

УДК 541.11

ФЛУОРЕСЦЕНЦИЯ РАСТВОРЕННОГО ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА КАК МАРКЕР РАСПРОСТРАНЕНИЯ ПРЕСНЫХ ВОД В КАРСКОМ МОРЕ И ЗАЛИВАХ АРХИПЕЛАГА НОВАЯ ЗЕМЛЯ

© 2017 г. А. Н. Дроздова¹, С. В. Пацаева², Д. А. Хунджуа²¹Институт океанологии им. П.П. Ширшова РАН, Москва, Россия²Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, физический факультет, Москва, Россия
e-mail: adrozдова@ocean.ru

Поступила в редакцию 02.09.2016 г.

После доработки 22.09.2016 г.

В 63-м рейсе НИС “Академик Мстислав Келдыш” изучены оптические свойства и распределение растворенного органического вещества в поверхностном слое вод Карского моря и заливах Новой Земли. Флуоресценция растворенного органического вещества исследована в широком диапазоне длин волн возбуждения (230–550 нм) и регистрации (240–650 нм). На основании полученных результатов предложен метод оценки относительного содержания гуминовых веществ, выносимых с терригенным стоком рек Обь и Енисей в Карское море. Были определены параметры “синего сдвига” спектра флуоресценции гуминовых веществ, которые составили $\Delta_{270-310} = 28 \pm 2$ нм, $\Delta_{355-310} = 29 \pm 2$ нм. Наибольшее содержание гуминовых веществ зафиксировано на разрезе через линзу опресненных вод, а также в области континентального склона (разрез через желоб Св. Анны) и в районе заливов Седова, Ога и Цивольки. Влияние автохтонного лабильного органического вещества выявлено на разрезе через желоб Воронина и в акваториях заливов Северного острова Новой Земли, а также в пресноводных водоемах и пробах льда архипелага. Установлен консервативный характер распределения растворенного органического вещества, содержание которого составляло 1.25–8.55 мг/л.

DOI: 10.7868/S0030157417010038

ВВЕДЕНИЕ

Растворенное органическое вещество (РОВ) природного происхождения является одним из важнейших компонентов морских экосистем и цикла углерода [8]. В арктическом бассейне резервуар РОВ оценивается [20] как 9×10^{15} г. Около 3×10^{13} г $C_{\text{орг}}$ ежегодно поступает на арктический шельф со стоком великих сибирских рек [7, 21], причем Карское море принимает в себя крупнейший во всем Арктическом бассейне речной сток, составляющий примерно 45% всего речного стока Арктики [11, 22].

В последнее время широкое развитие при изучении происхождения и динамики РОВ получили оптические методы [12, 18, 19, 22, 25], основанные на способности окрашенного РОВ и, в частности, его флуоресцирующей фракции поглощать ультрафиолетовый (УФ) свет и люминесцировать в УФ и видимом диапазонах. Типичный спектр флуоресценции РОВ природной воды при УФ возбуждении состоит из двух перекрывающихся полос: полосы с максимумом испускания в диапазоне 300–350 нм, обусловленной свечением белков, ароматических аминокислот и феноль-

ных соединений, и флуоресценции гуминовых веществ (ГВ) в синей области [16, 23]. Состав и соотношение компонентов РОВ могут существенно отличаться для различных акваторий, поэтому “оптические маркеры” успешно используются для идентификации природных вод [3, 6], а также для изучения процессов деградации РОВ [17]. Для сибирских рек, в частности, Оби и Енисея, характерно высокое содержание ГВ [2, 15]. Это позволяет использовать особенности флуоресценции речного РОВ, описанные в работах [2, 14], для выявления распространения терригенного РОВ в Арктическом бассейне. Так, например, в работе [2] следы терригенного РОВ были обнаружены в Карском море севернее 76° с.ш.

Целью настоящей работы было изучение распределения и флуоресценции РОВ в поверхностном слое вод Карского моря и заливах Новой Земли. На основании полученных данных рассмотрено распространение опресненных вод в Карском бассейне, включая желоб Воронина и желоб Св. Анны, и выявлены районы преобладания в поверхностном слое лабильного РОВ автохтонного происхождения.

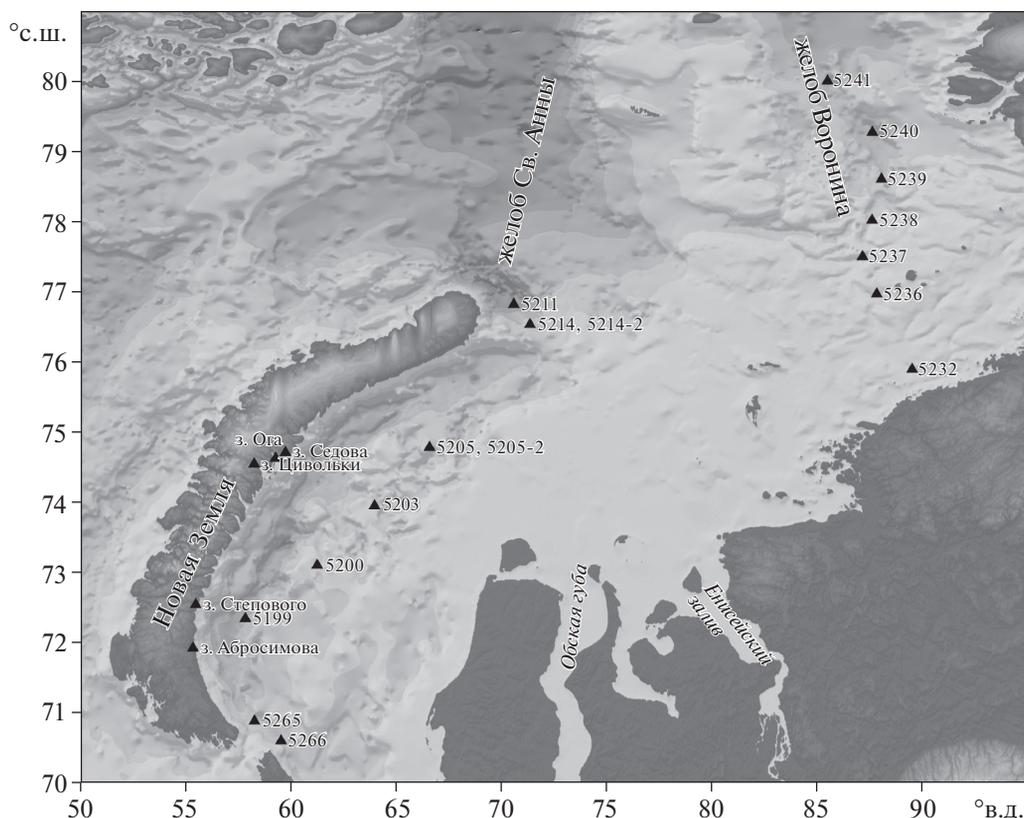


Рис. 1. Станции, на которых были отобраны пробы для изучения содержания и оптических свойств РОВ (30.08–06.10.2015 г.).

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Пробы воды были отобраны в 63-м рейсе НИС “Академик Мстислав Келдыш” в августе–октябре 2015 г. на 28 станциях в Карском море и заливах Новой Земли, три из которых (Ога, Цивольки и Седова) расположены у восточного берега Северного острова архипелага и два (Степового и Абросимова) – у Южного (рис. 1). Для изучения оптических свойств пресных вод, поступающих в Карское море с Новой Земли, были отобраны 10 проб речной и озерной воды и пробы льда.

Вода фильтровалась через предварительно прокаленные при 430°C фильтры GF/F “Whatman” с условным диаметром пор 0.6–0.7 мкм. Фильтрат для регистрации спектров поглощения отбирался в стеклянные вials емкостью 22 мл и хранился при температуре 2–3°C до последующего анализа в стационарной лаборатории. Для определения содержания растворенного органического углерода (РОУ) фильтрат дополнительно подкислялся соляной кислотой до pH 2. Изучение флуоресценции воды осуществлялось на борту судна сразу после фильтрации и не требовало дополнительной консервации образцов.

Определение содержания РОУ выполнялось методом высокотемпературного сжигания на анализаторе ТОС-V_{СРН/СРН} фирмы Shimadzu. Погрешность прибора – 1%. Воспроизводимость результатов анализа – ±5%.

Регистрация спектров флуоресценции выполнялась на спектрофлуориметре “Флюорат-02-ПАНОРАМА” фирмы “Люмэкс” при комнатной температуре, длина кюветы – 1 см. Поскольку известно, что спектральный отклик природного РОВ зависит от параметров возбуждающего излучения [3, 23], для получения более полной картины спектры регистрировались в диапазоне от 240 до 650 нм с шагом 1 нм, при варьировании длины волны возбуждения от 230 до 550 нм с шагом 5 нм. Двумерные спектры флуоресценции, известные в зарубежной литературе как Excitation-Emission Matrices (EEMs), активно используются для идентификации флуорофоров природного РОВ [9, 18]. Погрешность установки монохроматоров возбуждения и регистрации составляет ±1 нм, спектральное разрешение монохроматоров – 15 нм.

Регистрация спектров поглощения проводилась с помощью спектрофотометра Unico при комнатной температуре относительно дистиллированной воды в спектральном диапазоне 200–900 нм с

Рис. 2. Флуоресцентные свойства РОВ на ст. 5205: (а) – спектры флуоресценции при длинах волн возбуждения 270, 310 и 355 нм; (б) – двумерный спектр флуоресценции; (в) – зависимость квантового выхода флуоресценции от длины волны возбуждения. КР – линия комбинационного рассеяния света молекулами воды. А и С – флуорофоры по классификации [16].

шагом 1 нм, спектральное разрешение монохроматора – 2 нм, длина кюветы – 1 см.

Квантовый выход флуоресценции (КВФ) для каждой длины волны возбуждения определялся методом эталонного красителя [5, 23]. В качестве раствора сравнения использовался водный раствор сульфата хинина, для которого КВФ составляет 0.55 [23].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В качестве опорной при оценке распространения вод рек Оби и Енисея в Карском бассейне была выбрана ст. 5205, расположенная на разрезе через линзу опресненных вод вдоль восточного берега Новой Земли. Соленость на этой станции была минимальной (16.4 епс). На рис. 2 приведены спектры флуоресценции воды на этой станции при разных длинах волн возбуждения (а), двумерный спектр флуоресценции (б) и график зависимости КВФ от длины волны возбуждения (в). Флуоресценция в коротковолновой области спектра 310–380 нм, соответствующая белкам и ароматическим аминокислотам, отсутствовала, а флуоресценция ГВ в диапазоне 400–550 нм была хорошо выражена (рис. 2а и 2б). На этом примере хорошо видно, что максимум свечения ГВ зависит от длины волны возбуждения – при изменении длины волны возбуждения от 270 до 310 нм максимум полосы испускания смещается в сторону более коротких длин волн. Дальнейшее увеличение длины волны возбуждения приводит к смещению максимума флуоресценции в длинноволновую область. Такая особенность флуоресценции выделяет природное РОВ среди других органических люминофоров, а его численная характеристика – параметры “синего сдвига” – является отличительной особенностью природного РОВ различного происхождения [3, 6]. Параметры “синего сдвига” и положение максимума полосы флуоресценции ГВ, выносимых речным стоком на шельф Карского моря, представлены в табл. 1. Аналогично спектрам РОВ вод Оби и Енисея, приведенным в работе [13], на двумерном спектре пробы воды со ст. 5205 (рис. 2б) отчетливо выделяются флуорофоры А и С по классификации Кобл [16], что также свидетельствует о преобладании в пробах речных ГВ. Квантовый выход флуоресценции зависит от длины волны возбуждения и варьируется в диапазоне от 0.5 до 2.3%.

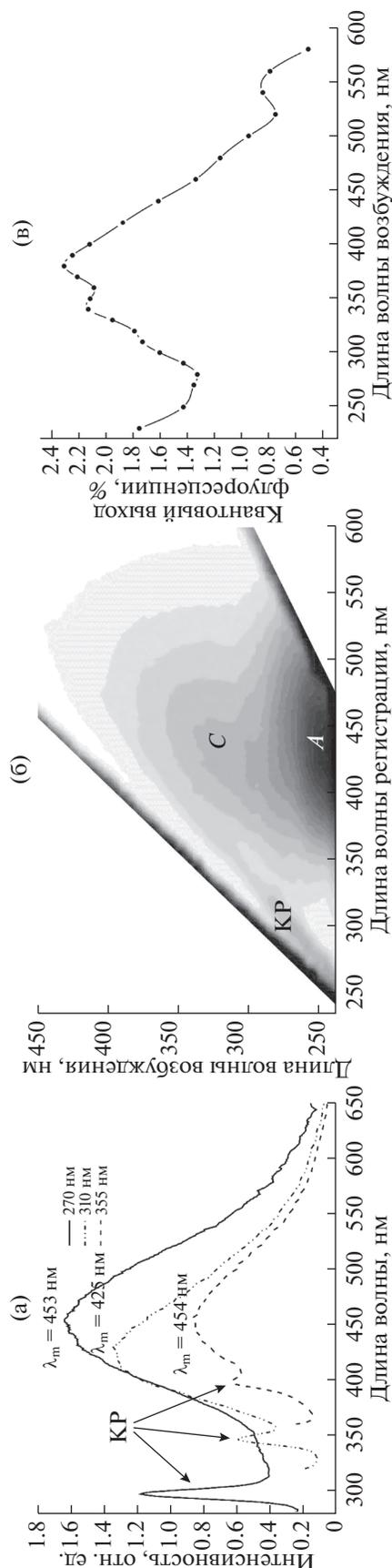


Таблица 1. Положение максимума полосы флуоресценции гуминовых веществ и величина “синего сдвига” спектров испускания опресненного слоя Карского моря (воды рек Оби и Енисея) и Южного острова Новой Земли. Абсолютная ошибка определения максимума полосы флуоресценции составляет ± 1 нм, а “синего сдвига” флуоресценции – ± 2 нм

Образцы	Положение максимума полосы флуоресценции ГВ, нм			“Синий сдвиг”, нм	
	$\lambda_{ex} = 270$ нм	$\lambda_{ex} = 310$ нм	$\lambda_{ex} = 355$ нм	$\Delta_{270-310}$	$\Delta_{355-310}$
Станция 5205	453	425	454	28	29
Ручей, зал. Абросимова	449	422	453	27	31

Таблица 2. Относительная интенсивность флуоресценции гуминовых веществ и содержание растворенного органического углерода в поверхностном слое воды в Карском море и заливах Новой Земли

Станция	Соленость, епс	I/I_{5205}	РОУ, мг/л
5199	31.7	0.138	4.19
5200	32.0	0.089	–
5200-2	31.7	0.090	2.39
5203	23.8	0.604	–
5205	16.6	1.000	6.12
5205-2	23.1	0.627	3.04
Желоб Св. Анны			
5211	24.7	0.597	–
5214	28.2	0.818	8.55
5214-2	33.8	0.065	1.25
5265	30.4	0.280	2.67
5266	31.6	0.154	–
Пролив Вилькицкого	–	0.193	–
Желоб Воронина			
5232	31.4	0.215	1.68
5236	27.0	0.491	2.73
5237	26.1	0.351	2.31
5238	26.1	0.397	3.26
5339	26.7	0.305	2.05
5240	27.4	0.283	1.89
5241	29.1	0.153	1.67
Залив Седова			
5243	23.7	0.514	3.01
Залив Ога			
5247	21.6	0.502	1.75
5248	23.2	0.517	2.52
Залив Цивольки			
5251	23.9	0.478	2.84
5254	23.9	0.266	1.92
Залив Степового			
5257	28.1	0.283	–
5258	26.8	0.279	1.95
5260	26.9	0.272	–
Залив Абросимова			
5263	32.5	0.092	–

В работе [4] было показано, что, помимо западного типа распространения вод Оби и Енисея в Карском бассейне, дополнительный вклад в опреснение поверхностного слоя у берегов Новой Земли может вносить таяние Новоземельского ледяного массива. Для того чтобы оценить возможность использования флуоресцентных методов для идентификации вод у восточного побережья Новой Земли, были проведены исследования водоемов архипелага. На рис. 3 представлены типичные двумерные спектры флуоресценции проб льда и воды, отобранных на берегах заливов Ога, Цивольки, Степового и Абросимова. В спектрах речной и талой воды в районе заливов Ога и Цивольки (рис. 3а–3г) флуорофоры *A* и *C*, свидетельствующие о наличии в воде терригенных ГВ, не выявлены. В спектрах воды рек и озер в районе заливов Степового и Абросимова (рис. 3д–3з) флуорофоры *A* и *C*, напротив, хорошо выражены. Таким образом, приведенные двумерные зависимости наглядно демонстрируют отсутствие ГВ в образцах воды и льда Северного острова и увеличение доли ГВ в составе РОВ в ручьях и озерах Южного острова. При этом для ГВ Южного острова полоса флуоресценции слегка смещена в область более коротких длин волн (табл. 1), что может быть признаком как более низкой степени гумификации ОВ, так и присутствия в воде автохтонного окрашенного РОВ с максимумом поглощения 290–310 нм и флуоресценции в диапазоне 370–410 нм (флуорофор *M*) [16]. В большинстве проб также обнаружено присутствие триптофана и/или белков, содержащих в своем составе эту аминокислоту [16], о чем свидетельствует пик флуорофора *T* (рис. 3).

Для оценки распространения вод Оби и Енисея в Карском бассейне были рассчитаны отношения интегральных интенсивностей флуоресценции ГВ воды к аналогичному показателю на опорной ст. 5205, I/I_{5205} . Для того чтобы минимизировать влияние флуоресценции белков и пика комбинационного рассеяния, для интегрирования был выбран диапазон 360–585 нм при длине волны возбуждения 310 нм. Данный подход применим, однако, при условии отсутствия влияния флуоресценции автохтонного ОВ (флуорофор *M*)

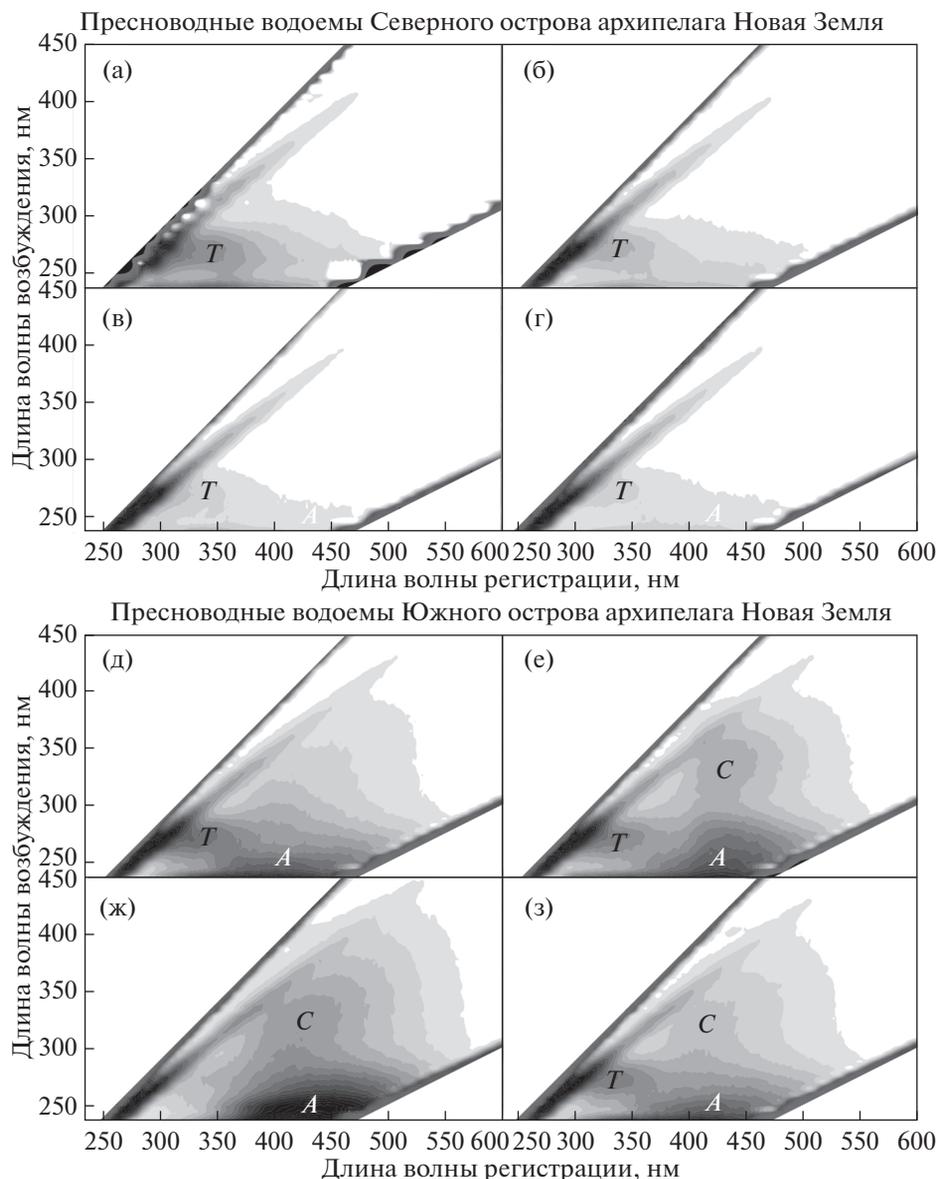


Рис. 3. Типичные двумерные спектры флуоресценции РОВ пресноводных водоемов архипелага Новая Земля: (а) – талый лед, (б) – речная вода залива Ога; (в) – талый лед и (г) – речная вода залива Цивольки; (д) и (е) – пробы поверхностной и придонной воды из озера в районе залива Степового соответственно; (ж) – вода из ручья и (з) – из озера в заливе Абросимова. А, С, Т – флуорофоры по классификации [16].

на спектр ГВ. Для исследованных образцов воды уширение и/или смещение максимума полосы ГВ в области 370–410 нм не наблюдается. Результаты расчета I/I_{5205} , а также соленость и содержание РОУ представлены в табл. 2. Содержание РОУ в исследованных пробах варьируется в диапазоне от 1.25 до 8.55 мг/л (табл. 2, рис. 4а). При этом наблюдается консервативный характер распределения РОУ, о чем свидетельствует линейная зависимость содержания РОУ от солености. Полученные результаты согласуются с данными 1997, 1999 и 2000 гг., обобщенными в обзоре [13], а также приведенными в работе Беляева и др. [1]

по результатам экспедиционных работ 2007 г. Зависимость интенсивности флуоресценции от солености описывается обратной линейной функцией ($R^2 = 0.90$) и представлена на рис. 4б.

Наибольшее содержание ГВ зафиксировано на разрезе через линзу (станции 5205, 5203), у континентального склона на разрезе через желоб Св. Анны (станции 5211, 5214) и в районе заливов Седова, Ога и Цивольки. Через 21 день ст. 5214-2 оказалась вне зоны влияния пресноводного стока, а влияние стока на ст. 5205-2 значительно уменьшилось – содержание ГВ сократилось в 1.6 раза, а соленость возросла до 23.1 епс. При-

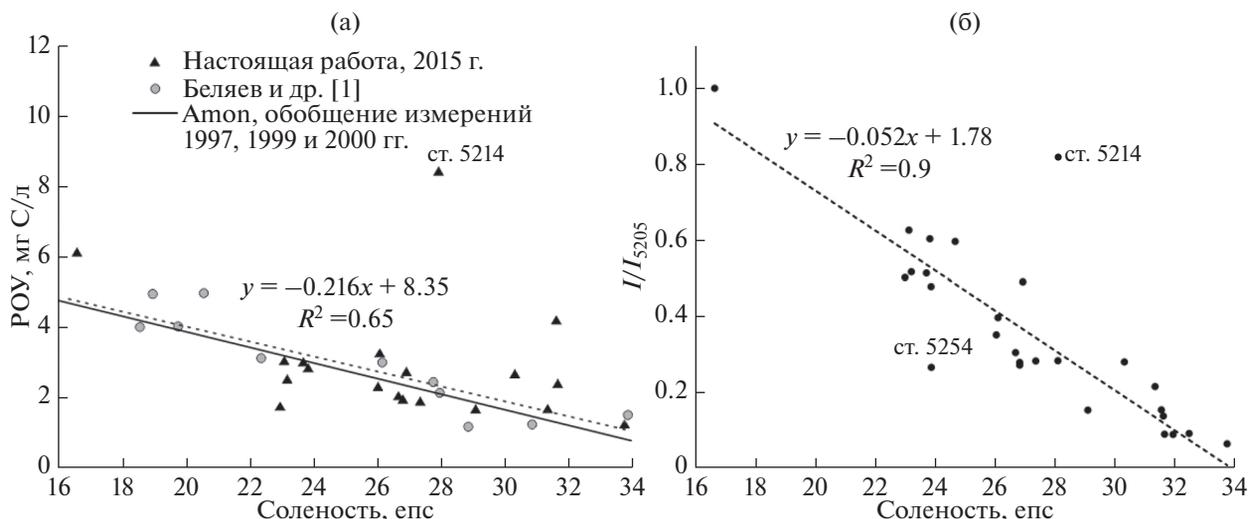


Рис. 4. (а) – Зависимость содержания РОУ в поверхностном слое от солености. На графике для сравнения представлены результаты, опубликованные в работе [1], по результатам экспедиционных работ 2007 г., а также прямая, описывающая консервативное распределение РОУ относительно солености по данным 1997, 1999 и 2000 гг. $y = -0.221x + 8.326$ [13]; (б) – зависимость относительной интегральной интенсивности флуоресценции гуминовых веществ от солености. Пунктирные линии обозначают аппроксимацию линейной зависимости РОУ и интегральной интенсивности флуоресценции от солености.

чиной подобных изменений может быть как смещение верхнего опресненного слоя под воздействием ветрового переноса, так и изменение гидрологического режима в целом. Отсутствие флуоресцирующих ГВ в исследованных образцах пресной воды (рис. 3а–3г), наряду с интенсивной флуоресценцией в диапазоне 400–550 нм в акваториях заливов, позволяет с уверенностью говорить о распространении вод Оби и Енисея в районе восточного побережья Северного острова Новой Земли. В заливе Цивольки (ст. 5254) в опреснение поверхностного слоя существенный вклад вносит талая вода ледника Серп и Молот, где содержание ГВ в пробе почти в 2 раза ниже, чем в воде центральной части бассейна с аналогичной соленостью ~24 епс (рис. 4б).

Опреснение морских вод заливов Степового и Абросимова незначительно, (соленость варьируется в диапазоне от 28.1 до 32.5 епс). Влияние стока Оби и Енисея по флуоресцентным данным здесь не столь очевидно, поскольку пресные воды, поступающие в акватории заливов с острова, содержат ГВ почвенного происхождения. Тем не менее, сравнительный анализ интенсивности флуоресценции показал, что концентрация флуорофоров ГВ в водоемах Южного острова примерно в 5 раз ниже по сравнению с водами сибирских рек. Это, а также представленная на рис. 4 зависимость свидетельствуют о преобладании в водах исследованных заливов ГВ, поступающих со стоком рек Обь и Енисей.

На восточном разрезе (ст. 5236) содержание ГВ примерно в 2 раза ниже по сравнению с опорной ст. 5205, а соленость составила 27 епс. Мористее

по разрезу через желоб Воронина (станции 5236–5241) наблюдалось постепенное уменьшение содержания ГВ в поверхностном слое (табл. 2). Содержание РОУ также уменьшилось с 2.73 до 1.67 мг/л. При этом резкое увеличение содержания РОУ на ст. 5238 до значения 3.26 мг/л обусловлено присутствием в пробе лабильного автохтонного ОВ, о чем свидетельствует интенсивная флуоресценция в области 310–380 нм (длина волны возбуждения – 270 нм), характерная для ароматических аминокислот. Следы автохтонного ОВ обнаружены также на соседних станциях 5237 и 5241.

В водах зоны склонового фронта на разрезе через желоб Св. Анны (ст. 5214) отмечено высокое содержание ГВ и РОУ при солености 28.2 епс (табл. 2, рис. 4). Известно, что время распространения пресной воды в Карском море может растягиваться на несколько лет [10]. Это позволяет предположить, что ГВ на ст. 5214 поступили с речным стоком в предыдущие годы, а повышенное содержание ГВ и РОУ в морской воде связано с вытеснением от 60 до 90% РОВ [24] в процессе льдообразования. Однако наиболее вероятной причиной таких отклонений является неоднородность структуры вод в данном районе, где соленость в приповерхностном слое варьировалась от 19.5 до 33.8 епс.

ВЫВОДЫ

Содержание РОУ в исследованных пробах варьируется в диапазоне 1.25–8.55 мг/л. Выявлен консервативный характер распределения РОУ.

Показано, что доминирующей составляющей окрашенного РОВ в Карском бассейне в августе-сентябре 2015 г. являются ГВ терригенного происхождения. Установлено распространение терригенного РОВ на разрезе через желоб Воронина до 80° с.ш. Повышенное содержание РОУ на ст. 5238 связано с присутствием в пробах лабильного ОВ автохтонного происхождения. В районах желоба Св. Анны, Новоземельской впадины и опресненной линзы содержание автохтонного РОВ на порядок ниже по сравнению со ст. 5238 и возрастает в пресноводных водоемах и заливах Новой Земли. Параметры “синего сдвига” спектра флуоресценции ГВ опресненного поверхностного слоя Карского моря составляют $\Delta_{270-310} = 28 \pm 2$ нм, $\Delta_{355-310} = 29 \pm 2$ нм. Особенности флуоресценции РОВ позволили принять для расчета интегральных интенсивностей флуоресценции ГВ диапазон 360–585 нм при длине волны возбуждения 310 нм. Установлено, что в случае консервативного распределения РОУ зависимость интенсивности флуоресценции ГВ от солености также носит линейный характер.

На основании наличия/отсутствия флуорофоров А и С в пробах воды из пресноводных водоемов Новой Земли установлено, во-первых, отсутствие ГВ в водах, поступающих в Карский бассейн в результате таяния Новоземельского ледяного массива, во-вторых, увеличение доли ГВ в пресных водоемах Южного острова, что связано с более активными процессами почвообразования в условиях более теплого климата и отсутствия сплошного ледяного покрова, характерного для Северного острова архипелага. Регистрация флуоресценции ГВ в заливах Ога, Цивольки и Седова однозначно свидетельствует о проникновении в эти акватории пресных вод рек Оби и Енисея. В 2015 г., по-видимому, имел место западный тип распространения опресненных вод так же, как это наблюдалось в 2007 г. Соленость у восточного побережья Новой Земли, однако, не опускалась ниже 23.2 епс (в 2007 г. это значение составило 16 епс).

Авторы благодарят гидрологов 63-го рейса за предоставленные данные о солености, отряд биогеохимии (Н.В. Лобус) за помощь в отборе проб, экипаж и руководство НИС “Академик Мстислав Келдыш” за содействие в проведении исследований. Особая благодарность профессору Е.А. Романкевичу и и.о. зав. лаб. химии океана А.А. Ветрову за консультации.

Сбор полевого материала осуществлялся при финансовой поддержке РНФ (грант № 14-50-00095). Изучение оптических свойств РОВ выполнено при финансовой поддержке РФФИ (грант № 16-35-60032 мол_а_дк). Определение содержания РОУ в пробах воды выполнено по государственному заданию 0149-2014-0036.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Беляев Н.А., Пересыпкин В.И., Поняев М.С. Органический углерод воды, взвеси и верхнего слоя донных осадков западной части Карского моря // *Океанология*. 2010. Т. 50. № 5. С. 748–757.
2. Буренков В.И., Гольдин Ю.А., Гуреев Б.А., Судьбин А.И. Основные представления о распределении оптических свойств вод Карского моря // *Океанология*. 1995. Т. 35. № 3. С. 376–387.
3. Горшкова О.М., Пацаева С.В., Федосеева Е.В. и др. Флуоресценция растворенного органического вещества природной воды // *Вода, химия и экология*. 2009. № 11. С. 31–37.
4. Зацепин А.Г., Завьялов П.О., Кременецкий В.В. и др. Поверхностный опресненный слой в Карском море // *Океанология*. 2010. Т. 50. № 5. С. 698–708.
5. Лакович Дж. Основы флуоресцентной спектроскопии. М.: Мир, 1986. 496 с.
6. Милуков А.С., Пацаева С.В., Южаков В.И. и др. Флуоресценция наночастиц растворенного органического вещества в природной воде // *Вестн. МГУ. Сер. 3. Физика. Астрономия*. 2007. № 6. С. 34–38.
7. Романкевич Е.А., Ветров А.А., Пересыпкин В.И. Цикл углерода в современном океане и актуальные проблемы биогеохимии // *Океанология на старте XXI века* / Ред. Верещака А.Л. М.: Наука, 2008. С. 78–107.
8. Романкевич Е.А., Ветров А.А., Пересыпкин В.И. Органическая геохимия океана // *Мировой океан*. Т. 2. Физика, химия и биология океана. Осадкообразование в океане и взаимодействия геосфер Земли / Отв. ред. Нигматулин Р.И., Лобковский Л.И. М.: Научный мир, 2013. С. 130–164.
9. Ульяновцев А.С., Очеретник В.В., Романкевич Е.А. Применение двумерного флуориметрического сканирования в анализе органического вещества морской среды // *Докл. РАН*. 2015. Т. 460. № 1. С. 93–97.
10. Флинт М.В. 54-й экспедиционный рейс научно-исследовательского судна “Академик Мстислав Келдыш” в Карское море // *Океанология*. 2010. Т. 50. № 5. С. 677–682.
11. Флинт М.В. Предисловие к спецвыпуску // *Океанология*. 2015. Т. 55. № 4. С. 501.
12. Хунджуа Д.А., Пацаева С.В., Трубецкой О.А., Трубецкая О.Е. Анализ растворенного органического вещества пресноводных озер Карелии обратной фазовой высокоэффективной жидкостной хроматографией с одновременной регистрацией оптической плотности и флуоресценции // *Вестн. МГУ. Физика. Астрономия*. 2017. № 1. С. 25–37.
13. Amon R.M.W. The role of dissolved organic matter for the organic carbon cycle in the Arctic Ocean // *The Organic Carbon Cycle in the Arctic Ocean* / Eds. Stein R.S., Macdonald R.W. Berlin: Springer, 2004. P. 83–99.
14. Amon R.M.W., Budéus G., Meon B. Dissolved organic carbon distribution and origin in the Nordic Seas: Exchanges with the Arctic Ocean and the North Atlantic // *J. Geophys. Res.* 2003. V. 108. № C7. P. 1–17.

15. *Cauwet G., Sidorov I.* The biogeochemistry of Lena River: organic carbon and nutrients distribution // *Marine Chemistry*. 1996. V. 53. № 3–4. P. 211–227.
16. *Coble P.G.* Marine optical biogeochemistry: the chemistry of ocean color // *Chem. Rev.* 2007. V. 107. P. 402–418.
17. *Gonçalves-Araujo R., Stedmon C.A., Heim B. et al.* From fresh to marine waters: characterization and fate of dissolved organic matter in the Lena River Delta region, Siberia // *Frontiers in Marine Science*. 2015. V. 2. № 108. P. 1–13.
18. *Hudson N., Baker A., Reynolds D.* Fluorescence analysis of dissolved organic matter in natural, waste and polluted waters – a review // *River Res. Applic.* 2007. V. 23. № 6. P. 631–649.
19. *Khundzhua D.A., Kharcheva A.V., Krasnova E.D et al.* Absorption and fluorescence of hydrophobic components of dissolved organic matter in several Karelian lakes with stratified structures // *Proceedings of SPIE*. 2016. V. 9917: Third International Symposium on Optics and Biophotonics and Seventh Finnish-Russian Photonics and Laser Symposium (PALS). 99170R.
20. *Mcguire A., Anderson L., Christensen T. et al.* Sensitivity of the carbon cycle in the arctic to climate change // *Ecological Monographs*. 2009. V. 79. № 4. P. 523–555.
21. *Raymond P.A., McClelland J.W., Holmes R.M. et al.* Flux and age of dissolved organic carbon exported to the Arctic Ocean: a carbon isotopic study of the five largest arctic rivers // *Glob. Biogeochem. Cycles*. 2007. V. 21. № GB4011, P. 1–9.
22. *Stedmon S.A., Amon R.M.W., Rinehart A.J., Walker S.A.* The supply and characteristics of colored dissolved organic matter (CDOM) in the Arctic Ocean: Pan Arctic trends and differences // *Marine Chemistry*. 2011. V. 124. № 1–4. P. 108–118.
23. *Stedmon C.A., Nelson N.B.* The optical properties of DOM in the ocean // *Biogeochemistry of Marine Dissolved Organic Matter*, 2nd Edn / Eds. Hansell D.A., Carlson C.A. Cambridge, MA: Academic Press, 2014. P. 509–535.
24. *Stedmon C.A., Thomas D.N., Papadimitriou S. et al.* Using fluorescence to characterize dissolved organic matter in Antarctic sea ice brines // *J. Geophys. Res.* 2011. V. 116. № G03027, P. 1–9.
25. *Trubetskoj O.A., Trubetskaya O.E., Richard C.* Photochemical activity and fluorescence of aquatic humic matter // *Water Res.* 2009. V. 36. № 5. P. 518–524.

Fluorescence of Dissolved Organic Matter as a Marker of Fresh Water Distribution in the Kara Sea and the Bays of Novaya Zemlya Archipelago

A. N. Drozdova, S. V. Patsaeva, D. A. Khundzhua

Optical properties and concentration of dissolved organic matter (DOM) of the surface water layer of the Kara Sea and the bays of Novaya Zemlya were investigated during the 63th cruise of RV “Akademik Mstislav Keldysh”. Fluorescence properties were studied over the wide ranges of excitation (230–550 nm) and emission (240–650 nm) wavelengths. On the basis of fluorescence features we provide a simple technique for estimation the relative content of humic compounds, coming in the Kara Sea shelf region with the runoff of Ob and Yenisei rivers. Blue shift parameters of DOM fluorescence were estimated as $\Delta_{270-310} = 28 \pm 2$ nm, $\Delta_{355-310} = 29 \pm 2$ nm. The highest contents of humic compounds in the surface waters were measured at the transect across the desalinated layer of the Kara Sea, near the continental slope at the transect across the St. Anna trough, and in the area of Sedova, Oga and Tsivolki bays. The traces of labile terrigenous organic matter were found in the region of Voronin trough, in the bays of Severny island of Novaya Zemlya, as well as in some freshwater reservoirs and ice samples of the archipelago. Conservative mixing of terrestrially-derived DOM was established, concentration of dissolved organic carbon varied between 1.25 and 8.55 mg/L.