= ХИМИЯ МОРЯ =

УДК 551.465

# РАСТВОРЕННЫЙ НЕОРГАНИЧЕСКИЙ УГЛЕРОД (δ<sup>13</sup>C(DIC), [DIC]) В ВОДАХ ЗАПАДНОЙ ЧАСТИ БЕРИНГОВА МОРЯ

© 2024 г. Е. О. Дубинина\*, С. А. Коссова, Ю. Н. Чижова, А. С. Авдеенко

Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии (ИГЕМ) РАН, Москва, Россия \* e-mail: elenadelta@gmail.com

Поступила в редакцию: 29.12.2023 г. После доработки 10.01.2024 г. Принята к публикации 18.04.2024 г.

Впервые получены данные об изотопном составе и концентрации растворенного неорганического углерода в водах западной части Берингова моря (районы Корякского шельфа и Чукотского континентального склона, Командорских о-вов, интервал глубин 10–4100 м). Величины [DIC] варьируют от 1900 µмоль/кг в летних водах Корякского шельфа до 2510 µмоль/кг в глубинных водах района Командорских островов. Величина  $\delta^{13}$ C(DIC) в продуктивных летних водах превышает +1‰, достигая +3.08‰ на Корякском шельфе. Глубина изотопного углеродного минимума (-0.7‰) составляет ≈ 500 м. С применением расчетов моделей, учитывающих физические процессы (изотопный обмен с CO<sub>2</sub> атмосферы и консервативное смешение) установлено, что в основной толще вод  $\delta^{13}$ C(DIC) и [DIC] контролируются окислением органического вещества, тогда как преобладание в этом контроле первичной продукции имеет место только в поверхностных (<20 м) водах Берингова моря. Концентрации [DIC] возрастают до глубин ≈1000 м и остаются примерно постоянными (2430 ± 30 µмоль/кг), превышая уровень [DIC] в глубинных тихоокеанских водах. Предложена модель "физического углеродного насоса", в котором основная роль в накоплении и перераспределении DIC в пределах водной толщи отводится зимним водам Берингова моря.

*Ключевые слова:* DIC, изотопы углерода, Берингово море, первичная продукция, окисление органического вещества, тихоокеанские воды, acidification, модификация вод, зимние воды

DOI: 10.31857/S0030157424050045, EDN: OFYHCL

## введение

Растворенный неорганический углерод (DIC<sup>1</sup>) играет важнейшую роль в медиации процессов, протекающих на границе раздела океан-атмосфера, фотосинтеза и дыхания, а также минерализации органического вещества и растворения карбонатов (например, [40] и другие обзоры). Большинство этих процессов протекает одновременно, и, кроме того, на них накладывается физический перенос DIC, который может быть как латеральным, так и вертикальным – например, с течениями или при перемешивании водных масс в зонах апвеллинга. В зависимости от глубины, одни процессы могут быть редуцированы, а другие выходят на первый план и контролируют изотопный состав и концентрацию DIC. В поверхностных водах взаимодействие с СО<sub>2</sub> атмосферы, первичная продукция (ПП) и окисление органического вещества (ОВ) являются

<sup>1</sup> [DIC]  $\approx$  [CO<sub>2</sub>]aq + [HCO<sub>3</sub>]<sup>-</sup> + [CO<sub>3</sub>]<sup>2-</sup>.

главными факторами, контролирующими [DIC] и  $\delta^{13}C(DIC)$  [38, 42, 44 и другие работы]. В полярных акваториях, особенно в зоне шельфа, на концентрационную и изотопную систему DIC поверхностных вод оказывают влияние процессы формирования льда и опреснения континентальным стоком [1, 6]. В глубинных водах актуальными остаются лишь процессы окисления OB и физический перенос, что позволяет использовать величины  $\delta^{13}C(DIC)$  как консервативный трассер водной массы [10, 25, 34].

В акватории западной части Берингова моря протекает весь спектр вышеуказанных процессов, и их интенсивность неравномерно распределена по глубине водной толщи. Цель настоящей работы определить контролирующие факторы изотопного состава углерода и концентрации DIC в толще вод данной акватории. Воды Берингова моря имеют особое значение для Северного Ледовитого Океана, поскольку они богаты не только компонентами, положительно влияющими на первичную продукцию [4, 5, 10, 13, 16 и др.], но и содержат повышенные концентрации DIC, являющиеся атрибутом тихоокеанских вод. Этот фактор играет большую роль в процессах подкисления вод СЛО (acidification, например, [17, 57] и другие работы). Акватория западной части Берингова моря отличается крайне слабой изученностью в отношении изотопной геохимии вод несмотря на то, что в этой части моря находятся продуктивный Корякский шельф и Командорские острова. В целом, для Берингова моря опубликовано совсем немного изотопных данных, в основном они были получены для вод соседних акваторий: либо для севера Тихого океана [10, 19, 23, 45, 49, 51, 52], либо для тихоокеанского сектора СЛО. Чукотского моря и акваторий, примыкающих к побережью Аляски [12, 18, 36, 47 и другие работы].

Наши исследования восполняют пробел в знаниях об изотопных характеристиках и концентрации DIC в западной части Берингова моря. Материал был отобран в районах Корякского шельфа и Чукотского континентального склона, а также у Командорских островов. Изученные образцы характеризуют не только широкий диапазон глубин (10–4291 м), но и разные геохимические обстановки – от мелководных зон высокой биопродуктивности на шельфе, до промежуточных и глубинных вод зоны континентального склона.

#### МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

#### Материалы

Водные пробы для данной работы были отобраны в западной части Берингова моря летом 2018 года (82-й рейс НИС "Академик Лаврентьев") в двух районах: первый район (ПОЛ) – полигон из 19 станций, расположен в зоне Чукотского континентального склона и Корякского шельфа между Олюторским мысом и мысом Наварин, второй район (КОМ) – группа из 7 станций в районе Командорских островов (рис. 1). Оба района находятся в зоне действия циклонического Беринговоморского течения, часть вод которого поступает в зону шельфа, примыкающую к Берингову проливу [14, 20, 24, 32, 48 и другие работы]. Район КОМ, в отличие от ПОЛ, существенно отдален от побережья - источника сноса с континента биогенных компонентов. Чтобы исключить влияние вариабельных локальных характеристик, в работе не рассматриваются пробы, отобранные на глубинах менее 10 м.

В водах всех образцов был выполнен изотопный анализ кислорода и водорода [2], что позволило на основе изотопных и термохалинных характеристик выделить типы водных масс. Параметры DIC, определенные в настоящей работе, были рассчитаны как характеристики этих



**Рис. 1.** Расположение станций, на которых были отобраны образцы вод западной части Берингова моря в ходе 82 рейса НИС "Академик Лаврентьев" (июнь-июль 2018 г.). Районы: 1 – ПОЛ, 2 – КОМ. Течения – по работам [13, 20, 24, 32, 48].



**Рис. 2.** ТЅ диаграммы, на которых цветовая шкала соответствует величинам  $\delta^{13}$ C(DIC) (а) и [DIC] (б). Обозначения вод: BsSW – субповерхностные; DtW – дихотермальные; MtW – мезотермальные; BSSWt, b – промежуточные верхние и нижние, BSDW – глубинные воды Берингова моря [2].

водных масс, краткое описание которых приведено ниже. Изотопные и концентрационные характеристики DIC для разных типов вод суммированы в таблице 1, где приведены остальные параметры водных масс (T, S,  $\delta^{18}$ O,  $\delta$ D). Для вод небольших глубин характерны небольшие различия в зависимости от района, поэтому в таблице для неглубоких вод ПОЛ и КОМ им отведены отдельные строки. Промежуточные и глубинные воды для этих районов идентичны. Обобщенная TS диаграмма с обозначением типов вод и вариациями  $\delta^{13}$ C(DIC) и [DIC] показанными цветом, приведены на рис. 2.

#### Методы

Отбор проб проведен батометрами Нискина океанографического зонда с комплексом Rosette SBE32. На каждой станции опробованы горизонты от поверхности до дна, глубина опробования варьировала от 10 до 4291 м. При отборе проводилось гидрофизическое зондирование, по результатам которого для каждого образца были определены температура и соленость. Расчет потенциальной температуры и условной плотности проведен с помощью программного обеспечения ODV [41].

Пробы отбирались в 12-мл стеклянные пробирки (Labco ltd.), уплотняемые мембраной из

ОКЕАНОЛОГИЯ том 64 № 5 2024

бутиловой резины. Биологическая деятельность в них подавлялась добавлением 20 мкл насыщенного раствора  $HgCl_2$ . Герметично закрытые пробирки с пробами хранились в холодильнике (+4°C) до проведения анализа.

Изотопный состав растворенного неорганического углерода в пробах вод Восточно-Сибирского моря изучался методом масс-спектрометрии в непрерывном потоке гелия (CF-IRMS) на приборе DELTA V+ (Thermo, Германия) с опцией GasBenchII. Одновременное определение величин  $\delta^{13}C(DIC)$  и [DIC] проводилось в порции СО2, выделенной из одного и того же образца морской воды после его обработки ортофосфорной кислотой [15]. Концентрации DIC определялись методом калибровки площадей хроматографических пиков с использованием серии калибровочных растворов NaHCO<sub>3</sub>. Калибровка измеренных величин  $\delta^{13}C(DIC)$  относительно VPDB проводилась с помощью международных стандартов NBS19 и NBS18. Величины  $\delta^{13}$ C(DIC) определены с точностью  $\pm 0.05\%$  (1 $\sigma$ ), [DIC] – с относительной погрешностью 4.5%. Измеренные величины  $\delta^{13}$ С – выражены в шкале VPDB, а концентрации DIC – в µмоль/кг (микромоль · кг<sup>-1</sup>). Результаты измерений вместе с гидрофизическими данными приведены в таблице электронного приложения (SM-1 DIC.xlsx).

### Строение водной толщи западной части Берингова моря

По TS характеристикам волы ПОЛ и КОМ аналогичны летним водам Камчатского течения, водам Охотского моря и западного субарктического кругового течения [27, 29, 48, 53]. Для них характерно наличие слоя так называемых лихотермальных вод (DtW [27, 28]) – вод, имеющих минимальную температуру по сравнению с вышеи нижерасположенными водами, т.е. своеобразный холодный слой [46]. Эти холодные воды формируются в процессе осенне-зимней конвекции (например, [54] и другие работы), занимая глубины от поверхности до 150-200 м. Летом и осенью верхняя граница DtW понижается до 20-60 м за счет опреснения и прогрева поверхностного слоя [3, 33, 43]. Среди изученных образцов минимальная температура DtW для KOM оказалась несколько ниже, чем для ПОЛ (1.85 и 2.58°С соответственно), а глубины нахождения ядер этих вод составили 100-120 и 120-160 м соответственно. Слой летних субповерхностных вод, экранирующий от атмосферы дихотермальные воды, назван здесь сокращенно BsSW (Bering subSurface Waters).

Непосредственно под DtW расположены более теплые и соленые мезотермальные воды (MtW [46]), Т и S которых составляют  $\approx 4^{\circ}$ C и  $\approx 33.7$  епс соответственно. Между водами MtW и глубинными водами BSDW (Bering Sea Deep Waters) расположены промежуточные воды, термохалинные и изотопные характеристики которых меняются от характеристик MtW до характеристик BSDW. Эти воды обозначены здесь как BSSW (Bering Sea Slope waters) согласно имеющимся в литературе классификациям [13, 22, 55]. В соответствии с поведением величин  $\delta^{18}$ O и  $\delta$ D, водная масса BSSW была разделена нами [2] на верхнюю и нижнюю часть (BSSWt и BSSWb), граница между которыми находится на глубине  $\approx 1000$  м.

Воды BSDW расположены на глубинах более 2800 м, имеют высокую условную плотность ( $\sigma 0 = 27.75$ ), постоянные потенциальную температуру (около 1.5°C), соленость (выше 34.6 епс) и крайне малые вариации величин  $\delta^{18}$ O и  $\delta$ D [2].

# РЕЗУЛЬТАТЫ

# Вертикальное распределение δ<sup>13</sup>C(DIC) и [DIC] в водах западной части Берингова моря

Особенностью вертикального распределения величин  $\delta^{13}C(DIC)$  в западной части Берингова моря является резкая граница между DtW и MtW – в обоих районах воды дихотермального слоя и лежащие над ними субповерхностные воды имеют положительные значения  $\delta^{13}C(DIC)$ . Переход к MtW сопровождается сменой знака величины  $\delta^{13}C(DIC)$  на отрицательный (табл. 1), а также резким возрастанием концентрации DIC в мезотермальном слое (примерно на 150 имоль/кг, табл. 1). Положительные величины  $\delta^{13}C(DIC)$  вновь появляются только в глубинных водах, таким образом, отрицательные величины  $\delta^{13}C(DIC)$  можно назвать своеобразным трассером промежуточных вод (≈200-2500 м) в западной части Берингова моря. На глубине ≈ 500 м величины  $\delta^{13}$ C(DIC) достигают минимальных значений, после чего вновь возрастают. Как вверх, так и вниз по разрезу водной толши возрастание величины  $\delta^{13}C(DIC)$  происходит почти линейно (рис. 3а). В целом, вертикальное распределение  $\delta^{13}C(DIC)$  близко к наблюдаемому в Тихом океане – на рисунке для сравнения в виде залитых полей приведены наиболее свежие литературные данные (Ge et al., 2022) для разреза вдоль 150-го меридиана в интервале 13-40° с.ш. По сравнению с этими данными можно отметить расположение углеродного изотопного минимума на минимальной глубине (≈ 500 м) и тенден-

Тип вод, локация	Глубина, м	Соленость, епс	T, ℃	$\delta^{18}$ O, ‰	δD, ‰	δ <sup>13</sup> C(DIC), ‰	[DIC], µмоль/кг
BsSW(KOM)	10-92	$33.04 \pm 0.03$	$4.43 \pm 0.23$	$-0.63 \pm 0.14$	$-5.9 \pm 0.4$	$+1.17 \pm 0.10$	$2150\pm40$
BsSW (ПОЛ)	10-50	$32.83 \pm 0.09$	$8.22 \pm 2.04$	$-0.75 \pm 0.15$	$-6.4 \pm 0.4$	$+2.19\pm0.83$	$1990\pm90$
DtW (KOM)	92-119	$33.08\pm0.03$	$1.85 \pm 0.13$	$-0.61 \pm 0.11$	$-5.5 \pm 0.4$	$+0.53 \pm 0.07$	$2170\pm50$
DtW (ПОЛ)	50-159	$33.00 \pm 0.03$	$2.58 \pm 0.29$	$-0.61 \pm 0.06$	$-5.6 \pm 0.2$	$+0.55 \pm 0.11$	$2160\pm40$
MtW	138-351	$33.66 \pm 0.11$	$4.07\pm0.09$	$-0.40 \pm 0.12$	$-3.6 \pm 0.5$	$-0.26 \pm 0.14$	$2300\pm50$
BSSWt	239-874	33.83-34.3	3.01-3.95	-0.470.06	-4.01.3	-0.70.3	2280-2500
BSSWb	998-2418	$34.49\pm0.08$	$2.22 \pm 0.36$	$-0.11 \pm 0.04$	$-2.2 \pm 0.3$	$-0.29 \pm 0.14$	$2430\pm60$
BSDW	2803-4291	$34.64 \pm 0.01$	$1.58\pm0.07$	$-0.06 \pm 0.03$	$-1.9 \pm .01$	$+0.12\pm0.19$	$2430\pm30$

Таблица 1. Термохалинные характеристики, изотопные параметры и концентрации DIC основных типов вод западной части Берингова моря

цию к более высоким величинам  $\delta^{13}C(DIC)$  в глубинных водах Берингова моря.

Концентрации DIC возрастают с ростом глубины до 1000 м (рис. 3б), после чего остаются постоянными, варьируя в интервале 2400–2500 µмоль/кг. Такое распределение [DIC] указывает на процесс гомогенизации вод, вызванный вертикальным переносом, что полностью согласуется с поведением изотопных трассеров воды  $\delta^{18}$ O и  $\delta$ D [2]. На рис. Зб нанесена линия среднего содержания DIC в водах океана (2200 µмоль/кг, [7]), по отношению к которой практически все воды MtW, BSSW



**Рис. 3.** Распределение с глубиной изотопного состава углерода (а) и концентрации (б) растворенного неорганического углерода (DIC) в водах западной части Берингова моря (поверхностные летние воды не показаны). Пунктиры – нулевое значение  $\delta^{13}C(DIC)$  и средняя концентрация DIC в водах океана [7]. Залитые поля – соответствующие данные для тихоокеанского разреза вдоль меридиана 150° в.д. в интервале 13–40° с.ш. (отбор 2019 г. [19]).



**Рис. 4.** Положение изотопно-углеродного минимума в районе Корякского шельфа и Чукотского склона (а) и в районе Командорских островов (б).

ОКЕАНОЛОГИЯ том 64 № 5 2024

и BSDW, расположенные глубже 150 м, заметно обогащены растворенным неорганическим углеродом. В целом, положение уровня концентраций DIC≈2200 µмоль/кг приходится на границу между DtW и MtW, показывая, что дихотермальные и субповерхностные волы "истошены". а нижележащие воды, напротив, обогащены DIC относительно среднего уровня концентраций в арктических водах. Наблюдаемые величины  $\delta^{13}C(DIC)$ имеют ярко выраженный минимум в области глубин 500-1000 м (рис. 3а) с почти линейным возрастанием значений как вверх, так и вниз по профилю, в то время как [DIC] с глубиной меняется монотонно (рис. 3б). По сравнению с тихоокеанскими водами (залитое поле на рис. 3б), в Беринговом море наблюдаются более высокие величины [DIC] почти во всем интервале глубины – примерно до 3000 м.

Для районов ПОЛ и КОМ наблюдается различие в положении и величине изотопно-углеродного минимума. В районе Корякского шельфа и континентального склона (ПОЛ) в водах всех станций, независимо от их расположения и глубины, прослеживается общая последовательность изменения  $\delta^{13}C(DIC)$ , в которой минимум приходится на горизонт около 500 м (рис. 4а) даже на станциях, существенно удаленных от береговой линии (ст. 31, 36, 45, 47). Минимальные величины  $\delta^{13}C(DIC)$  варьируют от станции к станции от -0.32% до -0.7%, и наименьшая из них (-0.7%) наблюдается в зоне начала континентального склона (ст. 30) на глубине 481 м. Среднее значение минимума  $\delta^{13}C(DIC)$  состав-



**Рис. 5.** Глубина положения  $\delta^{13}$ C(DIC)-минимума в районе Командорских островов в зависимости от географической широты.

ляет -0.48% по данным для 16 станций. В районе Командорских островов минимальные величины  $\delta^{13}C(DIC)$  варьируют слабо, от -0.38%до -0.46%, для двух мелководных станций (10, 11) получены одинаковые значения минимума, равные -0.53%. Однако, при стабильном значении  $\delta^{13}C(DIC)$ -минимума, для этого района наблюдается различие в глубине его расположения (рис. 46), связанное с географической широтой. При отсутствии надежной статистики (всего 7 станций) трудно говорить о корректном тренде, но тенденция очевидна (рис. 5): при движении с юга на север вдоль меридиана 167.127– 167.421° в.д. положение изотопного минимума углерода DIC становится более глубоким.

Аналогичное "заглубление" минимума в распределении величин  $\delta^{13}C(DIC)$  в том же направлении было установлено на 30–40° с.ш. вдоль меридиана 150° в.д. [19].



**Рис. 6.** Распределение концентрации (а) и изотопного состава углерода (б) DIC в зависимости от солености. Обозначения вод – см. текст и табл. 1.

# Распределение δ<sup>13</sup>C(DIC) и [DIC] в зависимости от солености

Концентрация DIC почти линейно возрастает с ростом солености, достигая максимальных значений в водах BSDW (рис. 6а). Экстраполяция линейным трендом на нулевую соленость дает нереальные отрицательные значения [DIC], что не поддерживает версию о поступлении DIC вместе с каким-либо пресноводным компонентом. Вероятно, линейная связь концентрации DIC и солености вызвана другими причинами, например, смешением глубинных и дихотермальных вод, которое наблюдается практически на всех глубинах.

В зависимости от солености величины  $\delta^{13}C(DIC)$  ведут себя нелинейно (рис. 66), зеркально повторяя вид зависимости потенциальной температуры от солености (рис. 2). Минимальные величины  $\delta^{13}C(DIC)$  приурочены к области S ~ 34 епс, что относится к верхней части промежуточных вод. Интересно, что и для [DIC], и особенно для  $\delta^{13}C(DIC)$ , заметен вертикальный разброс значений в двух узких диапазонах солености, соответствующих дихотермальным и глубинным водам (рис. 4а, б).

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

## Субповерхностные воды западной части Берингова моря: первичная продукция и окисление органического углерода на фоне изотопного обмена с СО<sub>2</sub> атмосферы

Поскольку в поверхностных и субповерхностных морских водах основными процессами, контролирующими изотопный состав углерода и концентрацию DIC являются обмен с СО<sub>2</sub> атмосферы (АТМ), ПП и окисление ОВ [38, 42, 44 и другие работы], измеренные величины  $\delta^{13}C(DIC)$  и [DIC] являются динамической суммой трех составляющих. Если процесс АТМ направлен к достижению конкретных величин  $\delta^{13}C(DIC)$  и [DIC], отвечающих равновесию в системе "DIC-CO<sub>2</sub>(g)", то ПП и окисление ОВ приводят к противоположным изменениям как  $\delta^{13}C(DIC)$ , так и [DIC]. При ПП величина  $\delta^{13}$ C(DIC) возрастает из-за преимущественного потребления изотопно-"легкого" углерода, при этом снижается концентрация DIC. При окислении ОВ происходит разложение органического вещества с участием растворенного кислорода:

$$CH_2O + O_2 \rightarrow CO_2 + H_2O$$
,

которое приводит к снижению величин  $\delta^{13}C(DIC)$ из-за окисления изотопно-легкого органического углерода, и к возрастанию концентрации DIC.

ОКЕАНОЛОГИЯ том 64 № 5 2024

Для расчетов мы приняли в качестве нулевой точки составы, отвечающие равновесию с  $CO_2$  современной атмосферы, считая, что ПП и окисление OB оказывают влияние на величину  $\delta^{13}C(DIC)$ , отклоняя ее от равновесия с  $CO_2$  атмосферы в ту или иную сторону. В этом случае изотопный и концентрационный сдвиг DIC относительно этой точки определяется соотношением интенсивности процессов ПП и окисления OB. В литературе часто используют обратный подход, в котором "биологический" фактор учитывается по концентрации фосфат-иона, чтобы выявить степень отклонения наблюдаемых величин от равновесия с  $CO_2$  атмосферы [10, 11, 23, 37, 45].

В наших расчетах основным допушением является тезис о том, что если бы не протекали процессы ПП и окисление ОВ, то изотопное равновесие DIC с CO2 атмосферы имело бы место, по крайней мере, в субповерхностных и дихотермальных водах. Известно, что установление равновесия DIC-CO<sub>2</sub>(g) требует определенного времени контакта морской воды с атмосферой (не менее 10 лет для слоя воды мощностью 50 метров, [8, 26, 44]). Это условие выполняется в акваториях, удаленных от источников интенсивного опреснения, например, от зон речного стока. В арктической зоне мешающим фактором обмена на границе океан-атмосфера является становление льда, но в западной части Берингова моря, где в зимнее время активны процессы ветрового сноса льда, вероятность установления равновесия СО<sub>2</sub> атмосферы и верхнего слоя вод является высокой. Особенно это касается поверхностных и дихотермальных вод, поскольку первые постоянно находятся в зоне активного взаимодействия с атмосферой, а вторые подвергаются ее непосредственному воздействию в процессе деятельности зимних полыней. Расчет величин  $\delta^{13}C(DIC)_{ATM}$ , которые отвечают равновесию с современным изотопным составом углерода СО2 атмосферы, проведен с использованием уравнения фракционирования изотопов углерода в системе "DIC-CO<sub>2</sub>(g)" [56]:

$$\alpha$$
(DIC – CO<sub>2</sub>) = 1.01051 – 1.05 · 10<sup>-4</sup> · t, (1)

$$\delta^{13} C(DIC)_{ATM} \approx 1000 \times Ln(\alpha(DIC - CO_2)) + \\ + \delta^{13} C(CO_2), \qquad (2)$$

где t — температура в градусах Цельсия,  $\alpha$ (DIC— CO<sub>2</sub>) — коэффициент фракционирования изотопов углерода в этой системе, и  $\delta^{13}C(CO_2)$  изотопный состав углерода CO<sub>2</sub> современной атмосферы. Эта величина непостоянна из-за антропогенного влияния (т. н. эффект Зюсса [9, 21, 35 и другие работы]). По данным станции наблюдений Бэрроу на Аляске (http://www.esrl. noaa.gov/gmd/) в 2010 году среднегодовое значение  $\delta^{13}C(CO_2)$  составляло  $-8.5\%_0$ , а в 2019 – уже  $-8.7\%_0$ . На момент отбора проб, фигурирующих в настоящей работе, было принято промежуточное значение  $-8.6\%_0$ .

 $\delta^{13}C(DIC)_{ATM}$ Рассчитанные величины для вод района КОМ лежат в узком интервале +1.4...+1.6‰, а для района ПОЛ – в интервале +0.9...+1.6%. Это различие определяется разной температурой воды, которая в районе ПОЛ варьирует сильнее. Средние наблюдаемые величины  $\delta^{13}C(DIC)$  в субповерхностных водах этих районов близки к равновесию с атмосферой  $(+1.17\pm0.1\%$  и  $+2.19\pm0.83\%$  соответственно), но в целом для района КОМ величины  $\delta^{13}C(DIC)$ немного ниже, а для района ПОЛ – выше, чем оценки равновесных значений. Возможно, это связано с разной интенсивностью процессов первичной продукции в поверхностных водах, которая для этих районов заведомо различается, поскольку ПОЛ – это зона шельфа, где выше температура субповерхностных вод и присутствует сток биогенных компонентов с континента, а КОМ – зона открытого моря с более низкой температурой субповерхностных вод (табл. 1).

Для количественной оценки соотношения активности процессов ПП и окисления OB, мы использовали величину  $\Delta^{13}C(DIC)_{ATM}$  – откло-

нение измеренных величин  $\delta^{13}C(DIC)$  от изотопного равновесия с CO<sub>2</sub> атмосферы:

$$\Delta^{13}C(DIC)_{ATM} = \delta^{13}C(DIC) - \delta^{13}C(DIC)_{ATM}, \% (3)$$

В отсутствие процессов ПП и окисления ОВ отклонение  $\Delta^{13}C(DIC)_{ATM}$  должно отвечать изотопному равновесию с CO<sub>2</sub> атмосферы, т.е.  $\Delta^{13}C(DIC)_{ATM}=0$ . То же нулевое значение может быть получено и в случае, когда ПП и окисление ОВ приводят к равному по абсолютной величине, но разному по знаку воздействию на  $\delta^{13}C(DIC)$ . Такая ситуация возможна, но, вероятно, является редкой. В остальных случаях при положительном значении  $\Delta^{13}C(DIC)_{ATM}$  можно говорить о преобладании процессов первичной продукции, а при отринательном – о более высокой активности процессов окисления органического вещества. Из вида уравнения (3) следует, что преобладание процессов окисления ОВ может иметь место и в водах с положительными измеренными значениями  $\delta^{13}C(DIC)$ , как это и происходит в субповерхностных водах КОМ.

В субповерхностных водах района ПОЛ наблюдаются максимальные величины  $\delta^{13}C(DIC)$ , достигающие +3.08‰, что, безусловно, указывает на активную первичную продукцию, протекающую на шельфе Берингова моря в летнее время. Однако, даже в зоне шельфа преобладание активности процессов ПП ( $\Delta^{13}C(DIC)_{ATM} > 0$ ) наблюдается только в самой верхней части вод, на глубинах менее 20 м (рис. 7а). С увеличением



**Рис.** 7. Отклонение величин  $\delta^{13}$ С (а) и концентрации DIС (б) от равновесия с CO<sub>2</sub> современной атмосферы в субповерхностных (1) и дихотермальных (2) водах Берингова моря.

глубины над процессом первичной продукции начинает уверенно преобладать процесс окисления органики ( $\Delta^{13}C(DIC)_{ATM} < 0$ ), и уже на глубине  $\approx 40$  м величина  $\Delta^{13}C(DIC)_{ATM}$  выходит на примерно постоянное значение ( $\approx -1\%$ ) которое сохраняется постоянным в дихотермальных водах (рис. 7а).

Ситуация, отраженная на рис. 7а, указывает на смешение DIC субповерхностных летних вод с водами дихотермального слоя, который выступает в роли своеобразного поставщика DIC в зону активной первичной продукции. Этот вывод, а также отсутствие влияния других процессов, кроме ПП и окисления ОВ, протекающих на фоне обмена с СО<sub>2</sub> атмосферы, подтверждается наличием значимой корреляции сдвига  $\Delta^{13}C(DIC)$ <sub>АТМ</sub> с концентрацией [DIC] (R<sup>2</sup>=0.821, n=32, рис. 7б). Действительно, ПП сопровождается уменьшением концентрации DIC из-за потребления углерода микроорганизмами, что отчетливо проявлено в высокопродуктивных субповерхностных водах Корякского шельфа (район ПОЛ): величина [DIC]=1990±90 µмоль/кг для них заметно ниже, чем в подстилающих дихотермальных водах ( $2160 \pm 40$ ), в то время как для района КОМ это различие практически отсутствует (табл. 1).

Наличие корреляции величин  $\Delta^{13}C(DIC)_{ATM}$  и [DIC] (рис. 76) позволяет определить усредненную величину [DIC]<sub>ATM</sub> – т.е. концентрацию DIC, характерную для равновесия с атмосферой конкретных субповерхностных вод изученного района во время наблюдений. Величина [DIC]<sub>ATM</sub>, соответствующая пересечению тренда с линией ординат, составляет 2106 µмоль/кг. Относительно этой величины почти все дихотермальные и субповерхностные воды показывают преобладание процесса окисления ОВ над ПП ([DIC] > 2106 µмоль/кг), за исключением субповерхностных вод ПОЛ, в которых наблюдается дефицит DIC, вызванный активным потреблением при первичной продукции.

Для дихотермальных вод характерен почти постоянный отрицательный изотопный сдвиг углерода ( $\Delta^{13}C(DIC)_{ATM} = -1.1 \pm 0.2\%$ ) при концентрации, которая превышает [DIC]<sub>ATM</sub> в среднем на 65±47 µмоль/кг. Как показывает расчет, эти сдвиги могут быть получены при разложении органического вещества с величинами  $\delta^{13}C \approx -23 \pm 1\%$ , что соответствует составам морского органического вещества в данном регионе [31, 40, 45, 50 и другие работы].

ОКЕАНОЛОГИЯ том 64 № 5 2024

### Промежуточные и глубинные воды западной части Берингова моря: окисление органического вещества на фоне вертикального перемешивания вод

Для промежуточных и глубинных вод поведение изотопной и концентрационной системы DIC подчиняется двум основным процессам вертикальному перемешиванию и окислению органического вещества. Следовательно, чтобы оценить истинные изотопные и концентрационные сдвиги в составе DIC, связанные с окислением органического вещества на конкретных горизонтах промежуточных и глубинных вод, необходимо учесть изменения параметров, связанные с консервативным смешением вод. Численные параметры конечных членов смешения приняты в соответствии с наблюдениями (рис. 3, 6, 7), которые указывают на смешение глубинных вод (BSDW) с водами дихотермального слоя (DtW). При расчете использовались соответствующие данные из табл. 1. Величины  $\delta^{13}C(DIC)$ . и [DIC], которые отвечают разным пропорциям двухкомпонентного смешения, рассчитывались по уравнениям материального баланса:

$$\left[\text{DIC}\right]_{x} = x \left[\text{DIC}\right]_{\text{BSDW}} + (1 - x) \left[\text{DIC}\right]_{\text{DtW}}$$
(4)

$$\delta^{13}C(DIC)_{x} = \left(\frac{1}{[DIC]_{x}}\right) \left(x\delta^{13}C(DIC)_{BSDW} \times \left(DIC\right)_{BSDW} + (1-x)\delta^{13}C(DIC)_{DtW}[DIC]_{DtW}\right)$$
(5)

где x — доля вод BSDW, рассчитанная по изменению солености:

$$x = \frac{S - S_{\text{DtW}}}{S_{\text{BSDW}} - S_{\text{DtW}}}.$$
 (6)

Результаты расчета в сравнении с наблюдаемыми величинами  $\delta^{13}$ C(DIC) и [DIC] показаны на рис. 8, откуда следует, что интенсивность процессов окисления органики меняется с глубиной. Максимальное отклонение измеренных величин  $\delta^{13}$ C(DIC) от расчета, соответствующее максимальной интенсивности окисления OB, наблюдается в области глубин  $\approx$  500 м. Далее интенсивность окисления OB постепенно снижается и становится незначительной на глубине  $\approx$  3000 м (рис. 8а). Концентрационный сдвиг [DIC] вправо от расчетного тренда поддерживает вывод о преобладании окисления OB во всем интервале промежуточных и глубинных вод (рис. 86).



**Рис. 8.** Величины δ<sup>13</sup>C(DIC) и [DIC] в промежуточных и глубинных водах Берингова моря: 1 – наблюдаемые, 2 – рассчитанные по модели консервативного смешения BSDW и DtW (см. текст).

### Суммарный эффект процессов первичной продукции и окисления органического вещества

Расчет позволяет отделить биологические и химические факторы от хорошо известных физических процессов, таких как равновесие с  $CO_2$ атмосферы и консервативного смешения. Рассчитанные величины  $\Delta^{13}C(DIC)$  подразумевают, что влияние физических процессов учтено, поэтому они должны показывать только соотношение ПП и окисления OB. Величины  $\Delta^{13}C(DIC)$ , рассчитанные для вод на всех глубинах, приведены на рис. 9, где также отмечены условные границы типов вод, циркулирующих в западной части Берингова моря.

Видно, что наибольшее отрицательное отклонение от физических процессов наблюдается в пределах слоя дихотермальных вод, и это отклонение превышает величину изотопного минимума в районе глубины  $\approx 500$  м. По-видимому, изотопный сдвиг углерода, проявленный в дихотермальных водах, обусловлен не только окислением OB, но и дополнительным физическим фактором, кроме изотопного уравновешивания с CO<sub>2</sub> атмосферы.

В координатах  $\Delta^{13}C(DIC) - \Delta[DIC]$  (рис. 10), которые показывают расчетные отклонения от физических процессов как по изотопному составу, так и по концентрации DIC, основная часть дан-



Рис. 9. Рассчитанная величина отклонения от физических моделей для всего интервала глубины изученных вод: 1 — отклонение от составов, определяемых равновесием с  $CO_2$  современной атмосферы, 2 — отклонение от модели консервативного смешения. Обозначения вод — см. табл. 1.

ных попадает во II-й квадрант, который характерен для окисления OB. На диаграмме приведены линии, которые соответствуют изменению величин  $\Delta^{13}C(DIC)$  и  $\Delta[DIC]$  при окислении OB с величинами  $\delta^{13}C$  от -20 до -24% [31, 40, 45, 50]. Наклон



**Рис. 10.** Отклонение от физических моделей изотопного состава углерода и концентрации DIC для вод разного типа: I – субповерхностные воды (BsSW), II – глубинные воды BSDW, III, IV – промежуточные и глубинные воды (MtW, BSSWt, BSSWb), V – дихотермальные воды (DtW). Сплошные жирные линии – расчет трендов окисления OB с величинами  $\delta^{13}$ С органического вещества –20 и –24‰ (крайние значения интервала взяты согласно [31, 40, 45, 50].

этих линий не соответствует расположению полей, относящихся к разным типам вод (рис. 10), за исключением субповерхностных вод, ожидаемо занимающих широкий интервал как в IV-м (что соответствует ПП), так и во ІІ-м квадрантах. Все остальные воды характеризуются очень небольшими вариациями  $\Delta^{13}C(DIC)$  при примерно одинаковых концентрационных сдвигах. В целом, для них наблюдается добавка DIC, не превышающая 150 имолей/кг. Таким образом, для каждого типа вод формируется горизонтальное поле на рис. 10, которое не соответствует наклону линий, вдоль которых должны эволюционировать составы только за счет окисления ОВ. Это несоответствие, по-видимому, является результатом неучтенного процесса, влияющего, прежде всего, на изменение концентрации DIC, и не оказывающего существенного влияния на величины  $\delta^{13}C(DIC)$ . С большой степенью вероятности этим процессом является модификация вод, вызванная формированием льда, которая приводит к концентрированию DIC в подледной воде [30, 39].

# Роль дихотермальных вод в формировании высоких концентраций DIC промежуточных и глубинных вод: "физический углеродный насос"

Тихоокеанские глубинные и промежуточные воды отличаются повышенными величинами [DIC], что связано с глобальной термохалинной

ОКЕАНОЛОГИЯ том 64 № 5 2024

циркуляцией, во время которой воды по мере движения от североатлантической зоны даунвеллинга до зон апвеллинга в Тихом океане обогашаются DIC за счет окисления органического вещества [34]. В глубинных водах центральной части Тихого океана величины [DIC] находятся на уровне  $\approx 2300$  µмоль/кг [19, 25], в промежуточных и глубинных водах северо-западной части Тихого океана они поднимаются до 2354 µмоль/кг [19]. Однако, в водах BSDW в западной части Берингова моря концентрации DIC повышены до 2430±30 µмоль/кг. Перенос вод, содержащих такие высокие концентрации DIC в акваторию СЛО может влиять на подкисление его вод. Действительно, в период с 2008 по 2015 г. в водах Чукотского моря наблюдалось постоянное повышение концентрации DIC [12], в котором, по мнению авторов, основную роль играли именно зимние беринговоморские воды.

Полученные нами результаты не только поддерживают этот вывод, но и указывают на особую роль дихотермальных вод в перераспределении DIC в пределах водной тощи моря. Мы предлагаем упрощенную модель деятельности дихотермальных вод в качестве своеобразного "физического углеродного насоса" (рис. 11). В зимнее время за счет модификации и ветрового сноса льда поверхностные воды обогащаются DIC, за счет двух факторов — более высокой растворимости CO<sub>2</sub>



**Рис. 11.** Схема вертикального переноса растворенного неорганического углерода ("физический насос") через слой дихотермальных вод (DtW) и его дальнейшего распределения в водной толще западной части Берингова моря в летнее и зимнее время.

при низких температурах и формировании льда, при котором растворенные формы углекислоты перераспределяются в пользу воды.

Одновременно, часть DIC из дихотермальных вод постоянно отводится в нижележащие промежуточные воды за счет вертикального перемешивания. В летнее время слой дихотермальных вод экранируется от атмосферы опресненными теплыми летними водами, в которых идет активная первичная продукция. Для ее обеспечения часть DIC извлекается из вод дихотермального слоя. Кроме того, вертикальное перемешивание, сохраняющееся и летом, по-прежнему обеспечивает постоянный "отвод" DIC в глубинные горизонты. В результате, в летнее время дихотермальные воды "истощаются" в отношении DIC, питая им как вышележащие, так и нижележащие воды. Именно это и наблюдалось нами в летнее время, особенно в районе ПОЛ, где процессы ПП идут наиболее интенсивно. Очередное "пополнение" слоя дихотермальных вод растворенным неорганическим углеродом произойдет только в следующий зимний сезон, при снижении температуры и модификации поверхностных вод во

время замерзания и сноса льда. Таким образом, через слой дихотермальных вод происходит "закачивание" DIC в промежуточные и глубинные воды Берингова моря. Если исключить процесс зимнего обогащения дихотермальных вод в отношении DIC, то его постоянный расход на ПП и вертикальное перемешивание привели бы к исчерпанию вод дихотермального слоя, что привело бы к умеренным концентрациям DIC в промежуточных и глубинных водах Берингова моря. Судя по наблюдаемой обратной картине, процессы зимней модификации вод и сохранение слоя DtW в летнее время, можно считать ведущими фактором в формировании аномально высоких концентраций DIC не только в водах Берингова моря, но и в тихоокеанском секторе Северного Ледовитого Океана, воды которого наследуют беринговоморские геохимические сигналы.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изложенные результаты изучения изотопного состава и концентрации DIC в водах западной части Берингова моря являются первыми в мире, восполняя пробелы в наших представлениях о поведении DIC в этой части моря. Нам удалось количественно описать и выявить относительную роль основных физических (обмен с СО<sub>2</sub> атмосферы, вертикальное перемешивание) и биологических (окисление органического вешества. первичная продукция) процессов, формирующих изотопные параметры и уровень концентраций DIC на разных глубинах моря. Основной результат данной работы состоит в обнаружении повышенных концентраций DIC в промежуточных и глубинных водах Берингова моря, которые превышают средние в Мировом океане в целом и в глубинных водах Тихого океана, в частности. По нашему мнению, в создании такой геохимической аномалии ключевая роль принадлежит зимним (дихотермальным) водам, которые могут являться "физическим углеродным насосом" для всей водной толщи западной части Берингова моря.

Благодарности. Авторы благодарны организаторам 82 рейса НИС "Академик Лаврентьев", команде и капитану судна за обеспечение экспедиционных работ и предоставленную возможность отбора материала для проведенных исследований.

Источники финансирования. Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-17-00001, https://rscf.ru/ project/23-17-00001/.

# СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

 Дубинина Е.О., Коссова С.А., Мирошников А.Ю. и др. Растворенный неорганический углерод ([DIC], δ<sup>13</sup>C(DIC)) в водах восточной части Восточно-Сибирского моря // Геохимия. 2020. Т. 65. № 8 С. 731–751.

https://doi.org/10.31857/S0016752520080051

- Дубинина Е.О., Коссова С.А., Осадчиев А.А. и др. Источники опреснения вод западной части Берингова моря по изотопным (δ<sup>18</sup>O, δD) данным // Океанология. 2024. В печати.
- Aagard K., Coachman L.K., Carmack E.C. On the halocline of the Arctic Ocean // Deep-Sea Research. 1981. V. 28. P. 529–545.
- Aksenov Y., Karcher M., Proshutinsky A. et al. Arctic pathways of Pacific Water: Arctic Ocean Model Intercomparison experiments // J. Geophys. Res. Oceans. 2016. V. 121. P. 27–59. https://doi.org/10.1002/2015JC011299.
- Alkire M.B., Morison J., Andersen R. Variability in the meteoric water, sea-ice melt, and Pacific water contributions to the central Arctic Ocean, 2000–2014 // J. Geophys. Res. Oceans. 2015. V. 120. P. 1573–1598. https://doi.org/10.1002/2014JC010023.

 Alling V., Porcelli D., Morth C.-M. et al. Degradation of terrestrial organic carbon, primary production and out-gassing of CO<sub>2</sub> in the Laptev and East Siberian Seas as inferred from d<sup>13</sup>C values of DIC // Geochim. Cosmochim. Acta. 2012. V.95. P. 143–159.

- Anderson L.G., Olsson K., Chierici M. A carbon budget for the Arctic Ocean // Global Biogeochem. Cycles. 1998. V. 12. Is. 3. P. 455–465.
- Bauch D., Polyak L., Ortiz J.D. A baseline for the vertical distribution of the stable carbon isotopes of dissolved inorganic carbon (δ<sup>13</sup>C<sub>DIC</sub>) in the Arctic Ocean // Arktos. 2015. V. 1. P. 15. https://doi.org/10.1007/s41063-015-0001-0
- Bacastow R., Keeling C.D., Lueker T.J. et al. The <sup>13</sup>C Suess effect in the world surface oceans and its implications for oceanic uptake of CO<sub>2</sub>: Analysis of observations at Bermuda // Global Biogeochem. Cycles. 1996. V. 10. P. 335–346.
- 10. Bostock H.C., Opdyke B.N., Williams M.J.M. Characterising the intermediate depth waters of the Pacific Ocean using  $\delta^{13}$ C and other geochemical tracers // Deep Sea Res. Part I. 2010. V. 57. Is. 7. P. 847–859. https://doi.org/10.1016/j.dsr.2010.04.005
- Broecker W., Maier-Reimer E. The influence of air and sea exchange on the carbon isotope distribution in the sea // Global Biogeochem. Cycles. 1992. V. 6. P. 315–320. https://doi.org/10.1029/92GB01672.
- Chu G., Luo X., Zheng Z. Causes of increased dissolved inorganic carbon in the subsurface layers in the western shelfbreak and high latitudes basin in the Arctic Pacific sector // Environ. Res. Lett. 2021. V. 16. P. 104008. https://doi.org/10.1088/1748-9326/ac2408
- Danielson S.L., Eisner L., Ladd C. et al. A comparison between late summer 2012 and 2013 water masses, macronutrients, and phytoplankton standing crops in the northern Bering and Chukchi Seas // Deep Sea Res. Part II. 2017. V. 135. P. 7–26.
- Danielson S.L., Weingartner T.J., Hedstrom K.S. et al. Coupled wind-forced controls of the Bering-Chukchi shelf circulation and the Bering Strait throughflow: Ekman transport, continental shelf waves, and variations of the Pacific-Arctic sea surface height gradient // Progress in Oceanography. 2014. V. 125. P. 40–61. https://doi.org/10.1016/j.pocean.2014.04.006
- Dubinina E.O., Kossova S.A., Chizhova Yu.N. High-Precision Determination of Carbon Isotope Composition and Concentration of Dissolved Inorganic Carbon in Seawater. Geochemistry International. 2024. V. 62. N. 1. P. 45–54.
- Ekwurzel B., Schlosser P., Mortlock R.A. et al. River runoff, sea ice meltwater, and Pacific water distribution and mean residence times in the Arctic Ocean // J. Geophys. Res. 2001. V. 106. P. 9075–9092.
- Feely R.A., Doney S.C., Cooley S.R. Ocean acidification: Present conditions and future changes in a high-CO<sub>2</sub> world //Oceanography. 2009. V.22. P. 36–47. https://doi.org/10.5670/oceanog.2009.95

ОКЕАНОЛОГИЯ том 64 № 5 2024

- Frey K.E., Kinney J.C., Stock L.V. et al. Observations of declining primary productivity in the western Bering strait // Oceanography. 2022. V.35. N.3–4. P. 140–143.
- Ge T., Luo C., Ren P. et al. Stable carbon isotopes of dissolved inorganic carbon in the Western North Pacific Ocean: Proxy for water mixing and dynamics// Front. Mar. Sci. 2022. 9:998437. https://doi.org/10.3389/fmars.2022.998437
- Grebmeier J., Cooper L., Deniro M.J. Oxygen isotopic composition of bottom seawater and tunicate cellulose used as indicators of water masses in the northern Bering and Chukchi Seas // Limnol. Oceanogr. 1990. V. 35. P. 1182–1195.
- Gruber N., Keeling C.D., Bacastow R.B. et al. Spatiotemporal patterns of carbon-13 in the global surface oceans and the oceanic Suess effect // Global Biogeochem. Cycles. 1999. V. 13. P. 307–335.
- Hirawake T., Oida J., Yamashita Y. et al. Water mass distribution in the northern Bering and southern Chukchi seas using light absorption of chromophoric dissolved organic matter // Progress in Oceanography. 2021. V. 197. P. 102641. https://doi.org/10.1016/j.pocean.2021.102641
- Itou M., Ono T., Noriki S. Provenance of intermediate waters in the western North Pacific deduced from thermodynamic imprint on δ<sup>13</sup>C of DIC// J. Geophys. Res. 2003. V. 108. P. 3347. https://doi.org/10.1029/2002JC001746
- Johnson G.C., Stabeno P.J. Deep Bering Sea circulation and variability, 2001–2016, from Argo data // J. Geophys. Res. Oceans. 2017. V. 122. P. 9765–9779. https://doi.org/10.1002/2017JC013425
- Kroopnick P.M. The distribution of <sup>13</sup>C of ΣCO<sub>2</sub> in the world oceans // Deep-Sea Res. 1985. V. 32. P. 57–84.
- Lynch-Stieglitz J., Stocker T.F., Broecker W.S. et al. The influence of air-sea exchange on the isotopic composition of oceanic carbon: Observations and modeling // Global Biogeochem. Cycles. 1995. V. 9. P. 653– 665.
- Miura T., Suga T., Hanawa K. Winter mixed layer and formation of dichothermal water in the Bering Sea // J. Oceanogr. 2002. V. 58. P. 815–823.
- Miura T., Suga T., Hanawa K. Numerical study of formation of dichothermal water in the Bering Sea // J. Oceanogr. 2003. V. 59. P. 369–376.
- 29. *Mizuta G., Ohshima K.I., Fukamachi Y. et al.* Winter mixed layer and its yearly variability under sea ice in the southwestern part of the Sea of Okhotsk // Cont. Shelf Res. 2004. V. 24. P. 643–657.
- Moreau S., Vancoppenolle M., Bopp L. et al. Assessment of the sea-ice carbon pump: Insights from a three-dimensional ocean-sea-ice biogeochemical model (NEMO-LIM-PISCES) // Elem. Sci. Anth. 2016. V. 4.

https://doi.org/10.12952/journal.elementa.000122

31. *Naidu A., Cooper L., Finney B. et al.* Organic carbon isotope ratios ( $\delta^{13}$ C) of Arctic Amerasian Continen-

tal shelf sediments. // Int. J. Earth Sci. 2000. V. 89. P. 522–532. https://doi.org/10.1007/s005310000121.

- 32. *Nishioka J., Obata H., Hirawake T. et al.* A review: iron and nutrient supply in the subarctic Pacific and its impact on phytoplankton production // J. Oceanography. 2021. V. 77. P. 561–587. https://doi.org/10.1007/s10872-021-00606-5
- Nomura D., Kawaguchi Y., Webbet A.L. al. Meltwater layer dynamics in a central Arctic lead: Effects of lead width, re-freezing, and mixing during late summer // Elem. Sci. Anth. 2023. V. 11. Is. 1. https://doi.org/10.1525/elementa.2022.00102.
- 34. *Oppo D.W., Fairbanks R.* Variability in the deep and intermediate water circulation of the Atlantic Ocean during the past 25.000 years: Northern Hemisphere modulation of the Southern ocean // Earth Planet. Sci. Lett. 1987. V. 86. № . 1. P. 1–15.
- Ortiz J.D., Mix A.C., Wheeler P.A. et al. Anthropogenic CO<sub>2</sub> invasion into the northeast Pacific based on concurrent δ<sup>13</sup>C<sub>DIC</sub> and nutrient profiles from the California Current // Global Biogeochem. Cycles. 2000. V. 14. Is. 3. P. 917–929.
- Pickart R.S., Weingartner T.J., Pratt L.J. et al. Flow of winter-transformed Pacific water into the Western Arctic // Deep Sea Res. Part II. 2005. V.52. P. 3175–3198.
- Quay P., Sonnerup R., Stutsman J. et al. Anthropogenic CO<sub>2</sub> accumulation rates in the North Atlantic Ocean from changes in the <sup>13</sup>C/<sup>12</sup>C of dissolved inorganic carbon // Global Biogeochem. Cycles. 2007. V. 21. P. GB1009. https://doi.org/10.1029/2006GB002761.
- Racapé V., Metzl N., Pierre C. et al. The seasonal cycle of δ<sup>3</sup>C<sub>DIC</sub> in the North Atlantic subpolar gyre // Biogeosciences. 2014. V. 11. P. 1683–1692.
- Rysgaard S., Glud R.N., Sejr M.K. et al. Inorganic carbon transport during sea ice growth and decay: a carbon pump in polar seas // J. Geophys. Res. 2007. V. 112. P. C03016. https://doi.org/10.1029/2006jc003572.
- Saltzman M.R., Thomas E. Carbon Isotope Stratigraphy // The Geologic Time Scale: Elsevier, 2012. P. 207–232.
- 41. *Schlitzer R*. Ocean Data View. 2020. Available online at: http://odv.awi.de (accessed October 29, 2020).
- Schmittner A., Lund D.C. Early deglacial Atlantic overturning decline and its role in atmospheric CO<sub>2</sub> rise inferred from carbon isotopes (δ<sup>13</sup>C) // Clim. Past. 2015. V. 11. Is. 2. P. 135–152.
- Steele M., Morison J., Ermold W. et al. Circulation of summer Pacific halocline water in the Arctic Ocean //J. Geophys. Res. 2004. V. 109. P. C02027. https://doi.org/10.1029/2003JC002009.
- Tagliabue A., Bopp L. Towards understanding global variability in ocean carbon-13 // Global Biogeochem. Cycles. 2008. V. 22. P. GB1025. https://doi.org/10.1029/2007GB003037.

- 45. *Takahashi Y., Matsumoto E., Watanabe Y.W.* The distribution of  $\delta^{13}$ C in total dissolved inorganic carbon in the central North Pacific Ocean along 175<sup>0</sup>E and implications for anthropogenic CO<sub>2</sub> penetration // Marine Chem. 2000. V. 69. P. 237–251.
- Talley L.D., Pickard G.L., Emery W.J. et al. Chapter 10 – Pacific Ocean// In: Talley L.D. et al. (Eds.). Descriptive Physical Oceanography (Sixth Edition). Boston: Academic Press, 2010. P. 303–362.
- Tanaka K., Takesue N., Nishioka J. et al. The conservative behavior of dissolved organic carbon in surface waters of the southern Chukchi Sea, Arctic Ocean, during early summer // Sci. Rep. 2016. V. 23. Is. 6. P. 34123. https://doi.org/10.1038/srep34123.
- Tazoe H., Obata H., Hara T. et al. Vertical Profiles of <sup>226</sup>Ra and <sup>228</sup>Ra Activity Concentrations in the Western Subarctic Gyre of the Pacific Ocean // Front. Mar. Sci. 2022. V. 9. P. 824862. https://doi.org/10.3389/fmars.2022.824862
- Tsunogai S., Ono T., Watanabe S. Increase in Total Carbonate in the Western North Pacific Water and a Hypothesis on the Missing Sink of Anthropogenic Carbon // J. Oceanogr. 1993. V. 49. P. 305–315.
- Verwega M.-T., Somes C.J., Schartau M. et al. Description of a global marine particulate organic carbon-13 isotope data set // Earth System Science Data. 2021. V. 13. № . 10. P. 4861–4880. https://doi.org/10.5194/essd-13-4861-2021.
- 51. Wakita M., Watanabe S., Murata A. et al. Decadal change of dissolved inorganic carbon in the subarctic

western North Pacific Ocean // Tellus. 2010. V. 62. Is. 5. P. 608–620.

52. *Watanabe Y.W., Chiba T., Tanaka T.* Recent change in the oceanic uptake rate of anthropogenic carbon in the North Pacific subpolar region determined by using a carbon-13 time series // J. Geophys. Res. 2011. V. 116. P. C02006.

https://doi.org/10.1029/2010JC006199.

- Yamamoto M., Tanaka N., Tsunogai S. Okhotsk Sea intermediate water formation deduced from oxygen isotope systematics // J. Geophys. Res. 2001. V. 106. P. 31075–31084.
- Yang J., Honjo S. Modeling the near-freezing dicothermal layer in the Sea of Okhotsk and its interannual variations // J. Geophys. Res. 1996. V. 101. P. 16421–16433. https://doi.org/10.1029/96JC01091.
- Yao Y., Li T., Zhu X. et al. Characteristics of water masses es and bio-optical properties of the Bering Sea shelf during 2007–2009 // Acta Oceanologica Sinica. 2022. V. 41. Is. 10. P. 140–153. https://doi.org/10.1007/s13131-022-2019-z
- *Zhang J., Quay P.D., Wilbur D.O.* Carbon isotope fractionation during gas-water exchange and dissolution of CO<sub>2</sub> // Geochimic. Cosmochim. Acta. 1995. V. 59. No. 1. P. 107–114.
- Zhang Y., Yamamoto Kawai M., Williams W.J. Two decades of ocean acidification in the surface waters of the Beaufort Gyre, Arctic Ocean: Effects of sea ice melt and retreat from 1997–2016 // Geophys. Res. Lett. 2020. V. 47. P. e60119. 10.1029/2019GL086421

# DISSOLVED INORGANIC CARBON ( $\delta^{13}C(DIC)$ , [DIC]) IN THE WATERS OF WESTERN PART OF BERING SEA

E. O. Dubinina\*, S. A. Kossova, Yu. N. Chizhova, A. S. Avdeenko

Institute of Geology of Ore Deposits, Petrography, Mineralogy and Geochemistry RAS (IGEM RAS),

Moscow, Russia

\*e-mail: elenadelta@gmail.com

For the first time, the isotopic composition and concentration of dissolved inorganic carbon in the waters of the western part of the Bering Sea (at the Koryak shelf and Chukotka continental slope, and Commander Islands, depth interval 10–4100 m) have been analyzed. [DIC] values vary from 1900 µmol/kg in the summer waters of the Koryak shelf to 2510 µmol/kg in the deep waters of the Commander Islands area. The value of  $\delta^{13}C(DIC)$  in productive summer waters exceeds  $\pm 1\%_0$ , and reach  $\pm 3.08\%_0$  in the Koryak shelf surface waters. The depth of the carbon isotope minimum ( $-0.7\%_0$ ) is  $\approx 500$  m. The model calculations were made taking into account physical processes (isotopic exchange with atmospheric CO<sub>2</sub> and conservative mixing). The calculations show that in the main water column  $\delta^{13}C(DIC)$  and [DIC] values are controlled by the oxidation of organic substances. The predominance of primary production occurs only in the surface (<20 m) waters of the Bering Sea. Concentrations of DIC increase to depths of  $\approx 1000$  m and remain approximately constant (2430 ± 30 µmol/kg), exceeding [DIC] levels in deep Pacific waters. A "physical carbon pump" model in which the main role in the accumulation and redistribution of DIC within the water column is assigned to the winter waters of the Bering Sea is proposed.

**Keywords:** DIC, carbon isotope composition, Bering Sea, primary production, organic oxidation, pacific waters, acidification, modification, winter waters