

УДК 631.4631.432550.461

ДИОКСИД УГЛЕРОДА В ПОЧВЕННЫХ, ГРУНТОВЫХ И ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОДАХ АРКТИЧЕСКИХ И БОРЕАЛЬНЫХ РЕГИОНОВ: РОЛЬ, ИСТОЧНИКИ, МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ (ОБЗОР)

© 2023 г. О. Ю. Гончарова^{a, *}, М. В. Тимофеева^{a, b}, Г. В. Матышак^a

^aФакультет почвоведения МГУ им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия

^bПочвенный институт им. В.В. Докучаева, Пыжевский пер., 7, стр. 2, Москва, 119017 Россия

*e-mail: goncholgaj@gmail.com

Поступила в редакцию 15.08.2022 г.

После доработки 11.11.2022 г.

Принята к публикации 12.11.2022 г.

Современные исследования доказывают необходимость включения водных объектов в региональные и глобальные модели углеродного обмена. Концентрация диоксида углерода в поверхностных водах, как правило, более высокая, чем допускает равновесие с парциальным давлением в атмосфере в 400 мклатм. Изучение функционирования и региональной роли водных систем, особенно с точки зрения динамики неорганического углерода, является недостаточным, в том числе в циркумбореальных регионах. В обзоре освещены теоретические основы и актуальность исследований растворенного диоксида углерода; методические подходы в оценке данного показателя, а также роль растворенного CO₂ в природных водах бореальных и арктических регионов. Почвенное органическое вещество и растворенный диоксид углерода являются главными источниками CO₂ в поверхностных водах, но до настоящего времени количественно данный вклад не оценен. Связано это с недоучетом абиотических аспектов почвенного газообмена, абсолютным преобладанием исследований газообмена на границе почва–атмосфера без учета взаимодействия с грунтовыми водами, а также методическими трудностями измерений концентраций газов в почвенно-грунтовых и поверхностных водах. Инструментальные методы измерения не стандартизированы, а расчетные имеют очень высокие систематические и аналитические ошибки. В заключении указывается на необходимость изучения гидрологического континуума: от источника (наземные экосистемы) до крупных рек и озер с особым вниманием на включение CO₂ из почвенно-грунтовых вод в бюджет углерода всего водосбора.

Ключевые слова: растворенный CO₂, арктические и бореальные регионы, поверхностные воды, почвенно-грунтовые воды, карбонатно-кальциевое равновесие, потоки углерода, цикл углерода

DOI: 10.31857/S0032180X22601025, **EDN:** HDFDWC

ВВЕДЕНИЕ

Углекислый газ содержится в атмосфере, гидросфере, литосфере и биосфере. В основном именно за счет двуоксида углерода происходит углеродный обмен между этими сферами. Почвы, почвенный покров играют ключевую роль в этих процессах, поддерживая постоянное взаимодействие, а также обмен веществом между атмосферой, поверхностными водами и литосферой [7]. Современный структурно-функциональный подход рассматривает почву не только как “самостоятельное, обособленное естественно-историческое природное тело”, но и как активный компонент биogeосферы с жизненно важными экологическими функциями [4, 8].

Неоспоримым является тот факт, что в наземном цикле углерода, с точки зрения величины потока, преобладают фотосинтез и дыхание почвы. По сравнению с этими процессами вынос углерода грунтовыми водами сравнительно невелик, но на его долю приходится постоянный транзит различных форм растворенного неорганического углерода, включая CO₂, во внутренние воды (озера, реки, ручьи) [59, 68]. Для экосистем, близких к равновесию, размер выноса с грунтовым стоком может иметь решающее значение для оценки долгосрочного баланса углерода. Большинство крупномасштабных оценок выноса углерода в растворенном виде из почв и наземных экосистем не превышает первых процентов от их газообмена с атмосферой, поэтому данной статьей нередко

пренебрегают при расчетах углеродного баланса [9, 14, 16]. Для гидроморфных почв существуют оценки потоков растворенных С-газов, соизмеримые с почвенным дыханием, а иногда и превышающие его [5, 7, 16]. Однако эти оценки получены косвенным путем через эксперименты по биодegradации органического вещества почвы или расчетом по модулю стока с известной площади и известной средней концентрации растворенных газов. В прямом лизиметрическом исследовании [17] сток растворенного CO_2 в вегетационные периоды составил 0.3–3.7% от эмиссии с поверхности, исключая резкие всплески (до 14%), вызванные обильными осадками. И лишь в холодное время года эта статья углеродного газового обмена достигала 22–92% при средней за весь период наблюдений величине ~30%, что несильно повышало вклад лизиметрического стока растворенного CO_2 в среднегодовой газообмен почвы.

Ряд исследований показывает, что игнорирование экспорта углерода, как органического, так и неорганического через поверхностные воды может привести к значительной переоценке его накопления в наземных экосистемах [46, 53, 87, 120]. При этом потеря углерода через водные объекты редко включается в региональные углеродные модели, а если включается, то расчеты подвержены большим неопределенностям. По мнению исследователей, это связано как с недостатком первичных данных, так и со сложностями в оценке ряда показателей. Вышеизложенное касается трех основных аспектов, определяющих выбросы CO_2 из внутренних вод: количество CO_2 в воде; глобальная площадь поверхности ручьев, рек, озер и водохранилищ и скорость газообмена с атмосферой [90, 93].

Анализ отечественной и зарубежной литературы указывает на небольшое количество и противоречивость информации о педогенных потоках растворенного неорганического углерода и их роли в углеродном цикле, несмотря на давнюю историю исследований растворенной углекислоты в почвоведении, гидрогеологии и сопряженных дисциплинах. В отечественном почвоведении растворимый неорганический углерод начали активно изучать с середины прошлого столетия в связи с процессами почвообразования и выветривания минералов [2, 13, 18, 19]. Для бореальной лесной зоны работы [2, 18, 19] оценили содержание углекислоты почвенных растворов диапазоном 20–300 мг/л и более, а в поверхностных водах — 15–70 мг/л.

Опираясь на вышеизложенное, можно заключить необходимость учета почвенно-грунтового стока и поверхностных вод при региональном и глобальном моделировании углеродного цикла. Особенно это касается циркумбореальных био-

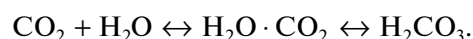
мов, которые характеризуются высокой обводненностью [108], что контрастирует с ограниченным числом исследований, в которых изучалось функционирование и региональная роль водных систем, особенно с точки зрения динамики углерода [97].

В ходе данного обзора поставили задачей осветить три вопроса: 1 — теоретические основы и актуальность исследований растворенного диоксида углерода в природных водах; 2 — методические подходы в оценке данного показателя; 3 — роль растворенного диоксида углерода в почвенных, грунтовых и поверхностных водах в бореальных и арктических регионах.

РАСТВОРЕННЫЙ ДИОКСИД УГЛЕРОДА В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ

Растворенный неорганический углерод (**РНУ**) (dissolved inorganic carbon, DIC) в природных водах представлен метаном, диоксидом углерода, угольной кислотой и продуктами ее диссоциации. В данном обзоре не будем рассматривать метан, так как его поведение в растворах существенно отличается от поведения диоксида углерода [26]. Растворенный диоксид углерода является веществом, во многом формирующим химический состав природных вод [10, 50]. Он играет важную роль в регулировании кислотности [32, 96], а также в функционировании пресноводной биоты [98].

Растворение CO_2 в водных средах проходит в два этапа: на первом происходит образование гидрата диоксида углерода, на втором — образование угольной кислоты [12]:



Доля угольной кислоты в растворах составляет около 0.3%, остальное приходится на гидрат двуокиси углерода, но для простоты расчетов карбонатного равновесия принимают за H_2CO_3 весь растворенный CO_2 [28]. Количество углекислого газа, растворяющегося в чистой воде, в значительной степени определяется парциальным давлением CO_2 ($p\text{CO}_2$) в газовой фазе согласно закону Генри. Связь между этими величинами осуществляется с помощью константы Генри, которая зависит от температуры воды [12, 25]. Закон Генри применим только для идеальных условий, для детального количественного описания процессов в системе жидкость–газ необходим учет карбонатно-кальциевого равновесия и эффекта высаливания (уменьшение растворимости газа при добавлении в раствор солей) [6, 16]. Ряд работ также указывает на необходимость учета кинетики взаимодействия газов с жидкой фазой ввиду продол-

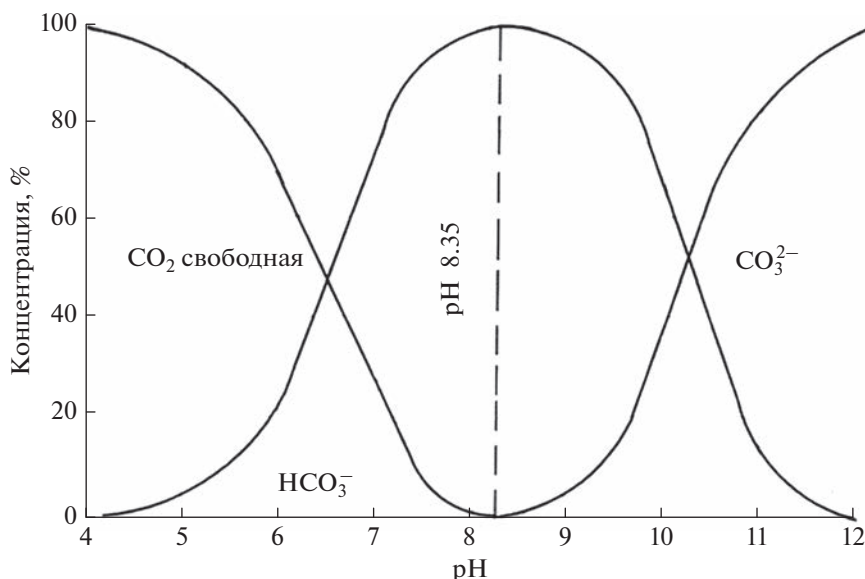


Рис. 1. Соотношение между H_2CO_3 , HCO_3^- , CO_3^{2-} в воде при различных pH (25°C) [12].

жительности установления равновесия в системе вода—воздух [15].

Помимо гидратированной формы CO_2 , в растворах природных вод присутствуют продукты диссоциации угольной кислоты: карбонат- и бикарбонат ионы. Соотношение этих форм связано с pH раствора и хорошо иллюстрируется рис. 1. В кислом диапазоне pH (≤ 4) в растворе будет абсолютно преобладать H_2CO_3 (CO_2); максимальная доля HCO_3^- достигается при pH 8.34 [12]. Эти величины и уравнения имеют практическую ценность для расчетов концентраций в водах разной природы.

Вернемся к идеальному раствору. Предположим, что все водные объекты являются безжизненными резервуарами, не содержащими реакционноспособных химических веществ и открытыми только для атмосферы, иногда такие модели называют “тефлоновыми озерами” [28]. Тогда концентрация данного газа полностью бы зависела от состава атмосферы и физики газообмена. То есть в равновесном состоянии концентрация газа в воде соответствовала бы величине предельной растворимости по закону Генри при его данном парциальном давлении в атмосфере, и во всех водах было бы близкое количество растворенного CO_2 , за исключением различий в растворимости при разных температурах и высотах над уровнем моря, а также диффузионно-гравитационной стратификации по глубине водоема. Поскольку растворимость CO_2 в кислых водах близка к 1 [16], при равновесии по Генри его объемная доля в воде приближается к атмосферной (400 ppm), что

соответствует равновесной молярной концентрации ~ 19.5 мкмоль/л [78] и парциальному газовому давлению ~ 400 мкатм. В природе такая ситуация встречается крайне редко. Большинство водных резервуаров, как естественных, так и искусственных, характеризуются величинами содержания CO_2 большими, а иногда и существенно большими, чем вышеупомянутая величина. Такие воды предложено называть пересыщенными (supersaturated) CO_2 по отношению к атмосфере. Если в водах содержится меньше CO_2 , чем при равновесии с атмосферой, они называются ненасыщенными (undersaturated) [28]. Соответственно, при контакте с атмосферным воздухом пересыщенные воды могут быть источником CO_2 в атмосфере, а ненасыщенные — поглотителем.

РОЛЬ ПРИРОДНЫХ ВОД В ЦИКЛЕ УГЛЕРОДА

Поскольку внутренние пресноводные экосистемы (озера, реки, водно-болотные угодья, водохранилища и др.) покрывают лишь небольшую часть поверхности Земли, они редко рассматривались в качестве потенциально важных количественных компонентов углеродного цикла как в глобальном масштабе, так и в региональном [29, 69]. Эволюция концепции круговорота углерода во внутренних водах очень емко представлена Травник с соавт. [111]. Например, прослежена эволюция исследований круговорота углерода в озерах, которые изначально рассматривались как изолированные микросистемы с сугубо внутренним метаболизмом. Затем пришло

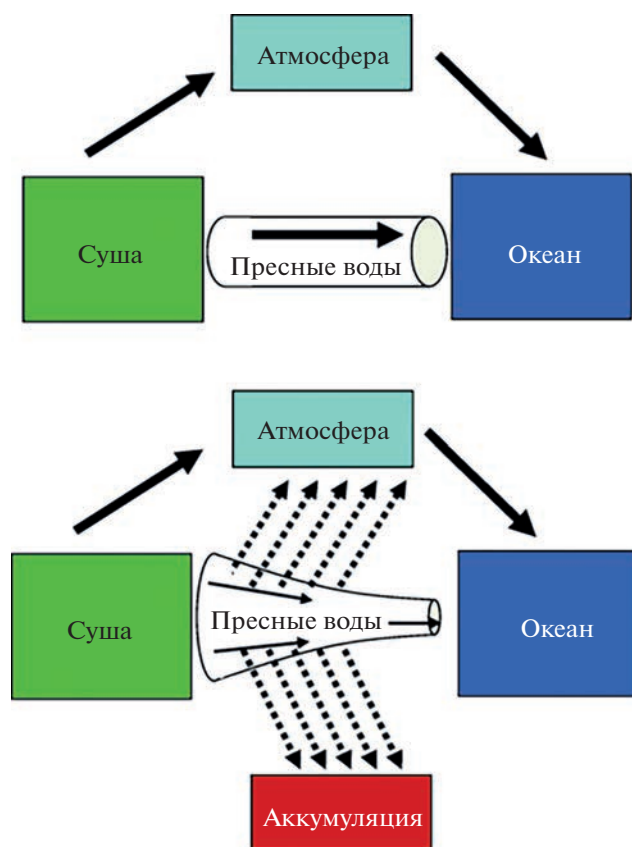


Рис. 2. Представления о внутренних водах как о “пассивной” и “активной трубе” [110].

осознание сильного воздействия на их функционирование импортируемого из наземных экосистем углерода, что в итоге привело к современному взгляду на внутренние воды как на важный компонент в общепланетарном углеродном цикле. Также очень ярко отражает роль внутренних вод в глобальном углеродном цикле противопоставление двух моделей: “пассивной” и “активной трубы” [29, 110], схематично представленные на рис. 2. В случае “пассивной трубы” внутренние воды рассматривались как простой канал, транспортирующий углерод из наземных экосистем в моря и океаны. В противоположность, посредством “активной трубы” воды удерживают (путем захоронения в отложениях) и отводят в атмосферу (путем выброса углекислого газа) значительную часть углерода, поступающего с водоразделов. Приводимые в литературе обобщенные оценки показывают, что во внутренние водные системы с суши поступает примерно в 2 раза больше углерода, чем экспортируется с суши в море (1.9 и 0.9 Пг С/год). В длительном временном интервале чистые потоки углерода в водных системах, как правило, выше на единицу площади, чем на большей части окружающей суши [29].

Включение водных экосистем в расчеты региональных балансов углерода, даже с учетом их небольших площадей, может потребовать пересмотра того, как описывается современный чистый сток углерода на суше [93].

ИСТОЧНИКИ CO_2 В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ

В отличие от океана, лишь 40% площади которого выделяет в атмосферу CO_2 [106], подавляющее большинство (около 90%) исследованных в мире пресноводных экосистем являются пересыщенными по диоксиду углерода и выбрасывают CO_2 в атмосферу [39].

Описаны 4 основных группы процессов, определяющих концентрацию растворенного диоксида углерода в водотоках и водных резервуарах: 1 — дыхание почвы (микробное и корневое), приводящее к насыщению грунтовых вод CO_2 ; 2 — дыхание водных растений и гетеротрофное разложение органического вещества непосредственно в водотоках; 3 — растворение карбонатов и выветривание силикатных минералов в почвах и подстилающей породе; 4 — атмосферный обмен (дегазация или поглощение газов) [105, 117]. Определенный вклад могут вносить газогенерация со дна водоемов, химические и биохимические реакции в водной толще, включая осаждение карбонатов, но этот вклад количественно пока не соотнесен с четырьмя основными группами процессов, преимущественно аллохтонного, почвенного происхождения. Выделение вулканических газов, образующихся в недрах земли, также в некоторой степени может влиять на повышение концентрации диоксида углерода в подземных водах. При этом наиболее значимый процесс, приводящий к уменьшению концентрации двуокиси углерода в воде, помимо физической дегазации и образования карбонатов — это фотосинтез (поглощение диоксида углерода водными автотрофными организмами).

Рассмотрим более подробно первые два источника пересыщения вод диоксидом углерода. Здесь можно привести интересную аналогию Теллмана [109], который предложил рассматривать озера и другие водные системы как “реакторы” и “воздушные клапаны” (reactors or vents). В качестве реакторов в них минерализуется наземный органический углерод и затем высвобождается в атмосферу в газообразной форме. В качестве воздушного клапана водные резервуары получают неорганический земной углерод (РНУ) из подземных или поверхностных вод с последующим выделением его в атмосферу [102, 109]. Какие из этих двух групп процессов преобладают? Данный вопрос остается открытым, предполага-

ется, что превалирование того или иного процесса связано с влиянием общеклиматических условий, типа водного объекта, характеристик водосбора и др. [55, 75, 97, 111, 118].

В историческом аспекте, на начальных этапах оценки экосистем с точки зрения их автотрофности или гетеротрофности, считалось, что большинство водных экосистем, за исключением загрязненных органическими веществами и олигоминеральных, являются автотрофными, то есть валовая первичная продукция в них преобладает над экосистемным дыханием [86]. В обобщениях конца прошлого — начала нынешнего века показано, что дыхание имеет тенденцию доминировать над продуктивностью во многих реках, эстуариях, олиготрофных и мезотрофных озерах, водохранилищах и районах олиготрофного океана [39]. При этом до недавнего времени считалось, что концентрация CO_2 в поверхностных водах определяется в основном биохимическими процессами, происходящими *in situ*, то есть является результатом деструкции аллохтонного органического вещества, перенесенного в растворенном виде из наземной среды в водную [27, 39, 113]. Важность данного источника не вызывает сомнения, процессы преобразования аллохтонного органического вещества в природных водах активно изучаются в современной литературе на протяжении последних десятилетий [22, 51, 66, 76, 77, 88, 90, 101, 103]. Помимо биологической деструкции в литературе широко обсуждаются процессы фотохимической деструкции органического вещества во внутренних водах [76, 110, 114]. Мы не будем подробно останавливаться на обсуждении процессов высвобождения CO_2 в процессе деструкции растворенного органического вещества, это предмет отдельного обзора.

В единичных работах конца прошлого века [67] и в ряде работ последнего десятилетия указывается, что неорганический углерод, привносимый из наземных экосистем в водные объекты, может иметь не только большое значение, но и превалировать в общем балансе [118]. Показано, что для текучих вод (рек и ручьев) внешние поступления CO_2 очень важны [53, 55, 59, 60], в то время как концентрация CO_2 в озерах является результатом как внешних, так и внутренних процессов [66, 118]. В подземных водах углекислый газ в основном появляется в процессе внутрипочвенного корневого и гетеротрофного дыхания, а также выветривания карбонатных пород [16]. Данных по количеству диоксида углерода, который попадает в грунтовые воды непосредственно из почв, крайне мало в силу ряда обстоятельств. Кратко — это недоучет в почвенных исследованиях абиотических процессов, связанных с газооб-

меном [8, 16], изучение процессов газообмена только на границе почва—атмосфера без учета взаимодействия с грунтовыми водами, а также методические трудности прямых измерений концентраций газов в почвенно-грунтовых водах и большие неопределенности в расчетных методах.

МЕТОДЫ, ПРИМЕНЯЕМЫЕ ДЛЯ ОЦЕНКИ КОНЦЕНТРАЦИИ CO_2 В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ И ЕГО РАВНОВЕСНОГО ПАРЦИАЛЬНОГО ДАВЛЕНИЯ

Попытаемся систематизировать методы оценки концентрации растворенного CO_2 в природных водах и соответствующего ей равновесного парциального давления газа над раствором, в табл. 1 и ниже остановимся на них подробнее.

Оценка содержания свободного CO_2 через измерение общей кислотности (титриметрический метод). Данный метод подробно описан во всех практических руководствах [1, 3]. Основан на титровании пробы воды 0.01 М $\text{Ba}(\text{OH})_2$ или 0.02 М NaOH в присутствии фенолфталеина до появления не исчезающей в течение 2–3 мин красной окраски. Подход имеет ряд ограничений [3, 83]. В частности, на результаты титрования существенное влияние оказывают другие компоненты, такие как органические кислоты. В таком случае метод предполагает повторное титрование после кипячения. Необходимым условием является отсутствие контакта пробы воды с воздухом до проведения титрования, что предполагает определенную процедуру пробоотбора и наличие специального оборудования.

Расчетный метод. Несмотря на длительную предысторию изучения неорганического углерода в природных водах, инструментальное измерение равновесного парциального давления CO_2 из водных объектов появилось относительно недавно [51]. Косвенно такой показатель можно рассчитывать исходя из величины щелочности воды, измерение которой проводилось для других целей, с использованием ряда дополнительных показателей: pH, температуры и концентрации ряда других ионных соединений [28, 84]. В первом приближении (без учета карбонат-анионов) может быть использовано уравнение:

$$p\text{CO}_2 = [\text{H}_2\text{CO}_3]/K_0 = [\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]/K_0K_1.$$

Таким образом, для того, чтобы рассчитать равновесное с данным раствором парциальное давление ($p\text{CO}_2$) в замкнутой атмосфере над ним необходимо знать: 1 — константу Генри для растворения (K_0) и константу диссоциации угольной кислоты по первой ступени (K_1), зависящие от температуры, поэтому надо знать температуру; 2 — щелочность (может быть заменена на общее

Таблица 1. Методы определения концентрации растворенного CO₂ в природных водах

Метод	Приборная база	Ссылка
Титриметрический метод	Оборудование для определения физико-химических параметров природных вод	[2, 3, 17, 19]
Расчетный метод через карбонатную щелочность, pH, температуру воды и константы диссоциации угольной кислоты с поправкой на температуру	Оборудование для определения физико-химических параметров природных вод	[20, 35, 65, 67, 71, 118]
Прямое измерение концентрации CO ₂ в воде с применением мембранных дегазаторов	3M™ Liqui-Cel™ MM Series Membrane Contact	[75, 97, 108]
Метод выравнивая (уравновешивания) концентраций “equilibration technique”	Газоанализатор, пробоотборники или эквипораторы	[24, 33, 63, 67, 70, 71, 82, 85, 87, 91, 95]
Прямой метод с помощью датчиков в воде	Однолучевой двухволновой недисперсионный инфракрасный (NDIR) источник света и датчик CO ₂ на основе кремния (Vaisala CARBOCAP GMT 222 (Vaisala Oyj, Финляндия)) и трубка (рукав) из вспененного политетрафторэтилена (ПТФЭ), обладающие высокой проницаемостью для CO ₂ , но непроницаемыми для воды	[41, 58, 72, 82, 87, 99]
Косвенный метод, основанный на измерении концентрации газа в пространстве камеры над водой	Недорогие датчики, измеряющие концентрацию CO ₂ в воздухе	[23]

содержание неорганического углерода); 3 – pH. Возможные комбинации показателей для расчетов: температура и либо общий РНУ и pH, щелочность и pH, либо щелочность и РНУ [28]. При этом щелочность может быть общая, обусловленная всеми щелочными компонентами, или обусловленная компонентами только углеродных соединений. Приведенное уравнение имеет упрощенный вид и предполагает, что в общей щелочности водного объекта преобладают бикарбонат ионы и угольная кислота. Более детализированные подходы, учитывающие химические взаимодействия и буферность в жидкофазных объектах содержатся в работах [6, 12, 16, 36]. В подавляющем большинстве исследований по карбонатно-кальциевому равновесию рассматриваются прямые задачи оценки химических процессов и pH растворов при известном и постоянном уровне CO₂ в атмосфере. Для жидкой фазы почв в предположении кислотно-щелочной буферности Смагин [16] предпринял попытку расчета эффективной растворимости CO₂ с последующей количественной оценкой содержания растворенного CO₂ во всех трех формах: свободной уголекислоты, бикарбонат и карбонат-анионов в зависимости от pH и температуры раствора. Этот подход впоследствии был использован для выявления роли растворенного CO₂ в общем педогенном цикле угле-

рода, дифференциации растворения и сорбции в межфазных взаимодействиях CO₂ в почве, определения соотношения эмиссии и общего продуцирования CO₂ объемом почвы [15–17].

Открытым остается вопрос о допустимости такого подхода для чисто водных объектов, которые в отличие от трехфазных почвенных систем могут не иметь буферность по отношению к реакции среды и, соответственно, величинам pH. Кроме того, формула Смагина [16] предполагает обратимость химических превращений водорастворимого неорганического углерода, что далеко не очевидно как для почвенных растворов, так и для грунтовых и поверхностных вод. Любое взаимодействие карбонат и бикарбонат анионов с противоположно заряженными ионами будет смещать рассматриваемое химическое равновесие вправо, вплоть до необратимого перевода в твердую фазу (осаждения из раствора) части неорганического углерода, причем жизнедеятельность организмов как правило способствует такой иммобилизации [28]. Это указывает на сложность процессов, контролирующих трансформацию биогенного CO₂ в почвах, и потенциально сильное занижение оценки растворенного CO₂ по расчетной формуле [16].

Также при расчетной оценке содержания растворенного CO₂ существует возможность потен-

циальных ошибок [84], связанных с недоучетом влияния температуры, ионной силы раствора, образования комплексных солей с кальцием в условиях повышенного pH, зависимости $p\text{CO}_2$ от метеорологических условий, получением завышенных значений щелочности за счет органических кислот и алюминия. Помимо этого, потеря растворенного CO_2 путем дегазации образца перед титрованием также может привести к недооценке концентрации свободного CO_2 [50].

Техника проведения анализа (методика) проста и предполагает измерение температуры воды в полевых условиях, определение pH с точностью до сотых и определение общей щелочности. Последние работы рекомендуют титровать пробы 0.1 М HCl до pH 3.0 в 2 этапа. Сначала относительно быстро добавляют кислоту до достижения pH 4.0. На втором этапе кислоту добавляют медленно, ступенчато до конечного значения pH 3.0 [20]. Это позволяет проводить измерения для сильнокислых вод. Для сравнения, методика определения щелочности природных вод по ГОСТ 31957-2012 предполагает титрование до pH 4.5. Существуют опубликованные доступные компьютерные программы для расчета концентрации CO_2 , правда в основном для морских и океанических вод [79].

Несколько слов о применимости данного метода. Расчеты концентрации CO_2 , когда учитываются щелочность воды, ее температура и pH, широко используются при изучении пресноводных экосистем с низким содержанием органического углерода и $p\text{H} > 6$ из-за гораздо более простой процедуры титрования. Показано, что этот метод хорошо работает в водах с щелочностью от умеренной до высокой (общая щелочность > 1000 мг экв/л) [71, 94, 116]. Недавние исследования доказали, что $p\text{CO}_2$, рассчитанный через щелочность–pH, в высокой степени соответствует непосредственно измеренному значению в субтропических реках с $p\text{H} > 7.2$ [81]. Источники некарбонатной щелочности (органические кислоты, фосфор, азот и кремний) будут вносить вклад в $p\text{CO}_2$ и расчетные значения $p\text{CO}_2$ будут завышенными [20, 56, 79]. Существует ряд работ, утверждающих, что вклад этих источников в $p\text{CO}_2$ незначителен в образцах с $p\text{H} > 7.0$ [20, 56]. Но если пробы воды характеризуются высокими концентрациями растворенного органического углерода, стоит обратить на это внимание.

Согласно анализу Abril et al. [20], рассчитанный $p\text{CO}_2$ в подавляющем большинстве случаев выше измеренных в равновесной над раствором замкнутой атмосфере значений, причем максимальное завышение рассчитанного $p\text{CO}_2$ наблюдается в кислых, содержащих органическое вещество, водах. Работы, связанные с оценкой не-

определенностей данного метода, показали интересные результаты [45]. Несмотря на низкую величину случайных эмпирических ошибок входных измеряемых параметров (pH, растворенный неорганический углерод, щелочность и температура), результирующая ошибка расчетной величины $p\text{CO}_2$ независимо от набора параметров приближалась в ряде случаев к 30%. Все комбинации параметров при сравнении с прямыми измерениями $p\text{CO}_2$ давали смещенные оценки, при этом менее одной трети общей неопределенности объяснялось случайными ошибками, то есть систематическая неопределенность в данном методе преобладает и является очень существенной. Сейчас появляется много работ, в которых авторы пытаются снизить расчетную ошибку. Наш взгляд, это сильно “утяжеляет” расчеты и не является перспективным. Большинство авторов склоняются к необходимости прямых измерений.

Метод выравнивая (уравновешивания) концентраций “equilibration technique”. Поскольку все типы газоанализаторов определяют концентрацию компонента в газовой фазе, газ, растворенный в воде, предварительно необходимо привести в равновесие с искусственно созданным “свободным пространством”. Измерения парциального давления CO_2 в равновесной атмосфере над раствором на основе данной методики обычно состоят из трех этапов: 1 — уравновешивание CO_2 между пробой жидкости и воздухом фиксированного объема; 2 — измерение концентрации газа в пробе воздуха из “свободного пространства” либо с помощью газовой хроматографии (в лабораторных условиях), либо с помощью инфракрасной спектроскопии (может применяться в полевых условиях); 3 — дополнительные расчеты для преобразования концентраций газа, измеренных анализатором, в $p\text{CO}_2$ с поправкой на температуру и давление [121]. Все варианты методов можно сгруппировать в три категории: ручное уравновешивание в свободном пространстве, уравновешивание с помощью специальных устройств-эквивалентаторов и уравновешивание непосредственно около датчиков, защищенных мембраной (рис. 3).

Существует множество модификаций данных методов, например, может быть ручной или автоматический отбор проб воды и воздуха, активная или пассивная подача газа к детектору и др. Отметим лишь некоторые особенности ряда методов. В некоторых работах показана возможность использования инфракрасных датчиков CO_2 (например, Vaisala GMT220) под водой, при условии защиты водонепроницаемой, но газопроницаемой мембраной [61]. Существуют две модификации этих датчиков: для низких и высоких концентраций CO_2 . Этот метод находит применение [41, 58, 72, 82, 87, 99], но в силу высокой стоимости

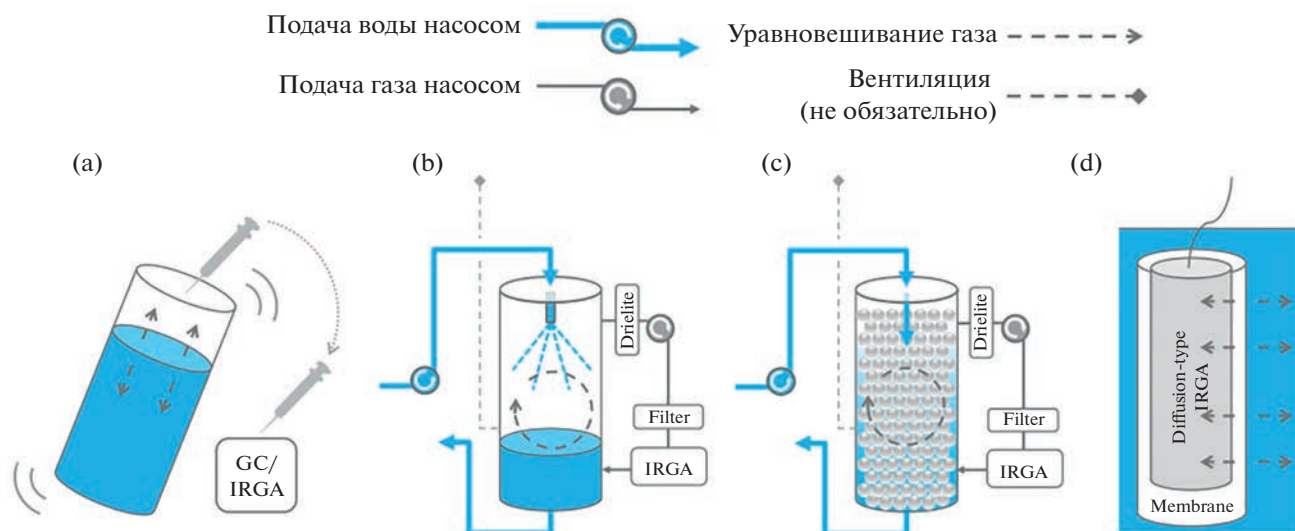


Рис. 3. Схематические диаграммы четырех методов уравнивания: а – “ручное” уравнивание, б – эквиператор со стеклянными шариками, с – эквиператор распылительного типа, d – датчик, защищенный мембраной [121]. IRGA – инфракрасный газоанализатор, GC – газовый хроматограф.

измерительного оборудования, как отмечают исследователи, приходится жертвовать информацией о пространственной изменчивости [23]. Существуют некоторые неопределенности с использованием оборудования данного типа: неизвестно точное время пассивного уравнивания газовой фазы с жидкой, возможны процессы биообрастания на мембране, которые могут привести как к завышению, так и занижению результатов [121].

Существуют вариации “активных” мембранных дегазаторов (3M™ Liqui-Cel™), в которых используется микропористая или непористая полупроницаемая мембрана из полых волокон, которая помещается внутрь корпуса контактора. В них жидкость обтекает наружную часть полволоконной мембраны, в то время как внутри полволокон создают вакуум и/или в него подают продувочный газ. Создание вакуума или подача продувочного газа создают разницу в уровнях концентрации газа внутри (со стороны просвета) и снаружи (со стороны оболочки) полволоконной мембраны. Эта разница концентраций обеспечивает быструю и эффективную передачу растворенного газа [75, 97, 108].

Используются также методы с активной подачей воды: со стеклянными шариками или распылительного типа, при которых вода прокачивается через мембранный контактор, в котором CO_2 уравнивается между водой и воздухом и переносится в подключенный анализатор [42].

Предложена система на основе автоматического пассивного датчика, не заключенного в мембрану, который помещается в воздушное

пространство плавающей камеры без контакта с водой для непрерывного определения концентрации CO_2 в воздухе, находящегося в равновесии с водой [23].

Но, как видно из табл. 1, наиболее часто применяется метод с “ручным” уравниванием, иногда его еще называют “шприцевым” методом или просто метод “уравнивания свободного пространства”. Метод удобен, особенно в полевых условиях, так как не зависит от сложного оборудования и дает надежные результаты [70]. В связи с этим он широко используется в гидрологических и лимнологических исследованиях. Метод заключается в отборе пробы воды в сосуд или шприц и замещении части пространства над водой газом с известной концентрацией CO_2 . Затем шприц энергично встряхивается, дается время для уравнивания, отбирается проба газа с последующим измерением концентрации CO_2 [50]. Модификаций данного метода очень много (табл. 2), связаны они с варьированием объемов газовой и жидкой фаз, временем встряхивания и уравнивания, замещающим газом, добавлением консервантов. Существенным недостатком, на наш взгляд, является отсутствие единой методики.

В англоязычной литературе опубликованы документы и протоколы расчетов, в которых этот метод применяется для анализа концентрации растворенного CO_2 в пресных водах [47, 74, 112]. Однако принцип расчетов $p\text{CO}_2$ в них после процедуры уравнивания напрямую перенесен из расчетов для других газов, в частности метана, без

Таблица 2. Модификации метода “уравновешивания свободного пространства”

Замещающий газ	Соотношение проба воды/свободное пространство	Встряхивание/отстаивание, мин	Окончание	Особенность	Ссылка
Азот	135/10	Не указано	Лаборатория, хроматограф	KCl (подавление микробиологической деятельности)	[48, 64]
Воздух	Не указано, “известный объем”	5/0	Лаборатория, хроматограф	Нет	[21]
Азот	40% свободного пространства, 60% воды приблизительно	Не указано	Лаборатория, хроматограф	0.2 мл насыщенного HgCl ₂ для подавления микробиологической деятельности	[92]
Или воздух над водой или газ без CO ₂	20/40	1/0 (сразу отбор пробы)	Лаборатория, хроматограф	Встряхивание под водой для стабильной температуры	[38, 47]
Воздух	20/40	1/0 (не уточнено, сразу отбор пробы)	Лаборатория, хроматограф	Нет	[24, 52, 54, 71]
Гелий	250/50	1/1	Лаборатория, хроматограф	Нет	[62]
Азот	5/17.5	Не указано (хранились в темноте не дольше недели во флаконах)	Лаборатория, хроматограф	Покислено 0.1 мл 85% H ₃ PO ₄ для перевода в CO ₂	[115]
Азот	30/30	Не указано	Лаборатория, хроматограф	Проба пропусклась через 0.45 мкм фильтр	[103]
Воздух	940/60	3/не указано	Лаборатория, хроматограф	Полипропиленовая бутылка с трехходовым люэровским краном	[107]
Воздух	1150/50	1/0 (указано, что это время в 2 раза превышает необходимое для уравновешивания)	Поле, портативный инфракрасный газоанализатор (Rpsystem)	Нет	[89]
Воздух	30/30 ручьи, 10/50 почвенные воды	2/0	Поле, портативный ИРГА (Rpsystem)	Нет	[91]
Воздух	1980/20	3/0	Лаборатория, хроматограф	Малый объем свободного пространства – отсутствует влияние pH на равновесие	[78]
Воздух	160/60	1/0	Лаборатория, хроматограф	Встряхивание под водой для стабильной температуры	[87]
Воздух	30/30	1/0	Лаборатория, хроматограф	Нет	[33]
Воздух	30/30	1/1	Поле, портативный инфракрасный газоанализатор (Rpsystem)	Нет	[44]

учета того, что растворенный CO_2 находится в динамическом химическом равновесии с карбонатами и гидрокарбонатами. Данный процесс подробно описан, особенно в исследованиях морских вод [37], однако практическая оценка систематической ошибки при расчетах до недавнего времени отсутствовала [70]. Считалось, что этот эффект невелик. Возможно, данное допущение делалось как раз в исследованиях соленых вод, где особое внимание в расчетах уделялось минерализации воды, как основному фактору, влияющему на растворимость CO_2 . При этом методика “headspace equilibration” применялась изначально в варианте “бесконечно малый объем газовой фазы и бесконечно большой объем жидкой”, при котором влияние химических взаимодействий минимизировалось. Единственная работа, которую удалось найти, где количественно оценивается ошибка, связанная с простым применением закона Генри к данным о концентрации CO_2 в “свободном пространстве”, это исследование Кошоррек с соавт. [70]. В нем показано, что метод можно использовать без корректировки на щелочность для большинства бореальных вод (ошибка <5%), где $\text{pH} < 7.5$ или $p\text{CO}_2 > 1000$ мкатм. Большие ошибки могут возникать для недонасыщенных по отношению к CO_2 водам (эвтрофные экосистемы), а также для проб с высокой щелочностью. Величину погрешности, по утверждению авторов, можно уменьшить, увеличив соотношение воды и свободного пространства, снизив температуру уравнивания, а также используя воздух вместо N_2 в качестве свободного пространства. Также оценить ошибку или скорректировать данные можно по представленным в работе диаграммам [70].

НЕОРГАНИЧЕСКИЙ УГЛЕРОД В ВОДАХ БОРЕАЛЬНЫХ И АРКТИЧЕСКИХ РЕГИОНОВ

Выбор региона для обсуждения источников, величин, драйверов РНУ в природных водах, не случаен. Во-первых, большая часть Российской Федерации находится в этой области. Во-вторых, данные области характеризуются большой площадью водных угодий. В-третьих, сфера научных интересов авторов данного обобщения — это север Западной Сибири. Еще одна из причин — повышенное внимание к данным регионам в связи с глобальным потеплением и связанными с ним деградацией многолетнемерзлых пород (ММП), высвобождением захороненного органического углерода и возможным повышением эмиссионного потока парниковых газов. При этом, как сказано выше, роль внутренних вод, особенно небольших водоемов, малых водотоков, водно-бо-

лотных угодий, которые занимают обширные площади, оценена явно недостаточно [100].

Прежде всего, следует отметить, что пересыщенность вод, особенно озерных, CO_2 признана неоспоримым фактом для бореальных окрашенных гумусовых вод [76, 82, 111, 119]. В региональном масштабе, по мере увеличения среднегодовых температур воздуха, насыщенность вод растет [102, 120], а по мере продвижения от верховий (водосбора) к водотокам более высокого порядка, уменьшается, что показано в немногочисленных исследованиях сопряженных ландшафтов [53, 108]. Отмечено, что в верховьях водосборов (ручьи) сезонные колебания в концентрации растворенного CO_2 коррелировали с колебаниями концентраций в почвенных грунтовых водах. Данная связь уменьшалась вниз по течению, где концентрация в большей степени определялась величиной речного стока [54]. Некоторыми авторами, помимо летнего пика концентрации РНУ, отмечается существенное ее возрастание подо льдом и связанные с этим интенсивные весенние выбросы газообразного CO_2 [30, 43, 66, 87].

Географический охват работ, в которых представлена оценка содержания CO_2 в природных водах бореальных, субарктических и арктических регионов закономерно включает Россию (Западная и Восточная Сибирь), Финляндию, Швецию, США (Аляска, северный Висконсин), Канаду (табл. 3). Мы собрали данные по величинам концентраций CO_2 в тех единицах, в которых они были представлены авторами, сгруппировав по типам исследованных вод. Наибольшее число работ связано с озерами разного размера и происхождения, далее следуют гидрологические исследования рек, в основном крупных. Небольшие водотоки исследуются гораздо реже. Наименьшее количество работ связано с исследованием болотных, почвенных, грунтовых вод (с точки зрения концентрации в них CO_2). Работ, в которых исследовали гидрологически сопряженные ландшафты, крайне мало.

Сильно затрудняет сравнение данных представление их в разных единицах: в величинах парциального давления, мольных концентрациях, иногда используют величины превышения концентрации или давления над равновесными с атмосферным воздухом. Несмотря на вариabельность представленных данных, очевидно, что максимальные концентрации CO_2 наблюдаются в болотных и почвенных водах. Что касается озер, водотоков и рек, какую-либо закономерность выделить трудно: есть озера, которые характеризуются высокими концентрациями (пересыщенные по CO_2), есть которые недонасыщены по CO_2 . В реках также наблюдается большой разброс

Таблица 3. Содержание растворенного CO₂ в природных водах бореальных и арктических регионов

Тип вод	Регион, объект	Содержание CO ₂ *	Уточнение	Ссылка
Почвенные, надмерзлотные, болотные воды	Надмерзлотные воды, Западная Сибирь (криолитозона), Россия	447 мкмоль/л	Среднее по региону для мочажин	[92]
	Почвенные воды, Квебек, Канада	≈4000 мкатм	Среднее	[91]
	Канада (окрестности Оттавы), болото и вытекающие ручьи	3200 мкатм (2.1 мг C/л) – 9320 мкатм (7.8 мг C/л)	Диапазон	[24]
Озера большие, малые, термокарстовые	Средняя тайга и лесотундра, Западная Сибирь, Россия	22–160 мкМ	Диапазон	[95]
	Северный Висконсин, США, 27 озер	108–1348 мкатм	Диапазон	[52]
	Озера, Финляндия	5.26–6.0 мг C–CO ₂ /л	Предельные величины для двух озер	[41]
	Канада, Квебек, открытые водоемы бореальных торфяников	От 0.50 (±0.13) до 0.99 (±0.50) мг/л C–CO ₂	Среднее ± стандартное отклонение от больших к малым озерам	[87]
	Бореальные озера, Канада (Квебек)	687; 606 мкатм	Среднее, медиана	[75]
	По всем изученным озерам Швеции во все сезоны	1762 ± 111 мкатм	Среднее ± стандартное отклонение	[89]
	Озера (78) Квебека (Канада)	631 ± 222 мкатм, от 340 до 2400 мкатм	Среднее и диапазон за 3 года	[97]
	Канада, термокарсты в арктической/субарктической зонах	30 ± 15/–1 ± 32 мкмоль/л	Среднее превышение над концентрацией, равновесной с атмосферной (19.5 мкмоль/л)	[78]
	Северо-восточная Шотландия	6.8 (0–23) мг/л	Средняя по ручьям и речкам в водосборе	[54]
	Восточная Сибирь, Россия, олиготрофная тундра, бассейны р. Индигирки	Термокарстовые озера – 0.24–0.85 мг/л; малые озера – 0.42–0.77 мг/л; запруды (ponds) – 1.42–16.02 мг/л	Диапазон	[33]
Реки	439 Шведских озер	67 ± 36 мкмоль/л	Среднее ± стандартное отклонение	[65]
	Реки (+ручьи), Квебек, Канада	1718 ± 138 мкатм	Среднее	[91]
	Север Швеции, субарктика, водотоки	2–7 мг/л	По графику, диапазон	[44]
	Восточная Сибирь, Россия, олиготрофная тундра, бассейны р. Индигирки, малые водотоки	0.82–7.25 мг/л	Диапазон	[33]
	Русло р. Оби на всем протяжении	2324.2 ± 814.4 мкатм (мерзлотная зона), 1054.9 ± 691.4 мкатм (безмерзлотная зона)	Среднее ± стандартное отклонение	[11]
	Швеция, верховья суббореальных рек	1.9 (1.0–3.5) мг/л C–CO ₂	Медиана и диапазон 10–90%	[115]
	Колыма и притоки, Россия	Водотоки 3336 ± 2737 мкатм; реки-притоки 412 ± 250 мкатм; Колыма, основное русло 613 ± ± 315 мкатм	Среднее ± стандартное отклонение	[35]
	Юкон река, США	68 мкмоль/л	Среднее превышение над атмосферной концентрацией	[104]
	Юкон притоки, США	100 мкмоль/л	Среднее	[104]

* Величины представлены в единицах, приведенных в соответствующих литературных источниках. Равновесные с атмосферным воздухом концентрации CO₂ составляют ≈400 pppt, ≈19.5 мкмоль/л, ≈400 мкатм.

концентраций, связанный как с величиной стока, так и удаленностью от ландшафтов-реципиентов.

На основе литературных данных попытались выявить основные факторы, определяющие концентрацию и связанный с ней поток диоксида углерода в природных водах бореальных и арктических областей. В большинстве рассмотренных работ авторы пытаются найти связь между концентрацией CO_2 и содержанием растворенного органического углерода (РОУ), как наиболее очевидного предиктора. В результате удалось обнаружить все варианты (оценку проводили по коэффициенту детерминации регрессионных моделей, R^2): отсутствие связи [78], слабую положительную связь [34, 51, 57, 69, 75], сильную положительную связь [58, 64, 73, 77, 89, 97, 101]. Авторы последних обзорных работ, в которых подробно рассматривается связь РОУ– $p\text{CO}_2$, в частности в озерах, склоняются к заключению, что она различна для разных регионов (различаются сила связи, наклон кривых аппроксимации и др.) [77]. Некоторые авторы отмечают, что РОУ может оказывать косвенное влияние на растворенный CO_2 через температуру, доступность света и структуру водной толщи [78].

В качестве значимых предикторов величины концентрации CO_2 в водах указываются площадь озер [49, 52, 75, 80, 100], величина речного стока [54, 55], содержание питательных элементов, в частности, фосфора [75], содержание хлорофилла [88, 97], содержание кислорода [64]. Отмечается также влияние характеристик водосборного бассейна, таких как его площадь, высота над уровнем моря, тип землепользования, характер почвенного покрова, материнская порода и др.

Интересный факт обнаружен лимнологами из США и Швеции, которые проанализировали данные по пяти тысячам озер всего мира [102]. Не выявлено связи между концентрацией CO_2 в водах и температурой, как среднегодовой, так и температурой, при которой проводились измерения. Данные результаты свидетельствуют о том, что невозможно дать однозначный прогноз по эмитирующей роли водных объектов при возможных климатических изменениях.

В современных работах по моделированию $p\text{CO}_2$ в озерах показано, что даже при схожем наборе факторов, на нее влияющих, результирующие модели для разных регионов будут существенно различаться. В связи с этим, экстраполяция моделей, созданных для одного региона на новый регион исследования маловероятна без существенной коррективки. Связано это с крупномасштабными региональными различиями в транспорте углерода, качестве РОУ и процессах его преобразования, которые еще предстоит оценить [77, 97].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В заключении хотелось бы отметить несколько направлений на которые следует обратить внимание при изучении круговорота углерода в северных экосистемах и роли в нем природных вод. На сегодняшний день большинство исследований, в которых отмечается роль CO_2 почвенного происхождения в динамике его концентрации в водотоках, основаны на косвенных доказательствах [91]. Существует лишь несколько эмпирических исследований, которые подтверждают данное предположение [31, 55], но полностью количественно оценить его лишь предстоит.

Для экосистем, функционирующих при участии ММП, одним из актуальных вопросов является происхождение высвобождающегося из водных систем CO_2 . В последних работах, основанных на изотопных методах, показано, что >80% всего углерода во внутренних водах в криогенных экосистемах имело современный возраст. Лишь на участках, где наблюдалась существенная деградация ММП, доля “древнего” углерода составляла >50%. При этом РНУ (CO_2 и CH_4) был меньше, чем РОУ [33].

На общем фоне явного преобладания водных экосистем, выступающих источником диоксида углерода в атмосферу, обнаружено, что ряд арктических озер в летний период выступают как поглотители CO_2 [107]. Природа данного явления оказалась не очень понятна, с учетом того, что данные озера содержали высокие концентрации РОУ. Изучение таких нестандартных объектов может пролить свет на причинно-следственные связи в геохимии углерода в арктических системах.

В последних обобщающих работах указывается на необходимость изучать гидрологический континуум: от источника (наземные экосистемы) до крупных рек и озер с особым вниманием на включение CO_2 из подземных вод в бюджет углерода всего водосбора [40, 43]. В современных работах данный континуум в основном разбит на отдельные поля исследований, занятые почвоведомы, гидрологами, лимнологами и океанологами. Разрозненность таких исследований можно проследить по выходным данным литературы, используемой в данном обобщении. Совместные исследования наземных и водных экосистем необходимы, прежде всего, для понимания современного цикла углерода и его реакции на изменение климата [63]. Считаем, что роль специалистов-почвоведов в данной области должна быть усилена.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ 22-24-00408 “Соединения углерода в си-

стеме почва–вода–атмосфера сопряженных ландшафтов криолитозоны Западной Сибири”.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Вадюнина А.Ф., Корчагина З.А.* Методы исследования физических свойств почв. М.: Агропромиздат, 1986. 416 с.
2. *Веретенников А.В.* О содержании углекислого газа в почвенной воде заболоченных лесов Архангельской области // Почвоведение. 1968. № 10. С. 88–94.
3. *Верещагин Г.Ю.* Методы полевого гидрохимического анализа в их применении к гидрологической практике. Л.: Изд-во гос. гидрологического ин-та, 1930.
4. *Добровольский Г.В., Никитин Е.Д.* Функции почв в биосфере и экосистемах. М.: Наука, 1990. 261 с.
5. *Зайдельман Ф.Р., Кожевин П.А., Шваров А.П., Павлова Е.Б., Горленко М.В.* Влияние разных способов пескования на биологическую активность и элементы газового режима осушенных торфяных почв // Почвоведение. 2001. № 2. С. 234–244.
6. *Минкин М.Б., Ендовицкий А.П., Калиниченко В.П.* Карбонатно-кальциевое равновесие в почвенных растворах. М.: ТСХА, 1995. 210 с.
7. *Наумов А.В.* Болота как источник парниковых газов на территории Западной Сибири // Эмиссия и сток парниковых газов на территории Северной Евразии. Пушино, 2003. С. 86–87.
8. *Наумов А.В.* Дыхание почв: составляющие, экологические функции, географические закономерности. Новосибирск: Изд-во СОРАН, 2009. 208 с.
9. *Орлов Д.С., Бирюкова О.Н., Демин В.В., Заварзина А.Г.* Вынос углерода атмосферными осадками из почв таежной зоны // Эмиссия и сток парниковых газов на территории Северной Евразии. Пушино, 2000. С. 72–73.
10. *Орлов Д.С., Садовникова Л.К., Суханова Н.И.* Химия почв. М.: Высш. шк., 2005. 558 с.
11. *Пипко И.И., Пугач С.П., Савичев О.Г., Репина И.А., Шахова Н.Е., Моисеева Ю.А., Барсков К.В., Сергиенко В.И., Семилетов И.П.* Динамика растворенного неорганического углерода и потоков CO₂ между водой и атмосферой в главном русле реки Обь // Доклады АН. 2019. Т. 484. № 6. С. 691–697.
12. *Понизовский А.А., Пинский Д.Л., Воробьева Л.А.* Химические процессы и равновесия в почвах. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1986.
13. *Ремезов Н.П.* О процессе образования подзолистого горизонта // Почвоведение. 1947. № 5. С. 265–276.
14. *Рысков Я.Г., Рыскова Е.А., Кудяров В.Н.* Вынос свободной растворенной углекислоты реками с территории России // Эмиссия и сток парниковых газов на территории северной Евразии. Пушино, 2004. С. 141–146.
15. *Смагин А.В.* Абиотическое поглощение газов органическими почвами // Почвоведение. 2007. № 12. С. 1482–1488.
16. *Смагин А.В.* Газовая фаза почв. М.: Изд-во Моск. ун-та, 2005. 301 с.
17. *Смагин А.В., Суранов А.В., Садовникова Н.Б., Кокорева А.А., Исаева А.В., Беляева Е.А.* Балансовая оценка динамики диоксида углерода в почве больших лизиметров МГУ // Вестник Моск. ун-та. Сер. 17: Почвоведение. 2021. № 3. С. 38–44.
18. *Шилова Е.И., Крейер К.Г.* Углекислота почвенного раствора и ее роль в почвообразовании // Почвоведение. 1957. № 7. С. 65–72.
19. *Ястребов М.Т.* II. Содержание CO₂, O₂ и H₂ в почвенном воздухе и почвенно-грунтовой воде поймы реки Клязьмы // Почвоведение. 1956. № 4. С. 89–96.
20. *Abril G., Bouillon S., Darchambeau F., Teodoru C.R., Marwick T.R., Tammooh F., Omengo F.O., Geeraert N., Deirmendjian L., Polsenaere P., Borges A.V.* Technical Note: Large overestimation of pCO₂ calculated from pH and alkalinity in acidic, organic-rich freshwaters // Biogeosciences. 2015. V. 12. P. 67–78. <https://doi.org/10.5194/bg-12-67-2015>
21. *Aho K., Cawley K., DelVecchia A., Stanley E., Raymond P.* Dissolved greenhouse gas concentrations derived from the NEON dissolved gases in surface water data product (DP1.20097.001). Ver. 1. Environmental Data Initiative. 2021. <https://doi.org/10.6073/pasta/47d7cb6d374b6662cce98e42122169f8>
22. *Algesten G., Sobek S., Bergström A.-K., Ågren A., Tranvik L.J., Jansson M.* Role of lakes for organic carbon cycling in the boreal zone // Glob. Change Biol. 2003. V. 10. P. 141–147. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2486.2003.00721.x>
23. *Bastviken D., Sundgren I., Natchimuthu S., Reyier H., Gålfalk M.* Technical note: cost-efficient approaches to measure carbon dioxide (CO₂) fluxes and concentrations in terrestrial and aquatic environments using mini loggers // Biogeosciences. 2015. V. 12. P. 3849–3859. <https://doi.org/10.5194/bg-12-3849-2015>
24. *Billett M.F., Moore T.R.* Supersaturation and evasion of CO₂ and CH₄ in surface waters at Mer Bleue peatland // Canada. Hydrol. Process. 2008. V. 22. P. 2044–2054. <https://doi.org/10.1002/hyp.6805>
25. *Butler J.N.* Carbon dioxide equilibria and their applications. Addison-Wesley: Reading Mass, 1982. P. 1–40.
26. *Casper P., Maberly S.C., Hall G.H., Finlay B.J.* Fluxes of methane and carbon dioxide from a small productive lake to the atmosphere // Biogeochemistry. 2000. V. 49. P. 1–19. <https://doi.org/10.1023/A:1006269900174>
27. *Cole J.J., Caraco N.F., Kling G.W., Kratz T.K.* Carbon dioxide supersaturation in the surface waters of the

- lakes // *Science*. 1994. V. 265 P. 1568–1570.
<https://doi.org/10.1126/science.265.5178.1568>
28. *Cole J.J., Prairie Y.T.* Encyclopedia of Inland Waters. Dissolved CO₂. N.Y.: Acad. Press, 2009. P. 30–34.
<https://doi.org/10.1016/B978-012370626-3.00091-0>
 29. *Cole J.J., Prairie Y.T., Caraco N.F., McDowell W.H., Tranvik L.J., Striegl R.G., Duarte C.M., Kortelainen P., Downing J.A., Middelburg J.J.* Plumbing the Global Carbon Cycle: Integrating Inland Waters into the Terrestrial Carbon Budget // *Ecosystems*. 2007. V. 10. P. 172–185.
<https://doi.org/10.1007/s10021-006-9013-8>
 30. *Coyne P.I., Kelley J.J.* Carbon dioxide partial pressures in arctic surface waters // *Limnol. Oceanogr.* 1974. V. 19. P. 928–938.
<https://doi.org/10.4319/lo.1974.19.6.0928>
 31. *Crawford J.T., Lottig N.R., Stanley E.H., Walker J.F., Hanson P.C., Finlay J.C., Striegl R.G.* CO₂ and CH₄ emissions from streams in a lake-rich landscape: patterns, controls, and regional significance // *Glob. Biogeochem. Cycles*. 2014. V. 28. P. 197–210.
<https://doi.org/10.1002/2013GB004661>
 32. *Cresser M., Edwards A.* Acidification of Freshwaters. Cambridge University Press, Cambridge, 1987. 132 p.
 33. *Dean J.F., Meisel O.H., Rosco M.M., Marchesini L.B., Garnett M.H., Lenderink H., Van Logtestijn R., Borges A.V. et al.* East Siberian Arctic inland waters emit mostly contemporary carbon // *Nat. Commun.* 2020. V. 11. P. 1627.
<https://doi.org/10.1038/s41467-020-15511-6>
 34. *Del Giorgio P.A., Cole J.J., Caraco N.F., Peters R.H.* Linking planktonic biomass and metabolism to net gas fluxes in northern temperate lakes // *Ecology*. 1999. V. 80. P. 1422–1431. [1422: LPBAMT]2.0.CO;2
[https://doi.org/10.1890/0012-9658\(1999\)080](https://doi.org/10.1890/0012-9658(1999)080)
 35. *Denfeld B.A., Kortelainen P., Rantakari M., Sobek S., Weyhenmeyer G.A.* Regional Variability and Drivers of Below Ice CO₂ in Boreal and Subarctic Lakes // *Ecosystems*. 2015. V. 19. P. 461–476.
<https://doi.org/10.1007/s10021-015-9944-z>
 36. *Dickson A.G.* Guide to best practices for ocean acidification research and data reporting. The carbon dioxide system in seawater: equilibrium chemistry and measurements // Publications Office of the European Union, 2010. P. 17–40.
 37. *Dickson A.G., Sabine C.L., Christian J.R.* (Eds.). Guide to best practices for ocean CO₂ measurements. PICES Special Publication 3, 2007. 191 p.
 38. *Dinsmore K.J., Billett M.F., Skiba U.M., Rees R.M., Drewer J., Helfter C.* Role of the aquatic pathway in the carbon and greenhouse gas budgets of a peatland catchment // *Global Change Biology*. 2010. V. 16. P. 2750–2762.
<https://doi.org/10.1111/j.1365-2486.2009.02119.x>
 39. *Duarte C.M., Prairie Y.T.* Prevalence of heterotrophy and atmospheric CO₂ emissions from aquatic ecosystems // *Ecosystems*. 2005. V. 8. P. 862–870.
<https://doi.org/10.1007/s10021-005-0177-4>
 40. *Duvert C., Butman D.E., Marx A., Ribolzi O., Hutley L.B.* CO₂ evasion along streams driven by groundwater inputs and geomorphic controls // *Nat. Geosci.* 2018. V. 11. P. 813–818.
<https://doi.org/10.1038/s41561-018-0245-y>
 41. *Dyson K.E., Billett M.F., Dinsmore K.J., Harvey F., Thomson A.M., Piirainen S., Kortelainen P.* Release of aquatic carbon from two peatland catchments in E. Finland during the spring snowmelt period // *Biogeochemistry*. 2011. V. 103(1/3). P. 125–142.
<http://www.jstor.org/stable/41490440>
 42. *Frankignoulle M., Borges A., Biondo R.* A new design of equilibrator to monitor carbon dioxide in highly dynamic and turbid environments // *Water Res.* 2001. V. 35(5). P. 1344.
[https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(00\)00369-9](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(00)00369-9)
 43. *Gareis J.A.L., Lesack L.F.W.* Ice-out and freshet fluxes of CO₂ and CH₄ across the air–water interface of the channel network of a great Arctic delta, the Mackenzie // *Polar Res.* 2020. V. 39. P. 3528.
<https://doi.org/10.33265/polar.v39.3528>
 44. *Giesler R., Lyon S.W., Mörth C.-M., Karlsson J., Karlsson E.M., Jantze E.J., Destouni G., Humborg C.* Catchment-scale dissolved carbon concentrations and export estimates across six subarctic streams in northern Sweden // *Biogeosciences*. 2014. V. 11. P. 525–537.
<https://doi.org/10.5194/bg-11-525-2014>
 45. *Golub M., Desai A.R., McKinley G.A., Remucal C.K., Stanley E.H.* Large uncertainty in estimating pCO₂ from carbonate equilibria in lakes // *J. Geophys. Res. Biogeosci.* 2017. V. 122. P. 2909–2924.
<https://doi.org/10.1002/2017JG003794>
 46. *Grace J., Malhi Y.* Carbon dioxide goes with the flow // *Nature*. 2002. 416, 594.
<https://doi.org/10.1038/416594b>
 47. *Halbedel S.* Protocol for CO₂ sampling in waters by the use of the headspace equilibration technique, based on the simple gas equation; second update // *Protocol Exch.* 2015. V. 10. P. 1709–1727.
<https://doi.org/10.1038/protex.2015.085>
 48. *Hamilton J.D., Kelly C.A., Rudd J.W.M., Hesslein R.H., Roulet N.T.* Flux to the atmosphere of CH₄ and CO₂ from wetland ponds on the Hudson Bay lowlands (HBLs) // *J. Geophys. Res.* 1994. V. 99. P. 1495–1510.
 49. *Hastie A., Lauerwald R., Weyhenmeyer G., Sobek S., Verpoorter C., Regnier P.* CO₂ evasion from boreal lakes: revised estimate, drivers of spatial variability, and future projections // *Glob. Change Biol.* 2017. V. 24. P. 711–728.
<https://doi.org/10.1111/gcb.13902>
 50. *Hope D., Billett M.F., Cresser M.S.* A review of the export of carbon in river water: fluxes and processes // *Environ. Pollut.* 1994. V. 84. P. 301–324.
[https://doi.org/10.1016/0269-7491\(94\)90142-2](https://doi.org/10.1016/0269-7491(94)90142-2)
 51. *Hope D., Dawson J.J.C., Cresser M.S., Billett M.F.* A method for measuring free CO₂ in upland streamwater using headspace analysis // *J. Hydrol.* 1995. V. 166. P. 1–14.
[https://doi.org/10.1016/0022-1694\(94\)02628-0](https://doi.org/10.1016/0022-1694(94)02628-0)

52. *Hope D., Kratz T.K., Riera J.L.* Relationship between $p\text{CO}_2$ and dissolved organic carbon in Northern Wisconsin lakes // *J. Environ. Qual.* 1996. V. 25(6). P. 1442–1445.
<https://doi.org/10.2134/jeq1996.00472425002500060039x>
53. *Hope D., Palmer S.M., Billett M.F., Dawson J.J.C.* Carbon dioxide and methane evasion from a temperate peatland stream // *Limnol. Oceanogr.* 2001. V. 46. P. 847–857.
<https://doi.org/10.4319/lo.2001.46.4.0847>
54. *Hope D., Palmer S.M., Billett M.F., Dawson J.J.C.* Variations in dissolved CO_2 and CH_4 in a first-order stream and catchment: an investigation of soil–stream linkages // *Hydrol. Process.* 2004. V. 18. P. 3255–3275.
<https://doi.org/10.1002/hyp.5657>
55. *Hotchkiss E.R., Hall R.O., Sponseller R.A., Butman D., Klaminder J., Laudon H., Rosvall M., Karlsson J.* Sources of and processes controlling CO_2 emissions change with the size of streams and rivers // *Nat. Geosci.* 2015. V. 8. P. 696–699.
<https://doi.org/10.1038/ngeo2507>
56. *Hunt C.W., Salisbury J.E., Vandemark D.* Contribution of non-carbonate anions to total alkalinity and overestimation of $p\text{CO}_2$ in New England and New Brunswick rivers // *Biogeosciences.* 2011. V. 8. P. 3069–3076.
<https://doi.org/10.5194/bg-8-3069-2011>
57. *Hutchins R.H.S., Prairie Y.T., Del-Giorgio P.A.* Large-scale land-scape drivers of CO_2 , CH_4 , DOC, and DIC in boreal river networks // *Global Biogeochem. Cycles.* 2019. V. 33. P. 125–142.
<https://doi.org/10.1029/2018GB006106>
58. *Johnson M.S., Billett M.F., Dinsmore K.J., Wallin M., Dyson K.E., Jassal R.S.* Direct and continuous measurement of dissolved carbon dioxide in freshwater aquatic systems-method and applications // *Ecohydrology.* 2010. V. 3. P. 68–78.
<https://doi.org/10.1002/eco.95>
59. *Jones J.B., Stanley E.H., Mulholland P.J.* Long-term decline in carbon dioxide supersaturation in rivers across the contiguous United States // *Geophys. Res. Lett.* 2003. V. 30. P. 1495.
<https://doi.org/10.1029/2003GL017056>
60. *Jones J.B.J., Mulholland P.J.* Influence of drainage basin topography and elevation on carbon dioxide and methane supersaturation of stream water // *Biogeochemistry.* 1998. V. 40. P. 57–72.
<https://doi.org/10.1023/A:1005914121280>
61. *Jonsson A., Karlsson J., Jansson M.* Sources of carbon dioxide supersaturation in clearwater and humic lakes in northern Sweden // *Ecosystems.* 2003. V. 6. P. 224–235.
<https://doi.org/10.1007/s10021-002-0200-y>
62. *Karlsson J., Christensen T.R., Crill P., Förster J., Hammarlund D., Jackowicz-Korczynski M., Kokfelt U., Roehm C., Rosén P.* Quantifying the relative importance of lake emissions in the carbon budget of a sub-arctic catchment // *J. Geophys. Res.* 2010. V. 115. G03006.
<https://doi.org/10.1029/2010JG001305>
63. *Karlsson J., Serikova S., Vorobyev S.N., Rocher-Ros G., Denfeld B., Pokrovsky O.S.* Carbon emission from Western Siberian inland waters // *Nat. Commun.* 2021. V. 12. P. 825.
<https://doi.org/10.1038/s41467-021-21054-1>
64. *Kelly C.A., Fee E., Ramlal P.S., Rudd J.W.M., Hesslein R.H., Anema C., Schindler E.U.* Natural variability of carbon dioxide and net epilimnetic production in the surface waters of boreal lakes of different sizes // *Limnol. Oceanogr.* 2001. V. 46. P. 1054–1064.
65. *Klaus M., Seekell D.A., Lidberg W., Karlsson J.* Evaluations of Climate and Land Management Effects on Lake Carbon Cycling Need to Account for Temporal Variability in CO_2 Concentrations // *Global Biogeochem. Cycles.* 2019. V. 33. P. 243–265.
<https://doi.org/10.1029/2018GB005979>
66. *Kling G.W., Kipphut G.W., Miller M.C.* Arctic lakes and streams as gas conduits to the atmosphere: implications for tundra carbon budgets // *Science.* 1991. V. 251(4991). P. 298–301.
<https://doi.org/10.1126/science.251.4991.29817733287>
67. *Kling G.W., Kipphut G.W., Miller M.C.* The flux of CO_2 and CH_4 from lakes and rivers in arctic Alaska // *Hydrobiologia.* 1992. V. 240. P. 23–36.
<https://doi.org/10.1007/BF00013449>
68. *Koprivnjak J.-F., Dillon P.J., Molot L.A.* Importance of CO_2 evasion from small boreal streams // *Global Biogeochem. Cycles.* 2010. V. 24. P. GB4003.
<https://doi.org/10.1029/2009GB003723>
69. *Kortelainen P., Rantakari M., Huttunen J.T., Mattsson T., Alm J., Juutinen S., Larmola T., Silvola J., Martikainen P.J.* Sediment respiration and lake trophic state are important predictors of large CO_2 evasion from small boreal lakes // *Glob. Change Biol.* 2006. V. 12. P. 1554–1567.
<https://doi.org/10.1111/j.1365-2486.2006.01167.x>
70. *Koschorreck M., Prairie Y.T., Kim J., Marcé R.* Technical note: CO_2 is not like CH_4 – limits of and corrections to the headspace method to analyse $p\text{CO}_2$ in fresh water // *Biogeosciences.* 2021. V. 18. P. 1619–1627.
<https://doi.org/10.5194/bg-18-1619-2021>
71. *Kratz T.K., Schindler J., Hope D., Riera J.L., Bowser C.J.* Average annual carbon dioxide concentrations in eight neighboring lakes in northern Wisconsin, USA // *Verh. Internat. Verein. Limnol.* 1997. V. 26. P. 335–338.
<https://doi.org/10.1080/03680770.1995.11900729>
72. *Krickov I.V., Serikova S., Pokrovsky O.S., Vorobyev S.N., Lim A.G., Siewert M.B., Karlsson J.* Sizable carbon emission from the floodplain of Ob River // *Ecol. Indic.* 2021. V. 131. P. 108164
<https://doi.org/10.1016/j.ecolind.2021.108164>
73. *Kritzberg E.S., Cole J.J., Pace M.M., Granéliet W.* Does autochthonous primary production drive variability in bacterial metabolism and growth efficiency in lakes dominated by terrestrial C inputs? // *Aquat. Microb. Ecol.* 2005. V. 38 P. 103–111.
<https://doi.org/10.3354/ame038103>

74. Lambert M., Fréchet J.L. Analytical techniques for measuring fluxes of CO₂ and CH₄ from hydroelectric reservoirs and natural water bodies // Greenhouse gas emissions – fluxes and processes. Berlin: Springer, 2005. P. 37–60.
75. Lapierre J.-F., Del Giorgio P.A. Geographical and environmental drivers of regional differences in the lake pCO₂ versus DOC relationship across northern landscapes // J. Geophys. Res. 2012. V. 117. G03015. <https://doi.org/10.1029/2012JG001945>
76. Lapierre J.-F., Guillemette F., Berggren M., Del Giorgio P.A. Increases in terrestrially derived carbon stimulate organic carbon processing and CO₂ emissions in boreal aquatic ecosystems // Nat. Commun. 2013. V. 4. 2972. <https://doi.org/10.1038/ncomms3972>
77. Larsen S., Andersen T., Hessen D.O. The pCO₂ in boreal lakes: organic carbon as a universal predictor? // Global Biogeochem. Cycles. 2011. V. 25. P. GB2012. <https://doi.org/10.1029/2010GB003864>
78. Laurion I., Vincent W.F., MacIntyre S., Retamal L., Dupont C., Francus P., Pienitz R. Variability in greenhouse gas emissions from permafrost thaw ponds // Limnol. Oceanogr. 2010. V. 55. P. 115–133. <https://doi.org/10.4319/lo.2010.55.1.0115>
79. Lewis E., Wallace D.W.R. Program developed for CO₂ system calculations. Carbon dioxide information analysis center, Oak Ridge National Laboratory, U.S. Department of Energy, Oak Ridge, Tennessee, 1998. https://doi.org/10.3334/cdiac/otg.co2sys_dos_cdiac105
80. Liu J., Han G. Controlling factors of seasonal and spatial variation of riverine CO₂ partial pressure and its implication for riverine carbon flux // Sci. Total Environ. 2021. V. 786. P. 147332. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.147332>
81. Liu S., Lu X.X., Xia X., Yang X., Ran L. Hydrological and geomorphological control on CO₂ outgassing from low-gradient large rivers: An example of the Yangtze River system // J. Hydrol. 2017. V. 550. P. 26–41. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2017.04.044>
82. Lundin E.J., Klaminder J., Bastviken D., Olid C., Hansson S.V., Karlsson J. Large difference in carbon emission – burial balances between boreal and arctic lakes // Sci. Rep. 2015. V. 5. P. 14248. <https://doi.org/10.1038/srep14248>
83. Milburn T., Beadle L.C. The Determination of Total Carbon Dioxide in Water // J. Experimental Biol. 1960. V. 37. P. 444–460.
84. Neal C., House W.A., Down K. An assessment of excess carbon dioxide partial pressures in natural waters based on pH and alkalinity measurements // Sci. Total Environ. 1998. V. 210. P. 173–185.
85. O'quist M., Wallin M., Seibert J., Bishop K., Laudon H. Dissolved inorganic carbon export across the soil/stream interface and its fate in a boreal headwater stream // Environ. Sci. Technol. 2009. V. 43. P. 7364–7369. <https://doi.org/10.1021/es900416h>
86. Odum H.T. Primary production in flowing waters // Limnol Oceanogr. 1956. V. 1. P. 102–117. <https://doi.org/10.4319/lo.1956.1.2.0102>
87. Pelletier L., Strachan I.B., Garneau M., Roulet N.T. Carbon release from boreal peatland open water pools: Implication for the contemporary C exchange // J. Geophys. Res. Biogeosci. 2014. V. 110. P. 207–222. <https://doi.org/10.1002/2013JG002423>
88. Prairie Y.T. Carbocentric limnology: looking back, looking forward // Can. J. Fish. Aquat. Sci. 2008. V. 65. P. 543–548. <https://doi.org/10.1139/f08-011>
89. Prairie Y.T., Bird D.F., Cole J.J. The summer metabolic balance in the epilimnion of southeastern Quebec lakes // Limnol. Oceanogr. 2002. V. 47. P. 316–321. <https://doi.org/10.4319/lo.2002.47.1.0316>
90. Rantakari M., Kortelainen P., Vuorenmaa J., Mannio J., Forsius M. Finnish lake survey: the role of catchment attributes in determining nitrogen, phosphorus and organic carbon concentrations // Water Air Soil Pollut. 2004. V. 4. P. 683–699. <https://doi.org/10.1023/b:wafo.0000028387.61261.96>
91. Rasilo T., Hutchins R.H.S., Ruiz-González C., del Giorgio P.A. Transport and transformation of soil-derived CO₂, CH₄ and DOC sustain CO₂ supersaturation in small boreal streams // Sci. Total Environ. 2017. V. 579. P. 902–912. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.10.187>
92. Raudina T.V., Loiko S.V., Lim A., Manasyapov R.M., Shirokova L.S., Istigechev G.I., Kuzmina D.M., Kulizhsky S.P., Vorobyev S.N., Pokrovsky O.S. Permafrost thaw and climate warming may decrease the CO₂, carbon, and metal concentration in peat soil waters of the Western Siberia Lowland // Sci. Total Environ. 2018. V. 634. P. 1004–1023. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.04.059>
93. Raymond P., Hartmann J., Lauerwald R., Sobek S., McDonald C., Hoover M., Butman D., Striegl R., Mayorga E., Humborg C., Kortelainen P., Dürr H., Meybeck M., Ciais P., Guth P. Global carbon dioxide emissions from inland waters // Nature. 2013. V. 503. P. 355–359. <https://doi.org/10.1038/nature12760>
94. Raymond P.A., Caraco N.F., Cole J.J. Carbon dioxide concentration and atmospheric flux in the Hudson River // Estuaries. 1997. V. 20. P. 381–390. <https://doi.org/10.2307/1352351>
95. Repo M.E., Huttunen J.T., Naumov A.V., Chichulin A.V., Lapshina E.D., Bleuten W., Martikainen P.J. Release of CO₂ and CH₄ from small wetlands lakes in western Siberia // Tellus B: Chem. Phys. Meteorol. 2007. V. 59. P. 788–796. <https://doi.org/10.1111/j.1600-0889.2007.00301.x>
96. Reuss J.P., Johnson D.W. Effect of soil processes on the acidification of water by acid deposition // J. Environ. Qual. 1985. V. 14. P. 26–31.
97. Roehm C.L., Prairie Y.T., Del Giorgio P.A. The pCO₂ dynamics in lakes in the boreal region of northern Québec, Canada // Global Biogeochem. Cycles. 2009. V. 23(3). GB3013. <https://doi.org/10.1029/2008GB003297>
98. Schwoerbel J. Handbook of Limnology. Ellis Horwood Limited. N.Y., 1987. 228 p.

99. Serikova S., Pokrovsky O.S., Ala-ho P., Kazantsev V.S. High riverine CO₂ emissions at the permafrost boundary of Western Siberia // *Nature Geosci.* 2018. V. 11. P. 825–829.
<https://doi.org/10.1038/s41561-018-0218-1>
100. Shirokova L., Pokrovsky O., Kirpotin S., Desmukh C., Pokrovsky B., Audry S., Viers J. Biogeochemistry of organic carbon, CO₂, CH₄ and trace elements in thermokarst water bodies in discontinuous permafrost zones of Western Siberia // *Biogeochemistry.* 2013. V. 113. P. 559–573.
<https://doi.org/10.1007/s10533-012-9790-4>
101. Sobek S., Algesten G., Bergström A.-K., Jansson M., Tranvik L.J. The catchment and climate regulation of pCO₂ in boreal lakes // *Glob. Change Biol.* 2003. V. 9(4). P. 630–641.
<https://doi.org/10.1046/j.1365-2486.2003.00619.x>
102. Sobek S., Tranvik L.J., Cole J.J. Temperature independence of carbon dioxide supersaturation in global lakes // *Global Biogeochem. Cycles.* 2005. V. 19. P. GB2003.
<https://doi.org/10.1029/2004GB002264>
103. Striegl R.G., Dornblaser M.M., McDonald C.P., Rover J.R., Stets E.G. Carbon dioxide and methane emissions from the Yukon River system // *Global Biogeochem. Cycles.* 2012. V. 26. P. GB0E05.
<https://doi.org/10.1029/2012GB004306>
104. Striegl R.G., Kortelainen P., Chanton J.P., Wickland K.P., Bugna G.C., Rantakari M. Carbon dioxide partial pressure and ¹³C content of north temperate and boreal lakes at spring ice melt // *Limnol. Oceanogr.* 2001. V. 46. P. 941–945.
<https://doi.org/10.4319/lo.2001.46.4.0941>
105. Stumm W., Morgan J.J. *Aquatic Chemistry.* N.Y.: John Wiley & Sons, 1981. 780 p.
106. Takahashi T., Sutherland S.C., Sweeney C., Poisson A., Metz N., Tilbrook B., Bates N., Wanninkhof R., Feely R., Sabine C., Olafsson J., Nojiri Y. Global sea-air CO₂ flux based on climatological surface ocean pCO₂, and seasonal biological and temperature effects // *Deep-Sea Res. II.* 2002. V. 49. P. 1601–1622.
[https://doi.org/10.1016/S0967-0645\(02\)00003-6](https://doi.org/10.1016/S0967-0645(02)00003-6)
107. Tank S.E., Lesack L.F.W., Hesslein R.H. Northern delta lakes as summertime CO₂ absorbers within the Arctic landscape // *Ecosystems.* 2009. V. 12. P. 144–157.
<https://doi.org/10.1007/s10021-008-9213-5>
108. Teodoru C.R., del Giorgio P.A., Prairie Y.T., Camire M. Patterns in pCO₂ in boreal streams and rivers of northern Quebec, Canada // *Global Biogeochem. Cycles.* 2009. V. 23. P. GB2012.
<https://doi.org/10.1029/2008GB003404>
109. Thellman A.N. Groundwater reservoirs as a source for greenhouse gas emissions to the atmosphere BIOS 35502: Practicum in Environmental Field Biology Mentors. 2016.
110. Tranvik L.J., Cole J.J., Prairie Y.T. The study of carbon in inland waters—from isolated ecosystems to players in the global carbon cycle // *Limnol. Oceanogr. Lett.* 2018. V. 3. P. 41–48.
<https://doi.org/10.1002/lol2.10068>
111. Tranvik L.J., Downing J.A., Cotner J.B., Loiselle S.A., Striegl R.G., Ballatore T.J., Dillon P. et al. Lakes and reservoirs as regulators of carbon cycling and climate // *Limnol. Oceanogr.* 2009. V. 54(6). Part 2. P. 2298–2314.
https://doi.org/10.4319/lo.2009.54.6_part_2.2298
112. UNESCO/IHA: GHG measurement guidelines for freshwater reservoirs. London: International Hydro-power Association, 2010. 138 p.
113. Vachon D., Prairie Y.T., Guillemette F., del Giorgio P.A. Modeling allochthonous dissolved organic carbon mineralization under variable hydrologic regimes in boreal lakes // *Ecosystems.* 2016. V. 20. P. 781–795.
<https://doi.org/10.1007/s10021-016-0057-0>
114. Vonk J.E., Tank S.E., Bowden W.B., Laurion I., Vincent W.F., Alekseychik P., Amyot M., Billet M.F. et al. Reviews and syntheses: Effects of permafrost thaw on Arctic aquatic ecosystems // *Biogeosciences.* 2015. V. 12. P. 7129–7167.
<https://doi.org/10.5194/bg-12-7129-2015>
115. Wallin M.B., Löfgren S., Erlandsson M., Bishop K. Representative regional sampling of carbon dioxide and methane concentrations in hemiboreal headwater streams reveal underestimates in less systematic approaches // *Global Biogeochem. Cycles.* 2014. V. 28. P. 465–479.
<https://doi.org/10.1002/2013GB004715>
116. Wang Z.A., Bienvenu D.J., Mann P.J., Hoering K.A., Poulsen J.R., Spencer R.G.M., Holmes R.M. Inorganic carbon speciation and fluxes in the Congo River // *Geophys. Res. Lett.* 2013. V. 40. P. 511–516.
<https://doi.org/10.1002/grl.50160>
117. Wetzel R.G., Likens G.E. *Limnological Analysis.* N.Y.: Springer-Verlag, 1991. 391 p.
<https://doi.org/10.1002/rrr.3450070410>
118. Weyhenmeyer G.A., Kosten S., Wallin M.B., Tranvik L.J., Jeppesen E., Roland F. Significant fraction of CO₂ emissions from boreal lakes derived from hydrological inorganic inputs // *Nat. Geosci.* 2015. V. 8. P. 933–936.
<https://doi.org/10.1038/NGEO2582>
119. Whitfield C.J., Seabert T.A., Aherne J., Watmough S.A. Carbon dioxide supersaturation in peatland waters and its contribution to atmospheric efflux from downstream boreal lakes // *J. Geophys. Res.* 2010. V. 115. G04040.
<https://doi.org/10.1029/2010JG001364>
120. Worrall F., Burt T., Adamson J. Fluxes of dissolved carbon dioxide and inorganic carbon from an upland peat catchment: implications for soil respiration // *Biogeochemistry.* 2005. V. 73. P. 515–539.
<http://www.jstor.org/stable/20055216>
121. Yoon T.K., Jin H., Oh N.-H., Park J.-H. Technical note: Applying equilibration systems to continuous measurements of pCO₂ in inland waters // *Biogeosciences.* 2016. V. 13. P. 3915–3930.
<https://doi.org/10.5194/bg-13-3915-2016>

Carbon Dioxide in Soil, Ground and Surface Waters of the Northern Regions: Role, Sources, Test Methods (a Review)

O. Yu. Goncharova^{1, *}, M. V. Timofeeva^{1, 2}, and G. V. Matyshak¹

¹*Lomonosov Moscow State University, Moscow, 119991 Russia*

²*Dokuchaev Soil Science Institute, Moscow, 119017 Russia*

**e-mail: goncholgaj@gmail.com*

Modern research proves the need to include waterbodies in regional and global models of carbon exchange. The concentration of carbon dioxide in surface waters is generally higher than equilibrium with a partial atmospheric pressure of 400 μatm allows. The study of the functioning and regional role of aquatic systems, especially regard to inorganic carbon dynamics, is insufficient, especially in circumboreal regions. The review highlights the theoretical foundations and relevance of studies of dissolved carbon dioxide; methodological approaches in assessing this indicator, as well as the role of dissolved CO_2 in natural waters of boreal and arctic regions. Soil organic matter and dissolved carbon dioxide are the main sources of CO_2 in surface waters, but this contribution has not yet been quantified. This is due to the underestimation of the abiotic aspects of soil gas exchange, the absolute predominance of studies of gas exchange at the soil-atmosphere interface without taking into account the interaction with groundwater, as well as methodological difficulties in measuring gas concentrations in soil-ground and surface waters. Instrumental measurement methods are not standardized, and the calculated ones have very high systematic and analytical errors. The conclusion points to the need to study the hydrological continuum: from source (terrestrial ecosystems) to large rivers and lakes, with particular attention to the incorporation of CO_2 from groundwater into the carbon budget of the entire watershed.

Keywords: dissolved CO_2 , arctic and boreal regions, surface waters, soil-ground waters, calcium carbonate equilibrium, carbon fluxes, carbon cycle