

**Гидрохимические характеристики бухт Вилючинская и Авачинская (Восточная Камчатка) под влиянием материкового стока с вулканических территорий**  
*Семкин П.Ю., Павлова Г.Ю., Барабанщиков Ю.А., Кукла С.П., Сагалаев С.Г., Швецова М.Г., Шкирникова Е.М., Тищенко П.П., Тибенко Е.Ю., Уланова О.А., Лобанов В.Б., Тищенко П.Я.*

**Hydrochemical characteristics of Vilyuchinskaya and Avachinskaya bays (Eastern Kamchatka) under the influence of continental runoff from volcanic areas**  
*Semkin P.Yu., Pavlova G.Yu., Barabanshchikov Yu.A., Kukla S.P., Sagalaev S.G., Shvetsova M.G., Shkirnikova E.M., Tishchenko P.P., Tibenko E.Yu., Ulanova O.A., Lobanov V.B., Tishchenko P.Ya.*

*Тихоокеанский океанологический институт им. В.И. Ильичева ДВО РАН, г. Владивосток;  
e-mail: pahno@list.ru*

Изучены характеристики, отражающие интенсивность продукционно-деструкционных процессов в воде и донных осадках бухт Вилючинской и Авачинской после прохождения пика весенне-летнего половодья. В качестве основного источника биогенных веществ рассматривается вулканический пепел на водосборах. Оценены потоки  $\text{CO}_2$  на границе «вода-атмосфера».

### **Введение**

В местах выпадения вулканического пепла (тефры) в океан отмечается цветение фитопланктона [2, 4, 7, 8], при этом изменяется баланс  $\text{CO}_2$  толщи вод и донных отложений [5, 10-12]. Эксперименты по высвобождению солей металлов и биогенных веществ из тефры в морскую и пресную воду демонстрировали большие контрасты потоков этих веществ при различных характеристиках тефры [6]. Это, вероятно, должно вносить определенные контрасты в потоки веществ со стоком рек во всем многообразии водосборов на вулканических территориях и влиять на параметры карбонатной системы и другие биогидрохимические характеристики приемных бассейнов. Парциальное давление углекислого газа ( $p\text{CO}_2$ ) – один из параметров карбонатной системы (рН, общая щелочность (ТА) и растворенный неорганический углерод (DIC) ( $\text{DIC} = [\text{CO}_2] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}]$ ) – широко применяется для исследования состояния водных экосистем [3].

Цель данной работы – изучить набор характеристик, отражающих продукционно-деструкционный баланс в воде и донных осадках бассейнов, находящихся под влиянием рек Вилюча и Авача, имеющих водосборные бассейны на вулканических территориях, оценить потоки биогенных веществ с речным стоком и потоки  $\text{CO}_2$  на границе «вода-атмосфера».

### **Объект исследований и данные**

Реки исследуемого региона имеют преимущественно снеговое питание, а основная фаза их водного режима – весенне-летнее половодье, во время которого с мая по июль проходит ~70 % годового стока. Уровень воды обычно имеет два пика. Первый пик обусловлен таянием снега в речных долинах, а второй – основной – вызван таянием снега и льда на высокогорье и приходится на конец июня – начало июля. В период второго пика в реке Авача наблюдаются максимальные годовые расходы воды – до  $940 \text{ м}^3/\text{с}$  за период с 2008 по 2020 гг., и в среднем за этот период составляют  $351.4$  и  $239.4 \text{ м}^3/\text{с}$  для июня и июля, соответственно. Наименьшие годовые расходы наблюдаются с декабря по февраль – в диапазоне от  $80$  до  $74 \text{ м}^3/\text{с}$ . Река Вилюча – это горная река длиной  $26 \text{ км}$ , с площадью водосбора около  $500 \text{ км}^2$  (оценка по карте Google). Гидрологические посты на данной реке отсутствуют. Поэтому для оценки расхода этой реки мы используем площадной коэффициент связи реки Вилюча с рекой Авача, равный  $10.18$ . Согласно этой приближенной оценке, среднегодовой расход реки

Вилюча равен  $13.6 \text{ м}^3/\text{с}$ , а для июня и июля –  $35.5$  и  $23.5 \text{ м}^3/\text{с}$ , соответственно, с декабря по февраль – около  $7 \text{ м}^3/\text{с}$ .

Мы проанализировали результаты комплексной экспедиции ТОИ ДВО РАН, проведенной 4 июля 2022 г. в эстуарии реки Вилюча и 05 июля 2022 г. в эстуарии реки Авача. Еще одну серию наблюдений сделали в период покрытия рек льдом с 12 по 16 декабря 2022 г. для анализа характеристик речных вод и донных отложений в исследованных бухтах. Рассмотрены следующие данные: соленость, температура, pH, TA,  $\text{pCO}_2$  DIC, биогенные вещества – DIP – фосфаты, DSi – силикаты, DIN – минеральные формы азота, сумма минеральной и органической форм азота и фосфора ( $\text{N}_{\text{tot}} = \text{DIN} + \text{N}_{\text{org}}$ ;  $\text{P}_{\text{tot}} = \text{DIP} + \text{P}_{\text{org}}$ ), растворенный органический углерод ( $\text{C}_{\text{org}}$ ), гуминовые вещества (Hum), хлорофилл «а» (Chl «а»), макрокомпонентный и изотопный состав воды и растворенный кислород (DO). На основании DO рассчитывали величину кажущегося потребления кислорода (apparent oxygen utilization (AOU)):  $\text{AOU} = \text{DO}_{\text{равновесное}} - \text{DO}_{\text{измеренное}}$ .

### Результаты

В анионном составе речных вод получена относительно высокая концентрация  $\text{SO}_4^{2-}$ , в составе катионов доминировали  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Na}^+$ , а макрокомпонентный состав поровых вод в слое осадка от 0 до 20 см в целом совпадал с составом морской воды (таблица). Реки Вилюча и Авача отличаются по изотопному составу  $\delta^{18}\text{O}$  и  $\delta\text{D}$  (таблица), что указывает на разное соотношение в питании этих рек талой воды от высокогорного снега, снега в долине реки, а также присутствия дождевых вод. Река Авача получает питание от талых вод с крупнейших вулканов региона – Корякского и Авачинского. Присутствием этих талых, а также дождевых вод объясняет облегченный изотопный состав  $\delta^{18}\text{O}$  и  $\delta\text{D}$  речной воды, который характерен для высот 2000 м и более в изучаемом регионе [1].

Обнаружены крайне низкие величины  $\text{pCO}_2$  в реке Вилюча – 15.8 мкاتم, а также в водах одного из множества водопадов на берегу бухты Вилючинской – 39.9 мкاتم (таблица), которые формировались при таянии снега на высокогорье. Величина pH этих вод была близка к 9. В зимний сезон параметры карбонатной системы в реке сильно изменились: произошло увеличение  $\text{pCO}_2$  до 385 мкاتم и снижение pH до 7.74.  $\text{C}_{\text{org}}$ , Hum, Chl «а» и  $\text{O}_2$  не имели существенных колебаний от лета к зиме в речных водах. В поровой воде осадков величина pH была в диапазоне 7.23-7.44. Остальные параметры карбонатной системы, а также  $\text{C}_{\text{org}}$ , Hum и Chl «а», были увеличены в поровой воде в десятки или сотни раз по отношению к морской воде. Причем величины TA,  $\text{pCO}_2$  DIC в поровой воде донных осадков бухты Авачинской были почти в два раза больше по отношению к бухте Вилючинской. В то же время, концентрация  $\text{C}_{\text{org}}$  была наибольшей в поровой воде бухты Вилючинской – 210 мгС/л (таблица).

При площади бухты Вилючинской, равной  $14.5 \cdot 10^6 \text{ м}^2$ , рассчитанный поток  $\text{CO}_2$  ( $\text{FCO}_2$ ) из атмосферы в воду составляет  $30 \cdot 10^4$  моль  $\text{сут}^{-1}$  или 3.6 тонн С  $\text{сут}^{-1}$  при скорости ветра 3 м/с. При площади бухты Авачинской  $254 \cdot 10^6 \text{ м}^2$ , суммарный  $\text{FCO}_2$  из атмосферы в воду равен  $11 \cdot 10^6$  моль  $\text{сут}^{-1}$  или 132 тонн С  $\text{сут}^{-1}$ , при скорости ветра 3 м/с.

Летом наибольшая концентрация DIN – 36.68 мкмоль/л с доминированием нитратов – 36.37 мкмоль/л обнаружена в талой воде из водопада. Также повышенная концентрация нитратов – 24.29 мкмоль/л зафиксирована в р. Вилюча, где наблюдалась максимальная концентрация DSi – 247.28 мкмоль/л. В водах реки Авача концентрация DIN и нитратов летом была несколько меньше, чем в реке Вилюча, но зимой наблюдалась обратная ситуация. Концентрация общего фосфора и азота в реках была близка к концентрации DIP и DIN, соответственно, т.е. биогенные вещества находились преимущественно в минеральной форме. Существенное повышение DIP до

5.47 мкмоль/л было обнаружено в придонных слоях бухты Авачинской. Зимой концентрация DIN в реках Вилюча и Авача увеличилась в 1.3-2 раза, соответственно.

Таблица. Характеристика исследованных водных проб

Реки, типы вод	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	δ <sup>18</sup> O	δD
р. Вилюча	0.082	0.053	0.150	0.014	0.138	0.042	-13.78	-96.83
	1.155	0.125	1.143	0.0437	0.213	0.165	-13.79	-96.07
р. Авача	0.101	0.151	0.219	0.028	0.250	0.108	-16.23	-118.28
	0.140	0.144	0.264	0.023	0.262	0.106	-15.54	-111.16
Талая вода – Водопад	0.052	0.023	0.085	0.003	0.186	0.039	-13.37	-97.66
МВ	510.610	26.4	439.5	9.46	9.45	49.54	-1.08	-8.58
ПВ б. Вилючинская	512.1/ 554.4	26.36/ 27.68	440.9/ 482.6	9.86/ 11.8	9.36/ 9.99	49.78/ 53.03		
	498.5/ 508.2	25.76/ 26.00	430.9/ 438.1	9.23/ 9.33	9.11/ 9.27	48.67/ 49.44		
	DIP	DSi	NO <sub>2</sub>	NO <sub>3</sub>	NH <sub>4</sub>	DIN	P <sub>tot</sub>	N <sub>tot</sub>
р. Вилюча	0.47	247.28	0.03	24.29	0.36	24.68	0.7	27.28
	0.8	227.01	0.07	31.53	2.41	34.01	1.1	40.05
р. Авача	0.74	193.03	0.10	19.51	1.84	21.45	0.77	20.68
	0.73	300.4	0.11	43.01	1.44	44.56	1.02	48.74
Талая вода – Водопад	0.11	108.68	0.03	36.37	0.28	36.68	0.11	39.33
МВ	0.15	18.77	0.02	0.07	0.28	0.37	0.77	14.4
ПВ б. Вилючинская	40.71/ 66.26	440.5/8 503.63	1.3/ 0.52	- -	69.1/ 611.7	- -	83.45 110.30	3239 1767
	92.08/ 119.21	565.72/ 546.60	0.46/ 0.3	- -	- -	- -	147.65 166.57	1868 1491
	pH	TA	pCO <sub>2</sub>	DIC	C <sub>org</sub>	Hum	Chl «a»	O <sub>2</sub>
р. Вилюча	8.95	0.31	15.8	0.30	0.64	0.44	0.18	391.7
	7.74	0.49	385	0.52	0.54		0.60	
р. Авача	-	-	-	-	-	-	-	-
Талая вода – Водопад	8.69	0.41	39.9	0.40	0.37	-	-	-
МВ	8.33	2.0	167.9	1.72	1.1	0.32	3.01	363.4
ПВ б. Вилючинская	7.32/ 7.34	3.7/ 7.5	3187/ 6803	3.38/ 7.59	210.9/ 75.8	29.0/ 14.9	15.98/ 6.63	- -
	7.23/ 7.44	6.2/ 13.0	7106 9444	6.26 13.16	124.2/ 60.3	20.03/ 14.07	16.12/ 9.44	- -

Примечание. Солевой состав – ммоль/кг; стабильные изотопы δ<sup>18</sup>O, δD – ‰; биогенные вещества – мкмоль/л; параметры карбонатной системы: pH – pH<sub>in situ</sub> в шкале общей концентрации ионов водорода [3], TA – ммоль/кг, pCO<sub>2</sub> – мкатм, DIC – ммоль/кг; C<sub>org</sub> и Hum – мгС/л; Chl «a» – мкг/л; O<sub>2</sub> – мкмоль/кг. ПВ – поровая вода. МВ – морская вода. Характеристики поровых вод представлены для двух слоев осадка из верхнего слоя толщиной 10 см и следующего за ним слоя толщиной 10-20 см. Голубой цвет – характеристики речных вод, полученные в декабре.

Получены относительно высокие потоки DIN – 0.83 и 7.47 т/сут со стоком рек Вилюча и Авача, соответственно, в летний сезон. Следствием поставки биогенных веществ с речным стоком является цветение фитопланктона в приемных бассейнах и,

как результат, значительное понижение  $p\text{CO}_2$  и АОУ поверхностных вод и относительно большие потоки  $\text{CO}_2$  из атмосферы в воду.

Мы полагаем, что случаи цветения динофлагеллят, в том числе потенциально токсичных, в исследуемом регионе [9] могут быть связаны с высоким молярным соотношением DIN/DIP, достигающим 333 в талых водах, которые возникают за счет высоких концентраций  $\text{NO}_3^-$ . В донных осадках соотношение DIN/DIP не превышает 2. Поэтому из осадков может возникать дополнительный поток DIP вследствие обмена на границе «вода-дно» под влиянием таких факторов, как биоирригация, биотурбация и взмучивание осадков за счет волнового перемешивания при прохождении циклонов, в то время как промежуточные воды Тихого океана имеют молярное соотношение DIN/DIP в диапазоне 10-14, которое может быть благоприятным для развития диатомей. Будущие исследования, направленные на количественную оценку потоков веществ с речным стоком данного региона, должны учитывать температурный режим и соответствующую интенсивность снеготаяния, а также предшествующие пеплопады в зимний сезон на территории водосборов рек.

### Список литературы

1. Чешко А.Л. Формирование основных типов термальных вод Курило-Камчатского региона на основе изотопных исследований (D,  $^{18}\text{O}$ ,  $^3\text{He}/^4\text{He}$ ) // Геохимия. 1994. № 7. С. 988-1001.
2. Browning T.J., Stone K., Bouman H.A. et al. Volcanic ash supply to the surface ocean—remote sensing of biological responses and their wider biogeochemical significance // *Frontiers in Marine Science*. Sec. Marine Biogeochemistry. 2015. V. 2. <https://doi.org/10.3389/fmars.2015.00014>
3. Dickson A.G., Sabine C.L., Christian J.R. Guide to best practices for ocean  $\text{CO}_2$  measurements. PICES Special Publication 3. PICES: Sidney. BC. Canada, 2007. 191 p.
4. Frogner P., Gislason S.R., Oskarsson N. Fertilizing potential of volcanic ash in ocean surface water // *Geology*. 2001. V. 29. № 6. P. 487-490. [https://doi.org/10.1130/0091-7613\(2001\)029<0487:FPOVAI>2.0.CO;2](https://doi.org/10.1130/0091-7613(2001)029<0487:FPOVAI>2.0.CO;2)
5. Hamme R.C., Webley P.W., Crawford W.R. et al. Volcanic ash fuels anomalous plankton bloom in subarctic northeast Pacific // *Geophysical Research Letters*. 2010. V. 37. <https://doi.org/10.1029/2010gl044629>
6. Jones M.T., Gislason S.R. Rapid releases of metal salts and nutrients following the deposition of volcanic ash into aqueous environments // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2008. V. 72. Iss. 15. P. 3661-3680. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2008.05.030>
7. Longman J., Palmer M.R., Gernon T.M., Manners H.R. The role of tephra in enhancing organic carbon preservation in marine sediments // *Earth-Science Reviews*. 2019. V. 192. P. 480-490. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2019.03.018>
8. Olgun N., Duggen S., Andronico D. et al. Possible impacts of volcanic ash emissions of Mount Etna on the primary productivity in the oligotrophic Mediterranean Sea: Results from nutrient-release experiments in seawater // *Marine Chemistry*. 2013. V. 152. P. 32-42. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2013.04.004>
9. Orlova T.Y., Aleksanin A.I., Lepskaya E.V. et al. A massive bloom of *Karenia* species (Dinophyceae) off the Kamchatka coast, Russia, in the fall of 2020 // *Harmful Algae*. 2022. V. 120. Art. 102337. <https://doi.org/10.1016/j.hal.2022.102337>
10. Sun X., Sun W. How will volcanic ash from the Tonga volcano eruption perturbate marine carbon cycle? // *Solid Earth Sciences*. 2022. V. 7. № 1. P. 1-4, <https://doi.org/10.1016/j.sesci.2022.01.001>
11. Watson A.J. Volcanic iron,  $\text{CO}_2$ , ocean productivity and climate // *Nature*. 1997. V. 385. P. 587-588. <https://doi.org/10.1038/385587b0>
12. Yevenes M.A., Lagos N.A., Fariás L., Vargas C.A. Greenhouse gases, nutrients and the carbonate system in the Reloncaví Fjord (Northern Chilean Patagonia): Implications on aquaculture of the mussel, *Mytilus chilensis*, during an episodic volcanic eruption // *Science of The Total Environment*. 2019. V. 669. P. 49-61. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.03.037>