

УДК 546.26:547.32:551.578

Поступление углерода с ионами органических карбоновых кислот (формиат, ацетат и оксалат) в снежный покров мерзлотных ландшафтов

В.Н. Макаров*

*Институт мерзлотоведения СО РАН
677010, г. Якутск, ул. Мерзлотная, 36*

Поступила в редакцию 15.08.2018 г.; после доработки 19.12.2018 г.

Рассматривается поступление углерода с ионами органических карбоновых кислот: муравьиной (формиат), уксусной (ацетат) и щавелевой (оксалат), в снежный покров мерзлотных ландшафтов Восточной Сибири. Определено содержание углерода формиат-, ацетат- и оксалат-ионов в районах распространения широтно-зональных и высотно-поясных типов мерзлотных ландшафтов. Максимальное содержание углерода органических карбоновых кислот в снежном покрове наблюдается в среднетаежных ландшафтах. Плотность поступления углерода органических карбоновых кислот в снежный покров среднетаежных и горных ландшафтов подчиняется высотной зональности и совпадает с уменьшением общей массы растительных организмов – основного источника поступления органических карбоновых кислот в атмосферу. В среднетаежных ландшафтах органические карбоновые кислоты могут оказывать существенное влияние на поступление углерода с осадками. Во всех высотно-поясных типах мерзлотных ландшафтов основная масса углерода поступает с карбонатами (бикарбонатами), а роль органических карбоновых кислот в привносе углерода в снег незначительна и резко уменьшается по мере возрастания высотности.

Ключевые слова: Сибирь, мерзлотные ландшафты, снег, углерод, органические карбоновые кислоты (муравьиная, уксусная, щавелевая), поступление; Siberia, permafrost landscapes, snow, organic carboxylic acids (formic, acetic, oxalic), migration.

Введение

Органические карбоновые кислоты (ОКК) широко распространены в окружающей среде. В атмосфере и гидросфере они представлены в основном муравьиной (НСОО^- – формиат), уксусной ($\text{СН}_3\text{СОО}^-$ – ацетат) и щавелевой ($\text{С}_2\text{О}_4^{2-}$ – оксалат) кислотами. ОКК синтезируются растительными и животными организмами, являются продуктами биохимической трансформации разнообразных простых и сложных органических соединений. Их изучение необходимо для понимания механизмов глобального цикла углерода (С) с участием его подвижных форм, присутствующих в биогенном органическом веществе, поступления углерода с органическими кислотами и количественной оценки влияния на кислотность осадков.

В небольших концентрациях ОКК содержатся в атмосферных осадках вместе с серной и азотной кислотами. Концентрация растворимых карбоновых и оксикарбоновых кислот (муравьиная, щавелевая, уксусная и др.) в речных водах оценивается в 0,01–10 мг/л [1]. Многие из органических соединений

обладают токсичными, мутагенными и канцерогенными свойствами и в значительных концентрациях оказывают неблагоприятное воздействие на живую природу и человека [2].

Работы по изучению содержания ОКК в атмосфере стали появляться в конце XX в. Отмечается постоянное присутствие органических кислот в тропосфере над урбанизированными территориями и удаленными областями Тихого океана, что свидетельствует о глобальном источнике их поступления в атмосферу [3]. Существенным источником эмиссии ОКК в атмосферу являются лесные пожары [4].

В то же время практически отсутствуют данные о распределении ОКК в снежном покрове, количественной оценке поступления органических кислот из атмосферы, тем более в пределах такого малоисследованного и отдаленного региона мира, как Восточная Сибирь, с очень низкими, практически фоновыми, уровнями загрязнения атмосферы. Кроме этого, представляет интерес исследование роли органических соединений в глобальном цикле углерода.

Цель работы – изучение концентрации углерода органических карбоновых кислот в снежном покрове, плотности его поступления на поверхность мерзлотных ландшафтов Восточной Сибири и роли ОКК в общем объеме выпадения углерода из атмосферы.

* Владимир Николаевич Макаров (vnmakarov@mpi.vsn.ru).

Методика и результаты исследований

Распространение ионов ОКК в снежном покрове региона изучалось путем маршрутных наблюдений, общая протяженность которых составила около 8 тыс. км. Наиболее протяженный маршрут субширотного простираения (2000 км) проходил вдоль 62-й параллели. Крайняя западная точка наблюдений располагалась в районе г. Мирный (114°00'43,5" в.д.). Маршрут пересекал среднетаежные, таежные и горные мерзлотные ландшафты и заканчивался на востоке в с. Томтор (метеостанция Оймякон – 143°12'19,5" в.д.), где в 1926 г. академиком С.В. Обручевым была вычислена температура, равная –71,2 °С. Другие трассы меридионального направления (протяженностью 1400–1600 км) начинались в центральной части Якутии (г. Якутск) и протягивались в северо-восточном направлении, через западную часть Верхояно-Колымской горно-складчатой области и Яно-Индигирского гольцового нагорья (районы распространения высотно-поясных типов мерзлотных ландшафтов) до пос. Батагай (67°39'18" с.ш., 134°38'30" в.д.).

Все ландшафтно-маршрутные исследования проводились в марте, до начала снеготаяния. Участки наблюдений располагались в типичных ландшафтах, в 150–200 м от автодороги. Расстояние между пунктами наблюдений по маршруту составляло около 50 км. Общее число пунктов наблюдений – 86. В каждом пункте проводилось 5–6 измерений высоты снега, определений его плотности и влагозапаса, измерялась температура воздуха и снега. Высота снеж-

ного покрова в регионе вследствие антициклонального режима погоды сравнительно невелика: в среднетаежных ландшафтах в среднем 40 см, а в ландшафтах горных пустынь (выше 1000 м) уменьшается до 29 см [5]. Отбор проб снежного покрова проводился в соответствии с общепринятыми методиками [6]. Химический анализ формиат-, ацетат- и оксалатионов в фильтрате талых вод снега проведен под руководством профессора Y. Fujii в лаборатории Института полярных исследований (National Institute of Polar Research, Tokyo, Japan). Химический анализ снеговой воды выполнен в лаборатории геохимии криолитозоны ИМЗ СО РАН (аналитики Л.Ю. Бойцова и О.В. Шепелева). Статистическая обработка результатов осуществлялась с помощью программ TA-Lab и MS Excel 2010.

Исследованиями были охвачены широтно-зональные и высотно-поясные типы мерзлотных ландшафтов Восточной Сибири. Характеристика мерзлотных ландшафтов приведена в табл. 1. Ежегодная продукция фитомассы уменьшается с возрастанием высотности рельефа: с 1200–1500 ц/га в среднетаежных ландшафтах до менее 50 ц/га в ландшафтах горных пустынь.

По химическому составу неорганическая воднорастворимая фракция снежного покрова гидрокарбонатная натриево-кальциевая, кислая (рН = 5,7–6,2), с низкой величиной общей минерализации (11–14 мг/л).

Содержание в снежном покрове региона ионов органических карбоновых кислот, ионов HCO_3^- и углерода в их составе приведено в табл. 2.

Таблица 1
Мерзлотные ландшафты бореального пояса Восточной Сибири [7]

Тип, подтип ландшафта	Род ландшафта	Мощность СТС, м	Температура пород на подошве слоя годовых колебаний, °С	Запасы фитомассы, ц/га [8–10]
<i>Средняя Сибирь</i>				
Среднетаежный	Сплошные ММП	0,8–2,4	1–6	1200–1500
<i>Северо-Восточная Сибирь</i>				
Горно-таежный	Сплошные ММП	1–4	0–3,5	400–1000
Горные редколесья		0,3–3,2	2–9	1000
Горные тундры		0,2–2,5	7–11	70
Горные пустыни		0,3–0,6	9–14	<50

Примечание. ММП – многолетнемерзлые породы; СТС – сезонно-талый слой.

Таблица 2
Содержание в снежном покрове ионов ОКК, HCO_3^- и углерода в их составе

Ионы	Содержание, мг/л [11]				Содержание углерода, мг/л			
	min	max	ср. арифм.	ср. геом.	min	max	ср. арифм.	ср. геом.
<i>Органические кислоты</i>								
CH_3COO^-	0,001	0,164	0,061	0,039	0,0004	0,067	0,025	0,016
HCOO^-	0,006	0,180	0,041	0,028	0,0016	0,048	0,011	0,008
$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	0,011	0,190	0,050	0,040	0,0030	0,052	0,014	0,011
Σ ОКК	–	–	0,152	0,107	–	–	0,050	0,035
<i>Гидрокарбонаты</i>								
HCO_3^-	2,8	72,8	10,208	7,1	0,62	16,16	2,26	1,58

Содержание углерода формиат-, ацетат- и оксалат-ионов органических карбоновых кислот в снежном покрове находится практически на одном уровне 0,028–0,040 мг/л и суммарно составляет 0,035–0,050 мг/л [11]. Эти величины примерно в 50 раз меньше, чем содержание углерода в гидрокарбонатах снежного покрова (см. табл. 2).

В снежном покрове региона карбоновые кислоты отличаются различной степенью взаимосвязи с макрокомпонентами. Корреляционная матрица (табл. 3) свидетельствует о тесной связи практически всех макрокомпонентов и высоких значениях корреляционных коэффициентов ($> 0,8$) между катионами и анионами. Исключением являются ионы хлора, значимая корреляционная связь которых наблюдается только с натрием.

Наиболее обширный спектр корреляционных связей ОКК с неорганическими ионами отмечен у формиата, для которого характерно тесное взаимодействие с аммонием (коэффициент корреляции $r = 0,87$) и более слабое ($r = 0,6$) с ацетатом, нитритами, хлоридами, сульфатами и калием: $\text{HCOO}^- - \text{NH}_4^+$ (CH_3COO^- , NO_2^- , Cl^- , SO_4^{2-} , K^+). Комплекс корреляционных связей HCOO^- преимущественно с типоморфными элементами-загрязнителями (N, S) региона [5] позволяет предполагать определенную роль процессов техногенеза в поступлении формиата в атмосферу Восточной Сибири.

Слабее корреляционные связи с макрокомпонентами химического состава снежного покрова у аце-

тата. Значимые величины коэффициента корреляции обнаруживаются только с фтором ($r = 0,87$), более низкие значения ($r = 0,6$) с ограниченным числом ионов – натрием и формиатом: $\text{CH}_3\text{COO}^- - \text{F}^-$ (Na^+ , HCOO^-).

У оксалата $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ значимые корреляционные связи с макрокомпонентами химического состава снежного покрова отсутствуют.

Между формиат- и ацетат-ионами одноосновных карбоновых кислот наблюдаются слабые значимые корреляционные связи ($r = 0,68$). Оксалат-ион двухосновной карбоновой кислоты очень слабо связан только с формиатом ($r = 0,56$) через соединения азота (см. табл. 2).

Высокая степень ковариативности концентрации карбоновых соединений с неорганическими ионами в атмосферных осадках отмечалась ранее [2, 12].

Среднее содержание углерода органических кислот в снежном покрове и его соотношение с количеством фитомассы в пределах широтно-зональных и высотно-поясных типов мерзлотных ландшафтов показаны в табл. 4.

Характер высотного распределения углерода в ОКК в снежном покрове свидетельствует о постоянном понижении его концентрации с повышением высотности местности, особенно резко при переходе от средне- и горно-таежных ландшафтов к высокогорным (рис. 1), что определяется уменьшением основного его источника – общей массы растительных организмов.

Таблица 3

Корреляционная матрица компонентов снежного покрова

	F ⁻	CH ₃ COO ⁻	HCOO ⁻	NO ₂ ⁻	C ₂ O ₄ ²⁻	PO ₄ ³⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	HCO ₃ ⁻
F ⁻	1	0,873	0,576	0,632	0,233	0,061	0,55	0,709	0,505	0,83	0,564	0,53	0,41	0,45	0,428
CH ₃ COO ⁻		1	0,678	0,522	0,210	-0,057	0,42	0,533	0,257	0,73	0,521	0,28	0,41	0,45	0,428
HCOO ⁻			1	0,649	0,564	0,038	0,62	0,618	0,420	0,58	0,805	0,60	0,28	0,25	0,377
NO ₂ ⁻				1	0,364	-0,036	0,64	0,903	0,698	0,72	0,819	0,80	0,72	0,73	0,789
C ₂ O ₄ ²⁻					1	0,115	0,43	0,434	0,521	0,30	0,517	0,33	0,18	0,11	0,152
PO ₄ ³⁻						1	0,11	0,045	0,088	-0,06	0,039	0,17	0,08	0,06	-0,013
Cl ⁻							1	0,698	0,634	0,82	0,598	0,55	0,44	0,49	0,622
SO ₄ ²⁻								1	0,866	0,77	0,812	0,82	0,81	0,78	0,837
NO ₃ ⁻									1	0,56	0,682	0,69	0,74	0,73	0,763
Na ⁺										1	0,526	0,49	0,47	0,50	0,560
NH ₄ ⁺											1	0,80	0,52	0,50	0,560
K ⁺												1	0,84	0,80	0,833
Mg ²⁺													1	0,96	0,925
Ca ²⁺														1	0,956
HCO ₃ ⁻															1

Таблица 4

Содержание углерода в ОКК в снежном покрове и объем фитомассы в мерзлотных ландшафтах

Типы и подтипы мерзлотных ландшафтов (абс. отм., м)	Среднее содержание углерода в ОКК в снежном покрове, мг/л			Суммарное содержание углерода в ОКК	Фитомасса, ц/га	
	CH ₃ COO ⁻	HCOO ⁻	C ₂ O ₄ ²⁻		средние запасы	ежегодная продукция
Среднетаежные (100–400)	0,026	0,054	0,017	0,0970	1200–1500	60
Горно-таежные (400–600)	0,015	0,012	0,0016	0,0286	400–1000	50
Горные редколесья (600–800)	0,0012	0,0021	0,0014	0,0047	100–1000	40
Горно-тундровые (800–1000)	0,0002	0,000001	0,00022	0,00042	70	7
Горные пустыни (1000–1200)	0,00001	0,00017	0,00004	0,00022	< 50	5

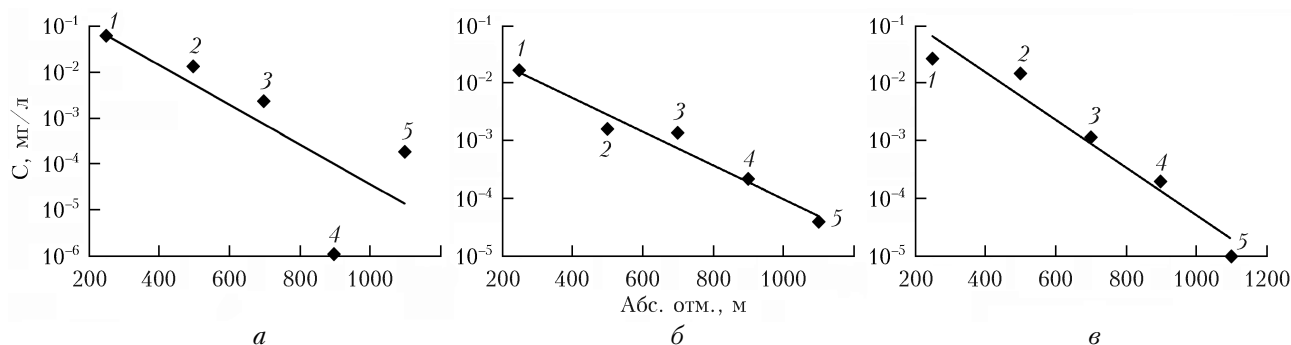


Рис. 1. Изменение концентрации углерода ОКК в снежном покрове широтно-зональных и высотно-поясных мерзлотных ландшафтов: *a* – формиат; *б* – ацетат; *в* – оксалат. Типы и подтипы ландшафтов: 1 – среднетаежные; 2 – горно-таежные; 3 – горные редколесья; 4 – горные тундры; 5 – горные пустыни

При десятикратном уменьшении величины ежегодной продукции фитомассы в высокогорных ландшафтах суммарное количество углерода ОКК в снежном покрове понижается на 2–3 порядка. На рис. 2 отражена функциональная зависимость концентрации углерода ОКК в снежном покрове от величины ежегодной продукции фитомассы.

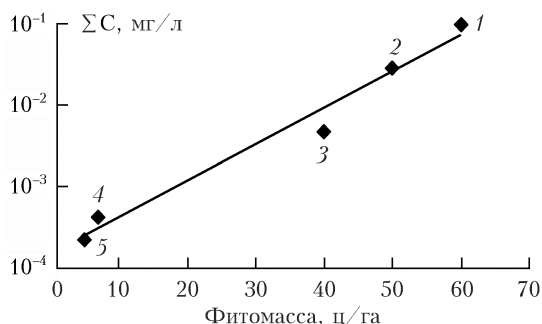


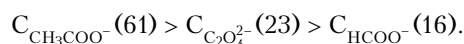
Рис. 2. Зависимость концентрации углерода ОКК в снежном покрове от ежегодной продукции фитомассы (обозначения см. на рис. 1)

Для количественной оценки объема углерода органических карбоновых кислот в снежном покрове была рассчитана плотность накопления [6].

Суммарное поступление углерода в снежный покров мерзлотных ландшафтов Восточной Сибири с гидрокарбонатами (карбонатами) и органическими кислотами колеблется в пределах 2,74–4,43 кг/км². Основная масса углерода в снежном покрове представлена гидрокарбонатами (карбонатами): от 76 до 99,9%. С повышением высотности ландшафтов от среднетаежных до горных пустынь суммарное поступление углерода уменьшается примерно на 1/3:

с 4,43 на отметках 100–400 м до 2,74 кг/км² на абсолютных высотах 1000–1200 м.

Основной объем углерода ОКК, примерно 2/3, состоит из углерода ацетата. Соотношение объема накопления углерода ОКК может быть представлено следующим рядом (в скобках %):



Поступление углерода ОКК в снежный покров среднетаежных ландшафтов весьма значительно – около 24% суммарного объема (ОКК + HCO₃⁻), но быстро снижается в горных ландшафтах (табл. 5).

Во всех высотно-поясных типах мерзлотных ландшафтов доля органических кислот в поступлении углерода в снег незначительна (менее 1%) и быстро уменьшается по мере возрастания высотности – до 0,01–0,02% в горных тундрах и пустынях, где основная масса углерода (99,9%) поступает с гидрокарбонатами (рис. 3).

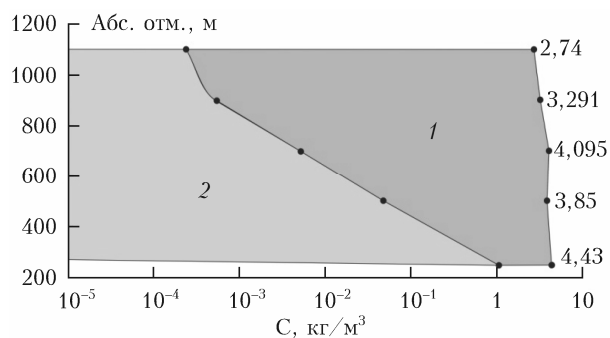


Рис. 3. Объемы поступления углерода в снежный покров с гидрокарбонатами и органическими кислотами: 1 – гидрокарбонаты; 2 – органические кислоты

Таблица 5

Плотность накопления углерода ОКК (кг/км²) в снежном покрове мерзлотных ландшафтов

Состав выпадений	Типы и подтипы ландшафтов (абс. отм., м)				
	Среднетаежные (100–400)	Горно-таежные (400–600)	Горные редколесья (600–800)	Горно-тундровые (800–1000)	Горные пустыни (1000–1200)
Гидрокарбонаты	3,36	3,8	4,09	3,29	2,74000
ОКК	1,07	0,048	0,0052	0,00054	0,00024
Сумма	4,43	3,85	4,095	3,291	2,74000
С _{ОКК} , %	24	1,25	0,13	0,02	0,01000

Заключение

Изучено поступление углерода с ионами органических карбоновых кислот в снежный покров мерзлотных ландшафтов бореального пояса Восточной Сибири.

Концентрация углерода органических карбоновых кислот в снежном покрове максимальна в среднетаежных мерзлотных ландшафтах и колеблется от 0,011 (формиат) до 0,025 мг/л (ацетат). Для оксалата характерно промежуточное содержание — 0,014 мг/л.

Характер распределения углерода ОКК в снежном покрове мерзлотных ландшафтов свидетельствует о резком понижении их концентрации при переходе от среднетаежных мерзлотных ландшафтов к высотно-поясным, совпадающим с уменьшением основного их источника — общей массы растительных организмов. При десятикратном уменьшении величины ежегодной продукции фитомассы в высокогорных ландшафтах содержание углерода ОКК в снежном покрове понижается на 2–3 порядка.

Суммарное поступление углерода в снежный покров мерзлотных ландшафтов Восточной Сибири с гидрокарбонатами и органическими кислотами колеблется в пределах 2,74–4,43 кг/км². С повышением высотности ландшафтов привнос углерода уменьшается примерно на 1/3: с 4,43 кг/км² на отметках 100–400 м до 2,74 кг/км² на абсолютных высотах 1000–1200 м.

Основная масса углерода в снежном покрове представлена гидрокарбонатами (карбонатами): от 76 до 99,9% в различных типах ландшафтов. В среднетаежных ландшафтах, где доля углерода ОКК около 24%, ОКК могут оказывать существенное влияние на поступление углерода с осадками. Во всех высотно-поясных типах мерзлотных ландшафтов основная масса углерода поступает в снег с гидрокарбонатами и роль ОКК в этом процессе незначительна.

1. Варшал Г.М., Кощеева И.Я., Сироткина И.С., Велюханова Т.К., Инцикирели Л.Г., Замокина Н.С. Изучение органических веществ поверхностных вод и их взаимодействия с ионами металлов в связи с миграцией загрязняющих веществ в объектах внешней среды // Органическая геохимия вод и поисковая геохимия. Материалы VIII Междунар. конгресса по орган. геохимии. М.: Наука, 1982. С. 202–212.

2. Успенская А.И., Галеев А.А. Роль щавелевой кислоты в глобальном цикле углерода // Нефть. Газ. Новации. 2009. № 10 (129). С. 8–10.
3. Keene W.C., Galloway J.N. The biogeochemical cycling of formic and acetic acids through the troposphere: An overview of current understanding // Tellus. B. 1988. V. 40. P. 322–334.
4. Touré P.R., Kouadio G.K., Koffi U.K., Beugré C.R. Study of formic and acetic acids in the air of humid savannah case of Lamto (Cote d'Ivoire) // Atmos. Clim. Sci. 2016. N 6. P. 254–266.
5. Макаров В.Н. Геохимия снежного покрова таежных и горных мерзлотных ландшафтов Якутии // Лед и снег. 2014. № 1 (125). С. 73–80.
6. Василенко В.Н., Назаров И.М., Фридман Ш.Д. Мониторинг загрязнения снежного покрова. Л.: Гидрометеониздат, 1985. 182 с.
7. Федоров А.Н., Ботулу Т.А., Варламов С.П., Васильев И.С., Грибанова С.П., Дорофеев И.В., Климовский И.В., Самсонова В.В., Соловьев П.А. Мерзлотные ландшафты Якутии (Пояснительная записка к «Мерзлотно-ландшафтной карте Якутской АССР» масштаба 1:2 500 000). Новосибирск: ГУГК, 1989. 170 с.
8. Базилевич Н.И., Гребенников О.С., Тишков А.А. Географические аспекты закономерности структуры и функционирования экосистем. М.: Наука, 1986. 297 с.
9. Моложников В.Н., Паутова В.Н., Плетникова Т.А. Фитомасса и продуктивность кедрового стланика // Почвы и растительность мерзлотных районов СССР. 1973. С. 301–303.
10. Поздняков Л.К., Протопопов В.В., Горбатенко В.М. Биологическая продуктивность лесов Средней Сибири в Якутии. Красноярск: Кн. изд-во, 1969. 155 с.
11. Макаров В.Н. Ионы органических карбоновых кислот (формиат, ацетат и оксалат) в снежном покрове мерзлотных ландшафтов бореальной зоны Восточной Сибири // Геохимия. 2018. № 6. С. 594–602.
12. Keene W.C., Galloway J.N. Considerations regarding sources for formic and acetic acids in the troposphere // J. Geophys. Res. 1986. N 91. P. 14466–14474.

V.N. Makarov. Ingress of carbon with ions of organic carboxylic acids (formate, acetate, and oxalate) in the snow cover of frozen landscapes.

The ingress of carbon into the snow cover with ions of organic carboxylic acids (formic (formate), acetic (acetate), and oxalic (oxalate)) in the permafrost landscapes of Eastern Siberia is studied. The content of ions of organic carboxylic acids is estimated in areas with the latitude-zonal and mountain-belt type of permafrost landscapes. The maximal content is observed in middle-taiga landscapes. The density of ingress of ions of organic carboxylic acids in snow of permafrost landscapes is subject to altitudinal zonation and follows a decrease in the total mass of plants, which are the main source of organic carboxylic acids in the atmosphere. In the middle-taiga landscapes, organic carboxylic acids can have a significant effect on the ingress of carbon with precipitation. In all mountain-belt types of permafrost landscapes, the bulk of carbon comes from carbonates (bicarbonates), and the role of organic carboxylic acids in the ingress of carbon into snow is insignificant and sharply decreases with an increase in altitude.