

Тенденции изменения элементов карбонатной системы Ладожского озера*

М. А. Гусева¹, В. Ю. Крылова²

¹ Санкт-Петербургский филиал Всероссийского научно-исследовательского института рыбного хозяйства и океанографии («ГосНИОРХ» им. Л. С. Берга), Российская Федерация, 199053, Санкт-Петербург, наб. Макарова, 26

² Санкт-Петербургский федеральный исследовательский центр Российской академии наук — Институт озероведения РАН, Российская Федерация, 196105, Санкт-Петербург, ул. Севастьянова, 9

Для цитирования: Гусева, М. А., Крылова, В. Ю. (2024). Тенденции изменения элементов карбонатной системы Ладожского озера. *Вестник Санкт-Петербургского университета. Науки о Земле*, 69 (3), 472–491. <https://doi.org/10.21638/spbu07.2024.305>

За период наблюдений с 2003 по 2021 г. было выявлено, что общая концентрация растворенного неорганического углерода, представленного в воде Ладожского оз. в основном в виде HCO_3^- и CO_2 , возрастает в течение последних лет. Концентрация CO_2 имеет большую пространственную и временную вариативность и в пересчете на углерод на рассмотренных станциях может составлять от 0.6 до 47% от общей концентрации растворенного неорганического углерода, в зависимости от изменения соотношения продукционно-деструкционных процессов в различные сезоны на различных горизонтах. При этом выявлен значимый межгодовой тренд увеличения общей концентрации растворенного углекислого газа и, соответственно, уменьшения водородного показателя. Расчет баланса растворенного в воде и атмосферного CO_2 показал, что концентрации CO_2 в воде, как правило, превышают равновесные, однако на пике вегетационного сезона поверхностный слой озера в отдельных случаях может, напротив, поглощать углекислый газ из воздуха. Наиболее явно этот эффект «биологической помпы» проявляется в обогащенной биогенными элементами и прогретой мелководной части озера. Однако в основной водной массе наблюдается межгодовой тренд роста расчетных концентраций растворенного углекислого газа относительно его равновесных с атмосферой концентраций. В связи с дефицитом биогенных элементов, в первую очередь фосфора, рост температуры не приводит к увеличению продуктивности CO_2 и его потребления. Стехиометрические соотношения кажущегося дефицита кислорода и углерода, в свою очередь, демонстрируют, что количественное изменение содержания растворенного неорганического углерода в воде может быть полностью объяснено окислением или синтезом органического вещества лишь в трети рассмотренных случаев. В оставшихся $2/3$ случаев рост концентрации растворенного неорганического углерода может быть обусловлен увеличением стока углерода с водосбора в Ладожское оз. либо внутриводоемными процессами, связанными с особенностями накопления и перераспределения CO_2 в толще воды.

Ключевые слова: карбонатная система, растворенный углерод, эмиссия CO_2 , гидрокарбонат-ион, АСУ, АОУ.

* Работа выполнена в рамках государственного задания Института озероведения РАН — Санкт-Петербургского Федерального исследовательского центра РАН по теме № FFZF-2024-0001 «Экосистемы Ладожского озера, водоемов его бассейна и прилегающих территорий под воздействием природных и антропогенных факторов на фоне климатических изменений».

1. Введение

Баланс элементов углеродной системы в естественных водоемах может служить косвенным показателем состояния продукционно-деструкционного равновесия и его смещения в ту или иную сторону. Газообмен между атмосферой и водной поверхностью, в свою очередь, может играть значительную роль в поступлении парниковых газов в атмосферу или, напротив, в изъятии парниковых газов из атмосферы и должен быть учтен в сценариях климатических изменений. Различными авторами неоднократно отмечалось, что, помимо изучения газообмена между атмосферой и Мировым океаном, в региональных бюджетах углерода целесообразно учитывать и вклад озерных экосистем в эмиссию углекислого газа (Cole et al., 1994; Жукова и Верес, 2014), особенно это касается таких крупных озер, как Ладожское (площадь зеркала без островов 17.8 тыс. км²). Тенденция увеличения концентрации CO₂ в последние десятилетия отмечается многими авторами как в морских (Моисеенко и др., 2010), так и в пресноводных водоемах. В воде Петрозаводской губы Онежского оз. — наиболее близком к исследуемому объекту по географическому расположению и климатическим условиям водоема — коэффициент корреляции Спирмена между концентрацией CO₂ и годом исследования за период с 1992 по 2017 г. был равен в весенний период 0.58 и в летний — 0.77 (Калинкина и др., 2019).

В ряде случаев в высокопродуктивных водоемах наблюдался рост поглощения CO₂ при росте температуры. В 2003–2006 гг. оценка соотношения потоков CO₂ на границе «вода — воздух» в Брестском заливе (Франция) (Bozec et al., 2010) с использованием метода, основанного на разнице значений измеренных pCO₂, приведенных к наблюдаемой текущей и среднегодовой температуре (Takahashi et al., 2002), показала, что в заливе преобладали биологические факторы, то есть увеличение температуры приводило к увеличению поглощения CO₂ из атмосферы в результате фотосинтеза, а в зимний период избыток CO₂ образовывался в первую очередь в результате дыхания организмов.

Расчеты направления потоков CO₂ были приведены для устьевого участка реки Лена, а также для Енисейского залива (Makkaev et al., 2018), затем было показано, что, если в 1993 г. изменение содержания общего неорганического углерода в Енисейском заливе по большей части было связано с процессами окисления органического вещества (ОВ), то в 2011 и 2016 гг. на разрезах изменение содержания углерода в основном было значительно выше, чем это могло быть обеспечено продукционно-деструкционными процессами, что было связано с поступлением углерода в воду в результате трансформации минеральной взвеси или перераспределения углерода между донными отложениями и придонным слоем воды (Маккаев и др., 2019).

В работах, рассматривающих другой крупный олиготрофный пресноводный водоем — оз. Байкал (Domysheva et al., 2010), показано, что для этого озера в период гидрологического лета был характерен сток CO₂ из атмосферы в воду, причем пелагиаль характеризуется более мощным стоком углекислого газа по сравнению с литоральной областью (в предутренние часы обогащенная органическим веществом литоральная зона Байкала могла быть источником поступления углекислого газа в атмосферу).

Целью настоящей работы было исследовать пространственную и временную изменчивость элементов карбонатной системы на станциях, характеризующих четыре основные лимнические зоны Ладожского оз., различающиеся по своим ха-

рактикам и степени трофности, определить направление потоков CO_2 между озерными водами и атмосферой и оценить роль биологических факторов в формировании межгодовой и сезонной изменчивости как общего содержания неорганического углерода, так и отдельных элементов карбонатной системы озера.

Оценки равновесных и фактических концентраций CO_2 в воде Ладожского оз. за период с 2003 по 2021 г. выполнены в данной работе впервые.

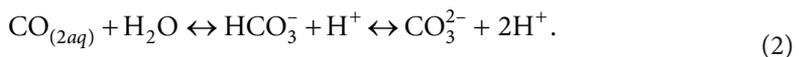
2. Материалы и методы

Пробы отбирались в 2003–2021 гг. в период открытой воды на 4 станциях продольного разреза Ладожского оз., расположенных соответственно в четырех лимнических зонах озера. Для прибрежной зоны (NS) характерны глубины до 15 м, средняя — 9 м. Наиболее обширные площади находятся в южной части озера. Зона максимально подвержена прямому антропогенному воздействию, поскольку здесь расположены устьевые участки всех притоков озера и места сброса промышленных сточных вод. Для деklinальной зоны (PS) характерны глубины 15–52 м, средняя — 30 м; профундальной (P) — глубины 52–89 м, средняя — 66 м. Ультрапрофундальная зона (UP) представляет собой глубоководную северо-западную часть озера и имеет глубины более 89 м, средняя — 113 м (Гусаков и Тержевик, 1992). Время отбора проб было по возможности приурочено к периодам наиболее выраженного развития каждого из трех гидрологических сезонов, характерных для димиктического озера в период открытой воды: весеннего перемешивания (май — июнь), летней стратификации (вторая половина июля — август) и осеннего перемешивания (конец сентября — октябрь) в соответствии с представлениями о периодах сменяемости гидрологических и гидробиологических сезонов в Ладожском оз. (Naumenko et al., 2007).

На рис. 1 приведена схема лимнических зон и расположение станций отбора проб. Глубина станций пробоотбора NS — 12 м, PS — 35 м, P — 72 м и UP — 220 м.

Пробы отбирались батометром Молчанова ГР-18 с глубин 0,3, 10, 25, 50, 100 м и далее через 50 м, а также в придонном слое. Температура на соответствующих горизонтах определялась с помощью зонда — CTD-зонда RBR. В отобранных пробах были определены общая щелочность (потенциометрическим титрованием) по (Семенов, 1977), рН и концентрация кислорода (йодометрическим титрованием по методу Винклера)¹.

Карбонатная система в открытой водной системе представляет собой систему равновесий на границе раздела «вода — воздух» и в самом растворе:



Концентрации растворенного неорганического углерода и соотношение компонентов его системы (HCO_3^- и CO_2) в воде были определены расчетным путем из значений общей щелочности и рН в соответствии с выражением

¹ РД 52.24.419-95 (1995). Методические указания. Методика выполнения измерений массовой концентрации растворенного кислорода в водах титриметрическим методом. М.: Росгидромет.

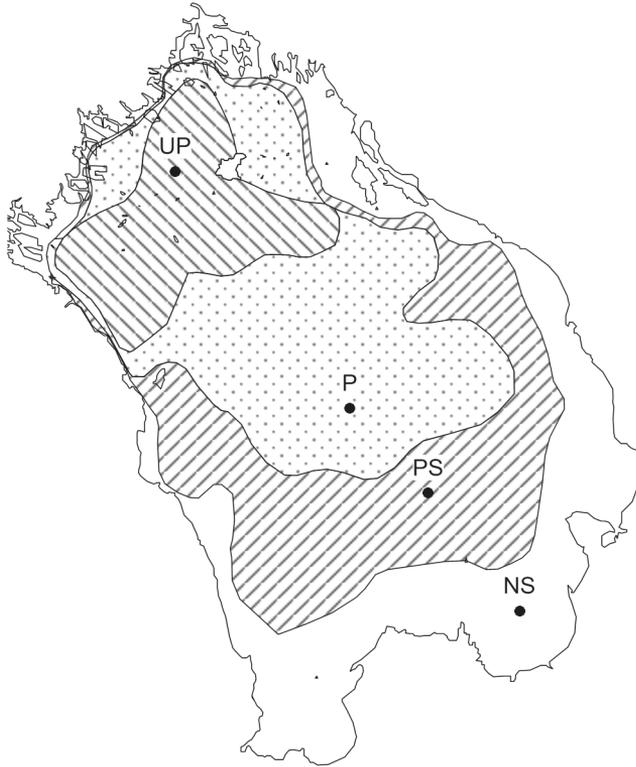


Рис. 1. Лимнические зоны Ладожского озера (Гусаков и Тержевик, 1992) и точки пробоотбора: NS — near shore (прибрежная); PS — profundal slope (деклинальная); P — profundal (профундальная); UP — ultra profundal (ультрапрофундальная)

$$[\text{H}_2\text{CO}_3] = \frac{a\text{H}^+ \cdot f_{\text{HCO}_3^-} - [\text{HCO}_3^-]}{K_1}. \quad (3)$$

Здесь K_1 — константа диссоциации угольной кислоты по (Buch, 1951; цит. по: Алейкин, 1970) с учетом температуры воды; $f_{\text{HCO}_3^-}$ — активность иона HCO_3^- , рассчитанная по уравнению Дебая — Хюккеля для разбавленных растворов:

$$\lg(f_{(\text{HCO}_3^-)}) = -0.5 \cdot Z_i^2 \cdot \sqrt{\mu}, \quad (4)$$

где z_i — заряд иона; μ — ионная сила раствора, определенная по концентрации основных ионов в воде по формуле:

$$\mu = 0,5 \sum (c_i \cdot z_i^2), \quad (5)$$

где c_i — концентрация соответствующего иона, г/моль.

Равновесное парциальное давление (концентрация) CO_2 было рассчитано в соответствии с законом Генри — Дальтона:

$$S = \alpha \cdot p, \quad (6)$$

где S — молярная концентрация газа в растворе; α — коэффициент растворимости (коэффициент абсорбции) Бунзена, который был рассчитан по уравнению (Carroll et al., 1991); p — парциальное давление газа над раствором,

Поскольку парциальное давление CO_2 зависит от широты (Taylor and Orr, 2000) и имеет выраженную межгодовую и сезонную изменчивость, для расчета равновесных концентраций были использованы среднемесячные модельные данные по парциальному давлению CO_2 для широты Ладожского оз., так как модельные данные позволяют получить наиболее полные ряды с необходимым временным и пространственным разрешением. За период с 2003 по 2013 г. концентрации CO_2 в атмосфере были приняты соответствующими рассчитанным в работе (Cheng et al., 2022) по модели CMIP6. За период с 2015 по 2021 г. концентрации CO_2 в атмосфере были приняты равными значениям, полученным в той же работе (Cheng et al., 2022) на основе сценариев восьми общих социально-экономических путей (SSP) и репрезентативных путей концентрации (RCP), соответствующие «срединному» сценарию.

Кажущееся потребление углерода (ACU — Apparent Carbon Utilization) было определено как разность между равновесной и расчетной концентрациями растворенного CO_2 .

Также по формуле

$$\text{AOU} = \text{O}_{2eq} - \text{O}_{2real}, \quad (7)$$

где AOУ — кажущееся потребление кислорода, O_{2eq} и O_{2real} — равновесная и реальная концентрация кислорода в водной среде, соответственно; были получены величины кажущегося потребления кислорода (AOУ — Apparent Oxygen Utilization) — разность между равновесной и реальной концентрацией кислорода в водной среде. Равновесная концентрация кислорода была взята по Трусдейлу (Hutchinson, 1957) при соответствующих температурах.

3. Результаты и обсуждение

Растворенный неорганический углерод в воде Ладожского оз. представлен в основном в двух формах — HCO_3^- и CO_2 . Концентрация карбонат-ионов была равна нулю или пренебрежимо мала вследствие того, что pH на рассмотренных станциях отбора проб по всему столбу воды практически всегда был ниже 8.3. Исключения из этого за период наблюдений с 2003 по 2021 г. были единичными (август 2006 г. в деklinальной зоне в период активного развития фитопланктона).

Концентрация гидрокарбонат-иона в зависимости от сезона изменялась слабо и, за исключением прибрежной зоны NS, которая находится под прямым влиянием речных вод, за рассмотренный период могла составлять от 25 до 45 мг/л (коэффициент вариации показателя на станциях PS, P и UP не превышал 8–8.5%), в то время как концентрация CO_2 в воде имеет достаточно большую пространственную и временную вариативность. В табл. 1 приведены пределы изменений концентраций растворенного неорганического углерода и отдельных компонентов его системы.

Средняя минерализация Ладожского оз., относящегося к ультрапресным водоемам, за рассмотренный период не превышала 65 мг/л, рассчитанная активность HCO_3^- , использованная для вычисления концентрации растворенного CO_2 по

Таблица 1. Диапазоны концентраций растворенного неорганического углерода и доля углерода, содержащегося в форме CO₂ в системе растворенного неорганического углерода в воде Ладожского озера

Станция	Диапазон концентраций растворенного неорганического углерода, мг/л	Доля CO ₂ в пересчёте на общий растворенный неорганический углерод, %
NS	6.3–12.5	1.5–25
PS	6.0–10.7	0.6–31
P	6.0–12.4	1.5–47.2
UP	5.9–10.9	2.4–32

формуле (1), была близка к 1 и составляла в среднем 0.95. Общая щелочность Alk варьировалась в основной водной массе от 0.42 до 0.75 моль/л и не имела выраженного сезонного хода. Медианное значение для станций в водной массе за весь период наблюдений составило 0.532 мг-экв/л с вариацией 12% с учетом значений в прибрежной зоне.

Как показано на рис. 2, концентрация растворенного углекислого газа в течение года может изменяться в различных областях озера более чем на порядок в зависимости от гидрологического сезона.

В летний период минимальные значения CO₂ отмечаются в хорошо прогретой южной части озера, однако в обогащенной привнесенными с притоком р. Волхов биогенными элементами и органической взвесью юго-восточной части выделение CO₂ часто превышает его поглощение, при этом продолжает наблюдаться пересыщение поверхностного слоя кислородом, что свидетельствует об активном фотосинтезе. Избыток кислорода расходуется на окисление аллохтонного органического вещества не полностью. В период после осеннего перемешивания вертикальная неоднородность распределения CO₂ уменьшается как в результате действия гидродинамических факторов (осеннее перемешивание и установление гомотермии), так и в результате сокращения фотосинтетической активности в эвфотическом слое.

Помимо сезонной отмечена статистически значимая межгодовая изменчивость содержания CO₂ в воде Ладожского оз. На рис. 3 и 4 приведены межгодовые и сезонные изменения pH и расчетной концентрации CO₂ на четырех станциях продольного разреза озера в период открытой воды с 2003 по 2021 г. Выборка значений концентраций CO₂ и pH имеет распределение, близкое к нормальному, что позволяет использовать методы параметрической статистики для оценки значимости их трендов.

Водородный показатель на четырех контрольных станциях в период открытой воды демонстрирует тенденцию к уменьшению (рис. 3–4), а концентрация растворенного CO₂ за последние годы увеличивается как в поверхностном, так и в придонном слое.

Оценки значимости убывающих (pH) и возрастающих трендов (CO₂) в воде Ладожского оз., приведенные в табл. 2, выполнялись по критерию Стьюдента. Критическое значение критерия $R_{кр}^2$ рассчитывалось при уровне значимости $\alpha = 0.05$ и числе степеней свободы $\nu = n - 2$, где n — длина ряда. Выделенные линейные

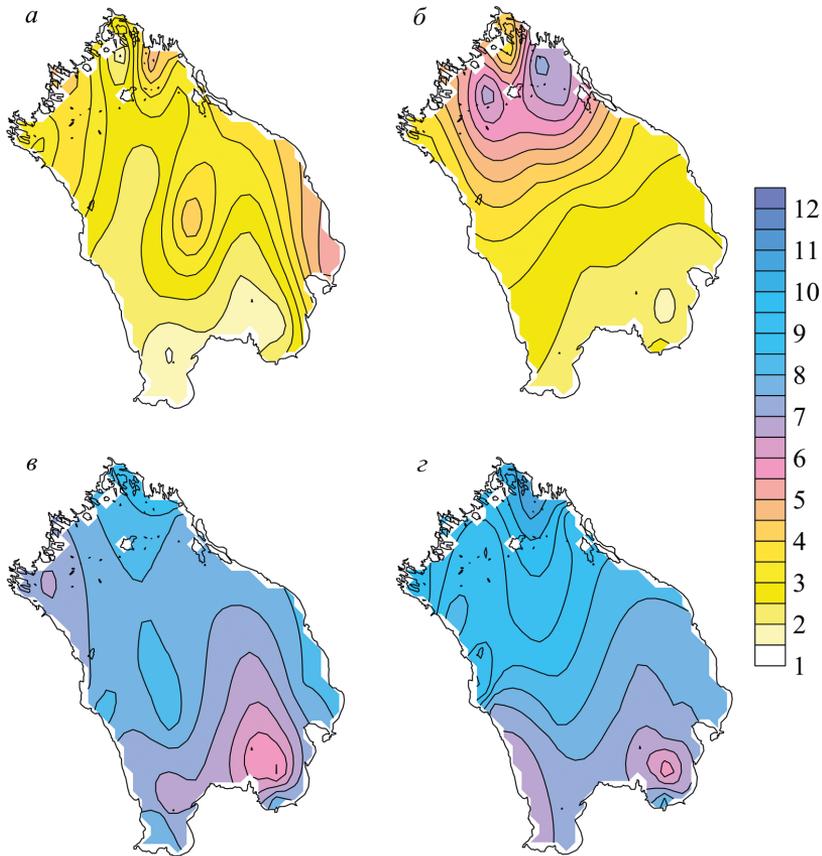


Рис. 2. Распределение содержания CO_2 в поверхностном и придонном слое воды Ладожского озера в августе и октябре 2019 года, мг/л (Гусева, 2022): а — август 2019 г., поверхностный слой; б — август 2019 г., придонный слой; в — октябрь 2019 г., поверхностный слой; г — октябрь 2019 г., придонный слой

тренды, как для водородного показателя, так и для концентрации CO_2 в воде Ладожского оз. за период с 2003 по 2021 г., статистически значимы, поскольку выполняется неравенство $R^2 > R_{\text{кр}}^2$. Как показано в табл. 2, не значим только тренд в ряду водородного показателя в воде Ладожского оз. в придонном слое на станции Р, расположенной в профундальной части озера, поскольку неравенство $R^2 > R_{\text{кр}}^2$ не выполняется (R^2 и $R_{\text{кр}}^2$ выделены в табл. 2 шрифтом).

Как уже было сказано ранее (Guseva and Shmakova, 2024), данные тренды не могут быть интерпретированы как перераспределение элементов карбонатной системы в результате уменьшения водородного показателя, как можно было ожидать в результате простого смещения равновесия в системе $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HCO}_3^- \rightleftharpoons 2\text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}$, так как увеличиваются концентрации и CO_2 , и HCO_3^- . Таким образом, наблюдается общее увеличение концен-

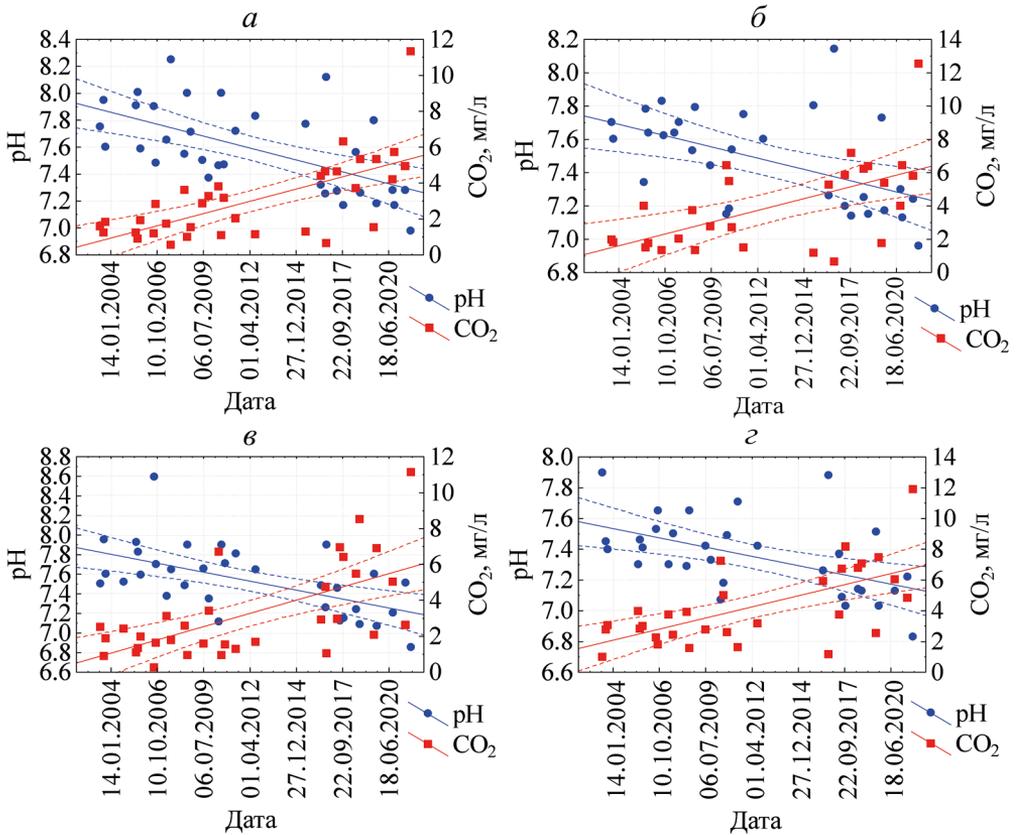


Рис. 3. Межгодовая и сезонная изменчивость водородного показателя и расчетной концентрации CO_2 в воде Ладожского озера за период с 2003 по 2021 г. на станциях прибрежной (NS) и деklinальной (PS) зон: а — NS, поверхностный слой; б — NS, придонный слой; в — PS, поверхностный слой; з — PS, придонный слой

трации растворенного неорганического углерода, представленного в основном гидрокарбонат-ионом и углекислым газом. Аналогичный тренд наблюдался в близком по своему географическому положению и характеристикам (холодноводный димиктический водоем) Онежском оз. (Калинкина и др., 2019): в максимально подверженной влиянию притоков и водосбора Петрозаводской губе в период с 1993 по 2017 г. возрастает среднегодовая концентрация растворенного CO_2 и при этом уменьшается значение водородного показателя. Ранее, в 1960-е годы, значительное повышение концентрации CO_2 в Онежском оз. связывалось с увеличением содержания аллохтонного органического вещества, вызванным промышленным сплавом древесины по р. Шуе и Петрозаводской губе.

Концентрация CO_2 в воде зависит от термодинамических и гидробиологических факторов (повышение температуры, с одной стороны, уменьшает растворимость газов в воде, в том числе CO_2 , но с другой — может усиливать фотосинтетическую активность, в ходе которой углерод CO_2 трансформируется в органическое вещество, и приводит тем самым к росту поглощения углекислого газа из атмосферы).

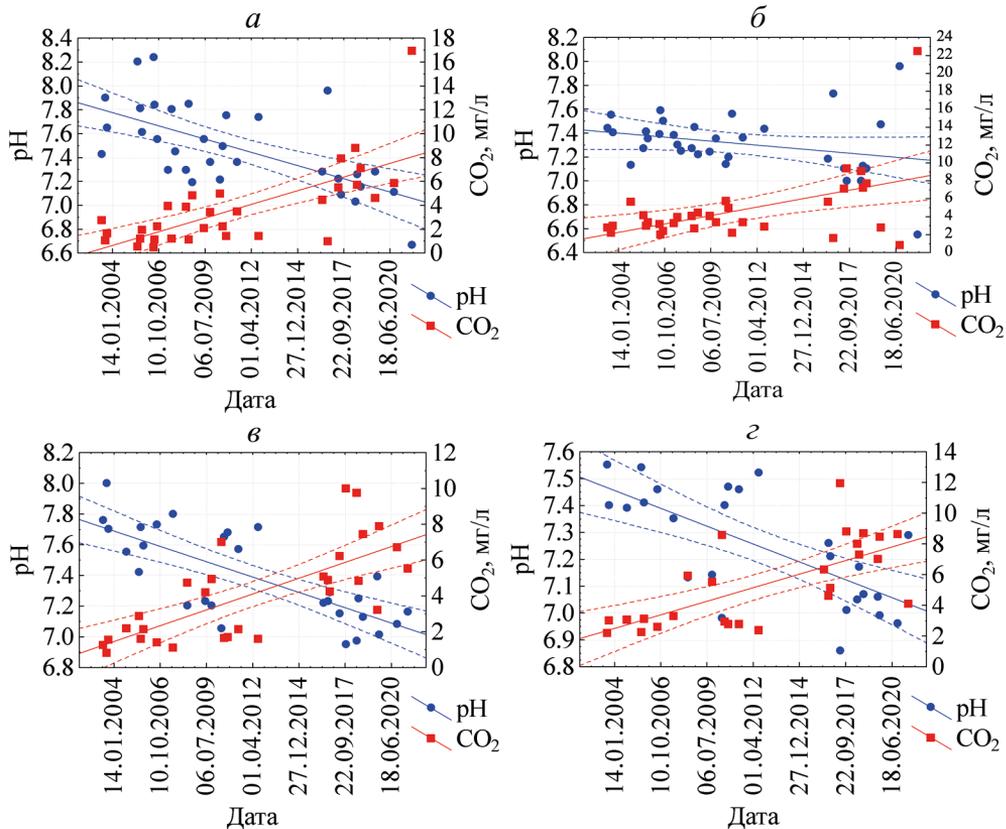


Рис. 4. Межгодовая и сезонная изменчивость водородного показателя и расчетной концентрации CO_2 в воде Ладожского озера за период 2003–2021 гг. на станциях профундальной (P) и ультрапрофундальной (UP) зон: а — P, поверхностный слой; б — P, придонный слой; в — UP, поверхностный слой; г — UP, придонный слой

Таблица 2. Оценка значимости выделенных трендов для водородного показателя и концентрации CO_2 в воде Ладожского озера за период 2003–2021 гг.

Поверхностный слой	pH		CO_2	
	R^2	$R^2_{\text{кр}}$	R^2	$R^2_{\text{кр}}$
NS	0.365	0.104	0.444	0.104
PS	0.334	0.107	0.398	0.107
P	0.410	0.110	0.507	0.113
UP	0.553	0.121	0.534	0.121
Придонный слой	pH		CO_2	
	R^2	$R^2_{\text{кр}}$	R^2	$R^2_{\text{кр}}$
NS	0.268	0.117	0.346	0.129
PS	0.282	0.113	0.405	0.117
P	0.079	0.107	0.258	0.110
UP	0.478	0.133	0.478	0.133

сферы («биологическая помпа»). Вместе с тем, помимо роста средней температуры, год от года увеличивается и концентрация CO_2 в атмосфере, что влияет на значения равновесных концентраций.

Для того чтобы сопоставить эти факторы и оценить, насколько велика роль продукционно-деструкционных процессов по сравнению с влиянием гидрофизических факторов в воде Ладожского оз., были рассчитаны значения кажущегося дефицита CO_2 (ACU) и O_2 (AOU) в четырех лимнических зонах. Значения $\text{ACU} > 0$ свидетельствуют о преобладании продукционных процессов, а $\text{ACU} < 0$ (то есть избыток CO_2 относительно равновесного при данной температуре и парциальном давлении газа значении) может указывать на преобладание процессов окисления органического вещества (Tishchenko et al., 2011), а также на рост поступления различных форм растворенного углерода с водосбора.

На рис. 5 и 6 приведены значения кажущегося дефицита CO_2 и O_2 на четырех рассматриваемых станциях Ладожского оз. (среднее по столбцу воды).

В рядах данных AOU и ACU с 2003 по 2021 г. были выделены линейные тренды. Оценка их значимости проводилась по критерию Стьюдента при уровне значимости $\alpha = 0.05$ и числе степеней свободы $\nu = n - 2$, где n — длина ряда. Во всех лимнических зонах отмечается уменьшение ACU, о чем свидетельствуют статистически значимые отрицательные тренды ($R^2_{\text{кр}} = 0.104$ (NS); 0.107 (PS); 0.110 (P); 0.125 (UP)). Вклад трендов в общую дисперсию рядов в среднем составляет почти 40%. На станции UP в глубоководной северной части озера вклад тренда наибольший и составляет 43.6% (рис. 6). Для других станций вклад трендов составляет — 34.6% (NS), 41.1% (PS) и 27.5% (P). В рядах AOU статистически значимые тренды отсутствуют.

Показатель ACU (кажущийся дефицит CO_2) в большинстве рассмотренных случаев имел отрицательное значение по вертикальному разрезу, то есть расчетная концентрация растворенного углекислого газа в воде превышала равновесную с атмосферой.

В периоды активного фотосинтеза, однако, поверхностный слой озера в некоторых случаях поглощает CO_2 из атмосферы. Для хорошо прогретой, обогащенной привнесенными с речным стоком биогенными элементами южной прибрежной зоны на станции NS наблюдались близкие к нулю или положительные значения ACU в поверхностном слое в летние вегетационные периоды 2003, 2005–2008, 2015, 2019 гг. Объем этой мелководной зоны, однако, незначителен по сравнению с основным объемом водной массы озера, и, соответственно, вклад ее в поглощение CO_2 тоже незначителен по сравнению с основной водной массой.

В деклинальной зоне на станции PS положительные значения ACU, соответствующие поглощению CO_2 из атмосферы, наблюдались в поверхностном слое в периоды более значительного прогрева воды — в августе 2003, 2006 и 2010 гг. Притом что повышение температуры уменьшает растворимость CO_2 и, соответственно, значения равновесной концентрации CO_2 в воде, влияние температуры на увеличение фотосинтетической активности может быть более значительным (по крайней мере, в рассмотренных диапазонах температур в поверхностном слое: максимальное наблюдавшееся значение температуры воды на указанной станции за исследованный период — 22.6 °C) и в некоторых случаях может приводить к росту поглощения CO_2 из атмосферы, а не к росту эмиссии.

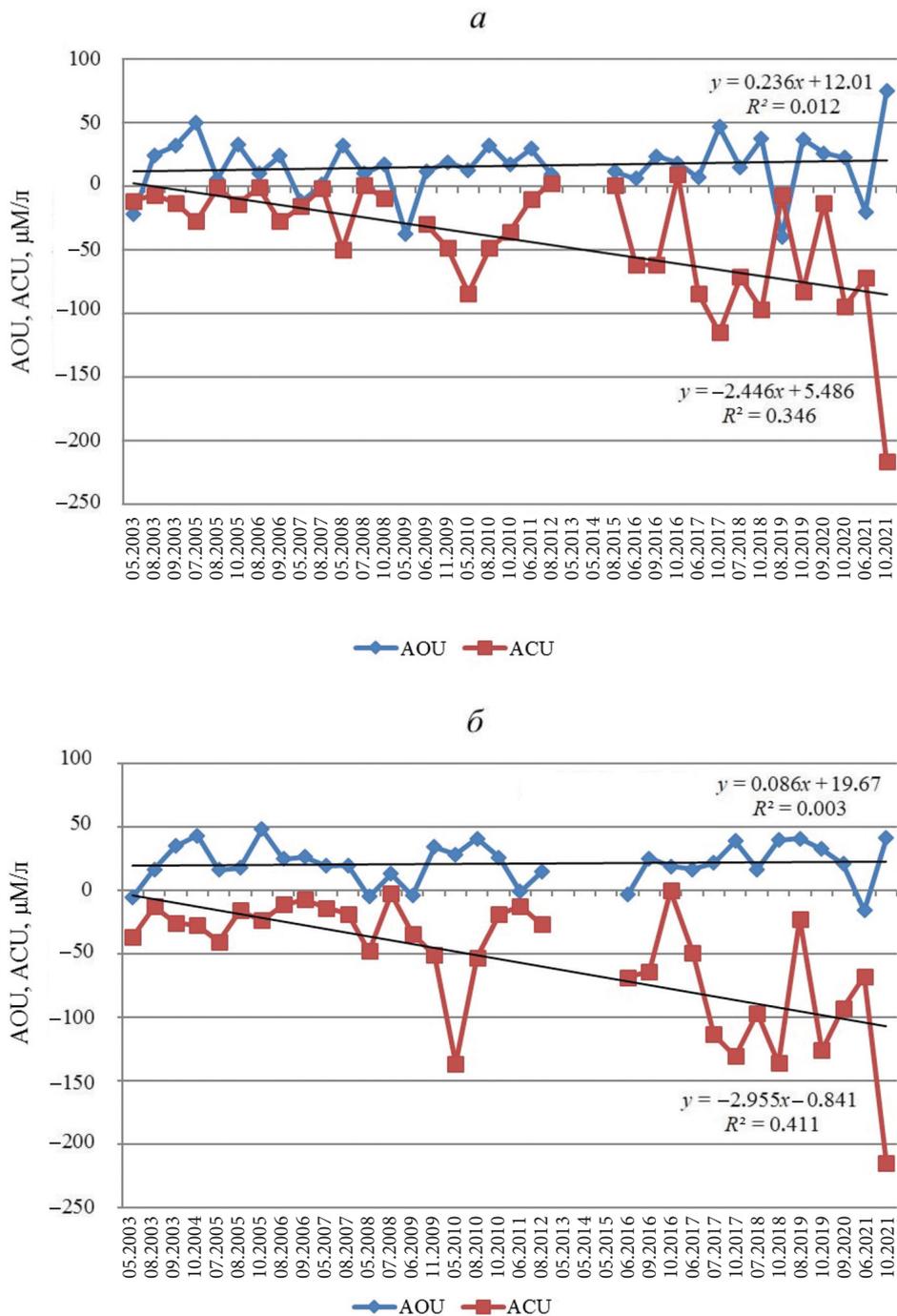


Рис. 5. Изменение AOU и ACU в прибрежной (NS) (а) и деклинальной (PS) (б) зонах Ладожского озера за период открытой воды в 2003–2021 гг., $\mu\text{M}/\text{л}$

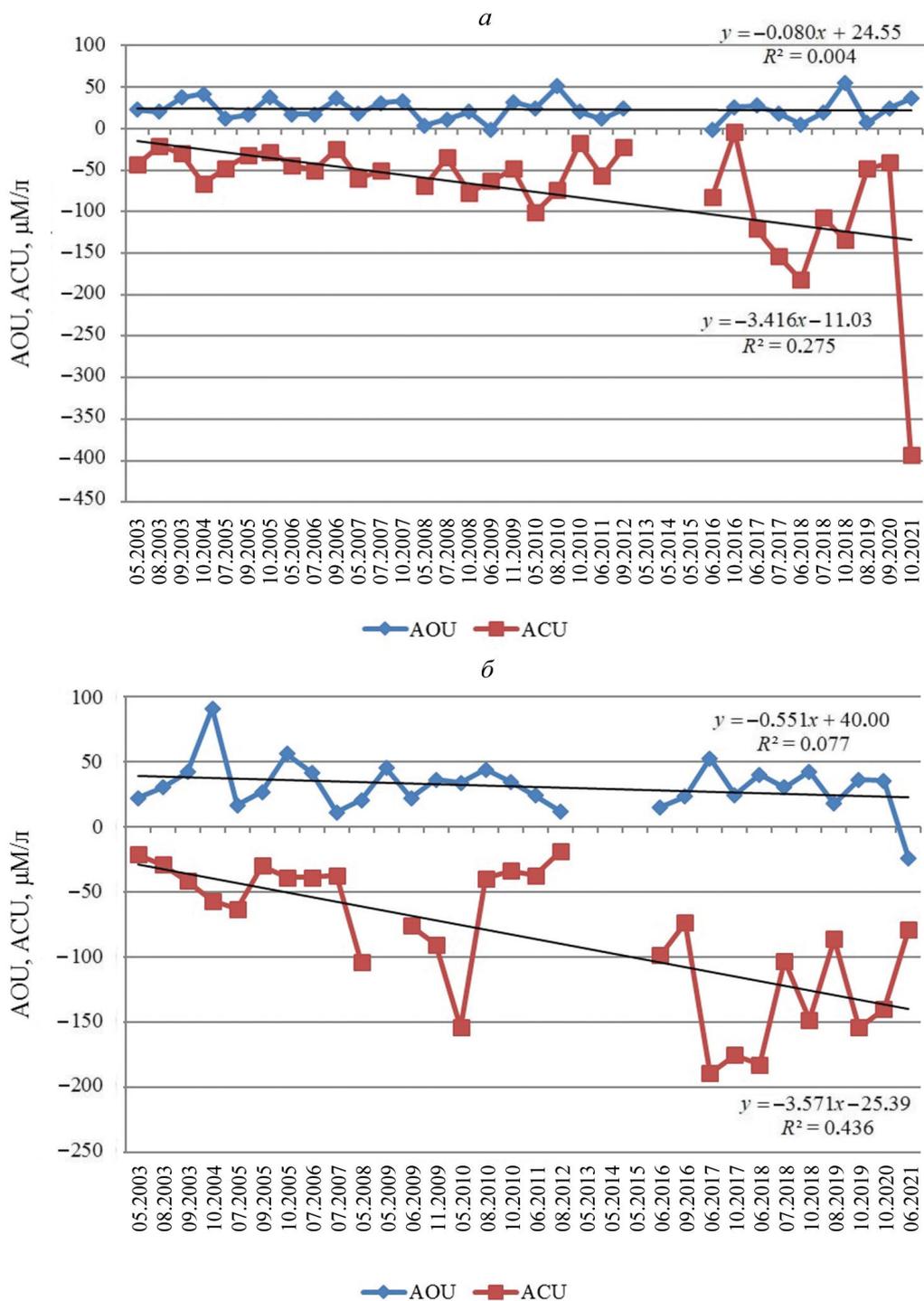


Рис. 6. Изменение AOU и ACU в профундальной (P) (а) и ультрапрофундальной (UP) (б) зонах Ладожского озера за период открытой воды в 2003–2021 гг., $\mu\text{M}/\text{л}$

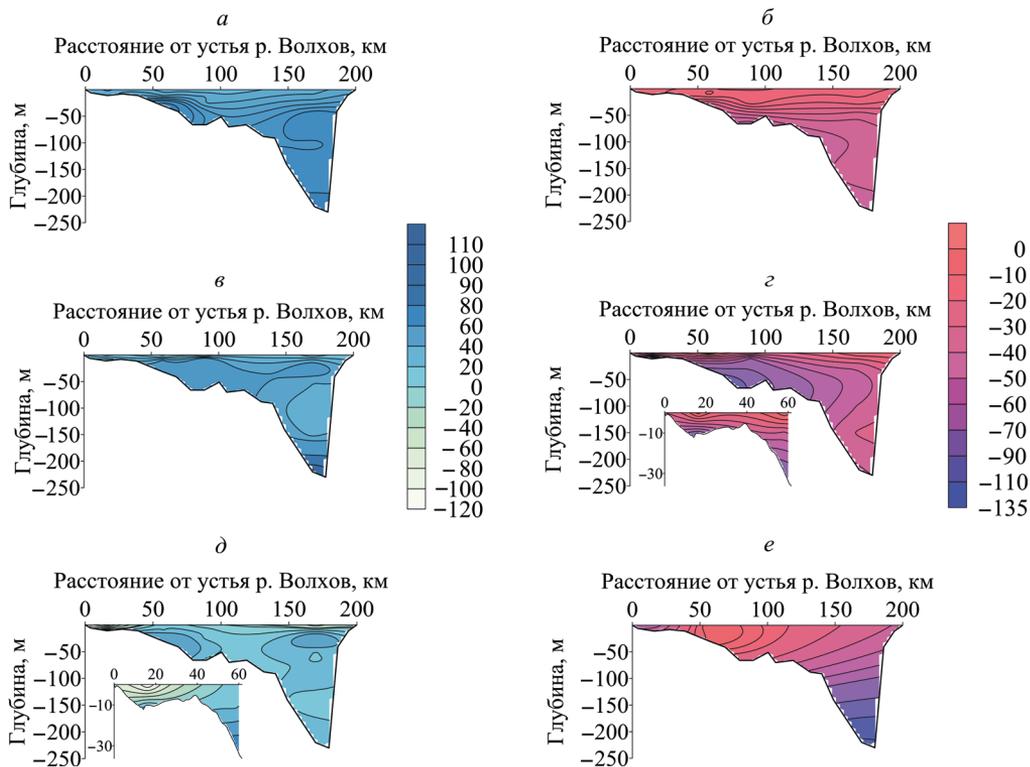


Рис. 7. Пространственная изменчивость AOU и ACU по продольному разрезу Ладожского озера в отдельные сезоны, $\mu\text{M}/\text{л}$: а — AOU (октябрь 2005 г.); б — ACU (октябрь 2005 г.); в — AOU (август 2010 г.); г — ACU (август 2010 г.); д — AOU (август 2019 г.); е — ACU (август 2019 г.)

Подобный сценарий наблюдается как в высокопродуктивных водоемах (Vozec et al., 2010), так и (как в случае олиготрофного Ладожского оз.) в наиболее обогащенных биогенными веществами и хорошо прогретых мелководных лимнических зонах (станции NS и PS), которые можно рассматривать как отдельные функциональные элементы экосистемы.

В центральной части озера в 2003–2008 гг. в летние и единично в весенние периоды отмечались положительные значения дефицита CO_2 , однако после 2009 г. даже в период активного фотосинтеза растворенный CO_2 оставался в избытке относительно равновесных с атмосферой значений.

В глубоководной зоне на станции UP значения CO_2 в поверхностном слое воды также приближались к равновесным в летний период 2005–2006, 2010, 2012 гг. и были незначительно ниже равновесной в весенне-летний период 2003 г. и летний 2007 г., то есть в эти периоды можно было наблюдать поглощение CO_2 из атмосферы.

В весенний и осенний периоды наблюдений преобладает деструкция органического вещества, за единичными исключениями абсолютная концентрация растворенного CO_2 во всех зонах озера повышается и превышает равновесную ($\text{ACU} < 0$). На рис. 7 показано сравнительное распределение кажущегося дефицита O_2 и CO_2 по продольному разрезу в летний и осенний периоды наблюдений.

Уменьшение содержания кислорода (увеличение AOU) и прирост общего растворенного неорганического углерода должны быть связаны соотношением $AOU/ACU \approx -1.3$ (Стунжас, 1995). Если это отношение меньше или равно -1.3 , количественное изменение содержания растворенного углерода в воде можно полностью объяснять окислением или синтезом ОВ. Неравенство $AOU/ACU \approx -1.3$ выполняется в богатой биогенными веществами прибрежной зоне в 36 % случаев, в деклинальной — в 29 %, в профундальной и ультрапрофундальной — примерно в 20 % случаев. Таким образом, если руководствоваться приведенным выше стехиометрическим соотношением, увеличение содержания растворенного неорганического углерода более чем в $\frac{2}{3}$ рассмотренных случаев было выше, чем это может быть обеспечено окислением органического вещества. Изменения концентрации неорганического углерода могут быть в таком случае связаны с увеличением его поступления с водосбора, причем не только от основных притоков, но и от малых ручьев с небольшим водосбором, влияние которых количественно оценить довольно сложно (Marx et al., 2017). В свою очередь, увеличение концентрации неорганического углерода на водосборе могло быть связано и с ростом вымывания карбонатов, и с минерализацией органического вещества в притоках — увеличение концентрации растворенного органического углерода наземного происхождения наблюдалось во многих северных водных экосистемах в течение последних десятилетий (Marx et al., 2017).

Влияние температурного режима на режим O_2 и CO_2 было дополнительно рассмотрено на примере двух различающихся летних экспедиционных сезонов в Ладожском оз. — август 2010 и август 2019 г. Поверхностная температура на станции NS в периоды съемки летом 2010 г. превышала среднюю и составляла $20.9\text{ }^\circ\text{C}$, в 2019 г. была умеренной — $16.6\text{ }^\circ\text{C}$. В 2010 г., несмотря на относительно высокие значения pH (8.0) в воде прибрежной зоны, свидетельствующие об активно протекающем фотосинтезе, концентрация кислорода в поверхностном слое несколько ниже равновесной при данной температуре, так как кислород активно расходовался на окисление как новообразованного автохтонного органического вещества, так и на окисление привнесенного с речными водами ОВ. Концентрация растворенного углекислого газа была близка к равновесной (незначительно превышала ее), $ACU \approx 0$.

Как показано на рис. 7, вертикальный градиент распределения кажущегося дефицита CO_2 не вполне совпадает с вертикальным градиентом дефицита насыщения кислородом. Их средние значения по столбу воды могут быть близки, а могут существенно различаться — так, в августе 2019 г. градиент ACU на глубоководной станции UP от поверхности до дна составлял $0.36\text{ }\mu\text{M/л}\times\text{м}$, а градиент AOU — $0.33\text{ }\mu\text{M/л}\times\text{м}$, в августе 2010 г. соответственно $0.12\text{ }\mu\text{M/л}\times\text{м}$ и $0.43\text{ }\mu\text{M/л}\times\text{м}$. На мелководной станции NS — более высокие градиенты: в августе 2010 г. изменение ACU от поверхности до дна составляло $8.7\text{ }\mu\text{M/л}\times\text{м}$, AOU — $3.5\text{ }\mu\text{M/л}\times\text{м}$, в августе 2019 г. их значения отличались на порядок: $0.40\text{ }\mu\text{M/л}\times\text{м}$ и $13\text{ }\mu\text{M/л}\times\text{м}$ соответственно.

В 2010 г. в прибрежной зоне концентрация неорганического фосфора в летний период опускалась ниже предела обнаружения (Петрова, 2019), поэтому дальнейшее увеличение температуры не вело к большей интенсификации продукционных процессов и ожидаемому дефициту CO_2 .

На станции PS (температура на поверхности летом 2010 г. составляла $22.6\text{ }^\circ\text{C}$) наблюдается в этот период ожидаемое для летнего сезона перенасыщение кисло-

родом и дефицит CO_2 , в поверхностном слое выполняется соотношение $\text{AOU}/\text{ACU} \approx -1.3$, то есть изменение (уменьшение) концентрации растворенного углекислого газа в воде деклинальной зоны полностью объясняется биологическими факторами. В центральной части озера концентрация растворенного кислорода равна равновесной на границе раздела фаз «вода — воздух» и незначительно снижается по мере увеличения глубины, в то время как концентрация CO_2 несколько превышает равновесную и увеличивается с глубиной. Соотношение $\text{AOU}/\text{ACU} \approx -1.3$ по столбу воды в основном не выполняется, однако в следующий за аномально теплым летом осенний период (октябрь 2010 г.) дефицит растворенного кислорода в вышеприведенных стехиометрических соотношениях соответствует росту CO_2 . Иными словами, в этот период разложение органического вещества в полной мере количественно объясняет выделение избыточного CO_2 . Трофолитическая область в Ладожском оз. значительно превышает по объему трофогенную: согласно (Петрова и др., 2010), их объемы составляют 596 и 312 км³ соответственно, что определяет доминирование процессов минерализации ОВ в экосистеме. Избыток CO_2 в летний период можно объяснить либо тем, что продукционные процессы в центральной и северной частях не всегда проходят настолько интенсивно, чтобы в ходе них был потреблен весь избыточный растворенный в воде углекислый газ (запас которого, как было указано выше, может быть повышен в результате трансформации минеральной взвеси или других причин), либо тем, что концентрация CO_2 в стратифицированном водоеме летом не успевает быстро выровняться с равновесной при повышении температуры даже в поверхностном слое.

В августе 2019 г. («умеренный» температурный режим) рН на станции NS не превышает 7.8 при том, что концентрация кислорода в поверхностном слое значительно превышает равновесную. В придонном слое, напротив, наблюдается дефицит кислорода, что соответствует классическому представлению о расходовании кислорода на деструкцию ОВ в придонном слое. В деклинальной зоне, которая, как ранее отмечалось, является областью первичного накопления органического вещества (Петрова и др., 2010), наблюдается небольшое недонасыщение кислородом даже в поверхностном слое и минимальное за рассмотренный период для этой зоны значение относительного насыщения кислородом (76 %) в придонном слое. За счет этого в придонном слое выполняется соотношение $\text{AOU}/\text{ACU} \approx -1.3$, количество образовавшегося в результате деструкции CO_2 в соответствующих стехиометрических соотношениях пропорционально израсходованному на окисление O_2 . В поверхностном слое центральной (P) и глубоководной станции (UP) наблюдается соответствующее сезону небольшое перенасыщение кислородом, однако избыток CO_2 по столбу воды более значителен, чем это может быть объяснено деструкцией, а доля углерода CO_2 в общем содержании неорганического углерода в придонном слое станций P и UP достигает 10 и 23 % соответственно.

4. Заключение

За рассмотренный период с 2003 по 2021 г. водородный показатель на четырех контрольных станциях Ладожского оз. в различных зонах озера в период открытой воды демонстрировал статистически значимую тенденцию к уменьшению, а концентрация растворенного CO_2 за последние годы увеличивалась как в поверхност-

ном, так и в придонном слое. Аналогичная тенденция увеличения концентрации CO_2 отмечалась в некоторых сходных по своему гидрологическому режиму (димиктические) и трофическому статусу (олиготрофные) пресноводных водоемах.

Чтобы проверить гипотезу о связи увеличения концентрации растворенного неорганического углерода с интенсификацией продукционно-деструкционных процессов, были рассчитаны значения кажущегося дефицита CO_2 (ACU) и O_2 (AOU) в четырех лимнических зонах. Максимальным летним температурам в воде Ладожского оз. соответствовал дефицит кислорода в наиболее уязвимых мелководных зонах, испытывающих наибольшую внешнюю нагрузку биогенами и органическим веществом, поступающим с притоками озера (р. Волхов и р. Сясь); процессы деструкции преобладали над продукционными, а концентрация растворенного CO_2 принимала значения, превышающие равновесные или равные им. Лимитирующим фактором для роста продукции выступает концентрация биогенных элементов (в первую очередь фосфора) и скорость их оборота (в 2010 г. в прибрежной зоне концентрация неорганического фосфора в летний период опускалась ниже предела обнаружения (Петрова, 2019)), поэтому дальнейшее увеличение температуры не приводило к интенсификации продукционных процессов и увеличению потребления CO_2 , напротив, интенсифицировало деструкцию.

Умеренным летним температурам соответствовали: повышенное насыщение кислородом относительно равновесной концентрации кислорода в обогащенном биогенными веществами поверхностном слое прибрежной зоны и ожидаемое недонасыщение кислородом в сочетании с избытком CO_2 в придонной части продуктивной прибрежной зоны; небольшое недонасыщение кислородом в деклинальной зоне, которая является областью первичной трансформации органического вещества и в силу геоморфологических особенностей (максимальный градиент глубин) эффективно задерживает часть как новообразованного, так и привнесенного с речным стоком органического вещества. В центральной и глубоководной зонах при умеренных летних температурах поверхностного слоя в августе 2019 г. (15 °C) также преобладали продукционные процессы в поверхностном слое, однако в большинстве случаев это не приводило к недонасыщению поверхностного слоя растворенным CO_2 — его концентрация оставалась в небольшом избытке (стремилась к равновесной с атмосферой).

Межгодовая изменчивость AOU за период с 2003 по 2021 г. не имеет значимого тренда, в то время как ACU во всех четырех лимнических зонах демонстрирует значимый тренд к уменьшению (то есть концентрация растворенного CO_2 все более превышает равновесные с атмосферой значения, как в поверхностном слое воды, так и в придонном).

Расчет с использованием стехиометрических соотношений кажущегося дефицита кислорода и углерода показал, что увеличение содержания растворенного неорганического углерода более чем в $2/3$ рассмотренных случаев было выше, чем это может быть обеспечено окислением органического вещества (условие $\text{AOU}/\text{ACU} \approx -1.3$ не выполняется).

Данное явление может быть объяснено либо повышением внешнего стока CO_2 с водосбора в Ладожское оз., вызванным изменением температуры, количества осадков и биогенной нагрузки на притоки, в том числе малые, либо гидрофизическими причинами, способствующими накоплению растворенного углекислого газа в толще

воды. Дополнительную информацию для уточнения механизмов накопления растворенного CO₂ могут дать более детальное изучение его перераспределения между функциональными зонами (CO₂ не обязательно накапливается там, где продуцируется) и исследование реакции различных участков озера на климатические изменения.

Литература

- Алекин, О. А. (1970). *Основы гидрохимии*. Л.: Гидрометеиздат, 413 с.
- Гусаков, Б. Л. и Тержевик, А. Ю. (1992). Лимническое районирование и особенности озерных процессов в лимнических зонах. В: Н. А. Петрова, А. Ю. Тержевик, ред., *Ладожское озеро — критерии состояния экосистемы*. СПб.: Наука, 21–26.
- Гусева, М. А. (2022). Растворенный углерод и его формы в Ладожском озере в период открытой воды. В: *Труды XI Международной научно-практической конференции «Морские исследования и образование (MARESEDU) — 2022». Том I (IV)*. Тверь: ПолиПРЕСС, 223–226.
- Жукова, Т. В. и Верес, Ю. К. (2014). Оценка поглощения и эмиссии диоксида углерода в озерах разного трофического уровня. В: *Актуальные проблемы биоэкологии: материалы Международной научной конференции, посвященной 40-летию образования кафедры общей экологии и методики преподавания биологии*. Минск: Издательский центр БГУ, 36–39.
- Калинкина, Н. М., Теканова, Е. В., Сабылина, А. В., Рыжаков, А. В. (2019). Изменения гидрохимического режима Онежского озера с начала 1990-х годов. *Известия Российской академии наук. Серия географическая*, 1, 62–72. <https://doi.org/10.31857/S2587-55662019162-72>
- Маккавеев, П. Н., Налбандов, Ю. Р., Полухин, А. А., Шука, С. А. (2019). Динамика растворенного неорганического углерода в Енисейском заливе в период открытой воды. *Океанология*, 59 (5), 701–713. <https://doi.org/10.31857/S0030-1574595701-713>
- Моисеенко, О. Г., Коновалов, С. К., Козловская, О. Н. (2010). Внутригодовые и многолетние изменения карбонатной системы аэробной зоны Черного моря. *Морской гидрофизический журнал*, 6, 42–57.
- Петрова, Н. А., Петрова, Т. Н., Сусарева, О. М., Иофина, И. В. (2010). Особенности эволюции экосистемы Ладожского озера под влиянием антропогенного эвтрофирования. *Водные ресурсы*, 37 (5), 580–589.
- Петрова, Т. Н. (2019). Распределение фосфора в воде Ладожского озера по результатам многолетнего мониторинга. В: С. И., Богданов, Д. А., Субетто, А. Н., Паранина, ред., *География: развитие науки и образования: коллективная монография по материалам Всероссийской с международным участием научно-практической конференции LXXII Герценовские чтения, посвященной 150-летию со дня рождения В. Л. Комарова, 135-летию со дня рождения П. В. Гуревича, 90-летию со дня рождения В. С. Жекулина. Том I*. СПб.: Астерион; изд-во РГПУ им. А. И. Герцена, 386–390.
- Семенов, А. Д., ред. (1977). *Руководство по химическому анализу поверхностных вод суши*. Л.: Гидрометеиздат.
- Стунжас, П. А. (1995). Разделение вод Енисея и Оби в Карском море по щелочности и кремнию. *Океанология*, 35 (2), 215–219.
- Bozec, Y., Merlivat, L., Beaumont, L., Danguy, T., Guillot, A., Repecaud, M., Grosstefan, E., Bucciarelli, E., Guillou, J., Blain, S., Treguer, P. (2010). High frequency monitoring of pCO₂ and related parameters using a CARIOCA sensor in a temperate coastal ecosystem (2003–2009). In: J. Hall, D. E. Harrison, D. Stammer, eds, *Proceedings of the OceanObs'09: Sustained Ocean Observations and Information for Society*. Venice: ESA Publication WPP-306.
- Buch, K. (1951). *Das Kohlensäure Gleichgewichtssystem im Meerwasser*. Helsinki: Helsingfors.
- Carroll, J. J., Slupsky, J. D., Mather, A. E. (1991). The solubility of carbon dioxide in water at low pressure. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 20, 1201–1209. <https://doi.org/10.1063/1.555900>
- Cheng, W., Dan, L., Deng, X., Feng, J., Wang, Y., Peng, J., Tian, J., Qi, W., Liu, Zh., Zheng, X., Zhou, D., Jiang, S., Haipeng, Zh., Wang, X. (2022). Global monthly gridded atmospheric carbon dioxide concentrations under the historical and future scenarios. *Sci Data*, 9 (1), 83. <https://doi.org/10.1038/s41597-022-01196-7>
- Cole, J. J., Caraco, N., Kling, G. W., Kratz, T. K. (1994). Carbon dioxide supersaturation in the surface waters of lakes. *Science*, 265 (5178), 1568–1570. <https://doi.org/10.1126/science.265.5178.1568>

- Domysheva, V. M., Sakirko, M. V., Pestunov, D. A., Panchenko, M. V. (2010). Experimental assessment of the carbon dioxide flow in the atmosphere–water system of the littoral and pelagic zones of lake Baikal during hydrological summer. *Doklady Earth Sciences*, 431 (2), 541–545. <https://doi.org/10.1134/S1028334X10040276>
- Guseva, M. A. and Shmakova, V. Yu. (2024) Trends of the ionic composition of Lake Ladoga. *Russian Meteorology and Hydrology*, 49 (3), 247–256. <https://doi.org/10.3103/S1068373924030087>
- Hutchinson, G. E. (1957). *A treatise on limnology: Geography, physics and chemistry. Volume 1*. New York: Wiley.
- Makkaveev, P. N., Polukhin, A. A., Seliverstova, A. M., Stepanova, S. V., Chultsova, A. L., Artemiev, V. A. (2018). Dissolved Inorganic Carbon in the Estuarine Area of the Lena River: Results of Expeditions in 2015 and 2017. *Oceanology*, 58 (4), 525–536. <https://doi.org/10.1134/S0001437018040057>
- Marx, A., Dusek, J., Jankovec, J., Sanda, M., Vogel, T., van Geldern, R., Hartmann, J., Barth, J. A. C. (2017). A review of CO₂ and associated carbon dynamics in headwater streams: A global perspective. *Reviews of Geophysics*, 55 (2), 560–585.
- Naumenko, M. A., Karetnikov, S. G., Guzivaty, V. V. (2007). Thermal regime of Lake Ladoga as a typical dimictic lake. *Limnological Review*, 7 (2), 63.
- Takahashi, T., Sutherland, S. C., Sweeney, C., Poisson, A., Metzl, N., Tilbrook, B., Bates, N. R., Wanninkhof, R., Feely, R. A., Sabine, C. L., Olafsson, J., Nojiri, Y. (2002). Global sea — air CO₂ flux based on climatological surface ocean pCO₂ and seasonal biological and temperature effects. *Deep-Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 49 (9–10), 1601–1622. [https://doi.org/10.1016/S0967-0645\(02\)00003-6](https://doi.org/10.1016/S0967-0645(02)00003-6)
- Taylor, J. A., Orr, J. C. (2000). The natural latitudinal distribution of atmospheric CO₂. *Global and Planetary Change*, 26 (4), 375–386.
- Tishchenko, P. P., Tishchenko, P. Y., Zvalinskii, V. I., Sergeev, A. F. (2011). The carbonate system of Amur Bay (Sea of Japan) under conditions of hypoxia. *Oceanology*, 51 (2), 235–246. <https://doi.org/10.1134/S0001437011020172>

Статья поступила в редакцию 25 мая 2023 г.
Статья рекомендована к печати 20 июня 2024 г.

Информация об авторах:

Гусева Мария Андреевна — <https://orcid.org/0000-0001-8230-8794>, velapandere@gmail.com
Крылова Виктория Юрьевна — <https://orcid.org/0000-0003-1261-5451>, krylova.v@spcras.ru

Trends in the elements of the carbonate system of Lake Ladoga*

M. A. Guseva¹, V. Yu. Krylova²

¹ Saint Petersburg branch of the Russian Federal Research Institute of Fisheries and Oceanography (“GosNIORKH” named after L. S. Berg), 26, nab. Makarova, St. Petersburg, 199053, Russian Federation

² Institute of Limnology of the Russian Academy of Sciences, 9, ul. Sevastyanova, St. Petersburg, 196105, Russian Federation

For citation: Guseva, M. A., Krylova, V. Yu. (2024). Trends in the elements of the carbonate system of Lake Ladoga. *Vestnik of Saint Petersburg University. Earth Sciences*, 69 (3), 472–491. <https://doi.org/10.21638/spbu07.2024.305> (In Russian)

During the observation period in 2003–2021, it was shown that the total concentration of dissolved inorganic carbon, represented in the water of Lake Ladoga mainly HCO₃⁻ and CO₂ has been increasing in recent years. The concentration of CO₂ has a sufficiently large spatial and temporal variability and, in terms of carbon at the stations under consideration, can range

* The work was carried out within the framework of the State Assignment of the Institute of Limnology Russian Academy of Sciences (IL RAS) on topic no. FFZF-2024-0001 “Ecosystems of Lake Ladoga, reservoirs of its basin and adjacent territories under the influence of natural and anthropogenic factors against the background of climate change”.

from 0.6 to 47% of the total concentration of dissolved inorganic carbon, depending on the change in the ratio of production and destruction processes in different seasons at different horizons. At the same time, a significant interannual trend of an increase in the total concentration of dissolved carbon dioxide and, accordingly, a decrease in the hydrogen index was revealed. Calculation of the balance of dissolved in water and atmospheric CO₂ showed that, in general, CO₂ concentrations in water exceed equilibrium, however, at the peak of the growing season, the surface layer of the lake in some cases, on the contrary, can absorb carbon dioxide from the air. This effect of the “biological pump” is most clearly manifested in the nutrient-rich and heated shallow part of the lake. However, in the main body of water, there is an interannual trend of increasing the calculated concentrations of dissolved carbon dioxide relative to its equilibrium concentrations with the atmosphere. Due to the shortage of nutrients, primarily phosphorus, an increase in temperature does not lead to an increase in productivity and CO₂ consumption. Stoichiometric ratios of apparent oxygen and carbon deficiency, in turn, demonstrate that the quantitative change in the content of dissolved carbon in water can be fully explained by oxidation or synthesis of organic matter in only a third of the cases considered. In the remaining 2/3 of cases, the increase in the concentration of dissolved inorganic carbon may be associated with an increase in carbon runoff from the catchment area into Lake Ladoga, or with intra-reservoir processes associated with the peculiarities of accumulation and redistribution of CO₂ in the water column.

Keywords: carbonate system, dissolved carbon, CO₂ emission, bicarbonate ion, ACU, AOU.

References

- Alekin, O. A. (1970). *Basics of hydrochemistry*. Leningrad: Hydrometeoizdat Publ. (In Russian)
- Bozec, Y., Merlivat, L., Beaumont, L., Danguy, T., Guillot, A., Repecaud, M., Grossteffan, E., Bucciarelli, E., Guillou, J., Blain, S., Treguer, P. (2010). High frequency monitoring of pCO₂ and related parameters using a CARIOCA sensor in a temperate coastal ecosystem (2003–2009). In: J. Hall, D. E. Harrison, D. Stammer, eds, *Proceedings of the OceanObs'09: Sustained Ocean Observations and Information for Society*. Venice: ESA Publication WPP-306.
- Buch, K. (1951). *Das Kohlensäure Gleichgewichtssystem im Meerwasser*. Helsinki: Helsingfors.
- Carroll, J. J., Slupsky, J. D., Mather, A. E. (1991). The solubility of carbon dioxide in water at low pressure. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 20, 1201–1209. <https://doi.org/10.1063/1.555900>
- Cheng, W., Dan, L., Deng, X., Feng, J., Wang, Y., Peng, J., Tian, J., Qi, W., Liu, Zh., Zheng, X., Zhou, D., Jiang, S., Haipeng, Zh., Wang, X. (2022). Global monthly gridded atmospheric carbon dioxide concentrations under the historical and future scenarios. *Sci Data*, 9 (1), 83. <https://doi.org/10.1038/s41597-022-01196-7>
- Cole, J. J., Caraco, N., Kling, G. W., Kratz, T. K. (1994). Carbon dioxide supersaturation in the surface waters of lakes. *Science*, 265 (5178), 1568–1570. <https://doi.org/10.1126/science.265.5178.1568>
- Domysheva, V. M., Sakirko, M. V., Pestunov, D. A., Panchenko, M. V. (2010). Experimental assessment of the carbon dioxide flow in the atmosphere–water system of the littoral and pelagic zones of Lake Baikal during hydrological summer. *Doklady Earth Sciences*, 431 (2), 541–545. <https://doi.org/10.1134/S1028334X10040276>
- Gusakov, B. L. and Terzhevik, A. Yu. (1992). Limnic zoning and features of lake processes in limnic zones. In: N. A. Petrova, A. Iu. Terzhevik, eds, *Ladozhskoe ozero — kriterii sostoiianiia ekosistemy*. St Petersburg: Nauka Publ., 21–26. (In Russian)
- Guseva, M. A. (2022). Dissolved carbon and its forms in Lake Ladoga during the open water period. In: *Trudy XI Mezhdunarodnoi nauchno-prakticheskoi konferentsii “Morskie issledovaniia i obrazovanie (MARESEDU) — 2022”. Tom I (IV)*. Tver: PoliPRESS, 223–226. (In Russian)
- Guseva, M. A. and Shmakova, V. Yu. (2024) Trends of the ionic composition of Lake Ladoga. *Russian Meteorology and Hydrology*, 49 (3), 247–256. <https://doi.org/10.3103/S1068373924030087>
- Hutchinson, G. E. (1957). *A treatise on limnology: Geography, physics and chemistry*. Vol. 1. New York: Wiley.

- Kalinkina, N. M., Tikanova, E. V., Sabylina, A. V., Ryzhakov, A. V. (2019). Changes in the hydrochemical regime of Lake Onega since the early 1990^s. *Izvestiia Rossiiskoi akademii nauk. Seriya geograficheskaya*, 1, 62–72. <https://doi.org/10.31857/S2587-55662019162-72> (In Russian)
- Makkaveev, P. N., Nalbandov, Yu. R., Polukhin, A. A., Shchuka, S. A. (2019). Dynamics of dissolved inorganic carbon in the Yenisei Bay during the open water period. *Oceanology*, 59 (5), 701–713. <https://doi.org/10.31857/S0030-1574595701-713> (In Russian)
- Makkaveev, P. N., Polukhin, A. A., Seliverstova, A. M., Stepanova, S. V., Chultsova, A. L., Artemiev, V. A. (2018). Dissolved Inorganic Carbon in the Estuarine Area of the Lena River: Results of Expeditions in 2015 and 2017. *Oceanology*, 58 (4), 525–536. <https://doi.org/10.1134/S0001437018040057>
- Marx, A., Dusek, J., Jankovec, J., Sanda, M., Vogel, T., van Geldern, R., Hartmann, J., Barth, J. A. C. (2017). A review of CO₂ and associated carbon dynamics in headwater streams: A global perspective. *Reviews of Geophysics*, 55 (2), 560–585.
- Moiseenko, O. G., Konovalov, S. K., Kozlovskaya, O. N. (2010). Intra-annual and long-term changes in the carbonate system of the aerobic zone of the Black Sea. *Morskoi gidrofizicheskii zhurnal*, 6, 42–57. (In Russian)
- Naumenko, M. A., Karetnikov, S. G., Guzivaty, V. V. (2007). Thermal regime of Lake Ladoga as a typical dimictic lake. *Limnological Review*, 7 (2), 63.
- Petrova, N. A., Petrova, T. N., Sukhareva, O. M., Iofina, I. V. (2010). Features of the evolution of Lake Ladoga ecosystem under the influence of anthropogenic eutrophication. *Vodnye resursy*, 37 (5), 580–589. (In Russian)
- Petrova, T. N. (2019). Phosphorus distribution in the water of Lake Ladoga according to the results of long-term monitoring. In: S. I., Bogdanov, D. A., Subetto, A. N., Paranina, eds, *Geografiia: razvitie nauki i obrazovaniia: Kollektivnaia monografiia po materialam Vserossiiskoi s mezhdunarodnym uchastiem nauchno-prakticheskoi konferentsii LXXII Gertsenovskie chteniia, posviashchennoi 150-letiiu so dnia rozhdeniia V. L. Komarova, 135-letiiu so dnia rozhdeniia P. V. Gurevicha, 90-letiiu so dnia rozhdeniia V. S. Zhekulina. Tom I*. St Petersburg: Asterion; Herzen State Pedagogical University Publ., 386–390. (In Russian)
- Semenov, A. D., ed. (1977). *Manual for the chemical analysis of terrestrial surface waters*. Leningrad: Gidrometeoizdat Publ. (In Russian)
- Stunzhas, P. A. (1995). Separation of the waters of the Yenisei and the Ob in the Kara Sea by alkalinity and silicon. *Oceanology*, 35 (2), 215–219. (In Russian)
- Takahashi, T., Sutherland, S. C., Sweeney, C., Poisson, A., Metz, N., Tilbrook, B., Bates, N. R., Wanninkhof, R., Feely, R. A., Sabine, C. L., Olafsson, J., Nojiri, Y. (2002). Global sea — air CO₂ flux based on climatological surface ocean pCO₂ and seasonal biological and temperature effects. *Deep-Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 49 (9–10), 1601–1622. [https://doi.org/10.1016/S0967-0645\(02\)00003-6](https://doi.org/10.1016/S0967-0645(02)00003-6)
- Taylor, J. A. and Orr, J. C. (2000). The natural latitudinal distribution of atmospheric CO₂. *Global and Planetary Change*, 26 (4), 375–386.
- Tishchenko, P. P., Tishchenko, P. Y., Zvalinskii, V. I., Sergeev, A. F. (2011). The carbonate system of Amur Bay (Sea of Japan) under conditions of hypoxia. *Oceanology*, 51 (2), 235–246. <https://doi.org/10.1134/S0001437011020172>
- Zhukova, T. V. and Veres, Yu. K. (2014). Assessment of carbon dioxide uptake and emission in lakes of different trophic levels. In: *Aktual'nye problemy bioekologii: materialy Mezhdunarodnoi nauchnoi konferentsii, posviashchennoi 40-letiiu obrazovaniia kafedry obshchei ekologii i metodiki prepodavaniia biologii*. Minsk: Izdatel'skii tsentr BGU Publ., 36–39. (In Russian)

Received: May 25, 2023

Accepted: June 20, 2024

Authors' information:

Maria A. Guseva — <https://orcid.org/0000-0001-8230-8794>, velapandere@gmail.com

Viktorii Yu. Krylova — <https://orcid.org/0000-0003-1261-5451>, krylova.v@spcras.ru