

РАСТВОРЕННЫЙ НЕОРГАНИЧЕСКИЙ УГЛЕРОД ([DIC], $\delta^{13}\text{C}(\text{DIC})$) В ВОДАХ ВОСТОЧНОЙ ЧАСТИ ВОСТОЧНО-СИБИРСКОГО МОРЯ

© 2020 г. Е. О. Дубинина^а, *, С. А. Коссова^а, А. Ю. Мирошников^а,
А. С. Авдеенко^а, Ю. Н. Чижова^а

^аИнститут геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии (ИГЕМ) РАН,
Старомонетный пер., 35 строение 2, Москва, 119017 Россия

*e-mail: elenadelta@gmail.com

Поступила в редакцию 07.11.2019 г.

После доработки 23.01.2020 г.

Принята к публикации 04.02.2020 г.

Изучены концентрации растворенного неорганического углерода (DIC), величины $\delta^{13}\text{C}(\text{DIC})$, а также изотопные параметры (δD , $\delta^{18}\text{O}$) вод двух меридиональных разрезов в восточной части Восточно-Сибирского моря, берущих начало почти от устьевых зон Индигирки и Колымы до границы многолетнего льда. Количественная оценка содержания речных вод, талого морского льда и вод модификационного происхождения показала, что в летний период 2017 г. вся восточная часть шельфа Восточно-Сибирского моря была глобально опреснена речными водами, доля которых составляла от 6 до 57%. Небольшой вклад талого морского льда (2–3%) отмечен только в поверхностных водах Колымского разреза. Для вод Индигирского разреза характерна активная модификация, связанная с формированием льда, которая достигает 20%-ного извлечения льда из объема воды. Концентрационные и изотопные характеристики углерода DIC находятся под влиянием процессов смешения морских и речных вод. Концентрационные и изотопные сдвиги углерода DIC относительно величин, задаваемых консервативным смешением, указывают на избыток DIC с изотопно-облегченным составом углерода в водах шельфа. Основными процессами, приводящими к этим сдвигам, являются разложение органического вещества и модификация вод. Последний процесс протекает в 3–4 раза интенсивнее, чем окисление органики. Частично изотопные и концентрационные характеристики DIC могут отражать влияние вод тихоокеанского происхождения, поступающих через Берингов пролив и Чукотское море.

Ключевые слова: DIC, изотопный состав углерода, Восточно-Сибирское море, Индигирка, Колыма, модификация вод, дегазация, опреснение, $\delta^{13}\text{C}(\text{DIC})$

DOI: 10.31857/S0016752520080051

ВВЕДЕНИЕ

Изотопная система растворенного неорганического углерода (DIC*) морской воды чувствительна к процессам взаимодействия океан-атмосфера, первичной продукции и деградации органического вещества (ОВ) (Vauch et al., 2014; Kroopnick, 1985; Lynch-Stieglitz et al., 1995; Schmittner et al., 2013 и другие работы). Изучение активности этих процессов в водах Арктических морей позволяет получить представление о трансформации морских вод на шельфе, до их поступления в Арктический океан. Как известно, в акваториях арктического шельфа происходит изменение целого ряда физических, химических и биологических параметров морской воды. Прежде всего, это связано с опреснением за счет стока крупных северных рек Евразии. Для изотопной системы углерода смешение морских и речных вод, различных по физико-химическим, концентрацион-

ным ([DIC]¹) и изотопным ($\delta^{13}\text{C}(\text{DIC})$) характеристикам, является фактором, искажающим оценку истинной роли других процессов. Однако кроме смешения, в Арктической зоне шельфа интенсивно проявлены процессы формирования льда, которые приводят к возрастанию солёности вод и могут влиять на концентрационные и, возможно, изотопные параметры DIC (Wakatsuchi, Ono, 1983). Во-первых, эти процессы осложняют оценку долей смешения морских и речных вод (Vauch et al., 2010; 2012; 2014; 2016). Во-вторых, согласно экспериментальным данным и натурным наблюдениям, при формировании морского льда концентрация DIC не ведет себя консервативно (Moreau et al., 2016; Rysgaard et al., 2007). В предыдущих многочисленных исследованиях изотопного состава углерода DIC в водах аркти-

¹ [DIC] \approx [CO₂]aq + [HCO₃]⁻ + [CO₃]²⁻.

ческого шельфа (Alling et al., 2010; 2012; Anderson et al., 2009), поведение изотопно-углеродной системы DIC рассматривается относительно моделей консервативного смещения, чтобы убрать влияние процессов опреснения речным стоком. Однако в этих моделях не учитывалась роль модификации вод в процессах формирования льда, которые, безусловно, имеют место в мелководных опресненных акваториях арктического шельфа. Основная цель данной работы – установить факторы, контролируемые изотопные и концентрационные параметры DIC и показать роль модификации вод для Восточной части шельфа Восточно-Сибирского моря, в районе 160–170 град. ВД. Этот район интересен тем, что он достаточно удален от влияния мощного стока реки Лена (566 км³/год, Cooreg et al., 2008). С другой стороны – он близок к зоне влияния тихоокеанских вод, которые поступают в Арктический океан через Берингов пролив (Cooreg et al., 1997; Semiletov et al., 2005 и другие работы). Изотопные и концентрационные характеристики DIC здесь подвержены только влиянию стока Индигирки и Колымы, не столь мощного, как сток Лены (61 и 114 км³/год соответственно, Cooreg et al., 2008). На этом фоне можно различить и оценить количественно роль остальных процессов, связанных с трансформацией ОВ, дегазации, смещения с тихоокеанскими водами. Отдельной задачей являлась количественная оценка модификации вод в формировании концентрационных и изотопно-углеродных характеристик DIC. Она необходима для оценки роли остальных процессов, влияющих на величины [DIC] и $\delta^{13}\text{C}(\text{DIC})$ в зоне шельфа – окисления органики, первичной продукции, взаимодействия с атмосферой. Для проведения расчетов степени модификации вод мы применили подход, при котором наряду с определением изотопного состава углерода и концентрации DIC в каждой пробе, привлекались данные о солености вод и об изотопном составе элементов, слагающих молекулу воды ($\delta^{18}\text{O}$, δD). Поскольку эти изотопные системы ведут себя непропорционально по отношению к солености при замерзании–таянии льда (Craig, Gordon, 1965), их анализ в координатах “изотопный состав–соленость” позволяет выявить модифицированные воды и примеси талого компонента (Bauch et al., 2016; Ostlund, Hut, 1984; Redfield A.C., Friedman, 1969; Дубинина и др., 2019).

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Материалы

Образцы вод Восточно-Сибирского моря были отобраны в ходе 69-го рейса НИС “Академик Мстислав Келдыш” в сентябре 2017 г. в восточной части Восточно-Сибирского моря, вдоль двух меридиональных разрезов, начинающихся примерно в 50 и 30 км от устьевых зон рек Индигирка и

Колыма и достигающих кромки многолетнего льда (рис. 1). Отбор проб проведен батометрами Нискина океанографического зонда SBE 911 с комплексом Rosette SBE 32. Были опробованы горизонты от поверхности до дна, глубина которого варьировала от 11 до 54 м на Индигирском и от 14 до 47 м на Колымском профилях. При отборе проб проводилось гидрофизическое зондирование, по результатам которого для каждого образца были получены данные о температуре и солености воды. Пробы, отобранные для изотопного анализа кислорода и водорода, помещались в 10-мл герметичные одноразовые контейнеры. Пробы, предназначенные для определения концентраций и величин $\delta^{13}\text{C}(\text{DIC})$, отбирались в специальные 12-мл стеклянные пробирки (Labco Ltd.), уплотняемые резиновой мембраной. Чтобы предотвратить искажение изотопных характеристик DIC за счет биологической активности и взаимодействий со взвесью, пробы фильтровали через специальный фильтр (Sartorius, 0.25 μm), а в каждую пробирку добавлялся насыщенный раствор HgCl_2 (20 μl). Герметично закрытые пробирки с пробой хранились в холодильнике, как на борту судна, так и в лаборатории – до проведения анализа.

Методы изотопного анализа водорода и кислорода воды

Изотопный анализ кислорода выполнен методом изотопного уравнивания в режиме CF IRMS с использованием масс-спектрометра DELTA V+ и опции GasBenchII (Thermo, Германия). Изотопный анализ водорода выполнен в режиме DI IRMS методом разложения микроколичеств воды на горячем хrome. Методы были детально описаны ранее (Дубинина и др., 2017). Точность определения величин $\delta^{18}\text{O}$ и δD составила ± 0.05 и $\pm 0.3\%$ соответственно. Калибровка данных проведена в международной шкале “V-SMOW–V-SLAP”.

Метод анализа концентраций и изотопного состава углерода DIC

Изотопный состав растворенного неорганического углерода в пробах вод ВС моря изучался методом масс-спектрометрии в непрерывном потоке гелия (CF-IRMS) на приборе DELTA V+ (Thermo, Германия) с опцией GasBenchII. Изотопный состав углерода измерялся в порции CO_2 , выделенной из образца после обработки ортофосфорной кислотой.

Нами применен метод одновременного определения величин $\delta^{13}\text{C}$ и концентрации DIC (Assayag et al., 2006), с собственными модификациями. Эти модификации касаются, прежде всего, условий экстракции CO_2 из водной пробы, которая проводилась при более высокой температуре

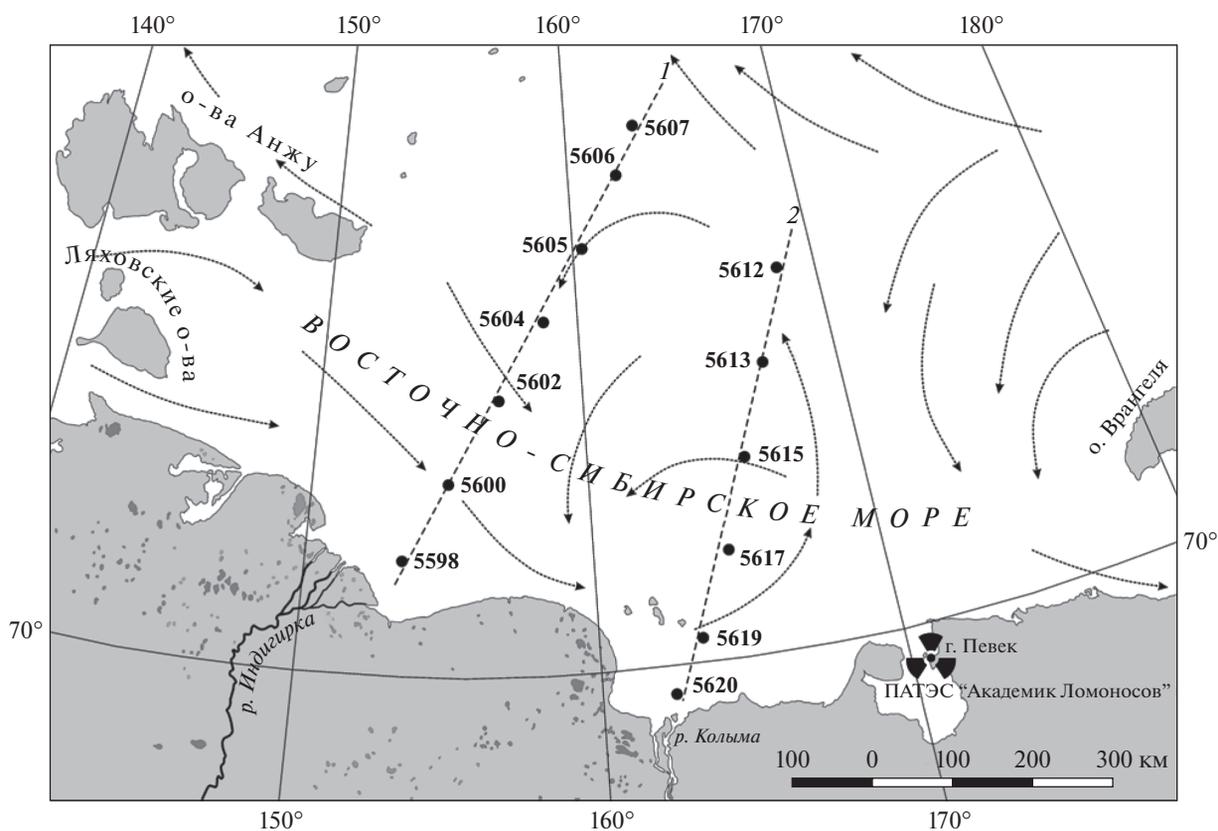


Рис. 1. Схема расположения станций, на которых отобраны пробы в 69-м рейсе НИС «Академик Мстислав Келдыш» в сентябре 2017 г.: 1 – Индигирский разрез, 2 – Колымский разрез. Стрелки – направления поверхностных течений (по Залогин, Косарев, 1999).

(32 вместо 25°C) и в течении большего времени (48–52 вместо 24 ч). Отбор пробы (1 мл) из стеклянной пробирки проводился без ее разгерметизации, шприцом через резиновую септу под давлением аргона. Это позволяет повторно использовать образец для измерений изотопного состава углерода и концентрации DIC и предотвратить контаминацию пробы углекислым газом атмосферы. Концентрации извлеченной углекислоты измерялись путем сравнения площадей хроматографических пиков образца и калибровочных растворов $NaHCO_3$. Растворы с известной концентрацией (≈ 1000 , 1500, 2500 и 3000 μM) были приготовлены на воде, очищенной от растворенной углекислоты путем длительного кипячения под щелочным затвором. Стандартизация измерений проводилась в каждой серии, состоявшей из 16 стандартов и 24 образцов с неизвестными концентрациями и величинами $\delta^{13}C(DIC)$. В качестве стандартов использовались твердые карбонаты (международные стандарты NBS 19, NBS 18 и внутренний стандарт АТС), калибровочные растворы $NaHCO_3$ и сухой реактив $NaHCO_3$. Сравнение величин $\delta^{13}C$ в растворах и сухом реактиве $NaHCO_3$ использовалось для контроля полноты извлечения DIC и отсутствия кинетического фрак-

ционирования углерода между растворенной и газообразной формами CO_2 . Изотопное фракционирование углерода между сухим и растворенным реактивом обычно составляло 0.05–0.1‰, в случае превышения этого значения вся измерительная серия повторялась. Примененный метод анализа позволяет одновременно определять как величины $\delta^{13}C(DIC)$ с точностью $\pm 0.05\%$, так и $[DIC]$ с относительной погрешностью 4.5%. Измеренные величины $\delta^{18}O$ и δD выражены в международной шкале V-SMOW, величины $\delta^{13}C$ – в шкале V-PDB, а концентрации DIC – в μM (микромоль/л) (табл. 1).

Расчеты

Изотопные ($\delta^{18}O$ и δD) параметры использовались для расчета пропорций смешения речных и морских вод, а также для идентификации присутствия в пробах талого морского льда и вод, модифицированных при замерзании. Доля талого морского льда ($f(m)$ в табл. 1) вычислялась по модели трехкомпонентного смешения (Ostlund, Nut, 1984). Доля речных вод и степень модификации при замерзании вычислялись по модели смешения-модификации (Дубинина и др. 2019, $x(rw)$ и $x(i)$ в табл. 1). Исходные изотопные параметры

Таблица 1. Измеренные и расчетные характеристики вод восточной части Восточно-Сибирского моря

Станция	Глубина м	t °C	S е.п.с.	Изотопные параметры воды, (V-SMOW)		Содержание водных компонентов			Измеренные параметры DIC		Расчет по модели консервативного смещения		
				$\delta^{18}O$ ‰	δD ‰	$x(rw)$ (1)	$f(m)$ (2)	$x(i)$ (3)	$\delta^{13}C(DIC)$ ‰	[DIC] µM	$\delta^{13}C(DIC)$ ‰	[DIC] µM	[DIC] _a µM
Индигийский разрез													
5598	0	6.2	15.16	-11.61	-89.7	0.55	—	0.13	-0.8	1444	-0.55	1298	145
5598	6	6.2	15.22	-11.24	-87.8	0.54	0.03	0.08	-0.84	1458	-0.48	1319	139
5598	9	3	24.67	-7.66	-60.8	0.35	—	0.18	-0.59	1990	0.47	1632	358
5598	11	2.8	25.13	-7.63	-59.3	0.34	—	0.2	-0.73	1953	0.48	1639	314
5600	1	5.6	17.55	-10.44	-82.5	0.49	—	0.13	-0.74	1574	-0.22	1396	177
5600	6	5.6	17.55	-10.34	-81.3	0.49	—	0.12	-0.59	1539	-0.21	1402	137
5600	9	0.6	26.95	-6.72	-53.6	0.3	—	0.19	-0.34	2051	0.64	1710	341
5600	12	1.5	28.29	-6.16	-48.5	0.27	—	0.19	-0.12	2096	0.74	1755	340
5600	17	0.7	30.11	-5.57	-43.9	0.24	—	0.21	0.04	2253	0.84	1807	446
5602	0	4.2	21.21	-8.88	-69.3	0.41	—	0.15	-0.06	1729	0.17	1529	200
5602	5	4.1	21.78	-8.88	-69.2	0.41	—	0.17	-0.03	1694	0.19	1536	158
5602	10	3.9	28.17	-5.95	-46.6	0.27	—	0.18	0.36	2051	0.76	1767	283
5602	16	1.3	29.53	-5.13	-41.2	0.23	—	0.16	0.13	2293	0.88	1827	465
5602	20	-0.9	30.83	-4.64	-36.6	0.21	—	0.17	0.04	2320	0.96	1868	452
5602	23	-1.4	32.59	-4.75	-38.1	0.2	—	0.23	-0.14	2297	0.98	1878	418
5604	0	2.9	25.7	-6.28	-51.1	0.3	—	0.11	0.61	1869	0.65	1725	144
5604	5	2.7	26.18	-6.19	-49.8	0.29	—	0.12	0.58	2048	0.68	1736	312
5604	11	2.7	26.54	-5.43	-44.6	0.26	—	0.08	0.6	2000	0.78	1783	217
5604	15	-1.1	31.67	-4.25	-34.4	0.19	—	0.17	0.17	2257	1.01	1899	357
5604	22	-1.1	31.71	-4.17	-33.8	0.18	—	0.17	0.25	2211	1.02	1905	307
5605	0	1.1	29.09	-3.88	-31.9	0.19	—	0.06	0.69	2048	1.01	1899	148
5605	17	1.1	29.17	-3.82	-31.7	0.19	—	0.06	0.76	2095	1.01	1904	192
5605	27	-1.2	31.29	-3.15	-25.8	0.15	—	0.09	0.24	2269	1.12	1961	308
5605	33	-1.7	32.36	-3.11	-26.1	0.14	—	0.12	0.15	2376	1.14	1973	403
5605	42	-1.7	32.44	-3.14	-26	0.14	—	0.12	0.12	2352	1.14	1972	380
5606	0	0.7	30.14	-3.33	-27.6	0.16	—	0.06	0.67	2104	1.08	1942	162
5606	5	0.7	30.14	-3.32	-27.2	0.16	—	0.06	0.64	2252	1.08	1943	310
5606	15	0.6	30.19	-3.3	-27.2	0.16	—	0.06	0.64	2364	1.08	1945	419
5606	25	0.4	30.28	-3.2	-26.5	0.16	—	0.06	0.63	2308	1.1	1952	356
5606	33	-1.7	31.82	-2.41	-20.3	0.12	—	0.06	0.27	2310	1.2	2012	298
5606	44	-1.7	31.84	-2.44	-20.1	0.12	—	0.06	0.31	2407	1.2	2010	397
5607	0	-1.4	30.02	-2.06	-19.4	0.11	0.03	—	0.71	2086	1.21	2020	66

Таблица 1. Окончание

Станция	Глубина м	t °C	S е.п.с.	Изотопные параметры воды, (V-SMOW)		Содержание водных компонентов			Измеренные параметры DIC		Расчет по модели консервативного смешения		
				$\delta^{18}\text{O}$	δD	$x(\text{mv})$	$f(m)$	$x(t)$	$\delta^{13}\text{C}(\text{DIC})$	[DIC]	$\delta^{13}\text{C}(\text{DIC})$	[DIC]	[DIC] _a
				‰	‰	(1)	(2)	(3)	‰	μM	‰	μM	μM
5607	10	-1.3	30.12	-2.17	-18.8	0.12	0.02	-	0.69	2119	1.2	2014	105
5607	20	-1.3	30.17	-2.09	-18	0.12	0.03	-	0.65	2304	1.21	2019	284
5607	30	-1.6	31.7	-1.89	-17.6	0.1	-	0.02	0.43	2252	1.25	2043	209
5607	46	-1.6	32.04	-1.82	-16.4	0.1	-	0.03	0.16	2401	1.26	2050	351
5607	54	-1.3	33.42	-0.8	-8.2	0.05	-	0.01	-0.47	2497	1.38	2123	374
Колымский разрез													
5620	0	6	18.37	-9.27	-73.8	0.46	0.01	-	-0.39	1544	0.49	1453	92
5620	6	3.6	24.36	-5.51	-45.8	0.28	0.03	-	-0.06	1886	0.99	1743	144
5620	9	1.2	27.56	-4.39	-36.9	0.22	-	0.04	-0.05	2081	1.12	1842	239
5620	14	0.8	27.76	-4.34	-35.7	0.22	-	0.05	0	2040	1.13	1847	193
5619	0	6.7	16.99	-10.56	-83.2	0.51	-	0.11	-0.74	1603	0.3	1365	238
5619	8	6.3	18.03	-8.03	-64.1	0.42	0.15	-	-0.51	1751	0.63	1521	230
5619	14	2.2	26.72	-5.14	-41.6	0.26	-	0.07	-0.24	1991	1.05	1788	203
5617	0	6.1	23.35	-5.66	-45.1	0.3	0.05	-	0.81	1911	0.96	1723	187
5617	5	5.8	26.58	-4.06	-32.5	0.22	0.03	-	1.09	2007	1.14	1854	152
5617	13	5.4	28.65	-3.52	-29.2	0.18	-	0.02	0.91	2003	1.2	1906	97
5617	18.5	3.7	29.2	-3.19	-26.3	0.17	-	0.02	0.66	2091	1.23	1932	159
5615	0	4	28.06	-3.51	-28.4	0.19	0.01	-	1.16	2173	1.19	1902	272
5615	10	4	28.06	-3.33	-28.8	0.18	0.02	-	1.14	2020	1.21	1913	107
5615	20	3.9	28.12	-3.46	-28.3	0.18	0.01	-	1.07	2150	1.2	1906	244
5615	23	4	28.18	-3.3	-27.9	0.18	0.02	-	0.99	1924	1.21	1916	7
5613	0	3.1	27.57	-3.99	-33	0.21	0	-	0.96	1915	1.15	1867	47
5613	8	3.2	27.59	-3.95	-32.9	0.21	0	-	1.07	1940	1.15	1870	70
5613	15	3	27.61	-4.06	-33.2	0.21	0	-	1.02	1930	1.15	1863	67
5613	20	-1	29.66	-3.19	-26.4	0.16	-	0.04	0.57	2139	1.23	1936	203
5613	28	-1.2	29.99	-2.95	-24	0.15	-	0.03	0.56	2210	1.25	1954	257
5612	0	0.5	29.29	-2.57	-21.8	0.14	0.02	-	0.67	2041	1.27	1973	69
5612	10	0.5	29.29	-2.61	-21.9	0.14	0.02	-	0.54	2203	1.27	1970	234
5612	20	-0.7	29.82	-2.1	-17.7	0.12	0.03	-	0.33	2352	1.31	2007	345
5612	26	-1.4	30.39	-2.01	-17	0.11	0.02	-	0.34	2301	1.32	2018	283
5612	35	-1.6	31.48	-2.3	-19.1	0.12	-	0.04	0.01	2411	1.31	2008	404
5612	47	-1.7	31.55	-2.31	-19.6	0.12	-	0.05	-0.24	2349	1.31	2008	342

Примечания. (1), (3) — доля речных вод и степень модификации, рассчитанные по модели смешения-модификации (Дубинина и др., 2019); (2) — доля талого морского льда, рассчитанная по модели трехкомпонентного смешения (Ostlund, Nut, 1984).

Таблица 2. Изотопные параметры ($\delta^{18}\text{O}$ и δD) речного стока в Восточно-Сибирское море

Река	Параметр	<i>A</i>	<i>B</i>	R^2	<i>n</i>	Исключены точки
Индибирка	$\delta^{18}\text{O}$	0.5768	-20.664	0.989	20	Модифицированных вод (14)
	δD	4.3806	-159.36	0.988		
Колыма	$\delta^{18}\text{O}$	0.5834	-20.118	0.966	23	Вод с талым льдом (3) Вод с талым льдом (3)
	δD	4.5464	-158.49	0.968		

Примечания. *A*, *B* – коэффициенты линейного уравнения $\delta^{18}\text{O}(\delta\text{D}) = AS + B$, где *S* – соленость.

Таблица 3. Концентрации DIC речного стока в Восточно-Сибирское море

Река	<i>A</i>	<i>B</i>	R^2	[DIC], μM	<i>n</i>	Исключены точки
Индибирка	-1959.5	2588.3	0.871	597 \pm 30	20	Модифицированных вод (14) Вод с талым льдом (3)
Колыма	-1803.1	2423.1	0.797	620 \pm 30	23	Вод с талым льдом (3)

Примечания. *A*, *B* – коэффициенты линейного уравнения $[\text{DIC}] = Ax(rw) + B$, где $x(rw)$ – доля речной воды.

Таблица 4. Исходные параметры морских вод и речного стока, использованные для балансовых расчетов

Компоненты	Морская вода Атлантического происхождения	Сток Индибирки	Сток Колымы
Соленость, <i>S</i>	34.9(1)	0	0
$\delta^{18}\text{O}$, ‰	0.28(1)	-20.7(4)	-20.1(4)
δD , ‰	1.55(1)	-159.4(4)	-158.5(4)
[DIC], μM	2200(2)	610(4)	610(4)
$\delta^{13}\text{C}(\text{DIC})$, ‰	1.5(3)	-8 и -3(4)	-8 и -3(4)

Примечания. Источники данных: (1) – Дубинина и др., 2017; (2) – Anderson et al., 1998; (3) – Gruber et al., 1999, Bauch et al., 2015; (4) – данная работа (см. текст).

стока Индибирки и Колымы ($\delta^{18}\text{O}$, δD) определены методом экстраполяции данных на нулевую соленость ($S \rightarrow 0$), при расчете были исключены пробы с высокими значениями $f(m)$ и $x(i)$. Статистические параметры этих расчетов приведены в (табл. 2). Величины $x(rw)$ были использованы для оценки концентраций DIC в речном стоке (табл. 3) и в расчете кривых консервативного смещения в соответствующих координатах. Изотопные и концентрационные параметры морских и речных вод, использованные в расчетах, суммированы в табл. 4.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Изотопные ($\delta^{18}\text{O}$, δD) параметры и типы вод

Изотопный состав кислорода и водорода вод обоих разрезов указывает на их значительное опреснение континентальным стоком. Кроме речных вод отмечается присутствие талого льда и вод, модифицированных при замерзании. Анализ изотопных данных в рамках моделей трехкомпонентного смещения (Ostlund, Nut, 1984) и смешения-модификации (Дубинина и др. 2019) позволил установить количественный вклад вод каждого типа в пределах изученных разрезов.

Воды речного происхождения. Воды всей изученной части Восточно-Сибирского моря глобально опреснены речным стоком, ни на одной

из станций не обнаружено неразбавленных вод атлантического происхождения, циркулирующих в Арктическом океане. На Индибирском разрезе доля речных вод изменяется от 0.57 до 0.06 с удалением от реки. Как следует из данных, приведенных в табл. 1, на протяжении всего разреза (606 км) и на всех глубинах присутствуют воды речного происхождения. На более коротком Колымском разрезе (528 км) наблюдается та же ситуация $-x(rw)$ изменяется от 0.52 в начале профиля до 0.12 на максимальном удалении от нее.

Талый морской лед. Согласно расчетам по модели трехкомпонентного смешения (Ostlund, Nut, 1984) присутствие талого морского льда в водах Восточно-Сибирского моря проявлено слабо. Положительные величины $f(m)$ получены только для поверхностных вод станций Колымского профиля, причем эти величины соответствуют лишь первым процентам содержания талого морского льда. На Индибирском профиле присутствие талого льда фиксируется в поверхностных водах станции, максимально удаленной от реки (ст. 5607) и находящейся в непосредственной близости от кромки многолетних льдов. Однако и здесь величины $f(m)$ соответствуют не более 2–3%-ной добавке талого морского льда, присутствие которого приурочено к поверхностным водам (глубины менее 5–10 м).

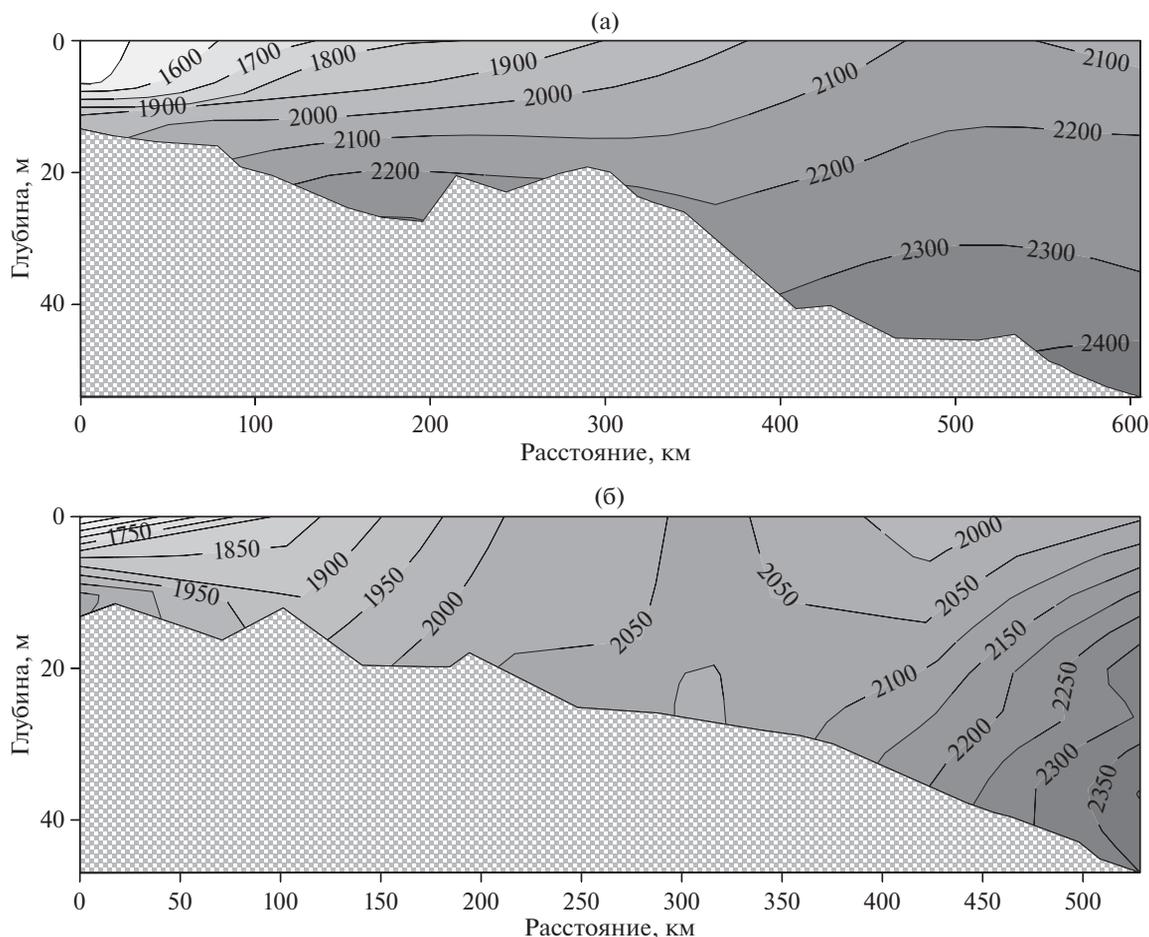


Рис. 2. Распределение концентраций растворенного неорганического углерода в восточной части Восточно-Сибирского моря: (а) Индигирский разрез, (б) Колымский разрез.

Модифицированные воды. Процесс модификации вод, связанный с замерзанием и выносом морского льда, в водах Восточно-Сибирского моря проявлен отчетливо. Степень модификации $x(i)$, рассчитанная по модели смешения-модификации (Дубинина и др., 2019) на Индигирском профиле превышает 0.2 (табл. 1), что говорит о более интенсивной модификации вод, чем на Колымском разрезе, где величина $x(i)$ не превышает 0.04. Для всех модифицированных вод характерно расположение в придонных зонах разрезов.

Изотопный состав углерода и концентрация DIC

На рис. 2 и 3 представлено распределение величин $[DIC]$ и $\delta^{13}C(DIC)$ в водах Индигирского и Колымского разрезов.

Величины $[DIC]$ варьируют от 1400 до 2500 μM на Индигирском и от 1500 до 2400 μM на Колымском разрезе, повышаясь с удалением от реки (рис. 2). Изолиния 2200 μM (величина, равная среднему содержанию DIC в Арктических водах, Anderson et al., 1998) находится в придонных частях разрезов, удаленных от рек (рис. 3). Концен-

трация DIC в водах обоих разрезов явно находится под влиянием речного стока, на что указывает корреляция с соленостью, особенно в области существенного опреснения ($S < 25$). В области более высокой солености ($S > 25$) наблюдается разброс, который, по-видимому, обусловлен модификацией вод (рис. 4). В данной области солености величины $[DIC]$ устойчиво превышают среднюю величину, характерную для арктических вод (2200 μM , Anderson et al., 1998) и это проявлено в большей степени для вод Индигирского разреза, где отчетливо проявлены процессы модификации.

В отличие от концентраций $[DIC]$, величины $\delta^{13}C(DIC)$ ведут себя по-разному в водах изученных разрезов (рис. 3). В водах Индигирского разреза эта величина распределена почти монотонно, изменяясь от -0.8 до $+0.8$ ‰ в направлении от реки к открытому морю. Однако в придонной части на краю разреза (ст. 5607) вновь появляются воды с отрицательной величиной $\delta^{13}C(DIC)$. Для вод Колымского разреза наблюдается отчетливое немонотонное распределение величин $\delta^{13}C(DIC)$ с повышением от -0.4 ‰ в начале профиля до

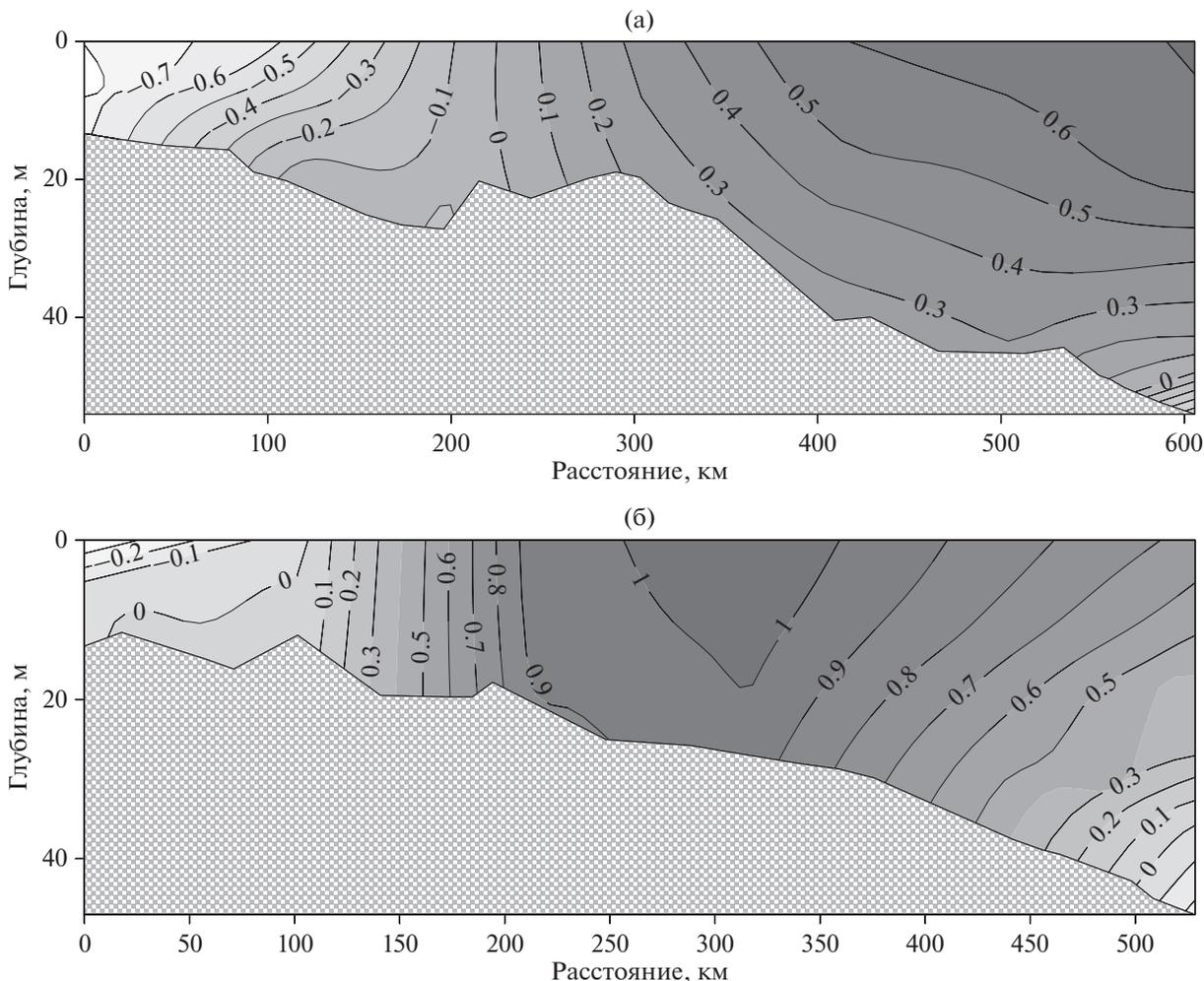


Рис. 3. Изотопный состав растворенного неорганического углерода $\delta^{13}\text{C}(\text{DIC})$ в восточной части Восточно-Сибирского моря: (а) Индигирский разрез, (б) Колымский разрез.

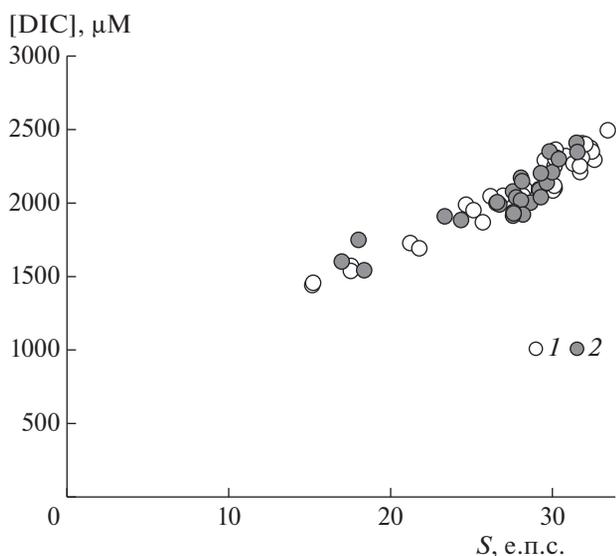


Рис. 4. Концентрация DIC в зависимости от солёности вод Индигирского (1) и Колымского (2) разрезов.

значений выше $+1\text{‰}$ в центре разреза и последующим снижением до отрицательных значений на крайней станции разреза (ст. 5612).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Факторы, влияющие на изотопно-концентрационную систему DIC

Содержание растворенного неорганического углерода в морской воде составляет около 2100–2300 μM (Anderson et al., 1998; Griffith et al., 2012; Кгоорник, 1985). На фоне этих содержаний процессы, при которых происходит изотопное фракционирование углерода, существенно влияют на изотопный состав углерода DIC. Особенно ярко это проявлено для процессов, сопровождающих трансформацию органического вещества (ОВ) — его синтез или окисление. При формировании ОВ (первичной продукции) происходит частичное истощение растворенного неорганического углерода с одновременным возрастанием величин

$\delta^{13}\text{C}(\text{DIC})$. Окисление (деградация, минерализация) ОВ приводит к обратным эффектам – концентрация DIC возрастает, а величины $\delta^{13}\text{C}(\text{DIC})$ – падают (например, Alling et al., 2012).

Такой фактор, как взаимодействие с CO_2 атмосферы для изучаемых вод должен быть проявлен слабо. Обычно изотопное равновесие углерода DIC с CO_2 атмосферы наблюдается в поверхностных водах открытого океана, длительно контактирующих с атмосферой. В зоне арктического шельфа время пребывания вод невелико (3.5 ± 2 года, Schlosser et al., 1994), в то время как для установления изотопного равновесия с углеродом CO_2 атмосферы, например, в 50-метровом слое морской воды (т.е. для максимальных глубин изученных разрезов) требуется не менее 10 лет (Vauch et al., 2015; Lynch-Stieglitz 1995; Tagliabue, Vopp, 2008). Кроме того, в данном районе скорость изотопного обмена углерода DIC с атмосферой дополнительно редуцируется низкими температурами и экранирующим эффектом ледяного покрова, присутствующего на поверхности моря большую часть года. С одной стороны, появление изотопных сдвигов за счет обмена с атмосферой наиболее вероятно в поверхностных водах моря, с другой стороны, на величину изотопного сдвига при обмене должна влиять температура воды. На рис. 5 приведены величины $\delta^{13}\text{C}(\text{DIC})$ в водах обоих разрезов, отобранных с глубин 0–10 м, отложенные в зависимости от температуры. Вместе с измеренными данными на диаграмму нанесена расчетная линия величин $\delta^{13}\text{C}(\text{DIC})$, которые должны отвечать изотопному равновесию с углекислым газом атмосферы при наблюдаемых температурах. Расчет проведен по уравнению фракционирования изотопов углерода в системе “DIC– CO_2 ” (Zhang et al., 1995):

$$\alpha(\text{DIC} - \text{CO}_2) = 1.01051 - 1.05 \times 10^{-4} t, \quad (1)$$

где t – температура в градусах Цельсия, а $\alpha(\text{DIC}-\text{CO}_2)$ – коэффициент фракционирования изотопов углерода в соответствующей системе. При расчете величина $\delta^{13}\text{C}(\text{CO}_2)_{\text{атм}}$ была принята (–8.6‰). Поскольку эта величина постоянно изменяется из-за антропогенного влияния (Vasastow et al., 1996; Gruber et al., 1999; Ortiz et al., 2000), принято ее среднее значение в Арктическом регионе на время отбора проб. По данным станции наблюдений Бэрроу на Аляске (<http://www.esrl.noaa.gov/gmd/>) в 2010 г. величина $\delta^{13}\text{C}(\text{CO}_2)$ составляла –8.5‰, а в 2019 – уже –8.7‰. С учетом того, что воды, образцы которых были отобраны в 2017 г., могли пребывать на шельфе около 2–3 лет, в расчете была использована промежуточная величина –8.6‰. Как следует из рис. 5, изотопный обмен углерода DIC с атмосферой не является контролирующим фактором в изученных водах, и точки почти всех поверхностных вод лежат существенно ниже линии равновесия. Тем

не менее, поверхностные воды трех станций в центре Колымского разреза (5613, 5615 и 5617) имеют величины $\delta^{13}\text{C}(\text{DIC})$, которые приближаются к расчетной равновесной линии. Вполне возможно, что поверхностные воды этих станций имеют более долгое время циркуляции, чем воды остальных станций, поскольку именно в данной зоне шельфа развиты циклонические поверхностные течения (рис. 1).

К изменению величин [DIC] и $\delta^{13}\text{C}(\text{DIC})$ в шельфовых водах может привести дегазация вод с удалением CO_2 , которая была отмечена для шельфа моря Лаптевых и Восточно-Сибирского моря (Alling et al., 2012; Anderson et al., 2009). Согласно уравнению (1), при температуре поверхностных вод в районе Восточно-Сибирского моря в летнее время (первые градусы Цельсия, табл. 1), газ CO_2 примерно на 10‰ обеднен относительно DIC морской воды изотопом ^{13}C (Zhang et al., 1995). Следовательно, при дегазации должно происходить возрастание величины $\delta^{13}\text{C}(\text{DIC})$ на фоне снижения [DIC]. Этот изотопно-концентрационный сдвиг совпадает по направлению с процессом первичной продукции (синтеза ОВ). Однако, как справедливо отмечалось (Alling et al., 2012), на фоне мощных изотопных сдвигов, сопровождающих первичную продукцию, процесс дегазации различить сложно.

В арктическом регионе изотопно-концентрационная система DIC может дополнительно изменяться за счет активного формирования льда. В экспериментах по замораживанию морской воды было показано, что растворенный неорганический углерод, так же, как и солевые компоненты, концентрируется в остаточной жидкой воде (Moreau et al., 2016; Rysgaard et al., 2007). Об изотопном эффекте, сопровождающем перераспределение DIC вследствие замерзания, в литературе не упоминается. Тем не менее, проявление изотопного сдвига углерода при модификации вод полностью исключить нельзя. При замерзании поверхностного слоя воды происходит перенос солевой нагрузки и DIC из верхних горизонтов в нижние. Поскольку в поверхностном слое вклад речного стока, характеризующегося низкими величинами $\delta^{13}\text{C}(\text{DIC})$, максимален, при модификации возможно снижение величины $\delta^{13}\text{C}(\text{DIC})$ за счет вертикального переноса. Теоретически, такой механизм способен привести к снижению величин $\delta^{13}\text{C}(\text{DIC})$ в модифицированных водах, хотя и на небольшую величину. Так или иначе, модификация вод, как и окисление ОВ, приводит к однонаправленным сдвигам солёности, [DIC] и $\delta^{13}\text{C}(\text{DIC})$. В случае изотопного состава углерода этот сдвиг минимален и вряд ли сопоставим по величине со сдвигом, обусловленным окислением ОВ. Это обстоятельство позволяет различать данные процессы, по крайней мере, в первом приближении.

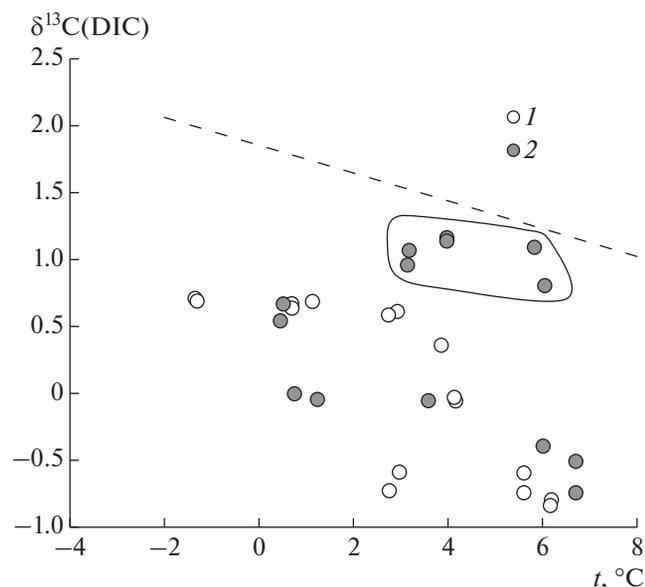


Рис. 5. Изотопный состав углерода DIC в поверхностных (0–10 м) водах Индигирского (1) и Колымского (2) разрезов в зависимости от температуры. Пунктир – величины $\delta^{13}\text{C}(\text{DIC})$, рассчитанные для равновесия с углекислым газом атмосферы ($\delta^{13}\text{C}(\text{CO}_2) = -8.6\text{‰}$). Обведенное поле – данные станций 5613, 5615 и 5617 Колымского разреза.

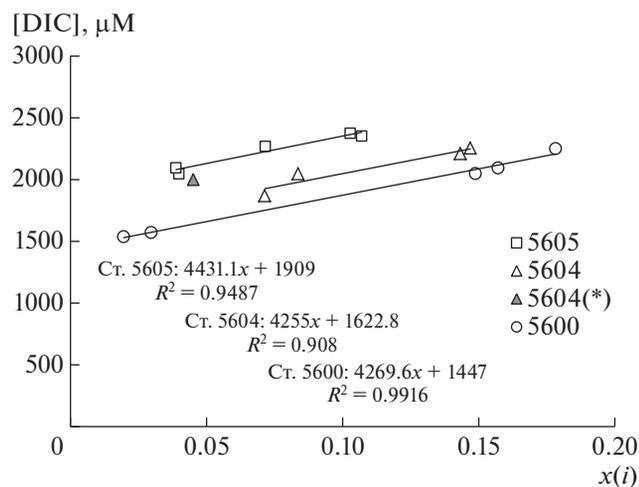


Рис. 6. Концентрация DIC в зависимости от степени модификации вод на трех станциях Индигирского разреза (см. текст). В расчете линии регрессии не учитывалась аномальная точка для ст. 5604 (*).

Полученные нами данные согласуются с экспериментальными и натурными наблюдениями, показавшими, что при формировании льда DIC перераспределяется в пользу остающейся в жидком состоянии морской воды. На рис. 6 показаны зависимости величин [DIC] от степени модификации ($x(i)$) вод трех станций, которые в разной мере удалены от устьевой части Индигирки. В водах этих станций [DIC] линейно возрастает с ро-

стом степени модификации. Экстраполяция на $x(i) \rightarrow 0$ (т.е. на “исходную” воду) показывает, что с удалением от реки в процесс модификации вовлекаются воды с возрастающим содержанием DIC, т.е. все менее опресненные речным стоком.

Оценка исходных параметров для расчета консервативного смешения

Морские воды и воды континентального стока имеют контрастные величины [DIC] и $\delta^{13}\text{C}(\text{DIC})$, поэтому в зоне влияния речного стока все процессы, затрагивающие концентрации и изотопную систему DIC, протекают на фоне динамического изменения этих параметров, вызванного смешением. Поскольку в изученных водах процессы модификации проявлены более интенсивно, чем таяние морского льда (см. табл. 1 и текст выше), мы использовали независимые оценки доли речных вод ($x(rw)$), полученные с помощью модели смешения-модификации (Дубинина и др., 2019). Обсуждение выбора остальных численных параметров для конечных членов смешения (арктических вод и речных вод) приведено ниже.

Величины $\delta^{18}\text{O}$, δD и $\delta^{13}\text{C}$ и концентрации DIC в арктических водах. В шельфовой зоне Восточно-Сибирского моря в основном присутствуют воды атлантического происхождения, однако в восточной его части (восточнее 160 ВД) вероятно присутствие тихоокеанских вод, поступающих в Арктический океан через Берингов пролив (Semiletov et al., 2005). Поскольку большая часть станций изученных разрезов расположена между 160 и 170 градусами ВД, присутствие Тихоокеанских вод исключить нельзя. Тем не менее, все расчеты $x(rw)$ проводились относительно вод атлантического происхождения, поскольку именно они преобладают в Арктическом океане (Aagard 1989; Aagard et al., 1981; Bauch et al., 2015; Ekwurzel et al., 2001). Изотопные ($\delta^{18}\text{O} = +0.26 \pm 0.10\text{‰}$ и $\delta\text{D} = +1.55 + 0.38\text{‰}$) параметры этих вод были установлены нами ранее при изучении водных масс Баренцева моря (Дубинина и др., 2017). При расчетах величин [DIC] и $\delta^{13}\text{C}(\text{DIC})$, определяемых консервативным смешением, были приняты параметры, опубликованные для вод Арктического океана: [DIC] = 2200 μM (Anderson et al., 1998) и $\delta^{13}\text{C}(\text{DIC}) = 1.5\text{‰}$ (Bauch et al., 2015; Gruber et al., 1999).

Величины $\delta^{18}\text{O}$, δD и $\delta^{13}\text{C}$ и концентрации DIC в водах речного стока. При оценке усредненного изотопного состава кислорода и водорода в эстуарных водах Индигирки и Колымы были исключены образцы, для которых был установлен заметный вклад модифицированных вод. В основном это касается Индигирского разреза (исключено 14 точек). Из остального массива данных было исключено по 3 образца на каждом из разрезов, поскольку в них установлен заметный вклад талого морского льда (табл. 2). По оставшимся данным были полу-

чены линейные зависимости с высокими коэффициентами корреляции в координатах “изотопный состав—соленость” (см. табл. 2). Рассчитанные величины $\delta^{18}O$ (-20.7 и -20.1‰) и δD (-159.4 и -158.5‰) в водах двух рек близки, и в целом, характерны для речных вод региона (Дубинина и др., 2017). По сравнению со стоком Енисея и Оби, воды Индигирки и Колымы характеризуются более низкими величинами $\delta^{18}O$ и δD (Vauch et al., 2003; 2005; Brezgunov et al., 1983; Дубинина др., 2017), что согласуется с отмеченной ранее географической зональностью (Cooper et al., 2008). Ближе всего к изотопным характеристикам Индигирки и Колымы являются оценки, полученные для стока Лены ($\delta^{18}O$ от -18.7 до -20.5‰ , Vauch et al., 2010; Cooper et al., 2008; Letolle et al., 1993; Mueller-Lupp et al., 2003). Интересно, что воды Индигирки и Колымы различаются по средней величине избытка дейтерия, d (6 и 2.5‰ соответственно), что может указывать на разные источники влаги, поступающей в область питания этих рек в летний сезон и служить критерием для идентификации вод этих рек при многокомпонентном опреснении (Дубинина и др., 2020).

Оценки, проведенные с использованием величин $x(rw)$, показывают, что величины $[DIC]$ в водах Индигирки и Колымы близки и составляют $600\text{--}620 \mu M$ (табл. 3). Это примерно втрое ниже, чем среднее содержание DIC в арктической воде (Anderson et al., 1998). Как и в случае оценок величин $\delta^{18}O$ и δD в речном стоке, при расчетах были исключены точки с заметным вкладом модифицированных вод и талого морского льда, поскольку оба эти фактора приводят к изменению концентрации DIC .

Наибольшей неопределенностью отличается изотопный состав углерода DIC в эстуарных водах рек. Этот параметр не является консервативным, поэтому оценить усредненную величину $\delta^{13}C(DIC)$ в речном стоке методом экстраполяции на нулевую соленость или максимальную долю речных вод ($x(rw) = 1$) невозможно. Об усредненном изотопном составе углерода DIC для речного стока севера Евразии данных практически не существует. Из немногочисленных работ (например, Hindshaw et al., 2016; Kassens et al., 2012; Pokrovsky et al., 2015) известно, что для арктических рек характерны низкие величины $\delta^{13}C(DIC)$, опускающиеся до $-10\text{--}-12\text{‰}$ и ниже. Кроме того, наблюдается разброс этих величин в зависимости от сезона наблюдений (Pokrovsky et al., 2015). Однако в нижнем течении рек, в результате трансформации вод за счет обмена с атмосферой и растворения карбонатного материала (если такой присутствует), происходит гомогенизация величин $\delta^{13}C(DIC)$ и их возрастание (Kassens et al., 2012). В результате такой трансформации, для эстуарных вод Лены приводилась оценка -6‰ (Kas-

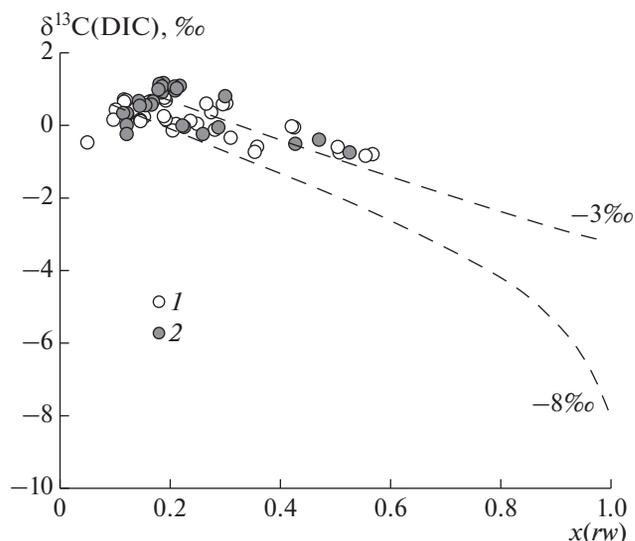


Рис. 7. Изотопный состав углерода DIC и доля речных вод, рассчитанная по модели смешения-модификации (Дубинина и др., 2019). Обозначения: 1 – воды Индигирского разреза, 2 – воды Колымского разреза. Пунктир – предполагаемые варианты смешения с речным стоком, характеризующимся величинами $\delta^{13}C(DIC)$ -3 и -8‰ (Alling et al., 2012).

sens et al., 2012). Близкая величина для усредненного стока Лены ($\delta^{13}C(DIC) = -8\text{‰}$) была получена при изучении опресненных вод моря Лаптевых и Карского моря (Alling et al., 2012). Для крупных рек с активным ледовым режимом, к которым, безусловно, относятся Индигирка и Колыма, этот параметр может быть иным. Большинство проб, отобранных в пределах обоих разрезов, показывает отрицательную связь с долей речной воды (рис. 7), особенно в области высоких значений $x(rw)$. Положение точек на рис. 7 показывает, что усредненные величины $\delta^{13}C(DIC)$ в эстуарных водах Индигирки и Колымы могут варьировать от максимальных значений (около -3‰) до величин, близких к оценкам для эстуарных вод Лены (-8‰). Более точных предсказаний этого параметра сделать невозможно, поскольку в изученной коллекции отсутствуют воды с минимальной соленостью (т.е. с содержанием речных вод, близким к 100‰). Чтобы оценить влияние выбора величины $\delta^{13}C(DIC)$ в эстуарных водах на дальнейшие расчеты и выводы, в необходимых случаях нами проведены параллельные расчеты с использованием минимального и максимального значения (-8 и -3‰ соответственно).

Поведение величин $\delta^{13}C(DIC)$ и $[DIC]$ относительно консервативного смешения

Линии консервативного смешения арктических и речных вод (AW и RW соответственно) были рассчитаны в различных координатах исходя

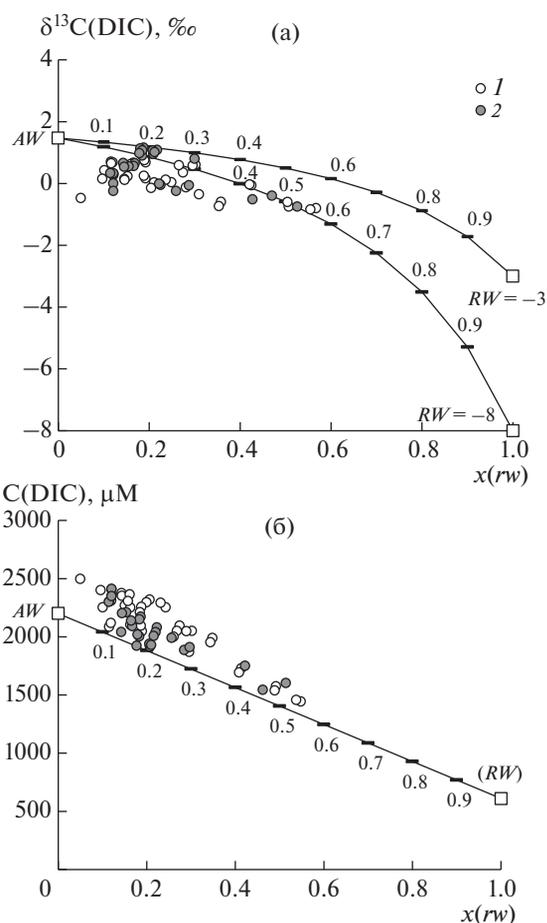


Рис. 8. Величины $\delta^{13}\text{C}(\text{DIC})$ (а) и $[\text{DIC}]$ (б) в зависимости от доли речных вод: 1 – Индигирский разрез, 2 – Колымский разрез. Линии – расчет по модели консервативного смешения Арктических вод (AW) с речными водами (RW). На рисунке (а) приведено два варианта расчета для величин $\delta^{13}\text{C}(\text{DIC})$ усредненно речного стока, равных -3 и -8‰ .

из системы уравнений материального баланса для солёности (S), концентрации DIC ($[\text{DIC}]$) и изотопного состава углерода DIC ($\delta^{13}\text{C}(\text{DIC})$):

$$S = S(AW)(1 - x(rw)), \quad (2)$$

$$[\text{DIC}] = [\text{DIC}]_{RW}x(rw) + [\text{DIC}]_{AW}(1 - x(rw)), \quad (3)$$

$$\begin{aligned} \delta^{13}\text{C}(\text{DIC}) &= \\ &= \delta^{13}\text{C}(\text{DIC})_{RW} + \delta^{13}\text{C}(\text{DIC})_{AW}(1 - x(rw)), \end{aligned} \quad (4)$$

где $x(rw)$ – доля речных вод в смеси.

Расчеты проведены с численными параметрами крайних членов смешения, приведенными в табл. 4, при сопоставлении расчета с реальными образцами использовалась величина $x(rw)$, рассчитанная по модели смешения-модификации (Дубинина и др., 2019). Сравнение измеренных величин $\delta^{13}\text{C}(\text{DIC})$ с линиями консервативного смешения показывает, что для изученных вод ха-

рактерно отклонение величин $\delta^{13}\text{C}(\text{DIC})$ в меньшую сторону от линии консервативного смешения (рис. 8 а), и наиболее сильно это отклонение проявлено в области слабого опреснения, при $x(rw) \leq 0.2$. Использование в расчете минимальных и максимальных значений $\delta^{13}\text{C}(\text{DIC})$ речного стока не меняет ситуации – в области слабо опресненных вод отклонение от расчетных линий примерно одинаково, однако при использовании минимального значения (-8‰) точки наиболее опресненных вод ($0.4 < x(rw) < 0.6$) попадают на линию смешения. Одновременно с этим, концентрация DIC повышена относительно линии консервативного смешения во всем интервале величин $x(rw)$ (рис. 8б), причем это повышение наиболее выражено в области слабого опреснения речными водами. В минимально опресненных водах концентрация DIC достигает величин $\approx 2500 \mu\text{M}$, устойчиво превышая среднюю величину в водах Арктического океана (Anderson et al., 1998). Столь высокие величины $[\text{DIC}]$ нельзя объяснить аналитической ошибкой. Чтобы это показать, можно привести данные для Индигирского и Колымского разрезов относительно линии консервативного смешения в координатах $[\text{DIC}]$ – солёность (рис. 9) вместе с результатами, полученными в той же измерительной серии для вод станции 5636, расположенной в центральной части пролива Вилькицкого. Для этого пролива, разделяющего Карское море и море Лаптевых, характерно присутствие исключительно вод атлантического происхождения, минимально трансформированных процессами формирования льда. На рис. 9 точки вод станции 5636 лежат точно на линии консервативного смешения арктических вод и речного стока в области высоких значений солёности. Следовательно, устойчивые отклонения в концентрации и изотопном составе углерода DIC от консервативного смешения действительно являются атрибутом вод изученных разрезов. Аналогичное превышение над концентрациями DIC, задаваемыми консервативным смешением, было получено для вод моря Лаптевых (Маккавеев и др., 2018).

Анализ отклонений от модели консервативного смешения был проведен в координатах $-\Delta\delta^{13}\text{C}(\text{DIC})$ – $\Delta[\text{DIC}]$ (Alling et al., 2012; Erlenkeuser et al., 2003; Saumik et al., 2015), где:

$$\Delta\delta^{13}\text{C}(\text{DIC}) = \delta^{13}\text{C}(\text{DIC})_{\text{mes}} - \delta^{13}\text{C}(\text{DIC})_0 \quad (5)$$

и

$$\Delta[\text{DIC}] = \frac{[\text{DIC}]_{\text{mes}} - [\text{DIC}]_0}{[\text{DIC}]_{\text{mes}}}. \quad (6)$$

В уравнениях (5) и (6) символы “mes” и “0” относятся к величинам, измеренным в образце и рассчитанным по модели консервативного смешения соответственно. Разные процессы трансформации изотопно-концентрационной систе-

мы углерода DIC занимают разное пространственное положение в данных координатах, на рис. 10 направление соответствующих сдвигов показано стрелками. Пунктиром ограничено поле возможных вариаций величин $\delta^{13}C(DIC)$, отвечающих равновесию с атмосферой. Как отмечено выше, воды талого морского льда присутствуют в верхних, а модифицированные воды — в придонных горизонтах изученных разрезов, поэтому при нанесении на диаграмму рис. 10 все данные были разделены на две группы. В первую группу попадают воды поверхностного слоя и галоклина (глубины 0–10 м), во вторую — подгалоклинные воды (глубины от 10 м до дна). При расчете с использованием минимальной величины $\delta^{13}C(DIC)$ для речного стока (-8%) небольшая группа точек имеет сдвиг в сторону изотопного обмена с атмосферой (рис. 10а). Это единственное, что отличает данный вариант расчета от расчета с использованием максимальной величины $\delta^{13}C(DIC)$ для речного стока (-3%) (рис. 10б). В остальном, вне зависимости от выбора величины $\delta^{13}C(DIC)$ речного стока, все измеренные величины располагаются во II квадранте диаграммы — области, характерной для окисления органического вещества и модификации вод. Признаков протекания процессов первичной продукции и дегазации CO_2 полученные данные не обнаруживают. Этот результат противоречит выводам, сделанным при изучении $\delta^{13}C(DIC)$ в водах моря Лаптевых и Восточно-Сибирского моря (Alling et al., 2012; Anderson et al., 2009), опробованных примерно в то же время года в 2008 г. в ходе рейса ISSS-08 НИС “Яков Смирницкий”. В поверхностных водах был установлен дефицит $[DIC]$, который, по оценкам авторов, достигал $123 \pm 50 \mu M$. В водах, лежащих ниже галоклина, наблюдался избыток DIC, который трактовался как результат окисления терригенного ОБ, поступающего с речным стоком. Оценка масштабов дегазации составила 10^{13} г/год в пересчете на чистый углерод (Alling et al., 2012; Anderson et al., 2009). Этот вывод, на наш взгляд, не согласуется с тем фактом, что речные воды, поступающие на шельф в море Лаптевых и Восточно-Сибирское море, содержат в два-три раза меньше DIC, чем воды Арктического океана ($2200 \mu M$, Anderson et al., 1998). Например, оценки, полученные для вод Лены, варьируют от $822 \pm 87 \mu M$ (Cooper et al., 2008) до $515 \mu M$ (Cauwet, Sidorov, 1996). Наши данные для Индигирки и Колымы составляют около $610 \mu M$. Таким образом, опресненные воды на шельфе имеют пониженную концентрацию DIC, что не должно способствовать дегазации CO_2 .

Необходимо отметить, что наши данные были получены для проб, отобранных в конце летнего сезона 2017 г., т.е. в период, наиболее благоприятный для биологической активности и вероятного разложения органики. При этом все данные ука-

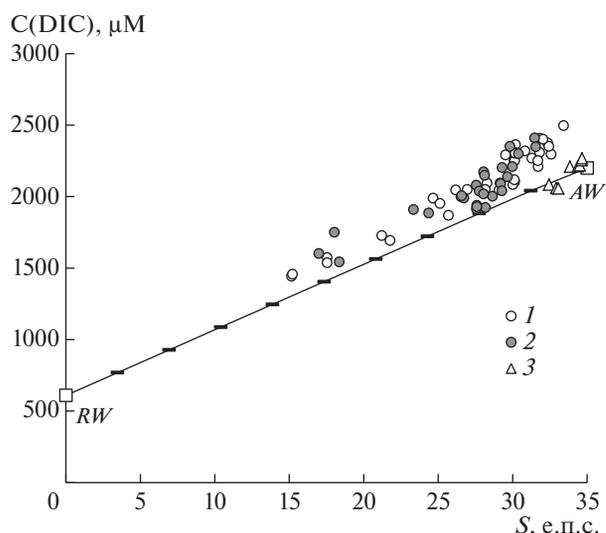


Рис. 9. Поведение концентрации DIC в зависимости от солёности: 1 — Индигирский разрез, 2 — Колымский разрез, 3 — пролив Вилькицкого (ст. 5636). Линии — расчет по модели консервативного смешения Арктических вод (AW) с речными водами (RW).

зывают на полное отсутствие признаков дегазации, как в поверхностных, так и в подгалоклиновых водах изученной части моря.

Количественная оценка процессов модификации и окисления ОБ

По отношению к модели консервативного смешения во всех опробованных водах наблюдается избыток $[DIC]$, неравномерно распространённый по глубине и по мере удаления от рек. Содержание “избыточного” DIC ($[DIC]_a$) пространственно коррелирует со степенью модификации вод, рассчитанной по модели смешения-модификации по изотопным ($\delta^{18}O$ и δD) характеристикам и солёности (параметр $x(i)$ в табл. 1). На рис. 11 приводится сравнение пространственного распределения степени модификации вод и $[DIC]_a$ в водах Индигирского, а на рис. 12 — в водах Колымского разреза. В общих чертах оба параметра ведут себя согласованно, хотя и не совсем синхронно, что закономерно, поскольку избыточный растворённый неорганический углерод накапливается не только за счет модификации вод, но и за счет окисления ОБ.

Чтобы количественно оценить соотношение роли процессов модификации и окисления ОБ, были проведены балансовые расчеты. Деградация ОБ и модификация вод приводят к однонаправленным изотопно-углеродным и концентрационным сдвигам DIC. Однако, данные процессы несопоставимы по абсолютной величине изотопного сдвига углерода: деградация ОБ сопровождается вовлечением органического углерода с контрастным изотопно-облегченным составом, в то время как мо-

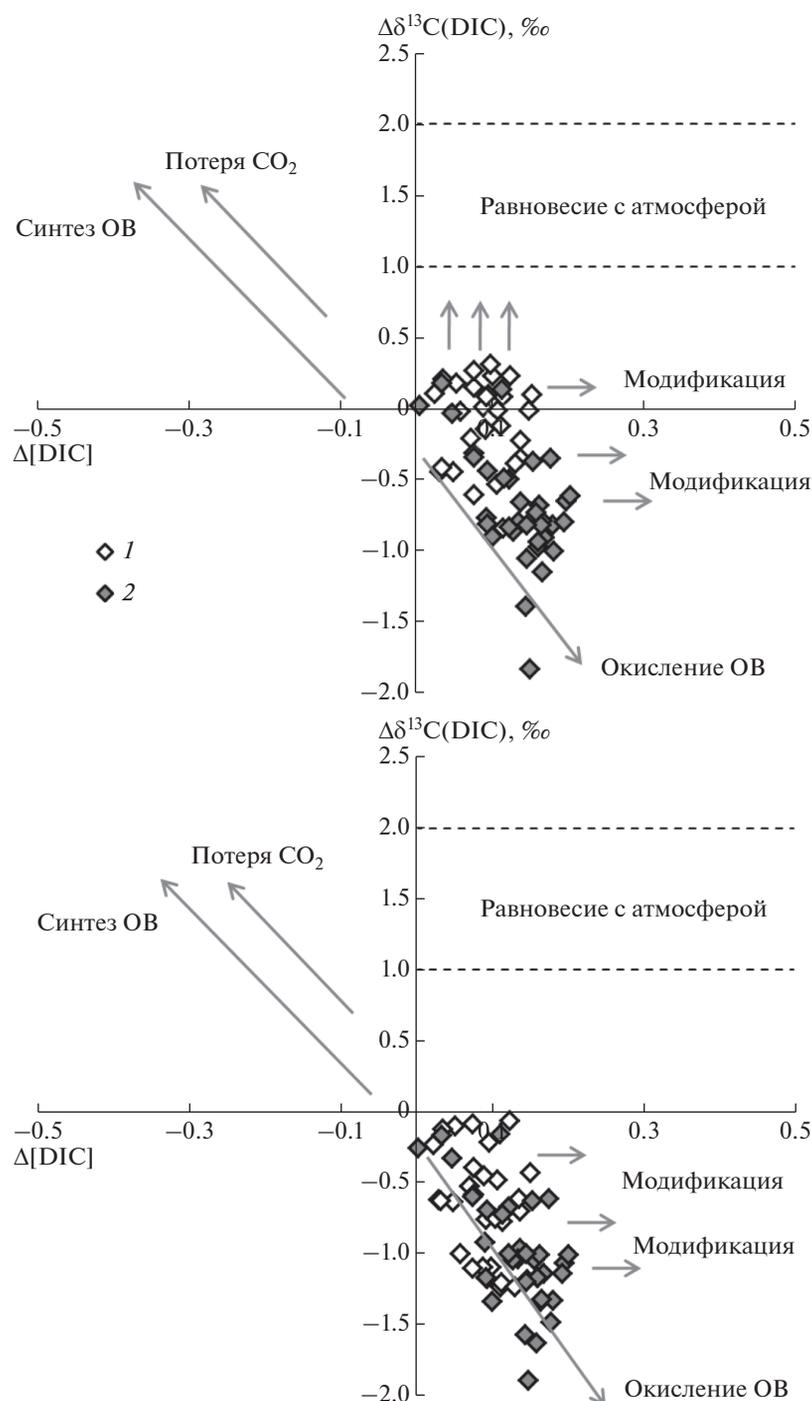


Рис. 10. Изменение величин $\delta^{13}\text{C}(\text{DIC})$ и $[\text{DIC}]$ относительно консервативного смешения речных и морских вод в Восточно-Сибирском море: 1 – поверхностные воды (0–10 м), 2 – воды ниже галоклина (от 10 м до дна). Расчет изотопных и концентрационных сдвигов проведен для двух значений величины $\delta^{13}\text{C}(\text{DIC})$ усредненного речного стока: -8 и -3‰ (рисунки (а) и (б) соответственно). Пунктир – диапазон величин $\delta^{13}\text{C}(\text{DIC})$, равновесных с углекислым газом атмосферы ($\delta^{13}\text{C} = -8.6\text{‰}$) в период отбора проб.

дификация вод сопровождается вовлечением углерода DIC из поверхностных вод, которые слабо отличаются по величине $\delta^{13}\text{C}(\text{DIC})$ от придонных вод. Для упрощения расчетов, можно допустить, что процесс модификации не приводит к замет-

ному изотопному фракционированию углерода. Количество “избыточного” углерода ($[\text{DIC}]_a$) можно представить в виде разности:

$$[\text{DIC}]_a = [\text{DIC}]_{\text{mes}} - [\text{DIC}]_0, \quad (7)$$

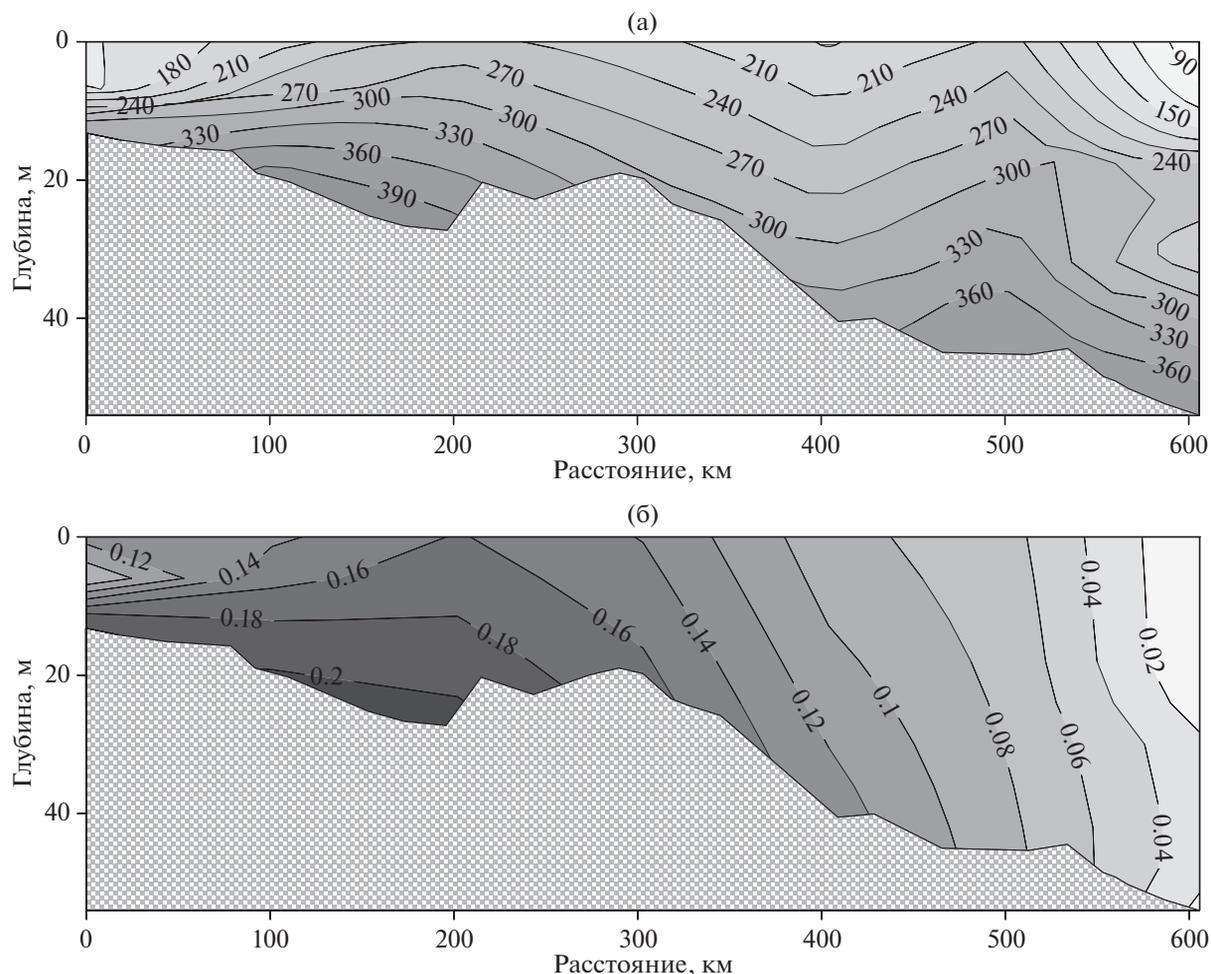


Рис. 11. Индигирский разрез: (а) содержание “избыточного” DIC, (б) степень модификации вод ($x(i)$).

где нижние индексы “mes” и “0” обозначают содержания DIC измеренные в образце и рассчитанные по модели консервативного смешения соответственно. Материальный баланс можно записать в виде суммы:

$$[DIC]_{mes} \delta^{13}C(DIC)_{mes} = [DIC]_a \delta^{13}C(DIC)_a + [DIC]_0 \delta^{13}C(DIC)_0, \quad (8)$$

где нижние индексы имеют то же значение, что и в уравнении (7).

По уравнению (8) был вычислен изотопный состав “избыточного” углерода DIC, т.е. величина $\delta^{13}C(DIC)_a$, которая варьирует в изученных водах от +1 до -16.7% . Это означает, что если весь “избыточный” углерод является исключительно продуктом разложения органики, то данный интервал величин $\delta^{13}C$ должен характеризовать состав окисленного ОВ. Эти величины слишком высоки для углерода органического происхождения, как терригенного, так и морского. Например, для растворенного органического углерода (DOC) в стоке Лены усредненная величина $\delta^{13}C$

составляет -27% , а для взвешенных частиц органики (POC) эта величина еще ниже (Semiletov et al., 2005). Для фитопланктона отмечались величины $\delta^{13}C$, достигающие -21% (Naidu et al., 2000; Walsh et al., 1989). Однако в арктических морях фитопланктон имеет более низкие величины $\delta^{13}C$. Согласно работам, проведенным в Карском море в 1995–2001 гг. (Galimov et al., 2006), величины $\delta^{13}C$ фитопланктона варьируют от -29% – -35% до -25% – -27% в зависимости от видовой принадлежности и удаленности от области речного сноса. Органическое вещество придонных осадков для Карского моря варьирует в пределах от -28% в зонах с преобладанием терригенного ОВ, до -22% в зонах с преобладанием морского ОВ (Galimov, 2004). Таким образом, величины, полученные в нашем расчете, не могут быть отнесены только к углероду органического происхождения и подразумевают, что в “избыточном” DIC должна присутствовать существенная доля углерода модификационного происхождения, с более высокими величинами $\delta^{13}C$.

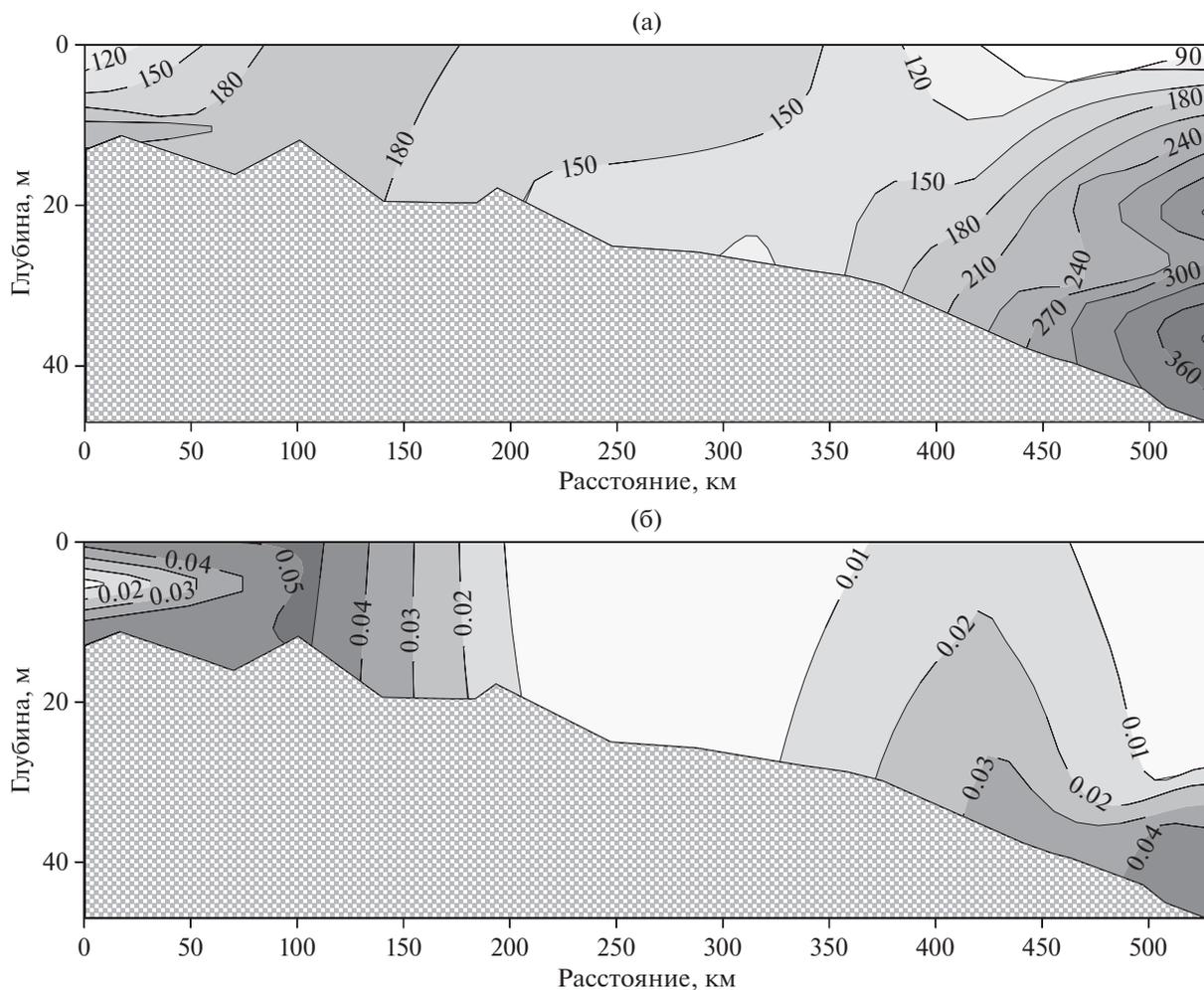


Рис. 12. Колымский разрез: (а) содержание “избыточного” DIC, (б) степень модификации вод ($x(i)$).

Для того, чтобы рассчитать вклад каждого из видов углерода (органогенного и модификационного происхождения), слагающего “избыточный” DIC, можно вновь воспользоваться материальным балансом. Считая, что $[DIC]_a$ является бинарной смесью продуктов окисления OB ($[DIC]_{OC}$) и поступления DIC из модифицированных вод ($[DIC]_{MC}$), можно составить уравнение баланса для “избыточного” углерода:

$$\delta_a = f_{OC}\delta_{OC} + f_{MC}\delta_{MC}, \quad \text{где } f_{OC} = \frac{[DIC]_{OC}}{[DIC]_a}, \quad (9)$$

и

$$f_{MC} = 1 - f_{OC} = \frac{[DIC]_{MC}}{[DIC]_a}, \quad (10)$$

где f_{OC} и f_{MC} — доля “органогенного” и “модификационного” углерода соответственно. Расчет этих величин проведен по уравнению (9) при условии, что изотопный состав углерода OB не изменяется при разложении органики (Waite et al., 2005) и

что изотопный сдвиг по углероду при модификации вод отсутствует ($\delta_{MC} \approx \delta_0$). Изотопный состав углерода деградирующего OB в расчетах был принят равным -25‰ , таким же, согласно первому допущению, является изотопный состав углерода DIC модификационного происхождения. Последнее допущение может быть нарушено за счет вертикального переноса, особенно в зонах с высоким содержанием речных вод. Однако величины $\delta^{13}C(DIC)$ в поверхностных и придонных водах в пределах отдельных станций различаются не более чем на 1‰ (табл. 1) даже в непосредственной близости от рек, и ошибка, определяемая вторым допущением, не должна быть значимой.

Результаты расчета вклада каждого из процессов в формирование “избыточного” DIC приведены на рис. 13. Возрастание $[DIC]_a$ приводит к линейному росту $[DIC]_{MC}$ и $[DIC]_{OC}$, но при этом скорость накопления $[DIC]_{MC}$ существенно превышает скорость накопления $[DIC]_{OC}$. На Индигирском разрезе она выше в 4, а на Колымском — в 3 раза (величины k , приведенные на диаграммах

рис. 13, равные отношению угловых коэффициентов в уравнениях корреляции). В расчете, приведенном на рис. 13, было использовано минимальное значение $\delta^{13}C(DIC)$ речного стока (-8%). В этом варианте расчета для образцов поверхностных вод станций 5613, 5615 и 5617 Колымского разреза получены нереальные (отрицательные) величины $[DIC]_{OC}$ (обведенные точки на рис. 13а). При расчете с использованием величины $\delta^{13}C(DIC) = -3\%$ это несоответствие исчезает, но в остальном картина остается прежней. Для линейных трендов сохраняются те же коэффициенты корреляции, но изменяются их параметры ($y = 0.84x - 24.41$ и $y = 0.16x + 24.41$ для Индигирского разреза и $y = 0.75x - 2.90$ и $y = 0.25x + 2.90$ для Колымского разреза). Отношение угловых коэффициентов (k) в этом варианте расчета остается прежним для Колымского разреза (3), а для Индигирского разреза оно возрастает до 5.

При выполнении условия, что весь “избыточный” DIC представлен углеродом окисленной органики и “модификационным” DIC, линейные тренды на диаграммах рис. 13 должны иметь нулевое пересечение с осью ординат (см. уравнения 9 и 10). Это обстоятельство позволяет провести оценку правильности исходных параметров, принятых в расчете. В нашем случае присутствует лишь один плохо известный параметр — изотопный состав растворенного неорганического углерода речного стока. Корректируя этот параметр, можно добиться, чтобы тренды на диаграммах рис. 13 имели нулевое пересечение с осью ординат. Полученные таким способом оценки $\delta^{13}C(DIC)$ для эстуарных вод Индигирки и Колымы оказались разными и составили -6 и -3% соответственно. Оценка для Индигирки близка к величинам, установленным для стока Лены (-6% Kassens et al., 2012; -8% , Alling et al., 2012). Высокое значение, полученное для Колымы, требует проверки. Тем не менее, полученные цифры согласуются с предположением (Kassens et al., 2012) об изотопном утяжелении углерода DIC за время движения речных вод к области стока.

Из наклона трендов, приведенных на рис. 13, следует, что углерод “модификационного” происхождения резко преобладает над “органогенным” углеродом в “избыточном” DIC и показывает устойчивую линейную связь с его содержанием. Коэффициенты корреляции между величинами $[DIC]_a$ и $[DIC]_{MC}$ для вод обоих разрезов составляют около 0.9, в то время как коэффициенты корреляции между величинами $[DIC]_a$ и $[DIC]_{OC}$ являются низкими — менее 0.5. Это указывает на слабую или отсутствующую связь процессов окисления ОВ с накоплением избыточного DIC. Действительно, если рассчитать долю “органогенного” DIC в общем, а не избыточном, содержании растворенного неорганического углерода, то она окажется примерно одинаковой для вод обоих раз-

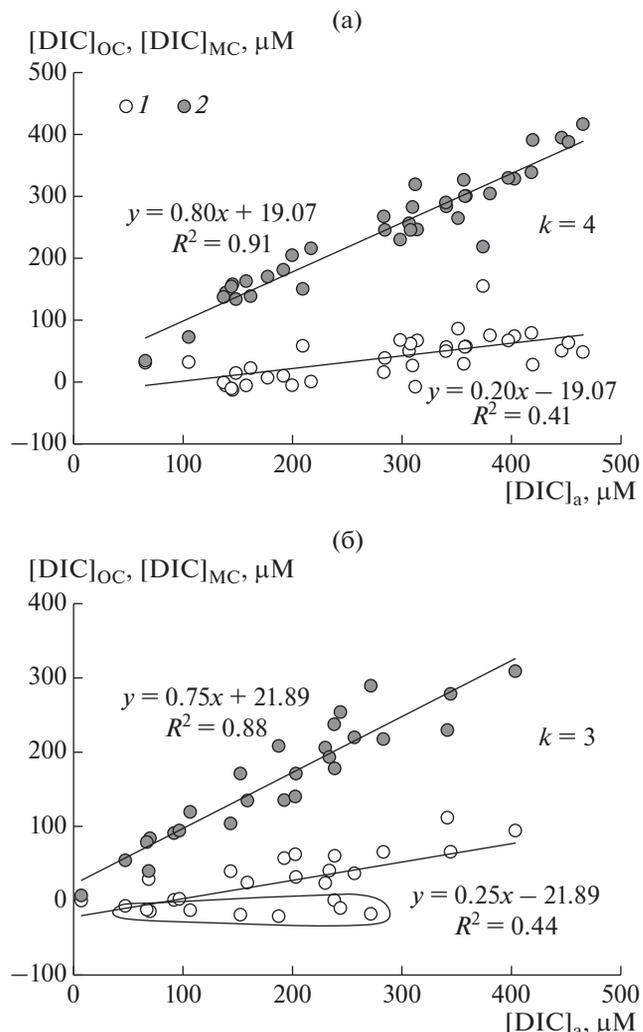


Рис. 13. Соотношение $[DIC]$ модификационного (1 — $[DIC]_{MC}$) и органогенного (2 — $[DIC]_{OC}$) происхождения в общей доле “избыточного” DIC ($[DIC]_a$) в водах Индигирского (а) и Колымского (б) разрезов. Величина k — отношение интенсивностей накопления углерода DIC в процессах модификации и окисления органики, обведенные контуром точки на рисунке (б) — воды станций 5613, 5615 и 5617 Колымского разреза (см. текст). Расчет проведен для речного стока, имеющего величину $\delta^{13}C(DIC) = -8\%$.

резов. Величина этой доли мала, всего лишь первые проценты (2–6%). Доля же “модификационного” DIC в общем содержании растворенного неорганического углерода существенно выше, и достигает в водах Индигирского разреза 18%, а в водах Колымского разреза — 12%. Таким образом, при разной степени модификации вод, интенсивность окисления органики в водах изученных разрезов примерно одинакова. Также примерно одинаково и пространственное распределение доли “модификационного” углерода $[DIC]_a$ в водах Индигирского и Колымского разрезов (рис. 14а и 14б). Явно видна приуроченность максимальных вели-

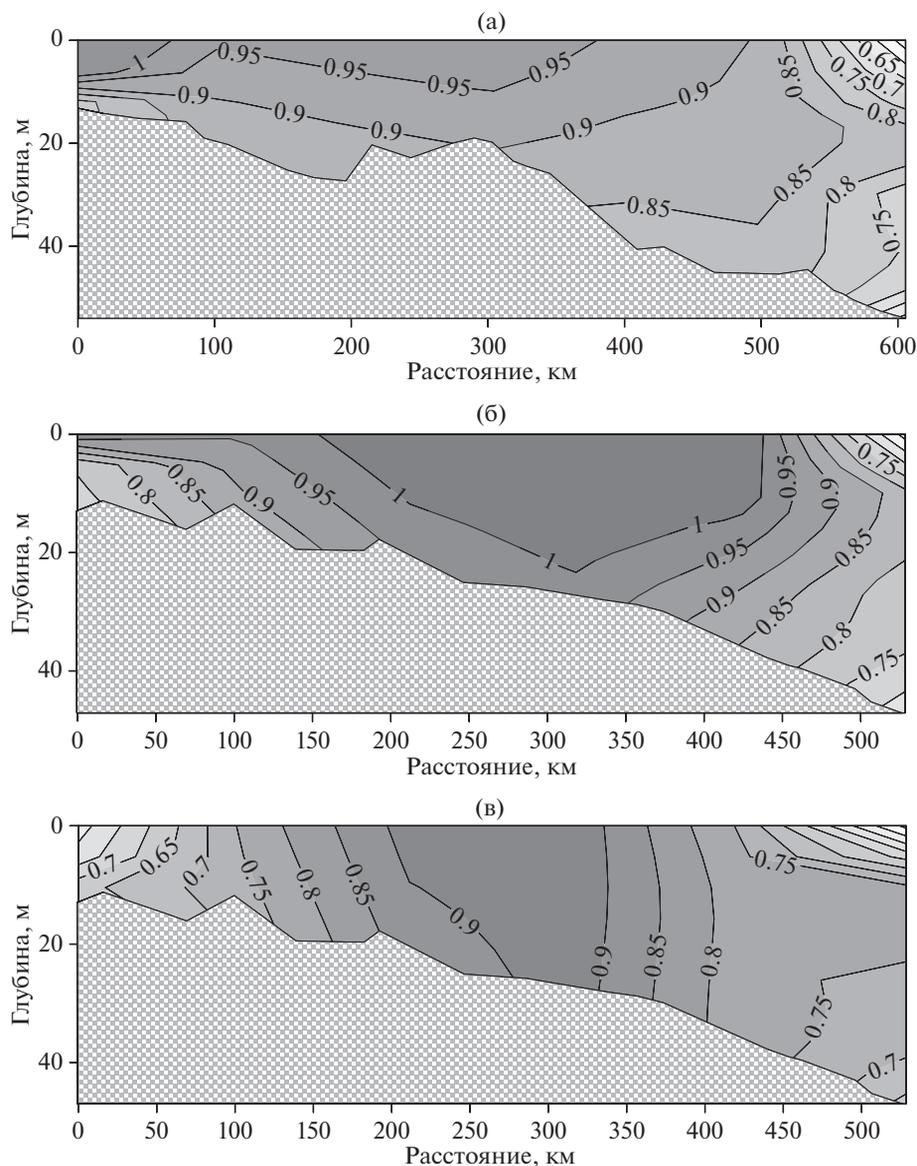


Рис. 14. Доля углерода “модификационного” происхождения (f_{MC}) в “избыточном” DIC в водах Индигирского (а) и Колымского (б) разрезов, рассчитанная с использованием величины $\delta^{13}C(DIC)$ речного стока, равной -8‰ . Рисунок (в) – расчет для Колымского разреза, с использованием величины $\delta^{13}C(DIC)$ речного стока, равной -3‰ .

чин f_{MC} к центральным частям разрезов и их снижение как в направлении к реке, так и к открытому океану. Это наблюдение согласуется с нашими более ранними результатами, полученными при изучении разреза, проложенного от дельты Лены до континентального склона в море Лаптевых (вдоль меридиана 130.5 ВД). Установленные по поведению величин $\delta^{18}O$, δD и солёности процессы модификации вод были наиболее отчетливо проявлены в центральной зоне шельфа, удаленной как от реки, так и от континентального склона (Дубинина и др., 2019). Оба разреза на рис. 14 рассчитаны с использованием минимальной величины $\delta^{13}C(DIC)$ речного стока (-8‰) и этот рас-

чет дает для Колымского разреза нереальные величины f_{MC} , превышающие 1. При расчете с использованием величины $\delta^{13}C(DIC) = -3\text{‰}$ в речном стоке, проведенном для Колымского разреза, это несоответствие исчезает (рис. 14в).

Снижение величины f_{MC} в начале профилей на рис. 14 связано с возрастанием доли органического DIC (f_{OC}), обусловленным деградацией терригенного ОВ, поступающего с речным стоком. Возрастание f_{OC} в зонах, удаленных от континента, практически у границы ледяного покрова, может быть обусловлено дополнительными факторами, например, окислением морского ОВ или, что более вероятно, стоком модифицированных

вод с шельфа в Арктический океан. Этот процесс неоднократно отмечался для моря Лаптевых (Johnson, Polyakov, 2001), и не менее актуален для Восточно-Сибирского моря. Однако нельзя исключить, что частичным поставщиком DIC в удаленные от рек части разрезов могут являться и воды Тихого океана, поступающие со стороны Чукотского моря. По сравнению с водами Атлантического происхождения, DIC в водах Тихого океана должен иметь более высокие содержания и более низкие величины $\delta^{13}C$ (Ortiz et al., 2000). Например, содержания DIC в зимних водах тихоокеанского происхождения (РВИ), присутствующих в Канадском бассейне Арктического океана и Чукотском море на глубинах 100–200 м, достигают 2400 μM , а величины $\delta^{13}C(DIC)$ опускаются до -1‰ (Griffith et al., 2012).

Судя по поведению изотопных систем молекулы воды, роль тихоокеанских вод типа РВИ в формировании изотопных и концентрационных параметров DIC может иметь значение только для Колымского разреза. На рис. 15 приведена диаграмма “изотопный состав–соленость” ($\delta D-S$), на которую нанесены данные для изученных разрезов и линии смешения речного стока (воды и талого речного льда) с водами атлантического и тихоокеанского происхождения. Величина $\delta D = -6\text{‰}$, принятая для тихоокеанских вод, была установлена нами в водах Берингова моря (глубины 500–1000 м, неопубликованные данные). Эта величина согласуется с опубликованными изотопно-кислородными данными: в водах Берингова моря величина $\delta^{18}O$ может опускаться до -2‰ (Cooper et al., 1997). На рис. 15 точки вод Колымского разреза находятся в области, ограничиваемой линиями смешения речных вод и талого льда с водами как атлантического, так и тихоокеанского происхождения. Однако воды Индигирского разреза не укладываются в схему такого смешения и без привлечения процессов модификации их состав в координатах изотопный состав–соленость объяснить невозможно.

Полученные количественные оценки содержания углерода DIC модификационного происхождения (как и оценки степени модификации вод) позволяют проследить связь этих параметров с реальным отношением “лед/вода” в модифицированных водах. Добавка “модификационного” DIC прямо связана с количеством льда, извлеченного из данной порции морской воды. С учетом средней солености морского льда около 3 промилле (Cox, Weeks, 1974), рассчитанная через добавку модификационного DIC максимальная доля сформированного льда составляет 0.2 и 0.14 для вод Индигирского и Колымского разрезов соответственно. Примерно те же оценки дает расчет степени модификации вод по изотопным системам кислорода или водорода (величины $x(i)$ в табл. 1). Принимая в первом приближении, что средняя толщина льда в данной зоне моря может

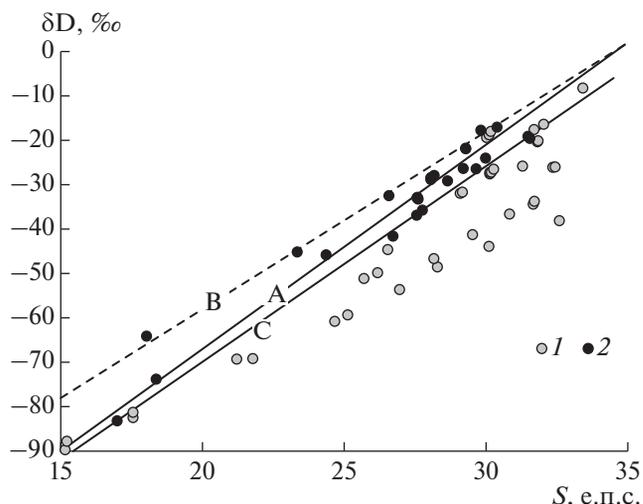


Рис. 15. Диаграмма δD -соленость для вод Индигирского (1) и Колымского (2) разрезов. На диаграмму нанесены линии смешения: А – речных вод ($\delta D = -159\text{‰}$) с водами атлантического происхождения ($\delta D = +1.5\text{‰}$), В – талого речного льда ($\delta D = -138\text{‰}$) с водами атлантического происхождения, С – речных вод ($\delta D = -160\text{‰}$) с водами тихоокеанского происхождения ($\delta D = -6\text{‰}$). Погрешность измерения величины δD существенно меньше величины символов.

составлять около 2 м, для наблюдаемых на разрезах глубин однократное формирование/извлечение льда должно приводить к величинам его доли от 0.04 до 0.4. Наши оценки (от 0.2 до 0.14) показывают, что процесс модификации вод на шельфе Восточно-Сибирского моря является продуктом неоднократного замерзания вод: максимальное число эпизодов формирования льда (т.е. годовых циклов) в изученных водах составляет от 3 до 4-х. Данная оценка максимального времени пребывания вод в данной зоне шельфа находится в соответствии с опубликованной оценкой времени пребывания вод на арктическом шельфе (3.5 ± 2 года (Schlosser et al., 1994)).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования позволяют сделать заключения, имеющие большое значение в понимании геохимической истории вод арктического шельфа. В отличие от предыдущих опубликованных данных, воды шельфа всей восточной части Восточно-Сибирского моря не показали признаков дегазации CO_2 . Этот вывод, полученный при изучении материалов летнего сезона, когда наиболее вероятен процесс дегазации, связанный с активным окислением ОВ, ставит под сомнение значимость процессов дегазации в других зонах арктического шельфа.

Детальное изучение не только изотопного состава углерода, но и концентрации DIC позволило показать, что в изученной зоне шельфа Во-

сточно-Сибирского моря интенсивно протекают процессы окисления органики на фоне опреснения речным стоком и модификации вод. Последний процесс приводит к накоплению избыточного DIC, и скорость этого процесса преобладает над скоростью накопления DIC за счет окисления органики в 3–5 раз. Этот процесс распространен во всех водах шельфа, вне зависимости от степени их опреснения речным стоком, составляющим от 6 до 60%. Наши данные подтверждают, что шельф восточной части Восточно-Сибирского моря является глобальным поставщиком модифицированных вод (“рассолов”) в Арктический океан и оказывает, таким образом, активное воздействие на его термохалинную структуру.

Вариации изотопных и концентрационных параметров DIC могут быть частично обусловлены и присутствием тихоокеанских вод, поступающих в данную часть Восточно-Сибирского моря через Берингов пролив и Чукотское море. Однако этот фактор не может полностью объяснить вариации изотопных ($\delta^{18}\text{O}$, δD , $\delta^{13}\text{C}(\text{DIC})$) параметров в водах Индигирского разреза, для которых выражены мощные процессы модификации.

Авторы выражают благодарность руководителю 69-го рейса НИС “Академик Мстислав Келдыш” академику М.В. Флинту и команде научно-исследовательского судна, которые обеспечили отбор материалов для данной работы. Авторы признательны рецензентам П.Н. Маккавееву и Б.Г. Покровскому за высказанные замечания, которые помогли улучшить статью.

Работа проведена при финансовой поддержке РФФИ (грант 18-17-00089).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Дубинина Е.О., Коссова С.А., Мирошников А.Ю. (2019) Источники и механизмы опреснения морских вод в заливах Цивольки и Седова (Новая Земля) по изотопным (δD , $\delta^{18}\text{O}$) данным. *Океанология* **59**(6), 836–847
- Дубинина Е.О., Мирошников А.Ю., Коссова С.А., Щука С.А. (2019) Модификация опресненных вод на шельфе моря Лаптевых: связь изотопных параметров и солености. *Геохимия* **64**(1), 3–19.
- Dubinina E.O., Miroshnikov A.Yu., Kossova S.A., Shchuka S.A. (2019) Modification of the Laptev Sea Freshened Shelf Waters based on Isotope and Salinity Relations. *Geochem. Int.* **57**(1), 1–19.
- Дубинина Е.О., Коссова С.А., Мирошников А.Ю., Кокряцкая Н.М. (2017) Изотопная (δD , $\delta^{18}\text{O}$) систематика вод морей арктического сектора России. *Геохимия* **11**, 1041–1052.
- Dubinina, E.O., Kossova, S.A., Miroshnikov, A.Y. et al. (2017) Isotope (δD , $\delta^{18}\text{O}$) systematics in waters of the Russian Arctic seas. *Geochem. Int.* **55**(11), 1022–1032
- Залогин Б.С., Косарев А.Н. Моря. М., 1999, 400 с.
- Маккавеев П.Н., Полухин А.А., Селиверстова А.М., Степанова С.В., Чульцова А.Л., Артемьев В.А. (2018) Растворенный неорганический углерод в приустьевом районе реки Лена: результаты экспедиций 2015 и 2017 гг. *Океанология* **58**(4), 565–577.
- Aagard K. (1989) The Role of Sea Ice and Other Fresh Water in the Arctic Circulation. *J. Geophys. Res.* **94**(10), 14485–14498.
- Aagard K., Coachman L.K., Carmack E. (1981) On the Halocline of the Arctic Ocean. *Prog. Oceanography* **28**(6), 529–545.
- Alling V., Porcelli D., Morth C.-M., Anderson L.G., Sanchez-Garcia L., Gustafsson O., Andersson P.S., Humborg C. (2012) Degradation of terrestrial organic carbon, primary production and out-gassing of CO_2 in the Laptev and East Siberian Seas as inferred from d^{13}C values of DIC. *Geochim. Cosmochim. Acta* **95**, 143–159.
- Alling V., Sanchez-Garcia L., Porcelli D., Pugach S., Vonk J.E., van Dongen B., Morth C.M., Anderson L.G., Sokolov A., Andersson P., Humborg C., Semiletov I., Gustafsson O. (2010) Nonconservative behavior of dissolved organic carbon across the Laptev and East Siberian seas. *Global Biogeochem. Cycles* **24**(4), GB4033.
- Anderson L.G., Jutterström S., Hjalmarsson S., Wählström I., Semiletov I.P. (2009) Out-gassing of CO_2 from Siberian Shelf seas by terrestrial organic matter decomposition. *Geophys. Res. Lett.* **36**(20), L20601.
- Anderson L.G., Olsson K., Chierici M. (1998) A carbon budget for the Arctic Ocean. *Global Biogeochem. Cycles* **12**(3), 455–465.
- Assayag N., Rive K., Ader M., Jezequel D., Agrinier P. (2006) Improved method for isotopic and quantitative analysis of dissolved inorganic carbon in natural water samples. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **20**, 2243–2251.
- Bacastow R., Keeling C.D., Lueker T.J., Wahlen M. (1996) The ^{13}C Suess effect in the world surface oceans and its implications for oceanic uptake of CO_2 : Analysis of observations at Bermuda. *Global Biochem. Cycles* **10**(2), 335–346
- Bauch D., Cherniavskaya E., Timokhov L. (2016) Shelf basin exchange along the Siberian continental margin: Modification of Atlantic Water and Lower Halocline Water. *Deep-Sea Res.* **115**, 188–198.
- Bauch D., Erlenkeuser H., Stanovoy V. (2003) Freshwater distribution and brine waters in the southern Kara Sea in summer 1999 as depicted by $\delta^{18}\text{O}$ results. *Siberian river run-off in the Kara Sea* (Ed. Stein R.). Amsterdam: Elsevier, 73–90.
- Bauch D., Hölemann J., Nikitina A., Wegner C., Janout M., Timokhov L.A., Kassens H. (2013) Correlation of river water and local sea-ice melting on the Laptev Sea shelf (Siberian Arctic). *J. Geophys. Res.* **118**, 550–561.
- Bauch D., Hölemann J., Willmes S., Gröger M., Novikhin A., Nikulina A., Kassens H., Timokhov L. (2010) Changes in distribution of brine waters on the Laptev Sea shelf in 2007. *J. Geophys. Res.* **115**, C11008.
- Bauch D., Hölemann J.A., Dmitrenko I.A. et al. (2012) Impact of Siberian coastal polynyas on shelf-derived Arctic Ocean halocline waters. *J. Geophys. Res.* **117**, C00G12.
- Bauch D., Polyak L., Ortiz J.D. (2015) A baseline for the vertical distribution of the stable carbon isotopes of dissolved inorganic carbon ($\delta^{13}\text{C}$ DIC) in the Arctic Ocean. *Arktos* **1**, 15.
- Bauch D., Torres-Valdes S., Polyakov I., Novikhin A., Dmitrenko I., McKay J., Mix. A. (2014) Halocline water modification and along-slope advection at the Laptev Sea continental margin. *Ocean Sci.* **10**, 141–154.
- Bauch, D., Erlenkeuser H., and Andersen N. (2005) Water mass processes on Arctic shelves as revealed from ^{18}O of H_2O . *Glob. Planet. Change* **48**, 165–174.
- Brezgunov V.S., Debolskii V.K., Nechaev V.V. (1983) Characteristics of the formation and salinity upon mixing of sea

- and river waters in the Barentz and Kara Seas. *Water Resources* **9**(4), 335-344.
- Cauwet G. and Sidorov I. (1996) The biogeochemistry of Lena River: organic carbon and nutrients distribution. *Mar. Chem.* **53**, 211-227.
- Cooper L.W., McClelland J.W., Holmes R.M., Raymond P.A., Gibson J.J., Guay C.K., Peterson B.J. (2008) Flow-weighted values of runoff tracers ($\delta^{18}\text{O}$, DOC, Ba, alkalinity) from the six largest Arctic rivers. *Geophys. Res. Lett.* **35**(18), GL035007.
- Cooper L.W., Whitley T.E., Grebmeier J.M., Weingartner T. (1997) The nutrient, salinity, and stable oxygen isotope composition of Bering and Chukchi Seas waters in and near the Bering Strait. *J. Geophys. Res.* **102**, 12563-12573.
- Cox G.F.N., Weeks W.F. (1974) Salinity variations in sea ice. *Journ. Glac.* **13**(67), 109-120.
- Craig H., Gordon L. (1965) Deuterium and oxygen-18 variations in the ocean and the marine atmosphere. *Stable Isotopes in Oceanographic Studies and Paleotemperatures, Spolletto, Italy* (Ed. Tongiogi E.V., Lishi E.F., Pisa.), 9-130.
- Ekwurzel B., Schlosser P., Mortlock R., Fairbanks R. (2001) River runoff, sea ice meltwater, and Pacific water distribution and mean residence times in the Arctic Ocean. *J. Geophys. Res.* **106**, 9075-9092.
- Erlenkeuser H., Cordt H.H., Simstich J., Bauch D., Spielhagen R.F. (2003) DIC stable carbon isotope pattern in the surface waters of the southern Kara Sea, September 2000. In *Siberian River Run-off in the Kara Sea* (Ed. Stein R.). Amsterdam: Elsevier, 281-307.
- ESRL Global Monitoring Division (NOAA ESRL GMD), <https://www.esrl.noaa.gov/gmd/>
- Galimov E.M. (2004) The pattern of $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ versus HI/OI relation in recent sediments as an indicator of geochemical regime in marine basins: comparison of the Black Sea, Kara Sea, and Cariaco Trench. *Chemical Geology* **204**, 287-301
- Galimov E.M., Kodina L.A., Stepanets O.V., Korobeinik G.S. (2006) Biogeochemistry of the Russian Arctic. Kara Sea: Research Results under the SIRRO Project, 1995-2003. *Geochem. Int.* **44**(11), 1053-1104.
- Griffith D.R., McNichol A.P., Xu L., McLaughlin F.A., Macdonald R.W., Brown K.A., Eglinton T.I. (2012) Carbon dynamics in the western Arctic Ocean: insights from full-depth carbon isotope profiles of DIC, DOC, and POC. *Biogeosciences* **9**, 1217-1224
- Gruber N., Keeling C.D., Bacastow R.B., Guenther P.R., Lueker T.J., Wahlen M., Meijer H.A.J., Mook W.G., Stocker T.F. (1999) Spatiotemporal patterns of carbon-13 in the global surface oceans and the oceanic Suess effect. *Global Biogeochem. Cycles* **13**, 307-335.
- Johnson M.A., Polyakov I.V. (2001) The Laptev Sea as a source for recent Arctic Ocean salinity changes. *Geophys. Res. Lett.* **28**(10), 2017-2020
- Kassens H., Bauch H.A., Dmitrenko I.A., Eicken H., Hubberten H.-W., Melles M., Thiede J., Timokhov L.A. (2012) *Land-Ocean Systems in the Siberian Arctic: Dynamics and History*. Springer Science & Business Media, 711 p.
- Kroopnick P.M. (1985) The distribution of ^{13}C of ΣDIC in the world oceans. *Deep-Sea Res.* **32**(1), 57-87
- Létolle R., Martin J., Thomas A., Gordeev V., Gusarova S., Sidorov I. (1993) ^{18}O abundance and dissolved silicate in the Lena delta and Laptev Sea (Russia). *Mar. Chem.* **43**, 47-64.
- Lynch-Stieglitz J., Stocker T.F., Broecker W., Fairbanks R.G. (1995) The influence of air-sea exchange on the isotopic composition of oceanic carbon: observation and modeling. *Global Biogeochem. Cycles* **9**(4), 653-665.
- Moreau S., Vancoppenolle M., Bopp L., Aumont O., Madec G., Delille B., Tison J.-L., Barriat P.-Y., Goosse H. (2016) Assessment of the sea-ice carbon pump: Insights from a three-dimensional ocean-sea-ice biogeochemical model (NEMO-LIM-PISCES). *Elem. Sci. Anth.* **4**. <https://doi.org/10.12952/journal.elementa.000122>
- Mueller-Lupp T., Erlenkeuser H., Bauch H.A. (2003) Seasonal and interannual variability of Siberian river discharge in the Laptev Sea inferred from stable isotopes in modern bivalves. *Boreas* **32**(2), 292-303.
- Naidu A.S., Cooper L.W., Finney B.P., MacDonald R.W., Alexander C., Semiletov I.P. (2000) Organic carbon isotope ratios [^{13}C] of Arctic Amerasian continental shelf sediments. *J. Earth Sci.* **89**, 522-532.
- Ortiz J.D., Mix A.C., Wheeler P.A., Key R.M. (2000) Anthropogenic CO_2 invasion into the northeast Pacific based on concurrent $\delta^{13}\text{C}(\text{DIC})$ and nutrient profiles from the California current. *Global Biogeochem. Cycles* **14**(3), 917-929.
- Ostlund H.G., Hut G. (1984) Arctic Ocean Water Mass Balance From Isotope Data. *J. Geophys. Res.* **89**, 6373-6381.
- Pokrovsky O.S., Manasypov R.M., Loiko S., Shirokova L.S. et al. (2015) Permafrost coverage, watershed area and season control of dissolved carbon and major elements in western Siberian rivers. *Biogeosciences*, **12**, 6301-6320.
- Redfield A.C., Friedman I. (1969) The effect of meteoric water, melt water and brine on the composition of polar sea water and of the deep waters of the ocean. *Deep-Sea Res.* **16**, 197-214
- Rysgaard S., Glud R.N., Sejr M.K., Bendtsen J., Christensen P.B. (2007) Inorganic carbon transport during sea ice growth and decay: A carbon pump in polar seas. *J. Geophys. Res.* **112**, C03016.
- Saumik S., Dalai T.K., Pattanaik J.K., Rai S.K., Mazumdar A. (2015) Dissolved inorganic carbon (DIC) and its $\delta^{13}\text{C}$ in the Ganga (Hooghly) River estuary, India: Evidence of DIC generation via organic carbon degradation and carbonate dissolution. *Geochim. Cosmochim. Acta* **165**, 226-248.
- Schlosser P., Bauch D., Fairbanks R., Bonisch G. (1994) Arctic river-runoff: mean residence time on the shelves and in the halocline. *Deep-Sea Res.* **41**(7), 1053-1068.
- Schmittner A., Gruber N., Mix A.C., Key R.M., Tagliabue A., Westberry T.K. (2013) Biology and air-sea gas exchange controls on the distribution of carbon isotope ratios ($\delta^{13}\text{C}$) in the ocean. *Biogeosciences* **10**, 5793-5816.
- Semiletov I., Dudarev O., Luchin V., Charkin A., Shin K.-H., Tanaka N. (2005) The East Siberian Sea as a transition zone between Pacific-derived waters and Arctic shelf waters. *Geophys. Res. Lett.* **32**, L10614.
- Tagliabue A., Bopp L. (2008) Towards understanding global variability in ocean carbon-13. *Global Biogeochem. Cycles* **22**, GB1025.
- Waite A.M., Gustafsson O., Tiselius P. (2005) Linking ecosystem dynamics and biogeochemistry: sinking fractionation of organic carbon in a Swedish fjord. *Limnol. Oceanogr.* **50**(2), 658-671.
- Wakatsuchi M., Ono N. (1983) Measurements of salinity and volume of brine excluded from growing sea ice. *J. Geophys. Res.* **88**, 2943-2951.
- Walsh J.J. et al. (1989) Carbon and nitrogen cycling within the Bering/Chukchi seas: Source regions for organic matter effecting AOU demands of the Arctic Ocean. *Prog. Oceanogr.* **22**, 277-359.
- Zhang J., Quay P., Wilbur D. (1995) Carbon isotope fractionation during gas-water exchange and dissolution of CO_2 . *Geochim. Cosmochim. Acta* **59**, 107-114.