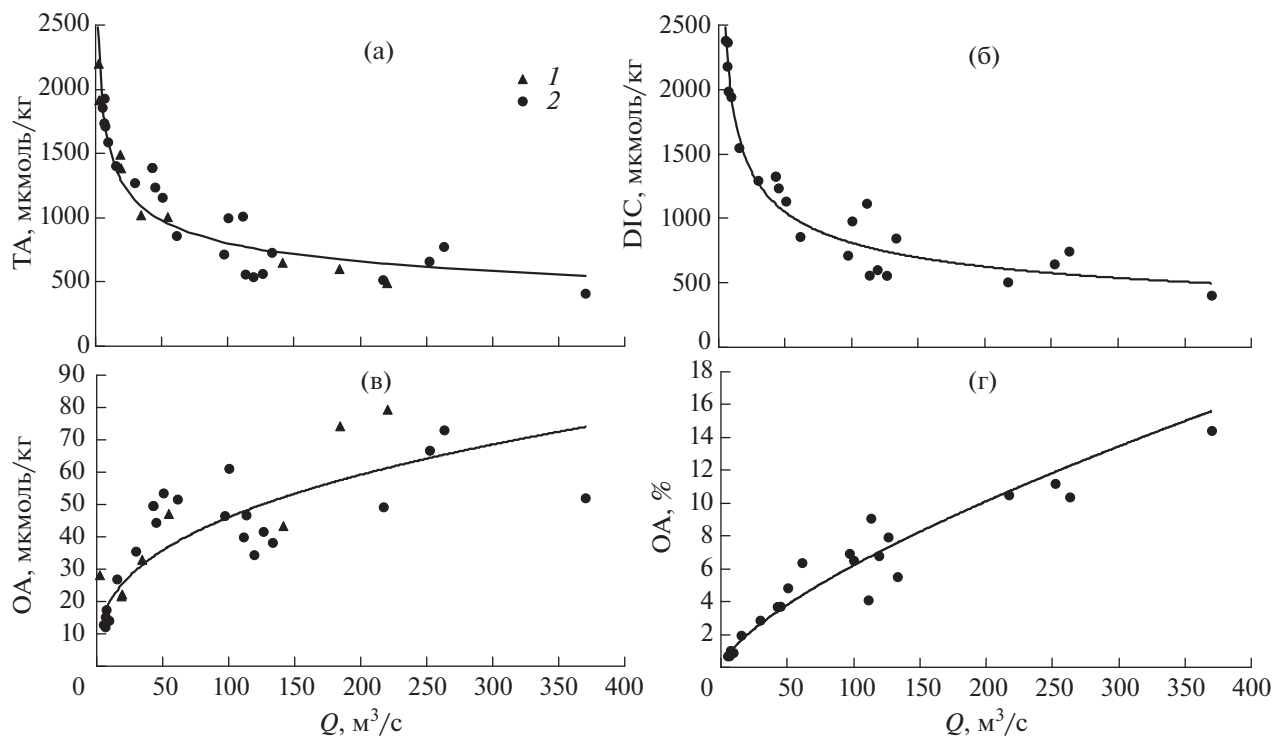


Рис. 2. Содержание ТА (а), DIC (б), OA (в) и процентное соотношение OA и ТА (г) в р. Раздольной в зависимости от расхода реки. 1 – результаты измерений в 2008 г.; 2 – результаты измерений в 2013–2014 гг. Сплошные линии рассчитаны по соотношению (18).

$$J_i = a_i Q^{b_i} Q. \tag{19}$$

Результаты расчета показаны на рис. 3, где также представлены суточные потоки РОУ, которые получены ранее и опубликованы в работе [6]. На рис. 3 видна неравномерность потоков как внутри года, так и между годами. Эта неравномерность обусловлена прежде всего неравномерностью расхода реки в течение года и между годами.

Для более детального исследования неравномерности и тенденции потоков щелочности, неорганического и органического углерода между годами рассчитаны годовые потоки F_i с помощью соотношения:

$$F_i = \sum_n J_i(n). \tag{20}$$

Величина годового потока вещества i равна сумме суточных потоков. Результаты приведены на рис. 4. Для сравнения потоков DIC и РОУ на рис. 4 представлены результаты потоков РОУ, полученные ранее в работе [6].

Величина годового потока общей минерализации речных вод, отнесенная к площади водосборного бассейна реки (16830 км² [4]), представляет собой скорость химического выветривания CWR (chemical weathering rate) [40]. Рассчитанные по уравнениям (19), (20) годовые потоки общей ми-

нерализации в р. Раздольной для периода 2003–2017 гг., отнесенные к площади бассейна реки, представляют собой межгодовую изменчивость скорости химического выветривания, которая представлена на рис. 5. Общая минерализация, измеренная кондуктометрическим методом, определяется соотношением (10). Растворенный Si в природных водах находится в форме нейтральных молекул орто- и метакремниевой кислоты, поэтому не входит в соотношение (10). В то же время растворенный Si – продукт химического выветривания, концентрацию которого следует учитывать [40]. Добавка растворенного Si в форме SiO₂ увеличивает скорость выветривания на ~13% (рис. 5). Необходимые данные по растворенному Si были взяты из работы [6].

Результаты измерений pH и pCO_2 представлены по датам отбора проб (рис. 6), так как в этом случае яснее проявляется сезонная изменчивость исследуемых параметров. Для объяснения характера распределения pH и pCO_2 на рис. 6 представлены результаты измерений концентрации Si и содержания хлорофилла a .

Наблюдения были начаты 31 марта 2013 г. после освобождения реки ото льда в период весеннего половодья ($Q = 133 \text{ м}^3/\text{с}$) и закончены 17 апреля 2014 г. Значения pH в период наблюдений варьировали в широких пределах: от 7.024 (2 авгу-

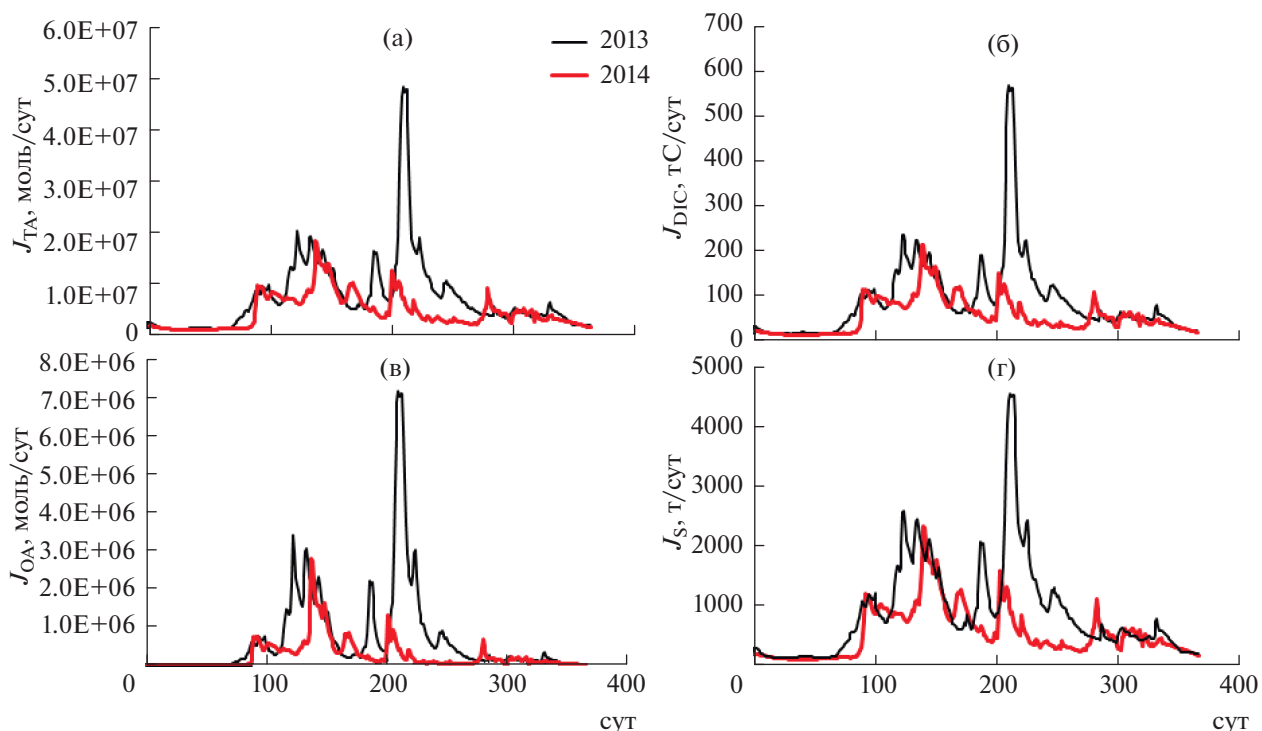


Рис. 3. Рассчитанные по уравнению (18) суточные потоки ТА (а), DIC (б), OA (в), S_R (г), поставляемые р. Раздольной в Амурский залив в 2013 г. (черная линия) и 2014 г. (красная линия) на основе мониторинговых наблюдений 2013–2014 гг.

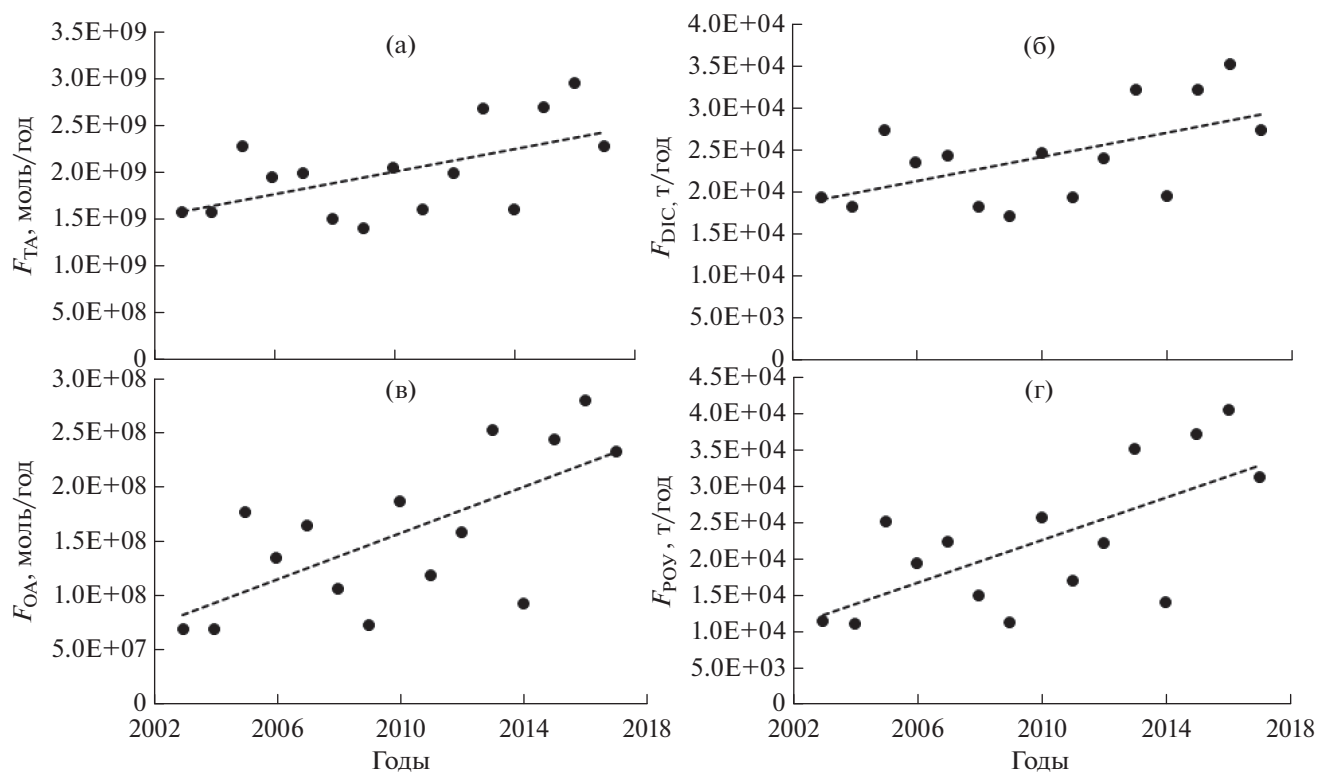


Рис. 4. Годовые потоки (F) разных форм растворенного углерода, поставляемые р. Раздольной в Амурский залив за период 2003–2017 гг.: а – общая щелочность (ТА); б – растворенный неорганический углерод (DIC); в – органическая щелочность (OA); г – растворенный органический углерод (POU). Расчет выполнен по уравнению (20).

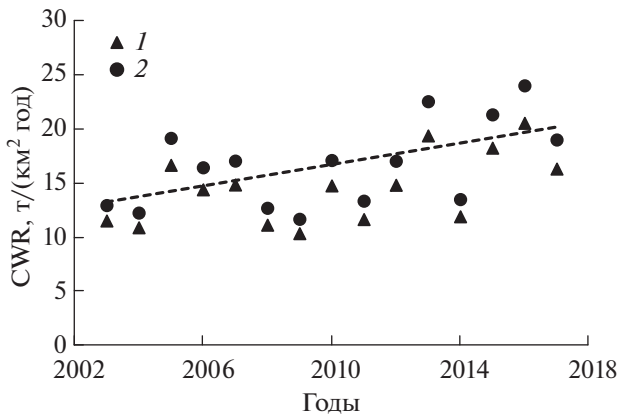


Рис. 5. Межгодовая изменчивость скорости химического выветривания пород в водосборе р. Раздольной. 1 – рассчитана из общей минерализации (уравнение (10)); 2 – рассчитана из общей минерализации речных вод с добавкой растворенного кремния в форме SiO₂.

ста 2013 г.) до 8.393 (7 октября 2013 г.) (рис. 6а). Диапазон изменений рН при этих наблюдениях (рис. 6а) достаточно хорошо согласуется с результатами исследований карбонатной системы вод р. Раздольной в 2008 г., когда значения рН были в диапазоне 7.2–8.9 [13]. Небольшие расхождения, на взгляд авторов, обусловлены пространственной изменчивостью вод, так как в 2008 г. отбор

проб проводился не на одной станции, а на восьми, от границы с Китаем (с. Полтавка) до п. Раздольного. В [24] для малых рек приводится диапазон рН 5.5–7.5. Высокие значения рН (8.13–9.19) наблюдались для дельты р. Волги, что связано с интенсивностью продукционных процессов [5]. Благодаря геологическим особенностям водосбора рек возникают ситуации, когда пространственно-временная изменчивость рН чрезвычайно широка – 3.8–8.4 [29].

Изменения *p*CO₂ были в диапазоне от 284 (7 октября 2013 г.) до 7044 мкатм (5 февраля 2014 г.) (рис. 6б). Даты высоких значений рН ожидаемо совпали с датами низких значений *p*CO₂. Экстремально высокие значения *p*CO₂ соответствовали зимнему сезону, а самые низкие значения рН наблюдались во время летнего паводка на реке (*Q* = 935 м³/с).

Для установления роли полисахаридов в изменчивости щелочности вод р. Раздольной был проведен эксперимент по экспозиции альгината натрия в различных растворах: деионизированной воде, воде р. Раздольной и воде Амурского залива (морская вода с соленостью 29.43‰) (рис. 7).

Результаты экспозиции в сравнении с результатами холостых опытов показывают отсутствие каких-либо изменений в концентрации щелочности в деионизированной воде в течение 120 сут (рис. 7). Существенное увеличение ще-

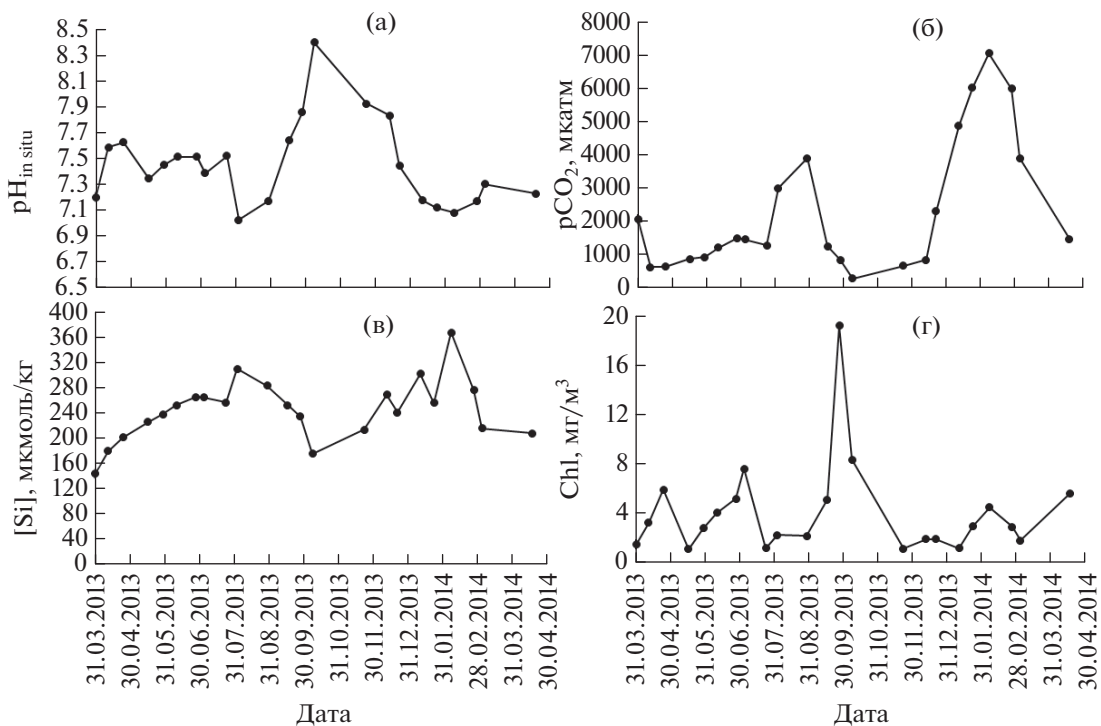


Рис. 6. Динамика рН_{in situ} (а), парциального давления CO₂ (б), концентрации Si (в), содержания хлорофилла а (г) по дате отбора проб в период с марта 2013 г. по апрель 2014 г.

лочности наблюдалось в первые 30 сут в морской и речной воде. Небольшие изменения щелочности были между первым и четвертым месяцами экспозиции. Результаты этих экспериментов подтверждают гипотезу о важной роли полисахаридов в вертикальном транспорте щелочности в открытом море [14] и в ее образовании в речных водах [13].

ОБСУЖДЕНИЕ

Приморье относится к области муссонного климата умеренных широт, который формируется под воздействием внетропической муссонной циркуляции. Преобладающее направление внетропического муссона летом – восточное, зимой – северное и северо-западное [1]. В течение всей зимы в Приморье устанавливается сухая и морозная погода. В начале ноября р. Раздольная покрывается льдом. В весенние месяцы погода, как правило, прохладная и пасмурная, с частыми туманами и морозящими дождями. В начале марта на р. Раздольной начинается ледоход. Летний муссон сопровождается переносом теплых и влажных масс воздуха с океана на континент, что приводит к сильным дождям и, соответственно, паводкам на реке. Осенью происходит переход от летнего муссона к зимнему, который устанавливается в октябре. Муссонный климат определяет сезонный режим расхода воды в р. Раздольной, что приводит к сезонной изменчивости параметров карбонатной системы речных вод.

Для морских вод значения pH и $p\text{CO}_2$ определяются в первую очередь доминированием двух конкурирующих процессов – фотосинтеза и разложения органического вещества. Эти процессы также важны и в речных водах. Максимальное значение pH (8.393) и минимальное значение $p\text{CO}_2$ (284 мкатм) соответствуют одной и той же дате – 7 октября 2013 г. (рис. 6а, 6б). Эти значения обусловлены доминированием фотосинтеза над разложением органического вещества, что подтверждается минимальной концентрацией (175 мкмоль/л) Si в этот день (рис. 6в) и высокой концентрацией хлорофилла *a* в этот период (рис. 6г). Следует отметить, что максимальное содержание (19 мг/м³) хлорофилла *a* зафиксировано в 2013 г. 26 сентября, а не 7 октября (рис. 6г). Это неудивительно, так как хлорофилл – часть пищевой цепи, также он может резко оседать на дно реки в результате выделения полисахаридов из клеток фитопланктона, так называемых ТЕР (transparent exopolymer particles). ТЕР представляют собой слизь, которая склеивает клетки фитопланктона и осаждаёт их [35]. Самое низкое значение pH (7.024) наблюдалось 2 августа 2013 г. (рис. 6а) в период паводка на реке ($Q = 935 \text{ м}^3/\text{с}$); тогда $p\text{CO}_2 \leq 3000$ мкатм, что существенно ниже, чем в

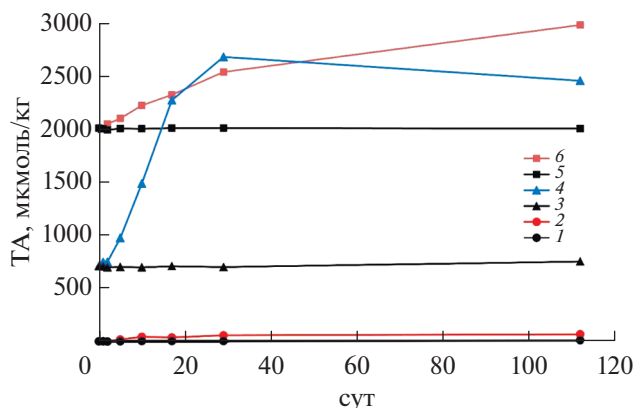
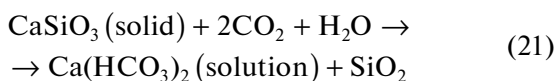


Рис. 7. Изменения щелочности в период экспозиции растворов (сут), не содержащих альгинат натрия, и в растворах, содержащих 0.3 г альгината натрия в 550 мл раствора (2.755 ммоль/л по отношению к мономеру). 1, 2 – деионизированная вода; 3, 4 – речная вода (р. Раздольная); 5, 6 – морская вода (Амурский залив).

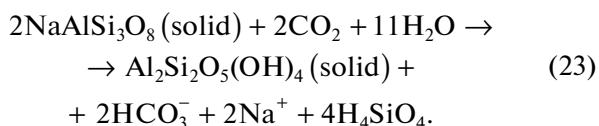
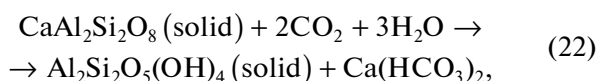
зимний сезон 2014 г., когда $p\text{CO}_2$ достигало 7044 мкатм (5 февраля 2014 г.) (рис. 6б). Несогласованность минимального значения pH с максимальным значением $p\text{CO}_2$ обусловлена более чем пятикратным изменением щелочности речных вод в зависимости от расхода воды в реке (рис. 2а). Если дождевые воды не щелочные, то следует ожидать линейную зависимость ТА от расхода реки. Нелинейный характер кривой на рис. 2а указывает на возрастание интенсивности химического выветривания с ростом атмосферных осадков, что подтверждается данными [40]. В то же время увеличение концентрации HS с ростом расхода реки приводит к увеличению ОА (рис. 2в). Этот результат указывает на просачивание через почву атмосферных осадков и на обогащение их HS прежде, чем они попадут в реку. В период паводка низкая концентрация (578 мкмоль/кг) ТА, 15% которой – ОА (рис. 2г), обуславливает низкую буферную емкость карбонатной системы. В зимний сезон буферная емкость карбонатной системы существенно выше, так как ТА = 1860 мкмоль/кг, а доля ОА – только 0.7%. Именно различия буферной емкости в период паводка и в зимний сезон приводят к несогласованности между экстремально низким значением pH и максимально высоким значением $p\text{CO}_2$. Из рис. 6б следует, что вода р. Раздольной основную часть года – источник CO_2 для атмосферы, т. е. в реке доминируют гетеротрофные процессы и в речных водах $p\text{CO}_2 > p\text{CO}_{2\text{атм}}$. На взгляд авторов, исключение – короткие периоды малой воды в весенний и осенний сезоны. В этих условиях при низкой концентрации взвешенного вещества фотосинтез преобладает над скоростью разложения органического вещества и речные во-

ды становятся поглотителем атмосферного CO₂. Этому способствуют высокое содержание биогенных веществ в реке [6, 7] и высокая плотность перифитона – бентосных диатомей [8]. В редких случаях, когда в зимний сезон на реке образуется прозрачный лед, в отсутствие снежного покрова возникает высокая интенсивность подледного “цветения” фитопланктона, что наблюдалось в р. Раздольной в 2008 г. [7].

Карбонатная система речных вод непосредственным образом связана с химическим выветриванием пород, слагающих бассейн р. Раздольной. Основные продукты выветривания – гидрокарбонат-анионы, катионы кальция, натрия, магния и растворенный Si. Соотношения между основными ионами речной воды практически не зависят от расхода р. Раздольной [15]. Этот результат оправдывает модельный подход к оценке констант диссоциации карбонатного равновесия (уравнения (4)–(9)), для которого принято постоянство ионного соотношения (уравнение (1)). Геологическое строение территории бассейна р. Раздольной довольно сложное. Правый берег сложен в основном базальтами Шуфанского базальтоидного комплекса. Базальты обогащены Si (~50% SiO₂), Mg, Ca и Fe; разделены слоями минералов, 80% которых представлены алюмосиликатами (лабрадор, авгит, хлорит) и магнезиальными и магнезиально-железистыми силикатами (форстерит и оливин). Левый берег реки сложен осадочными и глинистыми породами Угловской и Устьсуйфунской свит: песчаниками, алевролитами, алевролитами, аргиллитами. Глинистые отложения переслаиваются туфопесчаниками и туфами умеренно кислого состава, а также углистыми и бурыми углями [3]. Сведений о наличии карбонатных пород для данного района нет. В таких случаях предполагается, что наличие гидрокарбонатов кальция и магния обусловлено химическим выветриванием силикатных минералов, например [20]:



или глинистых минералов, например – превращение Ca, Na-полевого шпата в каолинит [33]:

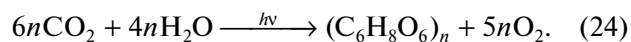


При этом двуокись кремния может частично переходить в раствор, а частично оставаться в твердой фазе, т. е. химическое выветривание силикатных минералов относительно двуокиси кремния

происходит инконгруэнтно [40]. Это означает, что концентрация Si в речной воде не может быть использована в качестве единственного аргумента при ответе на вопрос о том, выветривание каких видов минералов обеспечивает состав речных вод.

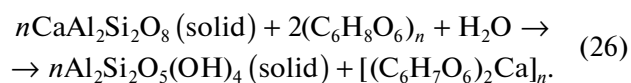
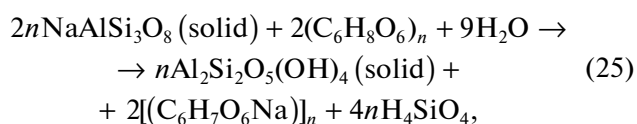
Важный процесс химического выветривания и формирования химического состава речных вод – комплексобразование многозарядных ионов природными комплексами (HS, многоосновными органическими кислотами) [21, 45]. На взгляд авторов настоящей статьи, наиболее важные в этом ряду – полисахариды (полиуроновые кислоты), такие как альгиновая кислота. Видны две причины важности этих соединений в формировании состава речных вод: 1) эти соединения синтезируются в клетках фитопланктона, т. е. образуются везде, где есть фотосинтез, поэтому их концентрации выше в эвтрофированных реках; 2) комплексы этих соединений с ионами металлов легко подвергаются бактериальной минерализации, конечный продукт которой – гидрокарбонат того металла, с которым образован комплекс. Этот процесс протекает в несколько стадий, схематически они представлены ниже.

1-я стадия – фотосинтез:



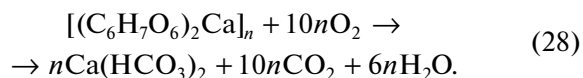
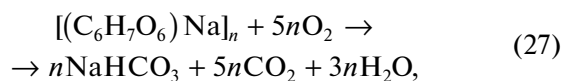
В соотношении (24) записана брутто-формула альгиновой кислоты. В зависимости от вида водорослей могут синтезироваться разные полиуроновые кислоты [16]. Экскреция полисахаридов из клеток микроводорослей может происходить самопроизвольно либо в результате их лизиса – EPS (extracellular polymeric substances) [38].

2-я стадия – взаимодействие EPS с силикатными минералами:



Соли полисахаридов обладают мощными адгезионными свойствами, образуют слизи. Полисахариды кальция плохо растворимы в воде, и их часто называют прозрачными частицами – ТЕР (transparence exopolymer particles) [34].

3-я стадия – микробиологическое окисление полисахаридов:



Суммирование реакций (24), (25) и (27) дает стехиометрию реакции (23), а суммирование реакций (24), (26) и (28) дает стехиометрию реакции (22), т. е. полисахариды – катализаторы химического выветривания пород, слагающих ложе реки.

Роль полисахаридов в вертикальной миграции щелочности в Японском море обсуждалась в [14]. Ранее был предложен механизм повышения щелочности почвенных растворов в результате образования комплексов металлов с органическими кислотами [21]. Изложенный выше механизм выветривания силикатных минералов, вертикального транспорта щелочности в Японском море и увеличения щелочности почвенных вод основан на идее минерализации полисахаридов металлов до гидрокарбонатов этих металлов. Проведен эксперимент по экспозиции растворов альгината натрия, приготовленных на деионизированной, речной и морской воде (рис. 7). Свежеприготовленные растворы альгината натрия не щелочные, но в период экспозиции появляется дополнительная щелочность в речной и морской воде. Появление дополнительной щелочности объясняется бактериальным разложением альгината натрия до гидрокарбоната натрия, т. е. под действием микробов происходит реакция (27). В соответствии со стехиометрией реакции (27) и используемой концентрацией растворов альгината натрия (0.545 г/л) следовало бы ожидать увеличения щелочности на 2755 мкмоль/кг. Однако в деионизированной воде (в отсутствие микробов) увеличения щелочности не было, а в речной и морской воде максимальное увеличение щелочности составляло 1894 и 973 мкмоль/кг соответственно. Очевидно, что реакция (27) служит энергетической основой жизни бактерий, но, по-видимому, полисахариды встраиваются в живую ткань микробов, поэтому реальное увеличение щелочности меньше "теоретического" (2755 мкмоль/кг). В целом результаты эксперимента (рис. 7) подтверждают возможность предложенного механизма выветривания силикатов.

Важный вопрос при изучении углеродного цикла – экспорт щелочности и CO_2 водотоками в приемные бассейны (озера, моря, океаны) [23, 32]. Очевидно, что речной экспорт растворенного вещества зависит от концентрации вещества и от расхода реки. Неравномерность суточных потоков растворенных веществ в течение года (рис. 3) обусловлена главным образом неравномерностью расхода воды в реке, что связано в первую очередь с муссонным климатом. Неравномерность наблюдается и в годовом стоке р. Раздольной; более того, существует тенденция к его увеличению (рис. 4). Установленная авторами статьи тенденция увеличения экспорта щелочности р. Раздольной в Амурский залив согласуется с результатами многолетних наблюдений на других реках [27, 36]. Годовые потоки DIC и POY коли-

чественно близки друг к другу, что согласуется с глобальным соотношением экспорта растворенных форм неорганического и органического углерода [32]. Для оценки эмиссии CO_2 в атмосферу зеркалом реки использована упрощенная форма уравнения для оценки потока газа F (моль/м² год) на границе вода–атмосфера [42]:

$$F_{\text{CO}_2} = 7.7 \times 10^{-4} \langle U^2 \rangle \Delta p \text{CO}_2. \quad (29)$$

Здесь $\langle U^2 \rangle$ – квадрат средней скорости ветра, $\Delta p \text{CO}_2$ – разница парциального давления CO_2 водной фазы и атмосферы, мкатм. Длина р. Раздольной равна 245 км, а ширина – 150 м [4]. По полученным данным (рис. 6г), в речных водах среднее годовое $p \text{CO}_2 = 2300$ мкатм. При среднегодовой скорости ветра 10 м/с по уравнению (29) получен годовой поток эмиссии CO_2 р. Раздольной, равный 78 тС/год, что в >1.5 раза выше среднегодового суммарного экспорта DIC и POY рекой в Амурский залив (47 тС/год). Глобальные оценки эмиссии CO_2 реками равны 1.8×10^{15} гС/год [37], что также превосходит глобальный экспорт углерода в океан, равный 0.54×10^{15} гС/год [32]. Однако р. Раздольная в течение минимум четырех месяцев в году покрыта льдом. Пресный лед – преграда для газообмена между атмосферой и речной водой. Без учета зимнего периода в р. Раздольной в 2013–2014 гг. средняя годовая величина $p \text{CO}_2 = 1500$ мкатм. С учетом того, что р. Раздольная покрыта льдом в течение четырех месяцев, годовая эмиссия $\text{CO}_2 = 25$ тС/год, т. е. экспорт углерода почти в два раза превышает эмиссию CO_2 . Авторы статьи разделяют точку зрения, высказанную в работе [32], что река экспортирует атмосферный CO_2 , поскольку источник органического углерода – фотосинтез терригенных экосистем, а DIC – результат выветривания силикатных пород с участием атмосферного CO_2 . Учитывая результирующий баланс, можно сказать, что р. Раздольная – поглотитель атмосферного CO_2 .

На рис. 5 показана межгодовая изменчивость скорости химического выветривания пород, слагающих водосбор р. Раздольной. Как видно из рис. 5, скорость выветривания возрастает с увеличением количества атмосферных осадков. Скорость химического выветривания находится в диапазоне 12–24 т/(км² год). Указанный интервал скоростей химического выветривания связан не только с разным расходом воды в реке, но и с использованием уравнения (18) для расчета минерализации в этих оценках, так как стандартное отклонение между измеренной и рассчитанной минерализацией составляет 22 мг/л (табл. 1). Эта неопределенность оценки потоков экспорта продуктов выветривания составляет $\pm 18\%$ от величины потока. Полученные скорости химического

выветривания силикатных минералов и базальтов хорошо согласуются с результатами, приведенными в обзорной работе [40].

ВЫВОДЫ

Вода р. Раздольной большую часть времени года — источник CO_2 для атмосферы. Наибольшие величины $p\text{CO}_2$ в реке наблюдаются в зимний период, когда река находится подо льдом, в ранневесенний период (после вскрытия льда) и в период летнего паводка. В короткий период осенней межени речные воды — сток для атмосферного CO_2 . Годовой поток эмиссии CO_2 р. Раздольной составляет 25 тС/год.

По геологическим сведениям, обогащенные Si базальты и продукты их выветривания — основные породы, слагающие бассейн р. Раздольной. Химическое выветривание силикатных пород р. Раздольной приводит к изъятию атмосферного CO_2 . Среднегодовой экспорт атмосферного CO_2 в форме растворенного неорганического и органического углерода р. Раздольной в Амурский залив (Японское море) составляет 47 тС/год. Таким образом, экосистема р. Раздольной — поглотитель CO_2 (>20 тС/год).

Для периода 2003–2017 гг. наблюдается тенденция к росту экспорта щелочности, растворенного неорганического и органического углерода р. Раздольной, что согласуется с наблюдениями на других реках.

На основе химического анализа макрокомпонентного состава речных вод в период наблюдений — 2013–2014 гг. — и данных о расходе воды за период 2003–2017 гг. оценены скорости химического выветривания пород, слагающих бассейн, — 12–24 т/(км² год). Эти результаты хорошо согласуются с оценками скорости химического выветривания силикатных минералов и базальтов, приведенными в научной литературе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Гайко Л.А.* Особенности гидрометеорологического режима прибрежной зоны залива Петра Великого (Японское море) // Владивосток: Дальнаука, 2005. 150 с.
2. ГОСТ 17.1.4.02.-90.
3. Государственная геологическая карта Российской Федерации. Масштаб 1 : 1 000 000 (третье поколение). Сер. дальневосточная. Лист К (52), 53. Владивосток. Объяснительная записка. СПб., 2011. 331 с.
4. *Дударев О.В., Боцул А.И., Савельева Н.И. и др.* Масштабы изменчивости литолого-биогеохимических процессов в эстуарии реки Раздольная (Японское море): потоки терригенного материала и формирование донных осадков // Состояние морских экосистем, находящихся под влиянием речного стока. Владивосток: Дальнаука, 2005. С. 4–40.
5. *Маккавеев П.Н.* Особенности связи величины рН и растворенного кислорода на полигоне чистой банка в Северном Каспии // Океанология. 2009. Т. 49. С. 508–515.
6. *Михайлик Т.А., Недашковский А.П., Ходоренко Н.Д. и др.* Особенности эвтрофикации Амурского залива (Японское море) рекой Раздольной // Изв. ТИНРО. 2020. Т. 200. № 2. С. 401–411.
7. *Михайлик Т.А., Тищенко П.Я., Колтунов А.М. и др.* Влияние реки Раздольной на экологическое состояние вод Амурского залива (Японское море) // Вод. ресурсы. 2011. Т. 38. № 4. С. 474–484.
8. *Никулина Т.В.* Альгофлора бассейна реки Раздольной: Приморский край // Автореф. дис. ... канд. биол. наук. Владивосток, 2006. 22 с.
9. *Павлова Г.Ю., Тищенко П.Я., Волкова Т.И. и др.* Интеркалибрация метода Бруевича для определения общей щелочности в морской воде // Океанология. 2008. Т. 48. № 3. С. 477–483.
10. *Павлова Г.Ю., Тищенко П.Я., Ходоренко Н.Д. и др.* Основной солевой состав и карбонатное равновесие в поровой воде осадков эстуария реки Раздольной (Амурский залив, Японское море) // Тихоокеанская геология. 2012. Т. 31. № 3. С. 70–81.
11. *Тищенко П.Я., Вальманн К., Василевская Н.А. и др.* Вклад Органического вещества в щелочной резерв природных вод // Океанология. 2006. Т. 46. № 2. С. 211–219.
12. *Тищенко П.Я., Гуленко Т.А., Лобанов В.Б. и др.* Парциальное давление углекислого газа поверхностных вод залива Петра Великого в осенний период // Метеорология Гидрология. 2012. № 12. С. 77–87.
13. *Тищенко П.Я., Михайлик Т.А., Павлова Г.Ю. и др.* Карбонатное равновесие вод реки Раздольной // Геохимия. 2017. Т. 55. № 3. С. 236–248.
14. *Тищенко П.Я., Павлова Г.Ю., Шкирникова Е.М.* Щелочность Японского моря. Новый взгляд // Океанология. 2012. Т. 52. С. 26–39.
15. *Тищенко П.Я., Стунжас П.А., Павлова Г.Ю. и др.* Алгоритм расчета минерализации речных и солености эстуарных вод из данных электропроводности // Океанология. 2019. Т. 59. № 4. С. 591–599.
16. *Усов А.И.* Альгиновые кислоты и альгинаты: методы анализа, определения состава и установления строения // Успехи химии. 1999. Т. 68. № 11. С. 1051–1061.
17. *Ходоренко Н.Д., Волкова Т.И., Звалинский В.И. и др.* Кинетика извлечения и количественное определение гуминовых веществ в донных отложениях. Геохимия. 2012. Т. 50. № 4. С. 423–430.
18. *Aufdenkampe A.K., Mayorga E., Raymond P.A. et al.* Riverine coupling of biogeochemical cycles between land, oceans, and atmosphere // Front. Ecol. Environ. 2011. V. 9. № 1. P. 53–60.
19. *Bauer J.E., Cai W.-J., Raymond P.A. et al.* The changing carbon cycle of the coastal ocean // Nature. 2013. V. 504. P. 61–70.
20. *Berner R.A., Lasaga A.G., Garrels R.M.* The carbonate-silicate geochemical cycle and its effect on atmospheric

- carbon dioxide over the past 100 million years // *Amer. J. Sci.* 1983. V. 283. P. 641–683.
21. *Berner R.A., Rao J.-L.* Alkalinity buildup during silicate weathering under a snow cover // *Aquatic Geochemistry*. 1997. V. 2. P. 301–312.
 22. *Cai W.-J., Chen C.T.A., Borges A.* Carbon dioxide dynamics and fluxes in coastal waters influenced by river plume // *Biogeochemical Dynamics at Large River-Coastal Interfaces: Linkages with Global Climate Change* / Eds *T.S. Bianchi, M.A. Allison, W.-J. Cai*. Cambridge: Cambridge Univer. Press, 2014. Ch. 7. P. 155–173.
 23. *Cai W.-J., Guo, X., Chen C.T.A. et al.* A comparative overview of weathering intensity and HCO₃ flux in the world's major rivers with emphasis on the Changjiang, Huanghe, Zhujiang (Pearl) and Mississippi Rivers // *Continental Shelf Res.* 2008. V. 28. P. 1538–1549.
 24. *Cai W.-J., Wang Y.* The chemistry, flux, and sources of carbon dioxide in the estuarine waters of the Satilla and Altamaha Rivers, Georgia // *Limnol. Oceanogr.* 1998. V. 43. № 4. P. 657–668.
 25. *Cao Z., Wei W., Zhao Y. et al.* Diagnosis of CO₂ dynamics and fluxes in global coastal oceans // *National Sci. Rev.* 2020. V. 7. P. 786–797.
 26. *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.
 27. *Drake D.W., Tank S.E., Zhulidov A.V. et al.* Increasing Alkalinity Export from Large Russian Arctic Rivers // *Environ. Sci. Technol.* 2018. V. 52. № 15. P. 8302–8308.
 28. Guide to Best Practices for Ocean CO₂ Measurements / Eds *A.G. Dickson, C.L. Sabine, J.R. Christian* // *PICES Special Publication*. 2007. № 3. 191 p.
 29. *Hill T., Neal C.* Spatial and temporal variation in pH, alkalinity and conductivity in surface runoff and groundwater for Upper River Severn catchment // *Hydr. Earth System Sci.* 1997. V. 1. P. 697–715.
 30. <https://gmvo.skniivh.ru/>
 31. *Krishna M.S., Viswanadham R., Prasad M.H.K. et al.* Export fluxes of dissolved inorganic carbon to the northern Indian Ocean from the Indian monsoonal rivers // *Biogeosci.* 2019. V. 16. P. 505–519.
 32. *Meybeck M.* Riverine transport of atmospheric carbon: sources, global typology and budget // *Water, Air, & Soil Pollution*. 1993. V. 70. № 1–4. P. 443–463.
 33. *Mortatti J., Probst J.-L.* Silicate rock weathering and atmospheric/soil CO₂ uptake in the Amazon basin estimated from river water geochemistry: seasonal and spatial variations // *Chem. Geol.* 2003. V. 197. P. 177–196.
 34. *Passow U.* Transparent exopolymer particles (TEP) in aquatic environments // *Progress in Oceanography*. 2002. V. 55. P. 287–333.
 35. *Passow U., Shipe R.F., Murray A. et al.* The origin of transparent exopolymer particles (TEP) and their role in sedimentation of particulate matter // *Cont. Shelf Res.* 2001. V. 21. P. 327–346.
 36. *Raymond P.A., Cole J.J.* Increase in the export of alkalinity from Northern America's largest river // *Sci.* 2003. V. 301. P. 88–91.
 37. *Raymond P.A., Hartmann J., Lauerwald R. et al.* Global carbon dioxide emissions from inland waters // *Nature*. 2013. V. 503. P. 355–359.
 38. *Stall L.J., de Brouwer J.F.C.* Biofilm formation by benthic diatoms and their influence on the stabilization mudflats // *Berichte Forschungszentrum Terramate*. 2003. № 12. P. 109–111.
 39. *Tishchenko P.Ya., 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. I.* 2011. V. 58. P. 778–786.
 40. *Viers J., Oliva P., Dandurand J.-L. et al.* Chemical Weathering Rates, CO₂ Consumption, and Control Parameters Deduced from the Chemical Composition of Rivers // *Treatise Geochem.* 2014. V. 7. Ch. 6. P. 175–194.
 41. *Walsh J.J.* Importance of continental margins in the marine biogeochemical cycling of carbon and nitrogen // *Nature*. 1991. V. 350. P. 53–55.
 42. *Wanninkhof R.* Relationship between wind speed and gas exchange over the ocean revisited // *Limnol. Oceanogr.: Methods*. 2014. V. 12. P. 351–362.
 43. *Ward N.D., Bianchi T.S., Medeiros P.M. et al.* Where Carbon Goes When Water Flows: Carbon Cycling across the Aquatic Continuum // *Front. Mar. Sci.* 2017. V. 4. № 7. <https://doi.org/10.3389/fmars.2017.0000>
 44. *Wohl E., Hall R.O. Jr., Lininger K.B. et al.* Carbon dynamics of river corridors and the effects of human alterations // *Ecol. Monographs*. 2017. V. 87. № 3. P. 379–409.
 45. *Yatsu E.* The nature of weathering. An introduction. Tokyo: Sozoshia, 1988. 624 p.