

УДК 551.465

## ХАРАКТЕРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ДИНАМИКИ КАРБОНАТНЫХ ПАРАМЕТРОВ ВОД ВОСТОЧНОЙ ЧАСТИ МОРЯ ЛАПТЕВЫХ

© 2015 г. И. И. Пипко<sup>1,2</sup>, С. П. Пугач<sup>1</sup>, И. П. Семилетов<sup>1,2</sup><sup>1</sup>Тихоокеанский океанологический институт им. В.И. Ильичева ДВО РАН, Владивосток<sup>2</sup>Томский политехнический университет, Томск

e-mail: irina@poi.dvo.ru

Поступила в редакцию 09.08.2013 г., после доработки 04.02.2014 г.

В работе представлены результаты исследований карбонатной системы вод, выполненных в сентябре 2011 г. на внутреннем, среднем и внешнем шельфе восточной части моря Лаптевых. Показано, что основным фактором, контролирующим карбонатную химию шельфовых вод в теплый сезон, является значительный терригенный сток. Поверхностные воды внутреннего и среднего шельфа восточной части моря Лаптевых в осенний сезон являются поставщиком углекислого газа в атмосферу, а внешнего — стоком для атмосферного CO<sub>2</sub>. Установлено, что в настоящее время воды внутреннего шельфа восточной части моря Лаптевых во всей водной толще уже являются коррозионными по отношению к карбонату кальция. Поверхностные и придонные воды среднего шельфа также недосыщены по отношению к арагониту. Показано, что основными факторами, определяющими обнаруженное недосыщение, является существенный объем пресных вод, поступающих с речным стоком и в результате таяния льда, а также большое количество лабильного аллохтонного органического вещества, вовлекаемого на шельфе в современный биогеохимический цикл. Проведенные исследования показали, что шельфовые воды восточной части моря Лаптевых являются одной из самых коррозионных по отношению к карбонату кальция зон Мирового океана.

DOI: 10.7868/S0030157415010141

### ВВЕДЕНИЕ

Северный Ледовитый океан (СЛО) является одним из наиболее чувствительных к климатическим изменениям регионов. СЛО составляет только 4% от площади Мирового океана, но при этом получает около 10% от общепланетарного речного стока и окружен мерзлотой, которая является природным хранилищем огромного количества лабильного органического вещества (ОВ), активно вовлекающегося в современный биогеохимический цикл [9]. Высвобождение ОВ из арктической мерзлоты — один из наиболее действенных механизмов, определяющих перераспределение углерода между наземным, океаническим и атмосферным резервуарами [30, 42]. Известно, что в последние десятилетия скорость роста температуры воздуха в Арктике почти вдвое выше, чем в среднем в мире [30], что проявляется как в интенсификации таяния льда, увеличении речного стока, так и в активизации разрушения мерзлоты. Это вызывает особый интерес в контексте подкисления океана.

Арктические шельфовые моря являются одной из наиболее биогеохимически активных природных сред, и море Лаптевых — яркий тому пример. Море Лаптевых (а особенно его восточная часть) подвержено влиянию интенсивного притока

пресных вод, а также получает большое количество наземного ОВ, как с речным стоком, так и в результате береговой эрозии [6, 40, 42, 43, 47]. Вследствие изменения климата подобные условия способствуют прогрессирующему снижению насыщения вод карбонатом кальция, однако степень происходящих изменений и их последствия остаются неизвестными. Можно ожидать, что негативное влияние подкисления океана будет иметь самые тяжелые последствия для экосистем холодных морей высоких широт, где природные концентрации карбонат-ионов и буферная емкость вод низки. Так, например, исследования комбинированного воздействия подкисления и распреснения морской воды на доминирующий вид птероподовых в полярных областях показало, что уменьшение подвижности и смертность планктонных организмов особенно велики, когда рН и соленность снижаются одновременно [34]. Развитие подобных условий наиболее реалистично в морях Восточной Арктики, где так называемое “арктическое усиление” (Arctic amplification), система положительных обратных связей, определяет максимально выраженные изменения климата [44].

В работе представлены новые результаты детального исследования карбонатной системы вод

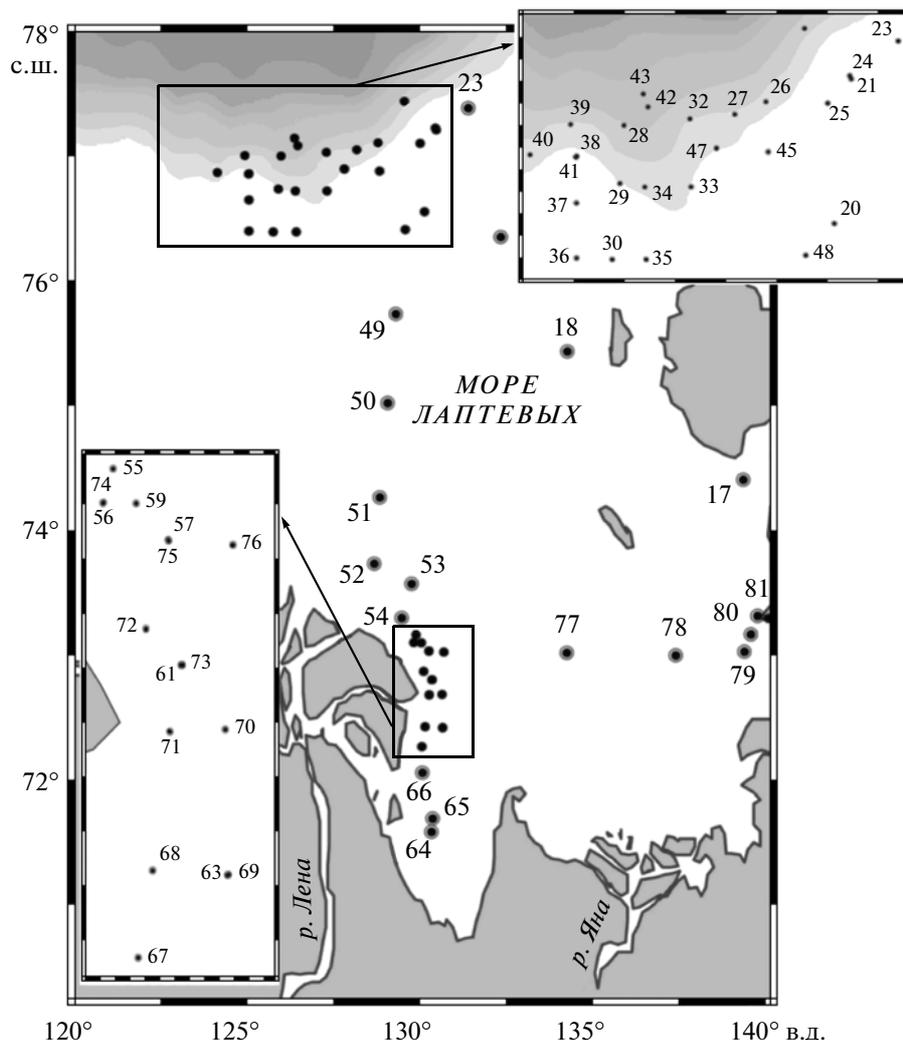


Рис. 1. Район исследований, сентябрь 2011 г.

восточной части моря Лаптевых, целью которого является оценка современного состояния морской буферной системы на внутреннем, среднем и внешнем шельфе в теплый сезон и идентификация основных факторов, определяющих ее изменчивость.

#### МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В рамках экспедиции на НИС “Академик М.А. Лаврентьев” проведены исследования на внутреннем, среднем и внешнем шельфе моря Лаптевых, а также выполнена глубоководная (650 м) станция над континентальным склоном восточной части моря Лаптевых (рис. 1).

В осенний сезон с 18 по 30 сентября 2011 г. в море Лаптевых было выполнено 65 комплексных океанографических станций. Пробы морской воды отбирались с использованием 12-ти позиционного пробоотборника ROSETTE 1015, осна-

щенного CTD-зондом SeabirdSBE 9plus и дополнительными датчиками, которые позволяли определять в водном столбе фотосинтетически-активную радиацию (PAR), мутность, флуоресценцию, характеризующую распределение хлорофилла, окрашенную фракцию растворенного органического вещества (CDOM), а также концентрацию растворенного кислорода. Растворенный кислород был измерен также модифицированным методом Винклера [8]; на отдельных станциях спектрофотометрическим методом были определены концентрации хлорофилла “а”. Полученные данные были использованы для калибровки датчиков содержания хлорофилла и кислорода. На 58 станциях измерялись также параметры карбонатной системы (pH в шкале “total” и общая щелочность, Ат) и биогенные элементы (кремний, фосфаты, нитраты, нитриты, аммоний). Используемые методы определения

карбонатных параметров и биогенных элементов детально представлены в работах [13, 38, 40, 41].

Два других параметра карбонатной системы (общий неорганический углерод,  $C_T$  и парциальное давление углекислого газа,  $pCO_2$ ), а также степени насыщения вод кальцитом и арагонитом были рассчитаны из измеренных параметров (рН и  $A_T$ ) с использованием программы CO2SYS [33] и констант диссоциации угольной кислоты, предложенных Мирбахом [35] и переформулированных в 1987 г. [20].

В соответствии с предшествующими исследованиями, на акватории моря Лаптевых выделены основные смешивающиеся воды: речные, талые и морские атлантического происхождения [16, 29]. Для оценки вклада каждой из них были рассчитаны их фракции с использованием уравнений массового баланса и величин общей щелочности и солености как консервативных трассеров вод [12, 49]:

$$\begin{aligned} f_{MW} + f_{RW} + f_{AW} &= 1, \\ f_{MW} S_{MV} + f_{RW} S_{RW} + f_{AW} S_{AW} &= S_{meas}, \\ f_{MW} A_{T\_MV} + f_{RW} A_{T\_RW} + f_{AW} A_{T\_AW} &= A_{T\_meas}, \end{aligned}$$

где  $f_{MW}$ ,  $f_{RW}$ ,  $f_{AW}$  — доли смешивающихся талых, речных и атлантических вод в выделенном фрагменте воды, а  $S_{MV}$ ,  $S_{RW}$ ,  $S_{AW}$ , и  $A_{T\_MV}$ ,  $A_{T\_RW}$ ,  $A_{T\_AW}$  — соответственно, их соленость и общая щелочность.  $S_{meas}$  и  $A_{T\_meas}$  — соленость и общая щелочность измеряемых проб.

Эффективность любого трассера вод определяется как его консервативностью, так и соотношением “сигнал/шум”. Для подтверждения достоверности параметра — общая щелочность как трассера разделяемых водных масс в исследуемом регионе был рассчитан так называемый градиент эффективности, представляющий собой отношение разницы общей щелочности к разнице солености смешивающихся вод [31]. Рассчитанные градиенты (66.2 и 40.6 мкмоль/г для смешения талых и речных вод с атлантическими водами, соответственно, и 150.9 мкмоль/г для пары речные-талые воды) значительно превосходили точность определения общей щелочности (3 мкмоль/кг).

Наибольшую неопределенность в расчеты фракций водных масс вносит определение конечного члена каждого из параметров, характеризующих смешивающиеся воды. Для характеристики талых вод были использованы величины, предложенные в работе [49] (соленость  $4 \pm 1\%$ , общая щелочность  $263 \pm 65$  мкмоль/кг), для атлантических вод — параметры, измеренные в ядре теплых атлантических вод в экспедиции на НИС “Академик М.А. Лаврентьев” в сентябре 2011 г. (соленость  $34.89 \pm 0.01\%$ , общая щелочность  $2306 \pm 2$  мкмоль/кг), для речных вод — приведен-

ные в работах [25, 26] (соленость 0‰, общая щелочность 913 мкмоль/кг).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

**Метеорологическая ситуация.** В летние месяцы (июнь—август) 2011 г. над арктическим бассейном располагалась зона повышенного, а над материковой частью пониженного атмосферного давления. По данным реанализа (<http://www.cdc.noaa.gov>) осредненное значение меридиональной скорости ветра составляла 1.5 м/с, а зональной — 3.5 м/с, что определяло слабые сгонные восточные и юго-восточные ветры со средней скоростью 4 м/с и создавало оптимальные условия для таяния льда и выноса его в Северный Ледовитый океан. По данным ААНИИ (<http://www.aagi.nw.ru>) кромка льда в середине сентября была смещена до  $82^\circ$  с.ш., и практически вся акватория моря Лаптевых была свободна ото льда, что также способствовало растеканию теплых распресненных вод реки Лены. В Восточно-Сибирском море ледовая обстановка, напротив, была сложная. Подавляющая часть моря была занята ледяными массивами: Новосибирским и отрогом Айонского океанического. Южная периферия кромки льда в течение лета не сместилась севернее  $73^\circ$  с.ш., а талые воды под действием восточных и юго-восточных ветров выносились в море Лаптевых.

В сентябре ситуация резко изменилась — над арктическим бассейном стал господствовать циклон. Ветер сменил направление на северное и северо-западное и усилился. Нашим исследованиям в море Лаптевых предшествовали два штормовых события, во время которых скорость ветра достигала 15 м/с. Сильный ветер и безледность создавали благоприятные условия для глубокого ветрового перемешивания.

**Гидрологическая ситуация.** Высокая изменчивость солености вод моря Лаптевых связана с влиянием материкового стока, образованием/таянием ледового покрова, а также инициируемыми ветром течениями, определяющим фактором для которого служит доминирующая атмосферная циркуляция [22, 39].

Осенний сезон в море Лаптевых характеризуется значительным снижением материкового стока. Так, водность реки Лены, основного поставщика пресных вод, уменьшается до 33% от паводковых величин, т.е. от  $74034 \text{ м}^3/\text{с}$  в июне до  $24265 \text{ м}^3/\text{с}$  в сентябре (<http://rims.unh.edu>).

Вклад двух других источников пресных вод во время работ был даже менее значителен: количество атмосферных осадков в сентябре не превышало 9% от годового объема [17], а процесс таяния льда сменился быстрым охлаждением поверхностных вод, предшествующим льдообразованию.

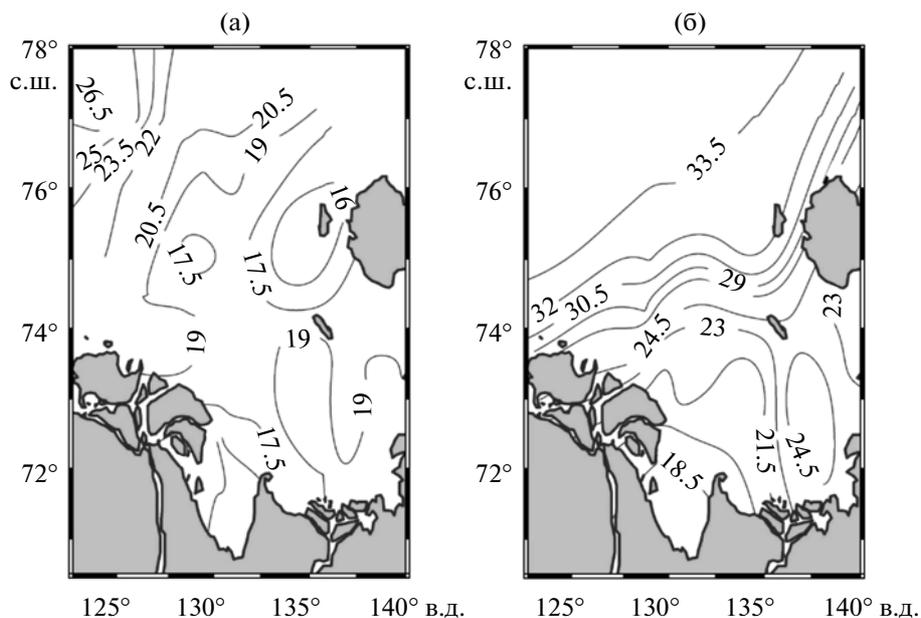


Рис. 2. Распределение величин солености (‰) в поверхностном (а) и придонном (б) слоях.

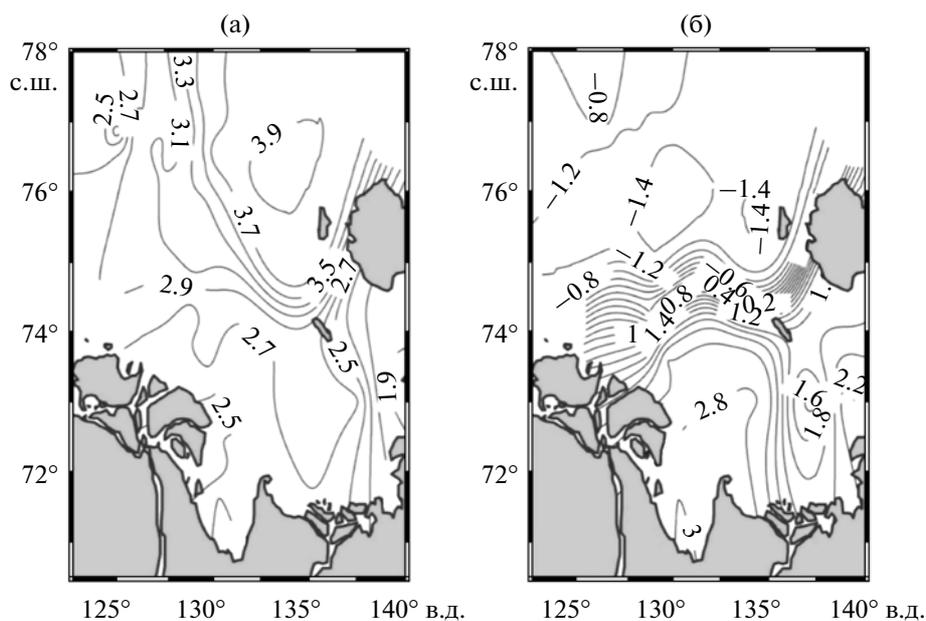


Рис. 3. Распределение температуры (°С) в поверхностном (а) и придонном (б) слоях.

В исследуемый период соленость поверхностных вод изменялась от 8.44 до 29.26‰, в придонном слое диапазон изменчивости составлял 14.79–34.44‰. Минимальные солености были обнаружены в придельтовой зоне, на севере полигона ее значения достигали максимальных величин (рис. 2). Некоторое снижение солености в поверхностном слое наблюдалось в линзе речных вод, локализованной северо-восточнее дельты

Лены. Отметим, что линза речных вод прослеживалась также и по гидрохимическим характеристикам.

В поверхностном слое пространственное распределение температуры имело мозаичный характер, прослеживалась слабая тенденция повышения температуры с увеличением широты (рис. 3). В придонном слое была выявлена устойчивая тенденция понижения температуры к северу ( $r = -0.94, n = 57$ ).

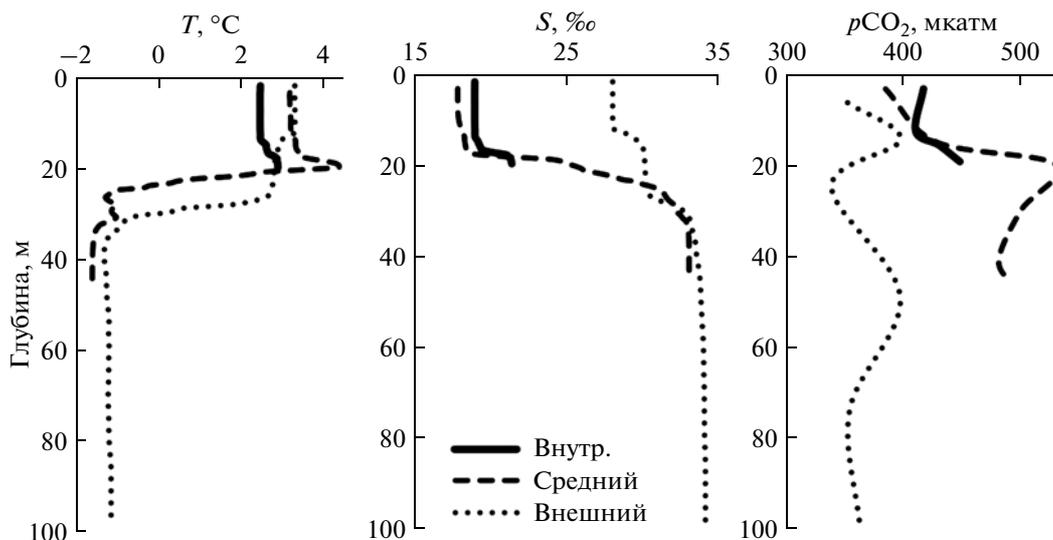


Рис. 4. Вертикальное распределение температуры ( $T$ ), солёности ( $S$ ) и  $p\text{CO}_2$  на внутреннем, среднем и внешнем шельфе.

Содержание речных вод в поверхностном слое варьировалось от 21 до 81% со средним значением 43%. Наибольшие доли речных вод были рассчитаны вблизи основных проток р. Лены, минимальные – на северо-западе полигона. Несмотря на то, что работы выполнялись в период наибольшей площади открытой воды, содержание талых вод даже в поверхностном слое составляло, в среднем, 6%, достигая максимальных величин 18–24% только на востоке полигона вблизи проливов Новосибирских островов. Последнее может быть связано с поступлением вод из западной части Восточно-Сибирского моря, где наблюдалась более сложная ледовая обстановка – льды сплоченностью до 8 баллов не отступали севернее  $73^\circ$  с.ш. Повышенные фракции талых вод отмечались и в южной части придельтовой зоны (10–14%). На севере, северо-западе исследуемого района фракция талых вод характеризовалась отрица-

тельными значениями, что свидетельствовало о присутствии рассолов [16, 49].

Согласно предшествующим исследованиям [29], на шельфе моря Лаптевых можно выделить три области – внутренний (с глубинами до 20 м), средний (20–50 м) и внешний (50–200 м) шельф. Распределение гидрологических характеристик в каждой из этих зон имело свои особенности (рис. 4).

На внутренней части шельфа солёность в поверхностном слое изменялась в широком диапазоне (таблица). При этом градиенты между солёностью поверхностного и придонного слоя были, за редким исключением, малы и на многих станциях воды были перемешаны от поверхности до дна. Распределение температуры в водном столбе на внутреннем шельфе также было близко к однородному (таблица). Независимо от глубины места разница температур поверхностного и придонного слоев редко превышала  $0.5^\circ\text{C}$ , а максимальное различие достигало  $1.15^\circ\text{C}$ . Пространственные

Распределение гидрологических параметров на шельфе восточной части моря Лаптевых (в скобках указано среднее значение)

	Температура, $^\circ\text{C}$		Солёность, ‰	
	поверхностный слой	придонный слой	поверхностный слой	придонный слой
Внутренний шельф, $n = 25$	1.34–3.37 (2.35)	1.86–3.38 (2.67)	8.44–19.86 (17.01)	14.79–26.59 (19.55)
Средний шельф, $n = 12$	2.06–3.96 (3.07)	–1.62–3.07 (0.06)	15.71–21.94 (18.70)	22.51–33.5 (30.72)
Внешний шельф, $n = 20$	1.91–4.23 (3.33)	–1.64...–0.82 (–1.19)	18.33–29.26 (22.08)	33.31–34.44 (34.08)

вариации отличались большим разбросом, в поверхностном слое температура изменялась от 1.34 до 3.37°C, в придонном — от 1.86 до 3.38°C (таблица). В пространственном распределении величин поверхностной температуры и солёности в исследуемой части внутреннего шельфа какой-либо тенденции обнаружено не было, в придонных водах была выявлена слабая тенденция снижения температуры и роста солёности с увеличением широты.

Отметим, что на внутреннем шельфе была выполнена вторая съёмка — после двух интенсивных штормов стратификация вод была разрушена, а через 3–4 дня при повторных работах она начала восстанавливаться, особенно в придельтовой зоне на траверзе основных протоков. На поверхности вода стала значительно холоднее и наблюдалась инверсия температуры — у дна она была выше по сравнению с поверхностным слоем. В солёности также произошли изменения — ее значения на поверхности уменьшились, а в придонном слое либо остались без изменений, либо несколько возросли.

На среднем шельфе воды были стратифицированы в значительно большей степени. Следует отметить, что устойчивая стратификация вод контролировалась, главным образом, солёностью, что типично для арктических морей [18]. Поверхностные температуры были выше значений, характерных для внутреннего шельфа, а в придонном, напротив, ниже, достигая отрицательных величин (таблица). На профиле распределения температуры были выявлены промежуточные экстремумы (рис. 4), отсутствующие на внутреннем шельфе. Теплые промежуточные воды находились в области пикноклина — на глубине 15–20 м был обнаружен прогретый слой с разницей температуры с верхним перемешанным слоем от 0.7 до 2.4°C. Согласно Дмитренко с соавторами [21], простейшее объяснение его формирования — изопикническая фронтальная конвергенция нагретых шельфовых вод под линзу речных вод. Этот механизм становится наиболее важным в годы, когда атмосферное воздействие вынуждает речное пятно перемещаться далеко на север. Подобная метеорологическая ситуация наблюдалась и в 2011 г., когда в тёплый сезон над исследуемой акваторией доминировал антициклон, определяющий перенос распреснённых вод к северу от дельты р. Лены. Тёплый промежуточный слой (ТПС) достаточно устойчив, он не разрушается во время осеннего охлаждения вод (и в результате штормовых ветров, как показали наши исследования) и может существовать до марта–апреля [15]. Ниже залегал слой минимума температур, обусловленный процессом зимней подледной конвекции, и их значения были близки к температуре замерзания воды при данной солёности. Ко дну наблюдалось некоторое повышение температуры.

На внешнем шельфе обнаружены наибольшие для всего района исследований величины солёности как в поверхностном, так и в придонном слоях (таблица). Распределение температуры характеризовалось значительной неоднородностью, в поверхностных водах были измерены и рассчитаны максимальные абсолютные и средние ее величины. Разницу в температуре поверхностных вод внутреннего и внешнего шельфов можно отнести к штормовым явлениям, вызвавшим перемешивание и выхолаживание вод на внутреннем шельфе. На профилях температуры на ряде станций так же, как и на среднем шельфе, были выявлены экстремумы, но разница между слоем минимума и придонными водами была уже более значима. При общей устойчивой тенденции снижения придонной температуры с юга на север ( $r = -0.94$ ,  $n = 57$ ) и аналогичных трендах на внутреннем и среднем шельфе, на внешнем шельфе прослеживалась слабая обратная зависимость — увеличение температуры придонных вод к северу ( $r = 0.48$ ,  $n = 20$ ), что свидетельствовало об усилении тепляющего влияния атлантических вод.

На большинстве станций, выполненных на внешнем шельфе, также был обнаружен ТПС. Зона его распространения была ограничена областью значительного влияния речных вод, где содержание последних в поверхностном слое достигало 40–45%. ТПС отсутствовал на станциях, выполненных на северо-западе района исследований, где солёность поверхностных вод была максимальной (до 29.26‰), а доля речных вод не превышала 30%.

Над материковым склоном была выполнена одна станция (рис. 1, ст. 43). Вертикальное распределение гидрологических параметров также имело характерные особенности (рис. 5). На этой станции доля речных вод в поверхностном слое составляла 30%, ТПС практически отсутствовал (разница в температуре поверхностного и подповерхностного слоев не превышала 0.3°C), а ниже пикноклина, начиная с глубины 220 м, был идентифицирован слой теплых промежуточных атлантических вод, выделенный по положительной температуре и характеризующийся в ядре солёностью 34.89‰ и температурой 1.90°C.

**Распределение гидрохимических параметров.** В районе исследований карбонатные параметры (измеренные величины  $A_T$ , рН и рассчитанные  $pCO_2$ ,  $C_T$  изменялись в широком диапазоне.

Величина  $A_T$  синхронно с солёностью увеличивалась с юга на север и от поверхности ко дну (рис. 6). Минимальные значения  $A_T$  были обнаружены в придельтовой зоне, где прямое влияние вод р. Лены снижало  $A_T$  до 1174 мкмоль/кг. Некоторое уменьшение величин  $A_T$  было отмечено в линзе распреснённых вод севернее дельты Лены. Ранее аналогичные линзы рек Оби и Енисея были

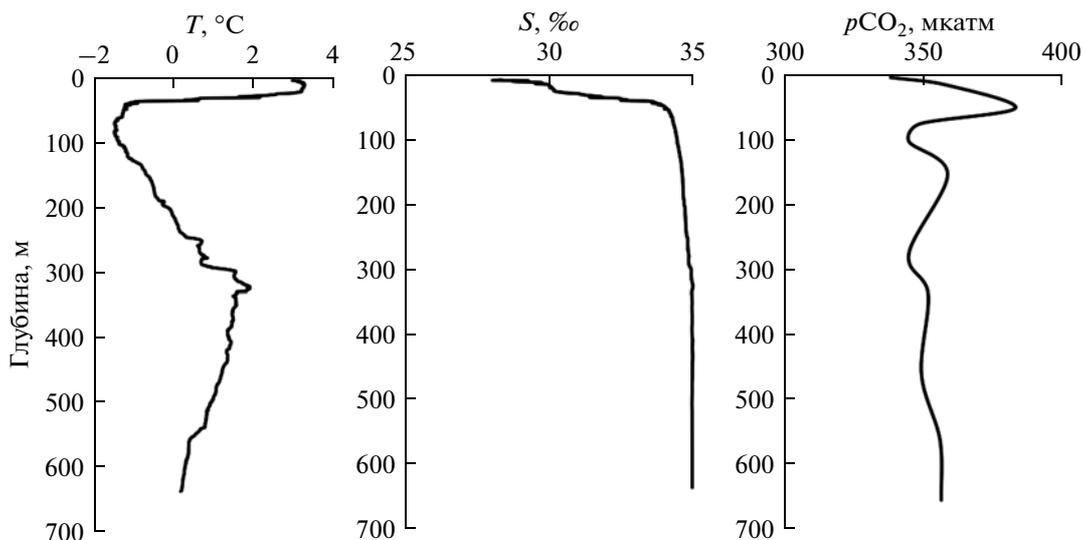


Рис. 5. Вертикальное распределение температуры ( $T$ ), солёности ( $S$ ) и  $p\text{CO}_2$  над континентальным склоном.

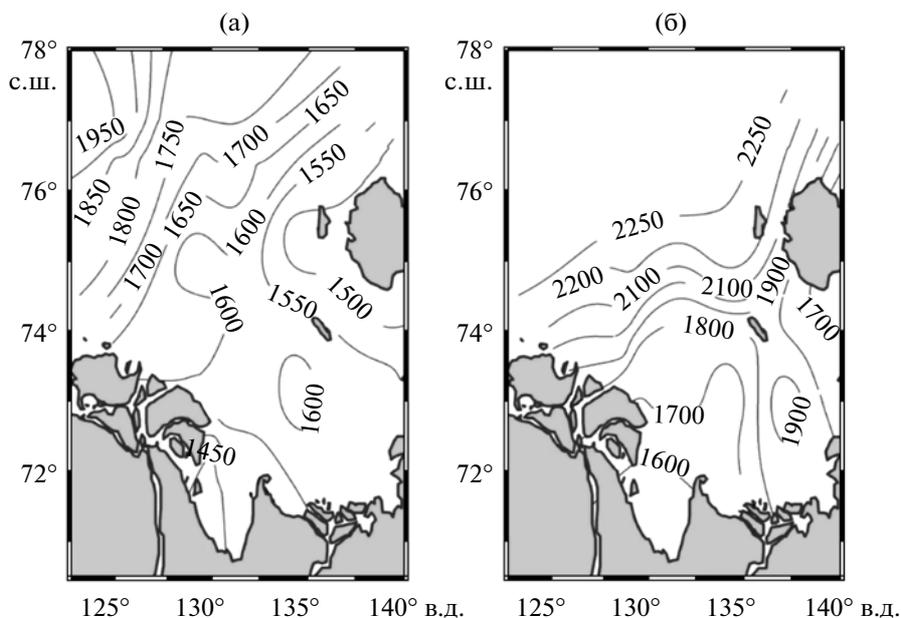
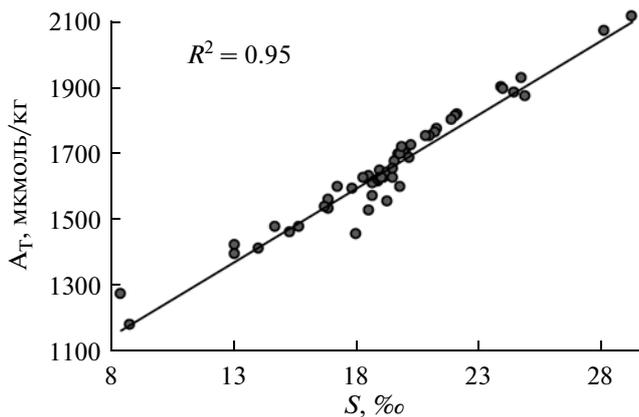


Рис. 6. Распределение величин общей щёлочности (мкмоль/кг) в поверхностном (а) и придонном (б) слоях.

идентифицированы по гидролого-гидрохимическим характеристикам и в Карском море [1]. Максимальные величины общей щёлочности (2305 мкмоль/кг) были измерены над континентальным склоном моря Лаптевых в слое теплых атлантических вод.

Обнаруженное отклонение распределения  $A_T-S$  от линейной зависимости (рис. 7) определялось вкладом пресных вод с различным отношением солёности и общей щёлочности. Более низкие отношения  $A_T/S$  были зафиксированы в юго-восточной части моря севернее Янского залива.

Возможно, здесь проявилось влияние вод р. Яны, в которых среднегодовая концентрация бикарбонат-иона почти в 2.5 раза ниже “ленских” величин [26]. Нельзя также исключить присутствия паводковых вод р. Лены с низким содержанием общей щёлочности [6]. В период максимального расхода интенсифицируется стокое течение от дельты р. Лены, которое усиливает общий прибрежный поток в восточном, северо-восточном направлении [10]. Отметим, что на основной части акватории вклад талых вод в динамику общей щёлочности (как и солёности) поверхностных



**Рис. 7.** Распределение величин общей щелочности ( $A_T$ ) относительно солености ( $S$ ) в поверхностном слое восточной части моря Лаптевых.

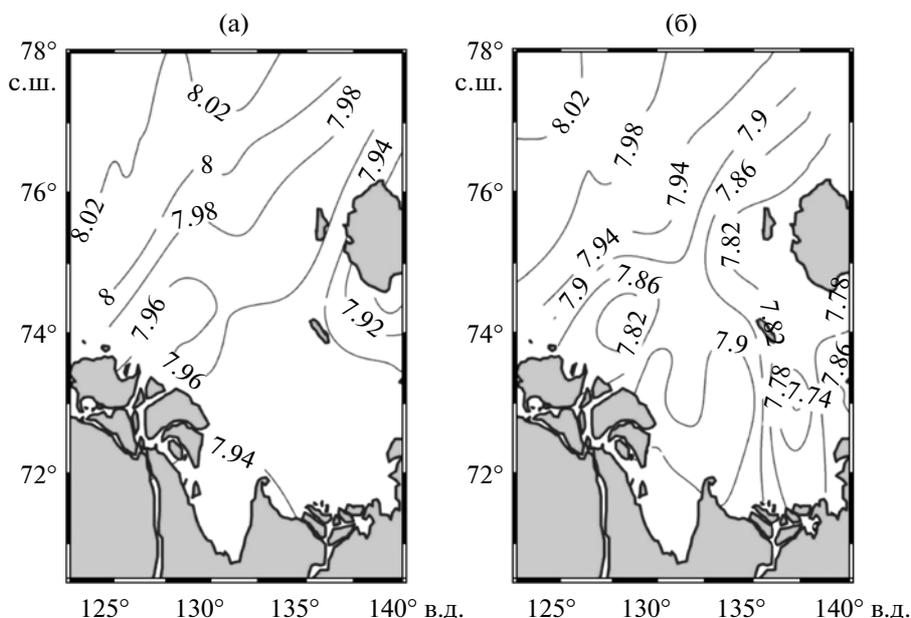
вод был незначителен, так как их доля составляла, в среднем, 6%. Но даже в зоне локализации наибольшего количества талых вод их присутствие, снижая общую щелочность и соленость, не вызвало изменения соотношения  $A_T/S$  [3].

Рассчитанные величины нормализованной общей щелочности в поверхностном слое изменялись от 2536 до 5284 мкмоль/кг со средним значением 3071 мкмоль/кг, также свидетельствуя о том, что под влиянием речного стока в той или иной степени находилась вся исследуемая акватория. Известно, что поверхностные арктические воды, удаленные от влияния материкового стока,

характеризуются нормализованной общей щелочностью не выше 2450 мкмоль/кг [5, 36].

Величины  $pH_{in situ}$  в поверхностном слое изменялись от 7.679 до 8.084 ед. рН (рис. 8). В их распределении прослеживалась общая тенденция возрастания с юга на север (коэффициент корреляции величин рН с широтой составил 0.72 и 0.55 для поверхностного и придонного слоев, соответственно) и снижения от поверхности ко дну (рис. 8). Отметим, что на внутреннем шельфе последняя закономерность прослеживалась очень слабо. На среднем и внешнем шельфе, в отличие от распределения величин общей щелочности, на профилях рН были обнаружены промежуточные экстремумы. Верхний подповерхностный минимум ассоциировался с ТПС, следующий экстремум (максимальные значения рН) был обнаружен в нижней части пикноклина и совпадал с минимальными концентрациями кремния, взвеси и низкими значениями CDOM. Еще один промежуточный минимум был обнаружен на глубоких северных станциях внешнего шельфа и над континентальным склоном в зоне отрицательных температур на глубине около 50 м.

Парциальное давление углекислого газа в поверхностных водах шельфа моря Лаптевых снижалось с юга на север (рис. 9), коэффициент корреляции величин  $pCO_2$  с широтой в поверхностном слое составлял  $-0.71$ . Максимальные для поверхностного слоя величины  $pCO_2$  (427 мкатм) были обнаружены вблизи дельты р. Лены и термоабразионного побережья Новосибирских островов,



**Рис. 8.** Распределение величин  $pH_{in situ}$  (ед. рН) в поверхностном (а) и придонном (б) слоях.

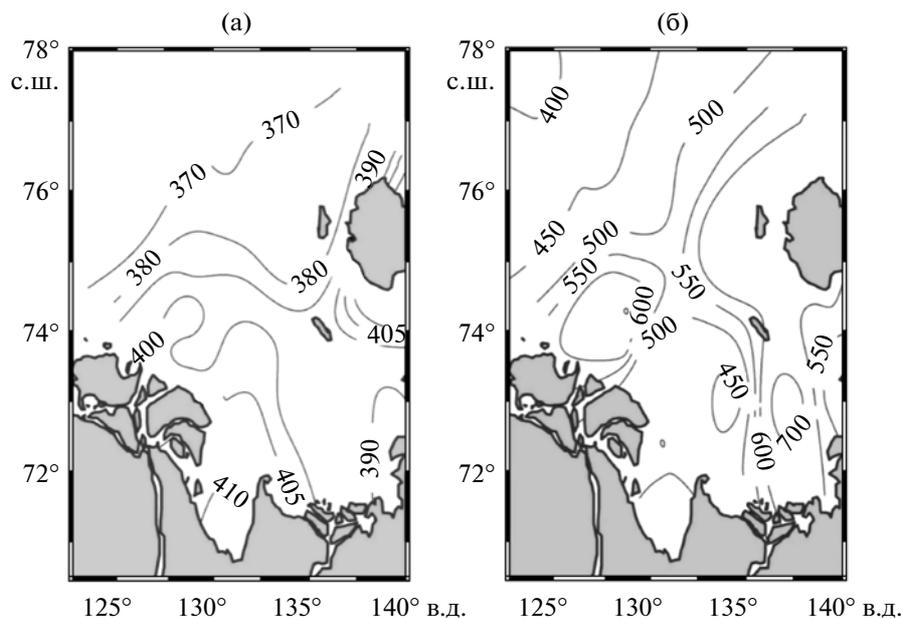


Рис. 9. Распределение величин  $p\text{CO}_2$  (мкатм) в поверхностном (а) и придонном (б) слоях.

минимальные (338 мкатм) — на севере района исследований. Корреляционная связь парциального давления углекислого газа с температурой в поверхностном слое отсутствовала, что нетипично для арктических морей в осенний сезон [4, 5, 37, 38].

Воды внутреннего шельфа во всей толще были, главным образом, пересыщены углекислым газом относительно атмосферных значений; ко дну наблюдалось небольшое повышение  $p\text{CO}_2$ . Невысокие вертикальные градиенты в распределении карбонатных параметров на внутреннем шельфе были связаны со слабой стратификацией, определяющей интенсивный вертикальный обмен в толще воды.

Вертикальное распределение  $p\text{CO}_2$  на среднем и внешнем шельфе, аналогично величинам рН, характеризовалось наличием экстремумов. Промежуточные максимумы ассоциировались с ТПС и слоем отрицательных температур, а минимум — с относительно холодным промежуточным слоем.

Наши данные показывают, что в летне-осенний сезон в море Лаптевых распределение параметров карбонатной системы характеризовалось значительной пространственной изменчивостью — как от поверхности ко дну, так и от внутреннего шельфа к внешнему. Поверхностные воды были неравновесны по отношению к атмосферному содержанию углекислого газа, являясь источником  $\text{CO}_2$  в атмосферу на юге и стоком на севере полигона. Наибольшее пересыщение было обнаружено в придельтовой зоне, где влияние речных вод было максимально, а также вблизи термоабразивного побережья. Процессы деструкции здесь

преобладали над продукцией ОВ, что также подтверждалось распределением относительных и абсолютных концентраций кислорода. Несмотря на то, что на севере района исследований величина  $p\text{CO}_2$  в морской воде была ниже атмосферного уровня, процессы фотосинтеза во время работ и здесь не играли определяющей роли. Наблюдаемые низкие величины  $p\text{CO}_2$  на северной периферии полигона можно отнести к последствиям процесса интенсивного фотосинтеза, имеющего место при отступании льда; во время исследований степень насыщения поверхностных вод кислородом не превышала 93%, а концентрации хлорофилла “а” не поднимались выше 1.3 мкг/л. Кроме того, работы выполнялись в период осеннего охлаждения вод и определенную роль мог играть термический фактор, что подтверждается одновременным недосыщением вод как углекислым газом, так и кислородом. Вклад талых вод, значительно недосыщенных углекислым газом, здесь был незначим.

На вертикальных профилях  $p\text{CO}_2$  на внутреннем шельфе не было обнаружено экстремумов, что совпадало с распределением других гидрохимических и гидрологических параметров — эти воды были, в основном, перемешаны от поверхности до дна в результате прошедших штормов и содержали большое количество речных вод. Во всей толще они были пересыщены или близки к равновесному состоянию по отношению к атмосферному содержанию  $\text{CO}_2$ . Последнее наблюдалось в нескольких точках на поверхности на востоке региона, где стратификация была более устойчивой, а концентрация талых вод была вы-

ше по отношению к другим районам шельфа. Несмотря на то, что талые воды существенно недосыщены  $\text{CO}_2$  [24], их доли (~15–20%) в общем объеме вод было недостаточно, чтобы значительно снизить  $p\text{CO}_2$  в воде по отношению к равновесным значениям.

Отметим, что полное перемешивание водной толщи до дна было ранее обнаружено в юго-западной части Восточно-Сибирского моря, что привело к прогреву придонных вод и донных осадков до температуры 2–3°C; это может обусловить вовлечение дополнительного ОВ как субстрата для образования  $\text{CO}_2$  в результате дестабилизации подводной мерзлоты [45].

На профилях  $p\text{CO}_2$  на среднем шельфе, как уже отмечалось выше, впервые появились экстремумы. Обнаруженный в слое пикноклина на среднем шельфе подповерхностный максимум  $p\text{CO}_2$  (рис. 4) ассоциировался с ТПС, расположенным в высокоградиентной зоне. Отметим, что в отличие от характеристик ТПС, обнаруженного в октябре 1995 г. [21], в конце сентября 2011 г. этот слой характеризовался значительно большими концентрациями кремния и низкими величинами флуоресценции; степень насыщения вод кислородом была выше относительно других слоев, но не достигала равновесных величин. Концентрация CDOM была здесь почти в два раза ниже по сравнению с поверхностными водами, величины кремния были снижены относительно перемешанного поверхностного слоя, но, в отличие от данных, приведенных в работе [21], не являлись минимальными для профиля. Такую межгодовую разницу в характеристиках ТПС можно отнести к динамике водных масс в год, предшествующий исследованиям. Так, в теплый сезон 1994 г. область распространения речных вод, обогащенных кремнием, была ограничена юго-восточной частью моря; в 2010 г., напротив, благодаря доминирующему антициклону распресненные речным стоком воды переносились далеко на север от дельты р. Лены (<http://www.cdc.noaa.gov>).

Основной причиной формирования данного положительного экстремума  $p\text{CO}_2$ , по нашему мнению, является температурный фактор – превышение температуры на 2–4 градуса относительно других горизонтов, и, в частности, поверхностного слоя, могло обеспечить наблюдаемую разницу в  $p\text{CO}_2$ . Кроме того, в ТПС наблюдались максимальные для профиля концентрации рассолов. Они могли быть связаны с устойчивой стратификацией вод, сформированной в предшествующий летне-осенний сезон 2010 г. В зимний сезон 2010–2011 гг. стекающие в процессе формирования льда рассолы (в том числе, и в результате перманентного льдообразования в полынье) не достигали дна, концентрируясь, главным образом, в слое над пикноклином. Таким образом, наличие

рассолов с высоким содержанием неорганического углерода и пересыщенных  $\text{CO}_2$ , могло быть дополнительным фактором, формирующим положительный экстремум  $p\text{CO}_2$ .

Второй промежуточный максимум  $p\text{CO}_2$  был обнаружен на глубоких станциях внешнего шельфа и над континентальным склоном на горизонте около 50 м (рис. 4, 5). Его происхождение не было связано с температурным фактором, так как он идентифицирован в зоне отрицательных температур (рис. 5). Ранее подобный слой был обнаружен в глубокой восточной части моря Лаптевых в сентябре 2009 г. [7]. По нашему мнению, наиболее вероятным источником этого слоя высоких значений  $p\text{CO}_2$  (и концентраций  $\text{CO}_2$ ) являются холодные придонные шельфовые воды, обогащенные углекислым газом благодаря стекающим рассолам и взаимодействию с донными осадками, содержащими высокие концентрации лабильного аллохтонного ОВ. Далее эти трансформированные воды переносятся в глубокие части моря, занимая место в верхнем галоклине согласно плотностным характеристикам [7]. Наши предшествующие наблюдения свидетельствуют о том, что такая ситуация типична только для восточной части моря, что определяется как повышенными концентрациями лабильного ОВ, поступающего с терригенным стоком (с речными водами, а также в результате эрозии берегов) в эту часть моря, так и системой течений. Таким образом, проявление действия так называемого “континентального шельфового насоса” (continental shelf pump – экспорт углерода с шельфа в глубокую часть моря) имеет свои характерные особенности в море Лаптевых. Если в высокопродуктивном Чукотском море одной из основных движущих сил “шельфового насоса” является фотосинтетическая активность морской биоты, сопровождающаяся поглощением  $\text{CO}_2$  из атмосферы, то в олиготрофных водах моря Лаптевых – это, главным образом, следствие огромного притока терригенного органического углерода, синтезированного в разное время наземными экосистемами. Формирование рассолов, что типично для арктических морей, также способствовало переносу углерода в глубокие слои.

На профиле  $p\text{CO}_2$  на внешнем шельфе был обнаружен также промежуточный минимум значений. Он располагался в нижней части пикноклина в области отрицательных температур (но не минимальных) на глубинах около 25–30 м и совпадал с наименьшими для профиля концентрациями кремния, взвеси, низкими концентрациями CDOM, а также максимальными значениями рН и концентрациями кислорода. К основным факторам, определяющим наличие отрицательного экстремума, можно отнести как температурный (снижение температуры на 3–5 градусов отно-

сительно поверхностного слоя), так и биологический (низкие концентрации биогенных элементов могли свидетельствовать об их биоассимиляции). Вероятно, в этом слое имела место остаточная фотосинтетическая активность, описанная ранее в работе [28], что также косвенно подтверждается высокими концентрациями кислорода и величинами рН. Отметим, что развитие осеннего цветения характерно для многих арктических морей [14]. Второй пик продуктивности значительно слабее, главным образом, из-за снижения интенсивности солнечного излучения, а его временные рамки существенно отличаются в зависимости от района [14]. Рассчитанное содержание речной воды в этом слое не превышало 10–13%, воды атлантического происхождения доминировали, составляя, в среднем 94–95%, а концентрации рассолов были незначительны. Нормализованная общая щелочность, один из достоверных трассеров речных вод, была низкой, типичной для арктических вод, не подверженных влиянию речного стока [5, 36]. Нельзя также исключать адвекцию вод западной части моря Лаптевых (холодных, относительно соленых, с низким содержанием кремния) [29]. Ниже, в придонном слое на гидрохимические характеристики воды (включая карбонатные параметры) оказывали значимое влияние биохимические и обменные процессы на границе вода/осадки и величины  $p\text{CO}_2$  существенно превышали атмосферные значения.

В связи с широко дискутируемой проблемой подкисления вод Мирового океана и арктических морей как наиболее подвижного звена в климатической системе, особый интерес представляет динамика степени насыщения полярных вод кальцитом ( $\Omega_{\text{Ca}}$ ) и арагонитом ( $\Omega_{\text{Ar}}$ ), отражающей “коррозионный статус” вод по отношению к карбонату кальция ( $\text{CaCO}_3$ ).

Известно, что степень насыщения воды карбонатом кальция ( $\Omega$ ) выражается как отношение произведения концентраций кальция и карбонат-иона к растворимости  $\text{CaCO}_3$  при данных температуре, солёности и давлении. Воды с  $\Omega > 1$  благоприятны для образования раковин и скелетов кальцифицирующими морскими организмами, а воды с  $\Omega < 1$  являются коррозионными, и при отсутствии защитных механизмов в них начинается растворение карбоната кальция. Предполагается, что поверхностные воды Северного Ледовитого океана благодаря низким температурам и, как следствие, высокой способности поглощать  $\text{CO}_2$ , первыми станут коррозионными по отношению к карбонату кальция [50]. Модельные оценки предсказывают, что из-за распреснения и дальнейшего роста абсорбции  $\text{CO}_2$  в результате уменьшения площади льда поверхностные воды СЛО станут недосыщены карбонатом кальция уже в течение ближайшего десятилетия [46].

Во время наших исследований степень насыщения поверхностных вод юго-восточной части моря Лаптевых арагонитом, менее стабильной формой карбоната кальция, изменялась от 0.30 до 1.35 со средним значением 0.70, в придонном слое – от 0.42 до 1.37 (среднее значение 0.83). Степень насыщения вод кальцитом изменялась в пределах 0.55–2.17 (1.17) и 0.73–2.17 (1.34) на поверхности и у дна, соответственно.

Минимальные величины степени насыщения вод кальцитом и арагонитом были обнаружены на внутреннем шельфе. При этом весь водный столб характеризовался, главным образом, коррозионными свойствами по отношению к карбонату кальция – относительно арагонита недосыщение было обнаружено на всех станциях, относительно кальцита – на большинстве. Следует отметить, что состав фауны и облик раковин также свидетельствовали об уже существующей высокой агрессивности придонных вод приустьевой зоны к карбонатным ионам [2].

На среднем шельфе все поверхностные, а также придонные воды (за исключением трех северо-западных станций – 30, 35, 49) оставались недосыщенными по отношению к арагониту, но здесь уже были выявлены промежуточные слои со значениями  $\Omega_{\text{Ar}}$  выше единицы. Несмотря на высокие величины  $p\text{CO}_2$  в ТПС, он, в отличие от поверхностного перемешанного слоя, был пересыщен арагонитом и кальцитом, что связано со снижением концентрации пресных вод относительно верхних горизонтов, присутствием рассолов с высокими содержанием неорганического углерода и солёностью, в также повышенной температурой. В области отрицательного экстремума  $p\text{CO}_2$  величины  $\Omega_{\text{Ar}}$  не опускались ниже 1.2, что связано как с доминированием в этой зоне атлантических вод (90–98%), так и вероятным увеличением рН в результате остаточной фотосинтетической активности. Между  $\Omega_{\text{Ar}}$  и долей атлантических вод обнаружена тесная связь – коэффициент корреляции составил 0.95 ( $n = 56$ ).

Как отмечалось выше, на среднем шельфе только эти два слоя промежуточных экстремумов  $p\text{CO}_2$  характеризовались пересыщением арагонитом. По отношению к кальциту поверхностные воды оставались недосыщенными на востоке – северо-востоке региона.

На внешнем шельфе воды во всей толще были пересыщены по отношению к кальциту, а недосыщение по арагониту наблюдалось на ряде станций в верхнем перемешанном слое, где влияние речных вод оставалось значительным. На этих станциях глубина коррозионного слоя достигала 20 м, а содержание речных вод в нем изменялось в пределах 40–50%. Максимальные величины  $\Omega$  были обнаружены в слое теплых атлантических вод (1.52 для арагонита и 2.44 для кальцита).

На внешнем шельфе придонный горизонт был уже пересыщен арагонитом, что определялось значительным влиянием атлантических вод, идентифицированных по температуре и солёности.

Совместный анализ данных по распределению  $\Omega_{Ar}$ , фракции речных ( $f_{RW}$ ) и талых ( $f_{MW}$ ) вод показал устойчивую отрицательную связь степени насыщения вод арагонитом с двумя последними характеристиками. Так, коэффициент корреляции между  $\Omega_{Ar}$  и фракцией талых вод в поверхностном слое составлял  $-0.62$ , речных вод  $-0.65$ ; следовательно, любое увеличение доли пресных вод с необходимостью вызывало уменьшение  $\Omega$ . Помимо снижения солёности и связанным с ним уменьшением концентраций карбонат-ионов и ионов кальция, влияние речных вод на изменение  $\Omega_{Ar}$  определялось и поставляемым ими большим количеством аллохтонного ОВ, часть из которого является лабильной [11]. Кроме того, речные воды пересыщены углекислым газом, а свойственные им величины рН существенно ниже морских значений [6]. Учитывая тенденцию роста объёмов речного стока, в частности, реки Лены [23, 43], и продолжающееся сокращение площади арктического ледового покрова (в сентябре 2012 г. зарегистрирован новый абсолютный минимум за период спутниковых наблюдений с 1979 г., <http://www.noaa.gov>), следует ожидать дальнейшего снижения степени насыщения вод моря Лаптевых карбонатом кальция.

Как отмечалось выше, одним из основных факторов, повышающим кислотность вод и снижающим  $\Omega$ , является окисление ОВ, которое в огромных количествах поступает на шельф моря Лаптевых как с речным стоком, так и в результате эрозии береговой и субаквальной мерзлоты [19, 41]. Ранее объёмы поступающего в море Лаптевых наземного органического углерода оценивались величиной порядка  $8.6 \times 10^{12}$  г в год (из них  $6.8 \times 10^{12}$  г приходилось на речной сток, а оставшиеся — на эрозию берегового ледового комплекса [47]), для Восточно-Сибирского моря эта величина достигала  $4.06 \times 10^{12}$  г ( $1.86 \times 10^{12}$  г — речной сток и  $2.2 \times 10^{12}$  г — береговая эрозия). Последние исследования показали, что количество древнего органического углерода, освобождающегося в результате деградации ледового комплекса (берегового и субаквального), на восточно-сибирском шельфе может достигать  $44 \times 10^{12}$  г в год [48], при этом темпы разрушения побережья возрастают [27].

Влияние деструкции ОВ на изменение степени насыщения вод карбонатом кальция наиболее ярко проявилось на среднем и внешнем шельфе: недосыщение или близкое к равновесному состояние сменялось пересыщением в промежуточном слое и затем снова снижалось ко дну, где на границе раздела вода/донные отложения активно протекали биохимические процессы. Роль эрозионного углерода в снижении величин  $\Omega$  хо-

рошо иллюстрируется сравнением распределения гидрохимических параметров на ст. 18, выполненной вблизи эрозионного побережья Новосибирских островов, где средняя скорость разрушения берегового ледового комплекса, обогащенного древним ОВ, может достигать 10 м в год [32], и станции, расположенной севернее дельты р. Лены на  $75^\circ$  с.ш. (ст. 50). При близких глубинах (33 и 37 м), придонных солёностях (33.0‰), температурах ( $-1.5$  и  $-1.6^\circ\text{C}$ ), вкладе речных вод (8–9%) и устойчивой стратификации вод (на ст. 50 в зоне пикноклина максимальная частота Вайсяля–Брента составляла  $0.04 \text{ c}^{-1}$ , на 18 станции —  $0.03 \text{ c}^{-1}$ ), степень насыщения придонных вод арагонитом на “эрозионной” станции 18 равнялась 0.74, а на 50 станции — 0.91, величины  $\text{pH}_{in situ}$  и  $\text{pCO}_2$  составляли 7.802 и 7.899 и 687 и 544 мклатм, соответственно.

Отметим, что степень насыщения вод карбонатом кальция осенью 2011 г. оказалась выше величин, обнаруженных в море Лаптевых в 2005 и 1999 гг. [42]. Вероятными причинами снижения коррозионности могла быть высокая ветровая активность, определяющая глубокую вентиляцию вод и интенсифицирующая процессы газообмена, а также межгодовая и сезонная динамика объёма речного стока.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Данные, полученные в экспедиционных исследованиях в сентябре 2011 г., демонстрируют динамичный характер распределения параметров карбонатной системы на шельфе восточной части моря Лаптевых. Установлено, что основным фактором, контролирующим карбонатную химию шельфовых вод в тёплый сезон, является значительный терригенный сток. Выполненные исследования показали, что поверхностные воды внутреннего и среднего шельфа восточной части моря Лаптевых в осенний сезон являются поставщиком углекислого газа в атмосферу, а внешнего — стоком для атмосферного  $\text{CO}_2$ .

На профилях распределения карбонатных параметров были выявлены промежуточные экстремумы, обусловленные как взаимодействием водных масс, так и протекающими в водном столбе и на границе раздела вода—донные отложения биохимическими процессами.

Установлено, что воды внутреннего шельфа восточной части моря Лаптевых во всей водной толще являются коррозионными по отношению к карбонату кальция (на всех выполненных станциях — к арагониту, а на большинстве — и к кальциту). Поверхностные и придонные воды среднего шельфа также были недосыщены по отношению к арагониту. Основными факторами, определяющими обнаруженное недосыщение,

является существенный объем пресных вод, поступающих с речным стоком и в результате таяния льда, а также большое количество лабильного аллохтонного ОВ, вовлекаемого на шельфе в современный биогеохимический цикл. Таким образом, шельфовые воды восточной части моря Лаптевых являются одной из самых коррозионных по отношению к карбонату кальция зон Мирового океана. Выявлена устойчивая отрицательная корреляция  $\Omega$  с содержанием речных и талых вод. Учитывая, что в последние шесть лет наблюдаются минимальные за время наблюдений площади ледового покрова в Арктике в теплый сезон, уменьшается его толщина, возрастают объемы речного стока, повышается температура воздуха и регистрируются рекордно высокие температуры арктических почв, следует ожидать продолжающегося снижения насыщения шельфовых вод Восточной Арктики карбонатом кальция. Существующий в арктическом регионе феномен положительных обратных связей или так называемое “арктическое усиление глобального потепления” определяет необходимость дальнейших всесезонных исследований для оценки динамики происходящих процессов и их последствий для морских экосистем и биогеохимических циклов в региональном и глобальном масштабе.

Работа была выполнена при финансовой поддержке Правительства Российской Федерации (грант № 2013-220-04-157) и РФФИ (грант № 14-05-00433 а).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Макавеев П.Н., Стунжас П.А., Мельникова З.Г. и др. Гидрохимическая характеристика вод западной части Карского моря // *Океанология*. 2010. Т. 50. № 5. С. 730–739.
2. Матуль А.Г., Хусид Т.А., Мухина В.В. и др. Современные и позднеголоценовые природные условия на шельфе юго-восточной части моря Лаптевых по данным микрофоссилий // *Океанология*. 2007. Т. 47. № 1. С. 90–101.
3. Недашковский А.П., Хведынич С.В., Петровский Т.В. Щелочность морского льда высокоширотной Арктики (наблюдения на дрейфующей станции “Северный Полюс-34”) и оценка роли арктического льда в обмене  $\text{CO}_2$  // *Океанология*. 2009. Т. 49. № 1. С. 61–69.
4. Пипко И.И., Семилетов И.П., Пугач С.П. О карбонатной системе вод Восточно-Сибирского моря // *Докл. РАН*. 2005. Т. 402. № 3. С. 398–401.
5. Пипко И.И., Семилетов И.П., Тищенко П.Я. и др. Изменчивость параметров карбонатной системы в прибрежно-шельфовой зоне Восточно-Сибирского моря в осенний сезон // *Океанология*. 2008. Т. 48. № 1. С. 59–72.
6. Пипко И.И., Пугач С.П., Дударев О.В. и др. Карбонатные параметры вод реки Лены: характеристики и распределение // *Геохимия*. 2010. № 11. С. 1206–1213.
7. Пипко И.И., Пугач С.П., Семилетов И.П., Салюк А.Н. Карбонатные характеристики вод материкового склона Северного Ледовитого океана // *Докл. РАН*. 2011. Т. 438. № 5. С. 699–704.
8. Руководство по химическому анализу морских вод. СПб.: Гидрометеиздат, 1993. 264 с.
9. Семилетов И.П. Разрушение мерзлых пород побережья как важный фактор в биогеохимии шельфовых вод Арктики // *Докл. РАН*. 1999. Т. 368. № 5. С. 679–682.
10. Суховей В.Ф. Моря Мирового океана. Л.: Гидрометеиздат, 1986. 287 с.
11. Alling V., Sanchez-Garcia L., Porcelli D. et al. Non-conservative behavior of dissolved organic carbon across the Laptev and East Siberian Seas // *Global Biogeochemical Cycles*. 2010. V. 24. GB4033, doi: 10.1029/2010GB003834.
12. Anderson L.G., Jutterström S., Kaltin S. et al. Variability in river runoff distribution in the Eurasian Basin of the Arctic Ocean // *J. Geoph. Res.* 2004. V. 109. C01016, doi: 10.1029/2003JC001773.
13. Anderson L.G., Björk G., Jutterström S. et al. East Siberian Sea, an Arctic region of very high biogeochemical activity // *Biogeosciences*. 2011. V. 8. С. 1865–1879, doi: 10.5194/bg-8-1745-2011.
14. Ardyna M., Babin M., Gosselin M. et al. Parameterization of vertical chlorophyll a in the Arctic Ocean: impact of the subsurface chlorophyll maximum on regional, seasonal, and annual primary production estimates // *Biogeosciences*. 2013. V. 10. P. 4383–4404, doi: 10.5194/bg-10-4383-2013.
15. Bauch D., Dmitrenko I., Kirillov S. et al. Eurasian Arctic shelf hydrography: Exchange and residence time of southern Laptev Sea waters // *Continental Shelf Res.* 2009. V. 29. P. 1815–1820.
16. Bauch D., Gröger M., Dmitrenko I. et al. Atmospheric controlled freshwater release at the Laptev Sea continental margin // *Polar Res.* 2011. V. 30, doi: 10.3402/polar.v30i0.5858.
17. Boike J., Kattenstroth B., Abramova K. et al. Baseline characteristics of climate, permafrost, and land cover from a new permafrost observatory in the Lena River Delta, Siberia (1998–2011) // *Biogeosciences*. 2013. V. 10. C. 2105–2128, doi: 10.5194/bg-10-2105-2013.
18. Carmack E.C. The alpha/beta ocean distinction: freshwater fluxes, ventilation, nutrients and primary productivity in high-latitude seas // *Deep-Sea Res. II*. 2007. V. 54. P. 2578–2598.
19. Charkin A.N., Dudarev O.V., Semiletov I.P. et al. Seasonal and interannual variability of sedimentation and organic matter distribution in the Buor Khaya Gulf – the primary recipient of input from Lena River and coastal erosion in the SE Laptev Sea // *Biogeosciences*. 2011. V. 8. P. 2581–2594, doi:10.5194/bg-8-2581-2011.
20. Dickson A.G., Millero F.J. A comparison of the equilibrium constants for the dissociation of carbonic acid in seawater media // *Deep-Sea Res.* 1987. V. 34. P. 1733–1743.
21. Dmitrenko I., Golovin P., Gribanov V., Kassens H. Oceanographic causes for transarctic ice transport of river discharge / Eds. Kassens H. et al. Land–Ocean Systems in the Siberian Arctic: Dynamics and History. Springer-Verlag, Berlin, 1999. P. 73–92.

22. *Dmitrenko I., Kirillov S., Eicken H., Markova N.* Wind-driven summer surface hydrography of the eastern Siberian shelf // *Geoph. Res. Letters*. 2005. V. 32. L14613, doi: 10.1029/2005GL023022.
23. *Fichot C.G., Kaiser K., Hooker S.B. et al.* Pan-Arctic distributions of continental runoff in the Arctic Ocean // *Scientific Report*. 2013. V. 3. № 1053, doi: 10.1038/srep01053.
24. *Gao Z., Chen L., Sun H. et al.* Distribution and air-sea fluxes of carbon dioxide in the Western Arctic Ocean // *Deep-Sea Res. II*. 2012. V. 81–84. P. 46–52.
25. *Gordeev V.V., Sidorov I.S.* Concentrations of major elements and their outflow into the Laptev Sea by the Lena River // *Mar. Chem.* 1993. V. 43. P. 33–45.
26. *Gordeev V.V., Martin J.M., Sidorov I.S., Sidorova M.V.* A reassessment of the Eurasian river input of water, sediment, major elements, and nutrients to the Arctic Ocean // *American J. Science*. 1996. V. 296. P. 664–691.
27. *Günther F., Overduin P.P., Sandakov A.V. et al.* Short- and long-term thermo-erosion of ice-rich permafrost coasts in the Laptev Sea region // *Biogeosciences*. 2013. V. 10. P. 4297–4318, doi:10.5194/bg-10-4297-2013.
28. *Heiskanen A.S., Keck A.* Distribution and sinking rates of phytoplankton, detritus and particulate biogenic silica in the Laptev Sea and Lena River (Arctic Siberia) // *Mar. Chem.* 1996. V. 53. P. 229–245.
29. *Holemann J.A., Kirillov S., Klagge T. et al.* Near-bottom water warming in the Laptev Sea in response to atmospheric and sea-ice conditions in 2007 // *Polar Res*. 2011. V. 30. № 6425, doi: 10.3402/polar.v30i0.6425.
30. Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC). *The Scientific Basis*. N.Y.: Cambridge Univ. Press, 2007. 600 p.
31. *Lansard B., Mucci A., Miller L.A. et al.* Seasonal variability of water mass distribution in the southeastern Beaufort Sea determined by total alkalinity and  $\delta^{18}\text{O}$  // *J. Geoph. Res.* 2012. V. 117. C03003, doi: 10.1029/2011JC007299.
32. *Lantuit H., Overduin P.P., Couture N. et al.* The arctic coastal dynamics database. A new classification scheme and statistics on arctic permafrost coastlines // *Estuaries and Coasts*. 2012. V. 35. № 2. P. 383–400.
33. *Lewis E., Wallace D.W.R.* Program Developed for CO<sub>2</sub> System Calculations. ORNL/CDIAC-105. Carbon Dioxide Information Analysis Center, Oak Ridge National Laboratory, U.S. Department of Energy, Oak Ridge, Tennessee. 1998.
34. *Manno C., Morata N., Primicerio R.* Combined effect of ocean acidification and seawater freshening: response of pteropod swimming behavior // *AGU Fall Meeting*. 3–7 December 2012. San Francisco, USA. 2012. Abstract OS53C-1987.
35. *Mehrbach C., Culberson C.H., Hawley J.E., Pytkowicz R.M.* Measurements of the apparent dissociation constants of carbonic acid in seawater at atmospheric pressure // *Limnology and Oceanography*. 1973. V. 18. № 6. P. 897–907.
36. *Murata A., Takizawa T.* Summertime CO<sub>2</sub> sinks in shelf and slope waters of the western Arctic Ocean // *Continental Shelf Res.* 2003. V. 23. P. 753–776.
37. *Pipko I.I., Semiletov I.P., Tishchenko P.Ya. et al.* Carbonate chemistry dynamics in Bering Strait and the Chukchi Sea // *Progress in Oceanography*. 2002. V. 55. № 1–2. P. 77–94.
38. *Pipko I.I., Semiletov I.P., Pugach S.P. et al.* Interannual variability of air-sea CO<sub>2</sub> fluxes and carbon system in the East Siberian Sea // *Biogeosciences*. 2011. V. 8. P. 1987–2007, doi: 10.5194/bg-8-1987-2011.
39. *Semiletov I.P., Savelieva N.I., Weller G.E. et al.* The Dispersion of Siberian River Flows into Coastal Waters: Meteorological, Hydrological and Hydrochemical Aspects // *The freshwater Budget of the Arctic Ocean* / Ed. Lewis E.L., Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 2000. P. 323–366.
40. *Semiletov I.P., Pipko I.I., Repina I., Shakhova N.E.* Carbonate chemistry dynamics and carbon dioxide fluxes across the atmosphere-ice-water interfaces in the Arctic Ocean: Pacific sector of the Arctic // *J. Mar. Systems*. 2007. V. 66. № 1–4. P. 204–226.
41. *Semiletov I.P., Pipko I.I., Shakhova N.E. et al.* Carbon transport by the Lena River from its headwaters to the Arctic Ocean, with emphasis on fluvial input of terrestrial particulate organic carbon vs. carbon transport by coastal erosion // *Biogeosciences*. 2011. V. 8. P. 2407–2426, doi: 10.5194/bg-8-2407-2011.
42. *Semiletov I.P., Shakhova N.E., Sergienko V.I. et al.* On Carbon Transport and Fate in the East Siberian Arctic Land-Shelf-Atmosphere System // *Environmental Research Letters*. 2012. V. 7, 015201.
43. *Semiletov I.P., Shakhova N.E., Pipko I.I. et al.* Space-time dynamics of carbon stocks and environmental parameters related to carbon dioxide emissions in the Buor-Khaya Bay of the Laptev Sea // *Biogeosciences*. 2013. V. 10. P. 5977–5996, doi: 10.5194/bg-10-5977-2013.
44. *Serreze M.C., Francis J.A.* The Arctic Amplification Debate // *Climatic Change*. 2006. V. 76. P. 241–264, doi: 10.1007/s10584-005-9017-y.
45. *Shakhova N.E., Semiletov I.P.* Methane release and coastal environment in the East Siberian Arctic shelf // *J. Mar. Systems*. 2007. V. 66. № 1–4. P. 227–243.
46. *Steinacher M., Joos F., Frölicher T.L. et al.* Imminent ocean acidification in the Arctic projected with the NCAR global coupled carbon cycle-climate model // *Biogeosciences*. 2009. V. 6. P. 515–533.
47. *Stein R., Macdonald R.W.* (eds.). *The organic carbon cycle in the Arctic Ocean*. Springer-Verlag, Berlin, Germany, 2004. 363 p.
48. *Vonk J.E., Sanchez-Garsia L., van Dongen B.E. et al.* Activation of old carbon by erosion of coastal and sub-sea permafrost in Arctic Siberia // *Nature*. 2012. V. 489. № 7414. P. 137–140.
49. *Yamamoto-Kawai M., Tanaka N., Pivovarov S.* Freshwater and brine behaviors in the Arctic Ocean deduced from historical data of  $\delta^{18}\text{O}$  and alkalinity (1929–2002 A. D.) // *J. Geoph. Res.* 2005. V. 110. C10003, doi :10.1029/2004JC002793.
50. *Yamamoto-Kawai M., McLaughlin F.A., Carmack E.C. et al.* Aragonite undersaturation in the Arctic Ocean: effects of ocean acidification and sea ice melt // *Science*. 2009. V. 326. P. 1098–1100, doi: 10.1126/science.1174190.

## **The Characteristic Features of the Carbonate Parameters Dynamics in the Eastern Part of the Laptev Sea**

**I. I. Pipko, S. P. Pugach, I. P. Semiletov**

Results of carbonate system parameters investigation carried out on the inner, middle, and outer shelves of the eastern Laptev Sea in September, 2011 are presented. The data demonstrated significant heterogeneity in the carbonate system across the entire domain. It was shown that significant terrigenous discharge is the main factor governing the carbonate chemistry of the shelf waters in the warm season. The inner and middle shelves of the eastern Laptev Sea were a source of the carbon dioxide into the atmosphere whereas the outer shelf was a CO<sub>2</sub> sink over the late summer/fall period. It was established that at present the waters of the inner shelf were strongly undersaturated compared to calcium carbonate in the entire water column. Surface and bottom waters of the middle shelf were also corrosive to aragonite, a relatively soluble form of the calcium carbonate. It is shown that a significant amount of fresh water from a river discharge, ice melting, and a large amount of labile allochthonous organic matter involved on the shelf in the modern biogeochemical cycle are the main factors determining the observed undersaturation. Thus, our investigations indicated that eastern Laptev Sea is one of the most corrosive seas with respect to calcium carbonate of the World Ocean.