

РОЛЬ ЛЕДЯНОГО ПОКРОВА В ФОРМИРОВАНИИ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ДОННЫХ ОСАДКОВ ВОСТОЧНОСИБИРСКОГО ШЕЛЬФА

© 2021 г. А. С. Астахов^{a, *}, И. А. Калугин^{b, **}, Ши Сюефа^{c, ***}, К. И. Аксентов^a, А. В. Дарьин^b,
Ху Лимин^c, В. В. Бабич^b, М. С. Мельгунов^b, В. В. Плотников^a

^aТихоокеанский океанологический институт им. В.И. Ильичева ДВО РАН,
ул. Балтийская, 43, Владивосток, 690041 Россия

^bИнститут геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН,
просп. Академика Коптюга, 3, Новосибирск, 630090 Россия

^cПервый институт океанографии Министерства природных ресурсов КНР,
Ксианксиалинг роуд, 6, Циндао, 266061 КНР

*e-mail: astakhov@poi.dvo.ru

**e-mail: ikalugin@igm.nsc.ru

***e-mail: xfshi@fio.org.cn

Поступила в редакцию 09.04.2020 г.

После доработки 08.09.2020 г.

Принята к публикации 12.10.2020 г.

Путем сопоставления гидрометеорологических данных и химического состава осадков, накопившихся за период наблюдений, созданы трансферные функции для реконструкции продолжительности безледного периода на ряде станций Чукотского, Восточно-Сибирского и Лаптевых морей. Установлено, что, помимо ранее дискутировавшихся процессов, через которые ледяной покров влияет на химический состав донных осадков (первичная биопродуктивность и редокс условия придонных вод) имеются еще несколько, являющихся преимущественно локальными, проявляющимися на восточносибирском шельфе: изменение водного и твердого стока с суши; изменение скорости абразии берегов; изменение структуры течений и водообмена через Берингов пролив между Тихим и Северным Ледовитым океанами; изменение интенсивности и направленности ледового/айсбергового разноса осадочного вещества. Показано, что универсальными геохимическими индикаторами при качественной реконструкции ледовых условий могут быть несколько элементов (Br, Ca, As, Fe, Ga).

Ключевые слова: ледяной покров, донные осадки, геохимия, палеоклиматология, Чукотское море, Восточно-Сибирское море, море Лаптевых

DOI: 10.31857/S0016752521050022

ВВЕДЕНИЕ

В последние десятилетия в Северном Ледовитом океане отмечается значительное увеличение площади акваторий, освобождающихся ото льда в летне-осенний период. Скорость этого процесса значительно превосходит прогнозные модели, основанные на учете увеличения содержания парниковых газов в атмосфере вследствие деятельности человека (Stroeve et al., 2007). Поэтому возникла необходимость разработки моделей, учитывающих цикличность природных процессов или полностью основанных на ней (Haigh et al., 2005). Особенно это важно для Чукотского и Восточно-Сибирского морей, на севере которых установлены максимальные темпы изменения природной среды, зафиксированные в историческое время. В течение последних 40–50 лет здесь

выявлено максимальное для Арктики локальное уменьшение площади ледяного покрова в летний сезон (Crane, 2005; Wood et al., 2015), а также зафиксированы очень высокие скорости изменения среднегодовой температуры воздуха (Cohen et al., 2014; Nicolle et al., 2018).

Понимание причин и механизмов изменения климата и отдельных его параметров, в том числе ледовитости морских акваторий, невозможно без изучения его вариаций в прошлом. К сожалению, в Арктике инструментальными измерениями и наблюдениями ледовитости охвачены лишь последние 60–100 лет, что не дает возможности выявить многолетнюю периодичность и на этой основе проводить прогноз изменений в будущем. Поэтому для понимания причин происходящих сейчас изменений природной среды возникает

необходимость привлечения данных по их изменениям в прошлом, реконструируемым по различным природным записям. Наиболее длительные записи природной среды могут быть получены по осадочным разрезам, что делает их необходимым элементом палеоклиматических реконструкций. В условиях шельфа морей Восточной Арктики такие реконструкции значительно затруднены из-за малого количества и плохой сохранности многих биологических остатков, которые обычно используются для реконструкции биопродуктивности и других параметров природной среды (Keigwin et al., 2006).

Имеются положительные примеры реконструкции ледовых условий на основе видового состава диноцист (De Vernal et al., 2005; Stroeve et al., 2007; Farmer et al., 2011; de Vernal, 2017), в последние годы начато использование биомаркеров (Polyak et al., 2016; Horner et al., 2016; Stein et al., 2017). Однако, эти методы дают возможность только качественной оценки изменений ледовых условий и не дают возможности сопоставления с гидрометеорологическими данными. Оригинальная разработка по оценке изменчивости площади ледяного покрова Арктики была выполнена на основе сопоставления данных о его изменениях за период наблюдений с многочисленными прокси (количественными индикаторами условий среды) в объектах на побережье (вековые кольца деревьев, сезонные слои озер, болот и др., записи в ледниках ...) с последующим использованием полученных соотношений (трансферных функций) для реконструкции на предшествующие 1500 лет (Kinnard et al., 2011). Эта разработка дала уже количественную оценку ледовых условий, хотя использовать эти данные для прогноза будущих изменений для отдельных акваторий не представляется возможным.

С использованием подхода “трансферных функций” предложенным Киннардом, для реконструкции ледовых условий северной части Чукотского моря была применена методика используемая, обычно, для палеоклиматических реконструкций по озерным отложениям (Kalugin et al., 2007; Калугин и др., 2009; Gunten et al., 2012; Дарьин и др., 2013). Она основана на сопоставлении временных рядов химического состава донных осадков, накопившихся за период наблюдений, с гидрометеорологическими данными, и создания, с использованием уравнений множественной регрессии, трансферных функций. Реконструкции по этой методике продолжительности безледного периода для последних 400 лет в северной части Чукотского моря показали, что изменения ледовых условий в этом регионе не связаны с глобальными климатическими событиями и вариациями среднегодовой температуры воздуха (Astakhov et al., 2019a), а обусловлены интенсивностью поступления теплых тихоокеанских вод через Берингов пролив и

перераспределения их потоков в Чукотском море. Позднее по этой методике была реконструирована продолжительность безледного периода в южной части Чукотского моря для последних тысячелетий (Astakhov et al., 2020). В ходе этих исследований выявилась необходимость анализа процессов, определяющих влияние ледовых условий на химический состав донных осадков Арктики применительно к различным седиментологическим обстановкам на более обширных морских акваториях.

Основной целью данной работы явилось изучение влияния ледяного покрова на вещественный состав шельфовых донных осадков арктических морей. Для этого выбрана серия коротких осадочных разрезов морей Чукотского, Восточно-Сибирского и Лаптевых, где отсутствуют признаки антропогенного воздействия (Зыков, 2011). Методической основой явилось сопоставление данных об изменениях ледовых условий и химического состава накапливающихся осадков. Выбор именно химического состава определяется наличием технических возможностей субмиллиметрового сканирования колонок с детальностью, позволяющей сопоставление слоев осадков во временном интервале, для которого имеются инструментальные наблюдения. В данном случае использовалась установка рентгенофлюоресцентного анализа на синхротронном излучении при ускорителе ВЭПП-3 ИЯФ им. Будкера СО РАН (Дарьин и др., 2013). Возможность построения временных рядов химического состава донных осадков для столь короткого временного интервала определяются использованием комплекса изотопных методов датирования отложений (^{210}Pb , ^{137}Cs , AMS^{14}C).

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Для изучения были выбраны монолиты поверхностного слоя донных осадков (рис. 1), полученные малтикорером в российско-китайских экспедициях Arctic Silk Way на НИС “Академик М.А. Лаврентьев” в 2016 и 2018 г.г. (77 и 83 рейсы соответственно). Использовались также ранее выполненные разработки по серии станции в северной части Чукотского моря (Astakhov et al., 2019a).

Измерения радиоактивности ^{210}Pb и ^{137}Cs выполнялись в Институте геологии и минералогии СО РАН на низкофоновом гамма-спектрометре с криостатом EGPC-192-P21 на базе процессора FP-6300B. Определение содержаний естественных радиоактивных изотопов ^{210}Pb , ^{226}Ra , ^{238}U , ^{232}Th , ^{40}K и техногенного ^{137}Cs в образцах донных осадков проводилось методом высокоразрешающей полупроводниковой гамма-спектрометрии с использованием HPGe детектора колодезного типа по известной методике (Gavshin et al., 2005). Нижний предел обнаружения активностей указанных радионуклидов составляет 0.02 Бк при массе

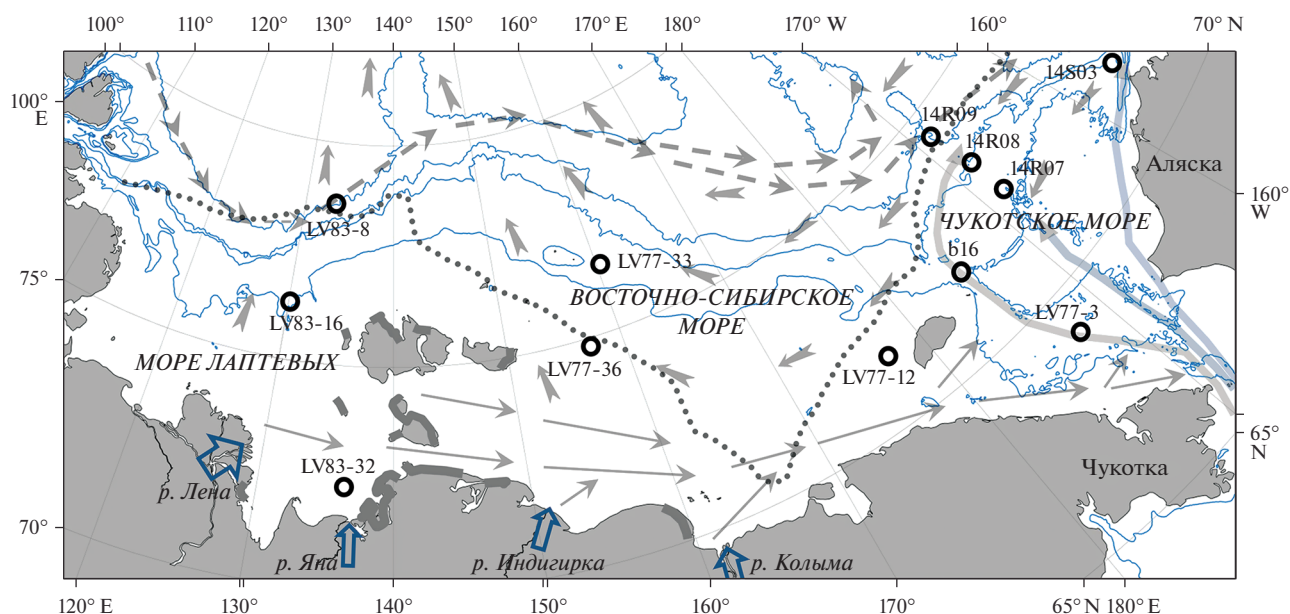


Рис. 1. Местоположение станций и элементы современных океанологических условий восточносибирского шельфа. Показаны изобаты 50, 100, 200, 2000 м. Точечной линией показана средняя минимальная граница льдов в сентябре 1981–2010 (NSIDS); толстыми серыми линиями со стрелками – пути распространения тихоокеанских вод в Чукотском море (по Grebmeier et al., 2006); тонкими стрелками – Сибирское прибрежное течение; штриховыми стрелками – распространение промежуточных атлантических вод; фигурными стрелками – направление переноса льдов (по Serreze et al., 2016). На побережье широкими серыми линиями выделены участки интенсивной (>1 м/год) абразии берегов, сложенных отложениями ледового комплекса (едомы).

навески 10 грамм и времени измерения 12 часов. Аналитическая ошибка единичного измерения при тех же начальных условиях зависит от абсолютной величины удельных активностей ($A_{уд}$, Бк/кг) определяемых радионуклидов и составляет по критерию 2 сигма $\pm 10\%$ для $A_{уд} > 100$ Бк/кг, $\pm 15\%$ при $40 < A_{уд} < 100$ Бк/кг, $\pm 20\%$ при $10 < A_{уд} < 40$ Бк/кг, $\pm 30\%$ при $2 < A_{уд} < 10$ Бк/кг. Длительность замера единичного образца составляла 12 ч. Интерпретация данных распределения ^{210}Pb выполнялась по модели постоянной начальной концентрации.

Основным методом изучения химического состава осадков было рентгенофлуоресцентное сканирование с использованием синхротронного излучения (РФА СИ) из накопителя ВЭПП-3 Института ядерной физики им. Будкера (Новосибирск) специально подготовленных монолитов осадочных разрезов (Дарьин и др., 2013). Шаг сканирования был выбран 0.5 мм. Определялись концентрации Ca, K, Ti, Mn, Fe, Ni, Zn, Ga, Pb, Rb, Sr, Y, Zr, V, Cr, As, Br, Nb, Mo и рентгеновская плотность образцов (XRD). Предел обнаружения для элементов составлял 0.5 г/т (Br, Rb, Sr, Nb), 1 г/т (Zr, Y), 2 г/т (Zn), 5 г/т (Ni, Mn, Pb), 10 г/т (Fe), 15 г/т (Ti), 100 г/т (Ca, K).

Контрольные анализы проб выполнялись рентгенофлуоресцентным методом на энергодисперсионном спектрометре ARL Quant’X, Thermo Fisher Scientific Inc., ICP-AES методом на спектрометре

ICAP6500 Duo (Thermo Electron Corp.), ICP-MS методом на масс-спектрометре Agilent 7500” (Agilent Technologies) по стандартным методикам. В качестве эталонов использовались SGH5, MAN, JH-1 и другие.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Ледовые условия

В качестве исходных данных о ледовых условиях в местах отбора колонок использовались сведения полученные: для периода 1950–1971 – из электронного климатического океанографического атласа Северного Ледовитого океана (Environmental Working Group, 1997; 1998); для периода 1972–2016 – на сайте www.natice.noaa.gov/products/miz.html. Там, начиная с 1972 г. с периодичностью 3–4 дня по 2012 год или ежедневно, с 2013 года, выставлялись спутниковые снимки ледовой обстановки (U.S. National Ice Center, 2018). Вся информация о состоянии ледяного покрова морей с июня по декабрь, когда в изучаемом регионе имела вероятность очищения ото льда, обрабатывалась, и фиксировалась осредненная по 10-ти дневным периодам (декадам) кромка льда (Плотников, Пустошнова, 2012). Таким образом, был получен непрерывный архив положений кромки льда в Чукотском, Восточно-Сибирском и Лаптевых морях подекадно (10 дней) за период с 1950 по

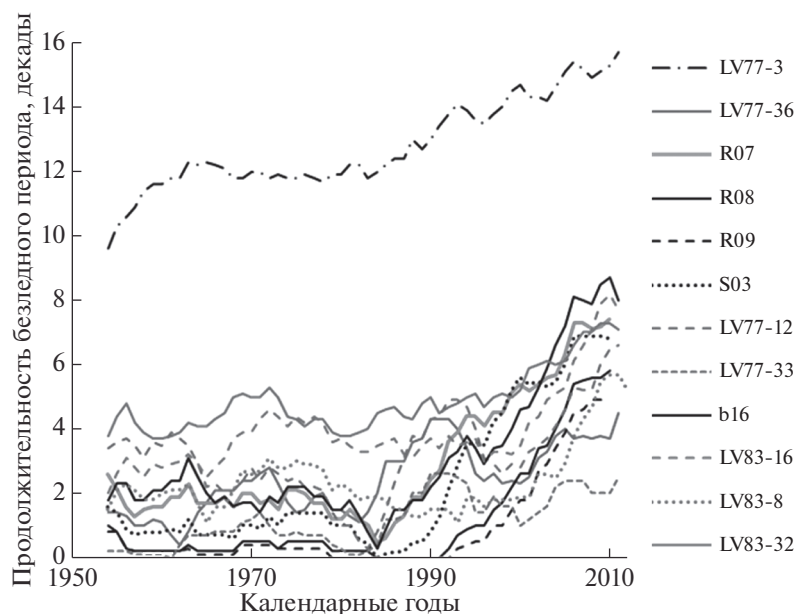


Рис. 2. Вариации продолжительности безледного периода по данным метеорологических наблюдений (сглаженные методом скользящего среднего по 10-летним интервалам) для станций Чукотского, Восточно-Сибирского и Лаптевых морей.

2018 гг. Длительность безледного периода определялась путем подсчета числа случаев в году (декад), когда станция находилась за пределами ледяного покрова южнее кромки льда. Точность определения длительности ледового или безледного периодов в данном случае составляет не более 5 дней (около 2%).

Для последующей математической обработки были использованы полученные временные ряды длительности безледного периода сглаженные методом скользящего среднего по 10-летним интервалам (рис. 2).

По продолжительности безледного периода (100–160 сут) среди изученных станций выделяется только станция LV77-3, выполненная в южной части Чукотского моря в зоне распространения теплых тихоокеанских вод, проникающих через Берингов пролив. На остальных станциях продолжительность безледного периода изменяется от 0 до 40–80 сут. При этом минимальные значения этого показателя зарегистрированы в 1980–1990 гг., после чего по всему арктическому бассейну началось резкое уменьшение площади ледяного покрова (Serreze et al., 2016). По другим характеристикам ледяного покрова (сплоченность, толщина) доступны данные только за последние 20 лет, что не дает возможности построения кондиционных временных рядов. Кроме того, данные по толщине льдов представляются только в характеристиках их возраста, что осложняет перевод в цифровые значения.

Возрастные модели

Возрастные модели изученных разрезов основаны на распределении неравновесного (атмосферного) изотопа ^{210}Pb (рис. 3), по которому с использованием модели постоянного потока ^{210}Pb (Constant Rate of Supply model (CRS)) (Appleby et al., 1979; McCall, et al., 1984; Oldfield, Appleby, 1984; Гавшин и др., 1999; Gharibreza et al., 2012) рассчитывался возраст отдельных горизонтов. Применение этой модели требует выполнения всех основных положений метода, кроме требования о постоянстве скорости накопления осадков. При обработке результатов рассчитывается интегральная активность (кумулятивный запас, Бк/м²) избыточного ^{210}Pb ниже горизонта, для которого определяется возраст, и для всей колонки. При этом справедливо соотношение:

$$A(x) = A_0 e^{-\lambda t},$$

где $A(x)$ – интегральная активность избыточного (“атмосферного”) ^{210}Pb ниже датированного горизонта x ; A_0 – полная интегральная активность избыточного ^{210}Pb для всей колонки; λ – постоянная распада ^{210}Pb . Отсюда возраст (t) горизонта x определяется простым соотношением:

$$t(x) = -\frac{1}{\lambda} \ln \frac{A(x)}{A_0}.$$

Таким образом, были получены временные отметки по колонкам до 60–120 лет. Для более глубоких горизонтов была принята средняя скорость

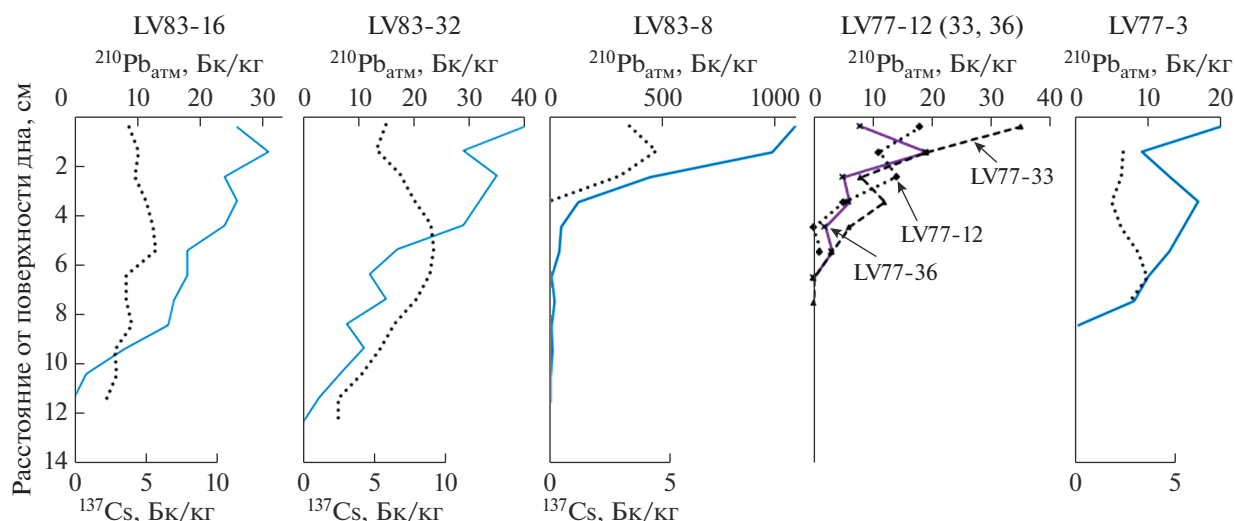


Рис. 3. Распределение удельной активности неравновесного $^{210}\text{Pb}_{\text{атм}}$ и ^{137}Cs (точечные линии) по глубине колонок. Для колонок Восточно-Сибирского моря (LV77-12, LV77-33, LV77-36) показано только распределение $^{210}\text{Pb}_{\text{атм}}$.

осадконакопления полученная по верхней части разреза.

Данные по распределению ^{137}Cs , полученным в ряде колонок (рис. 3) (Astakhov et al., 2019a) не противоречат возрастным моделям, полученным по $^{210}\text{Pb}_{\text{атм}}$. В колонках из Восточно-Сибирского моря содержания ^{137}Cs оказались ниже предела обнаружения при также относительно низких содержаниях $^{210}\text{Pb}_{\text{атм}}$. Возможно это связано с существованием почти круглогодичного ледяного покрова в 60-годы прошлого столетия (рис. 2). Конкретно же в 1963 г. на всех станциях Восточно-Сибирского моря очищения ото льдов не было. Атмосферные выпадения, содержащие искусственные и природные радионуклиды попадали на поверхность льда и вместе с ним выносились в центральную часть арктического бассейна (Транспольярный дрейф). По этой же причине, вероятно, плохо проявлены пики содержаний ^{137}Cs в колонках моря Лаптевых. Для некоторых колонок возраст осадков корректировался по данным радиоуглеродного датирования (Astakhov et al., 2019a, 2020) или определений ^{210}Pb , ^{137}C другими методами (Vologina et al., 2019).

Разработка трансферных функций и реконструкции

Создание трансферных функций, связывающих данные ледовых наблюдений и вещественный состав накапливающихся донных осадков выполнялись на основе ранее разработанных методов палеоклиматических реконструкций по озерным отложениям (Бабич, 1980; Калугин и др., 2009; Gunten et al., 2012; Rudaya et al., 2016). Для каждой колонки строилась матрица, включающая погодичные временные ряды наблюдаемой продол-

жительности безледного периода и временные геохимические ряды двух типов. Геохимические ряды с дробной временной шкалой включали все точки определения содержания элементов, которым присвоен возраст, соответствующий полученным по ^{210}Pb временным отметкам (реперные точки) или путем вычисления линейной скорости осадконакопления между реперными точками. Для нижележащих горизонтов, не охарактеризованных датировками и не используемых при создании трансферных функций, — путем пересчета по средней скорости осадконакопления.

Для устранения возможных ошибок, связанных с наличием в осадке включений, резко отличающихся от вмещающей матрицы по химическому составу (микроконкреции, обломки раковин, крупные зерна обломочных минералов) производилось нивелирование “ураганных проб” (аномальных значений). Просматриваются все химические элементы на всю длину колонки с целью выявления аномалий содержаний величиной более $\pm 2\sigma$ на фоне общего тренда. Эти значения заменялись на значения, получаемые по процедуре интерполяции с учётом значений четырёх ближайших точек (по две с каждой стороны).

Для интервалов колонок, использованных при построении трансферных функций (от 1950 г. по настоящее время) строились геохимические ряды с целочисленной временной шкалой. Для каждого календарного года определялось среднее содержание элемента и вводилось в соответствующую строку матрицы. Если же годовой интервал не содержал точек измерения, что отмечалось в некоторых колонках со скоростью осадконакопления менее 0.5 мм/год, годовое значения вычислялось путем интерполяции с по четырём ближайшим точкам (по две с каждой стороны).

Далее производилось нормирование содержания всех элементов по рубидию. Этим достигалось устранение погрешностей анализа, связанных с различной первичной влажностью осадков, из которых изготавливались препараты для сканирования, а также сглаживались различия в химическом составе осадков, обусловленные гидравлической дифференциацией осадочного вещества при осаждении (Astakhov et al., 2019a). Рубидий характерный элемент глинистых минералов, не накапливается в биогенном материале и в раннедиагенетических новообразованиях. По этим показателям он близок алюминию, который обычно используется для нормирования в глинистых осадках (McKay, Pedersen, 2008). В отличие от алюминия, Rb анализируется различными рентгенофлуоресцентными методами, в том числе РФА СИ сканированием, и имеет очень хороший предел обнаружения. В некоторых случаях, когда при применении трансферных функций использовались содержания химических элементов, полученные другими методами, выполнялось двойное нормирование – по рубидию и мини-макс, когда все значения приводятся к величине от 0 до 1 (Astakhov et al., 2020).

Для сопоставления с исходными временными рядами ледовитости геохимические ряды с целочисленной временной шкалой сглаживались по 10-летним интервалам методом скользящего среднего. Далее методами многомерной регрессии на временном интервале, для которого имеется ряд инструментальных наблюдений продолжительности безледного периода (интервал обучения), строилась трансферная функция (производилась калибровка). Математический анализ проводился с использованием широко известных методов – применялись регрессионный, корреляционный, кросскорреляционный анализы с минимизацией признаков в процессе построения регрессионной модели (Бабич, 1980). Оценкой качества трансферной функции является коэффициент корреляции между временным рядом инструментально наблюдаемых значений продолжительности безледного периода и его реконструкцией, вычисленной с использованием полученной трансферной функции. Также вычислялся 95% доверительный интервал, эмпирическим путем подбирался коридор вдоль линии реконструкции, в который попадает не менее 95% реально измеренных инструментальных значений целевого признака.

Эти сведения по каждой станции приведены в табл. 1. В нее включены только элементы, вклад которых в трансферную функцию составляет более одного процента. Полученные трансферные функции используются для реконструкции продолжительности безледного периода на всю длину керна, т.е. за пределы периода обучения, с указанием доверительного интервала (рис. 4). При этом принимается, что с 95% вероятностью ре-

конструированная кривая не выходит за пределы указанного коридора. Учитывая, что временные ряды, использованные для построения функций, сглаживались окном 10, применение их дает возможность реконструировать среднедекадную (среднедесятилетнюю) продолжительность безледного периода. Примеры трансферной функции и реконструкции с использованием ее продолжительности безледного периода приведены на рис. 4 и представлены в более ранних публикациях (Astakhov et al., 2019a; Astakhov et al., 2020).

Элементы трансферных функций

Для анализа трансферных функций, полученных по вышеуказанной методике, использовано разделение элементов на группы по преобладающим условиям накопления в Арктике, предложенное Мерцем (März et al., 2010). В данной статье оно несколько изменено по результатам анализа полиэлементных геохимических ассоциаций Чукотского моря (Астахов и др., 2008, 2013; Astakhov et al., 2015): биогенные, редокс-чувствительные и литогенные. Редокс-чувствительные элементы подразделены на элементы преимущественно оксидных-субоксидных и элементы аноксидных-эвксинных обстановок (Юдович, Кетрис, 2011).

Использованные в формулах биогенные элементы также различаются по характеру накопления в осадках. Бром, как типичный биогенный элемент, накапливается в осадках совместно с морским органическим веществом (Gribble, 1998; Mayer et al., 2007). В Чукотском море, где преобладает органическое вещество планктогенного происхождения и поставляется в осадок преимущественно диатомеями и другими организмами с кремнистым скелетом, содержание брома напрямую зависит от первичной продуктивности и хорошо коррелирует с содержанием органического углерода и биогенного кремнезема (Astakhov et al., 2015, 2019a). Имеются сведения, что в этом районе первичная продуктивность частично зависит от ледовых условий (Grebmeier et al., 2012; Lalande et al., 2007). В море Лаптевых и Восточно-Сибирском, особенно в его западной части, органическое вещество представлено смесью планктогенного и терригенного (Grebmeier et al., 2006; Ветров и др., 2008), что не дает возможности использовать содержание органического углерода, как показатель бипродуктивности, но, при определенных допущениях, в этом качестве можно применять бром. Однако, прямой зависимости бипродуктивности от ледовых условий здесь не наблюдается и содержание брома в осадках, если учесть процессы микробиальной деструкции и окисления ОВ в придонных водах и поверхностных осадках, можно рассматривать как показатель первичной продуктивности водных масс, преимущественно фитопланктона (Astakhov et al., 2015, 2019b).

Таблица 1. Вклад химических элементов (нормированных по рубидию значений) в формирование трансферных функций реконструкции продолжительности безледного периода и некоторые характеристики их (K_k – коэффициент корреляции между наблюдаемой и реконструированной величиной безледного периода; σ_{95} – величина (декады) 95% доверительного интервала реконструкции). Тире – вклад элемента менее 1%

Элементы и характеристики трансферных функций	Чукотское море										Восточно-Сибирское море				Море Лаптевых	
	Номера станций (местоположение см. рис. 1)															
	14S03*	b16*	14R09*	14R07*	14R08*	LV77-3**	LV77-12	LV77-33	LV77-36	LV83-32	LV83-8	LV83-16				
Биогенные	Br/Rb	35.0	23.6	4.6	–	12.7	–	39.7	4.7	32.6	–	–	–	–	–	
	Str/Rb	4.0	56.4	–2.2	12.6	–	–	–9.2	–6.2	–	61.4	25.0	12.0	–	–	
	Ca/Rb	–	–	4.4	–	1.0	–	–	–	–	–	–	–	–	–	
Редокс-чувствительные	As/Rb	3.9	–	8.5	–	–	46.2	–	–	–	–	–	–	–	–	
	Fe/Rb	–	–	14.2	–	30.2	–	–	–	29.1	–	–	–	–	–	
	Mn/Rb	–	–	–1.0	–	47.1	–	–	–	–	2.3	–	–	–	–	
Литогенные	Cr/Rb	–	–	2.3	–	–	–	–	–	–	–36.3	–	–	–	14.3	
	Cu/Rb	–	9.1	–6.2	–	–	–	–4.4	–	–	–	–	–	–	–	
	Ni/Rb	–	–	–7.3	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	
	V/Rb	–	–	–7.4	–	–	–13.3	–6.5	1.6	–	–	14.3	–	–	–	
	Zn/Rb	–5.2	–	5.5	1.5	–	–25.9	–	23.2	–	–	–	–	–	–	
	Ga/Rb	14.5	–	4.5	–	–	4.5	8.1	59.4	–	–	–	–	–	–57.1	
	K/Rb	–16.0	–10.9	13.1	–64.4	–	–	32.0	–	–1.2	–	–43.8	–	–	–	
	Nb/Rb	–	–	–9.4	–	–	–	–	–	–	–	16.8	9.6	–	–	
	Zr/Rb	–	–	–1.2	–	–	–3.4	–	–4.6	–	–	–	–	–	–	
	Ti/Rb	–20.4	–	5.2	21.5	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	
	Y/Rb	–	–	–2.9	–	–	–6.6	–	–	–	–	–	–	–	6.3	
K_k		0.87	0.98	0.85	0.96	0.98	0.97	0.90	0.77	0.90	0.93	0.93	0.96	–	–	
σ_{95}		2.50	0.97	1.90	1.07	0.74	1.71	1.38	1.19	1.06	0.80	1.01	1.21	–	–	

* По (Astakhov et al., 2019a); ** по (Astakhov et al., 2020).

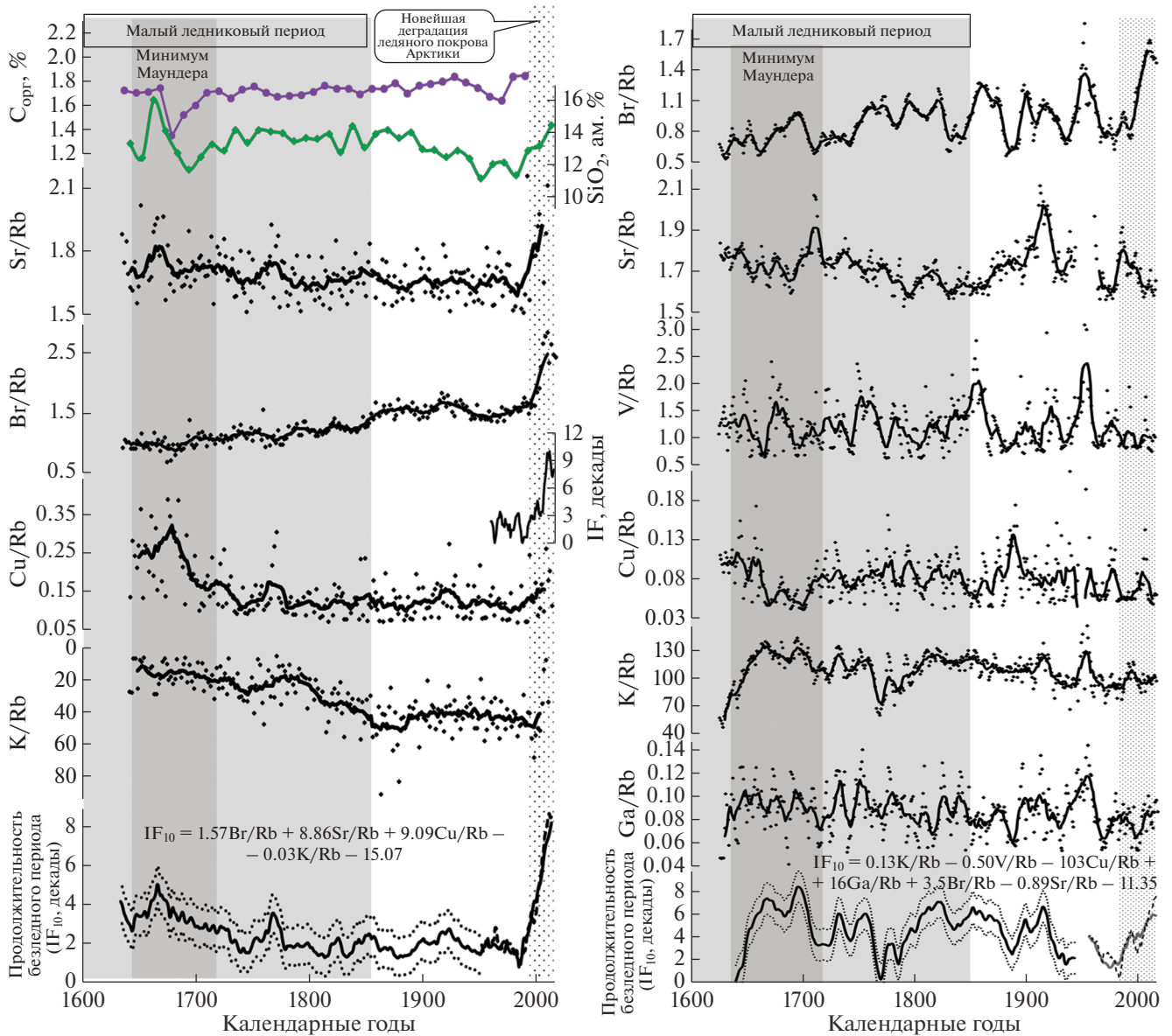


Рис. 4. Трансферные функции (IF_{10}), результаты реконструкции продолжительности безледного периода для последних 400 лет, вариации содержаний химических элементов, использованных в трансферных функциях и некоторых биогенных компонент осадка по колонкам b16 из Чукотского моря (по Astakhov et al., 2019a; Vologina et al., 2019) (слева) и LV77-12 из Восточно-Сибирского моря (справа). Сплошными линиями показаны средние значения, сглаженные методом скользящей средней по 9 точкам. Точками на диаграммах Sr/Rb, Br/Rb, Cu/Rb, K/Rb, Ga/Rb, V/Rb показаны единичные значения параметра. На диаграммах IF_{10} штриховой линией показана наблюдаемая продолжительность безледного периода, сплошной – реконструированная, точечными линиями – границы 95% доверительно интервала реконструкции.

Кальций и стронций также поставляются в осадки с остатками карбонатных планктонных и бентосных организмов, что отмечено в Чукотском море (Nwaodua et al., 2014; Astakhov et al., 2015). В районах с низкой продуктивностью и неблагоприятными редокс-условиями вариации содержаний кальция и стронция, помимо биогенных карбонатных остатков, частично или преимущественно определяются их содержанием в

диагенетических или литогенных компонентах осадка (Калугин и др., 2009; Дударев и др., 2016).

Литогенные элементы, используемые в трансферных функциях (табл. 1), также могут быть разделены на две группы: элементы глинистых минералов (K, Ga) и элементы (Ti, Zr, Y, Nb), концентрирующиеся в тяжелых обломочных минералах (Астахов, 2001). Источником последних в восточноарктических морях, являются река Лена, дрени-

рующая древние щиты Сибирской платформы, а также эродлируемые на побережье и Новосибирских островах верхнечетвертичные отложения ледового комплекса (едомы) (Astakhov et al., 2019b). Помимо этого они могут поступать в осадки с материалом ледового разноса. Содержание его и состав зависят от темпов таяния льдов (Grebmeier et al., 2006), которое различно в отдельных бассейнах. В Чукотское море и в северо-восточную часть Восточно-Сибирского циркуляцией Бофорта заносятся льды и айсберги, формирующиеся вблизи Канадского архипелага и содержащие значительное количество карбонатных обломков (Wang et al., 2010; Serreze et al., 2016). Здесь они на контакте с теплыми тихоокеанскими водами тают (Shimada et al., 2006; Woodgate et al., 2010) и освобождают содержащееся в них осадочное вещество. В то же время море Лаптевых и западная часть Восточно-Сибирского моря являются зоной формирования трансполярного дрейфа (Rigor, 1992). Отсюда льды выносятся в центральную Арктику, и материал ледового разноса в осадки может не поступать. Также не поступает в осадки материал ледового разноса в районах и в периоды с круглогодичным ледяным покровом.

Поступление в осадки глинистого материала, контролирующего содержания калия, галлия и рубидия, также входящего в трансферные функции, зависит от состава и величины стока с суши и перераспределения течениями. Более детально эти процессы изучены в Чукотском море (Ortiz et al., 2009). Установлен специфичный состав глинистых минералов, поступающих с тихоокеанскими водами, из Восточно-Сибирского моря с Сибирским прибрежным течением, со стороны Канадского архипелага, что используется в палеоокеанологических реконструкциях (Nwaodua et al., 2014; Kobayashi et al., 2016; Swärd et al., 2018). Известно, что геохимически близкий алюминию галлий, типичный элемент примесь глинистых минералов, в большей степени обогащает пресноводные отложения, чем морские (Degens et al., 1957).

Большая группа редокс-чувствительных элементов разделена нами (табл. 1) на две в соответствии с существующими представлениями (Юдович, Кетрис, 2011). Согласно имеющимся данным, на шельфе восточноарктических морей России (Обзор..., 2008) наряду с преобладанием достаточно высоких содержаний кислорода в придонных водах выделяются участки с сезонным или круглогодичным дефицитом кислорода. При этом окисные обстановки преобладают на внешнем и погруженном шельфах и повсеместно на глубинах более 500 м. Окисленные осадки с повышенным содержанием элементов окисных обстановок (Fe, Mn, As) слагают поверхностный слой на станциях LV83-8, LV77-33, 14R09, 14R08 (Astakhov et al., 2019a; Li et al., 2020). В локальных впадинах и затопленных долинах рек, где отобра-

ны большинство изучавшихся колонок, отмечается недостаток кислорода и повсеместно преобладают восстановленные осадки (Астахов и др., 2013).

Особенности трансферных функций

При анализе вклада различных элементов в трансферные функции, связывающие продолжительность безледного периода в отдельных точках восточноарктических морей и химический состав донных осадков, накопившихся за период наблюдений (табл. 1) можно отметить следующие особенности:

- значительный и почти всегда положительный вклад биогенных элементов в формирование трансферных функций;
- значительный и преимущественно положительный вклад редокс-чувствительных элементов окисных обстановок;
- разнознаковый, но преимущественно негативный вклад редокс-чувствительных элементов аноксидных и эвксидных обстановок;
- значительный и разнознаковый вклад литогенных элементов глинистых минералов;
- незначительный, преимущественно негативный вклад литогенных элементов обломочных минералов.

Отмеченные особенности трансферных функций в целом соответствуют ранее дискутировавшимся мнениям о механизмах влияния морских льдов на вещественный состав донных осадков. Наиболее очевидным и признаваемым многими исследователями (Grebmeier et al., 2006; Lalande et al., 2007; Astakhov et al., 2019a, 2020) является влияние морских льдов на первичную биопродуктивность и, через это, увеличение содержаний биогенных элементов в осадках. Полученные данные (табл. 1) вполне согласуются с этим механизмом – биогенные элементы входят в трансферные функции со знаком плюс, либо их роль менее 1%. Исключение составляет стронций на станциях 15R09, LV77-12, LV77-33, где отмечен небольшой вклад со знаком минус. Эти станции (рис. 1) находятся в зоне с почти круглогодичным ледяным покровом, где биопродуктивность минимальна. Кроме того, они попадают в районы, куда привносятся льды и айсберги, формируемые вблизи Канадского архипелага (Serreze et al., 2016). Материал ледового и айсбергового разноса, поставляемый ими, обогащен обломками доломитов (Stein et al., 2010), которые и могут быть источником стронция. В условиях, когда поставка биогенных карбонатов очень мала, материала ледового разноса, более интенсивно поступающий в осадки при меньшей длительности безледного периода, может определить отрицательный вклад стронция в трансферные функции.

На шельфе при отсутствии ледяного покрова усиливается перемешивание водной толщи, что сказывается на поступлении в придонные воды кислорода и, следовательно, изменение их редокс-условий в сторону более окислительных (Gardner et al., 1982; Обзор..., 2008). При этом может уменьшаться содержание элементов восстановительных (аноксидных, эвксинных) обстановок (Mo, V, Zn, Cr...) и увеличиваться содержание элементов оксидных обстановок (Mn, Fe, As, Sb...). В первом случае может одновременно ускоряться окисление органического вещества на поверхности дна и осаждающегося в придонных водах, что приведет к уменьшению содержания биогенных компонентов ($C_{орг}$, Bг, хлорин).

На материковых склонах, и в Амеразийской котловине Арктического бассейна действует иной механизм. При смене круглогодичного ледяного покрова сезонным увеличивается продолжительность безледного этапа, но возникает явление ледостава. В это время на шельфе формируются соленые, тяжелые и богатые кислородом воды, "скатывающиеся" вниз по склону и увеличивающие содержание кислорода в придонных водах котловины (Gardner et al., 1982; Kim et al., 2002; Talley et al., 2003). В связи с этим в современных условиях, при наличии на шельфах сезонного ледяного покрова, на склонах и в котловинах Северного Ледовитого океана преобладают оксидные условия (Löwemark et al., 2014; Meinhardt et al., 2016). Из изученных они характерны для станций LV83-8, 14R09, 14R08.

Полученные данные о роли редокс-чувствительных элементов в трансферных функциях шельфовых станций (табл. 1) в части элементов оксидных обстановок согласуются с предположением об усилении аноксидности при увеличении ледовитости. Практически на всех станциях железо, марганец и мышьяк входят в трансферные функции с положительным знаком и, в некоторых случаях, дают основной вклад. Исключение составил марганец на станции 14R09 с минимальным возможным вкладом.

Вклад элементов аноксидных и эвксинных обстановок в трансферные функции небольшой, но весьма различен по направленности и величине (табл. 1). Причиной этого может быть многообразие форм накопления микроэлементов, входящих в эту группу. Помимо соосаждения сульфидами и гидроксидами железа и марганца (Юдович, Кетрис, 2011) они участвуют в биогеохимических процессах (Ellwood, Hunter, 2000; Hendry, Rickaby, 2008), содержатся в материале твердого стока с побережья (Гордеев, 1983), могут поставляться в осадки в результате гидротермальной деятельности (Астахов и др., 2008). Определить причины вхождения этих элементов в трансферные функ-

ции в каждом конкретном случае пока не представляется возможным.

Очень большой, в некоторых случаях максимальный, вклад в трансферные функции дают литогенные элементы калий и галлий, основной формой нахождения которых в осадках являются глинистые минералы (Борисенок, 1971; Лукашин, 1981; Юдович, Кетрис, 2011). Так как донные осадки шельфа восточноарктических морей РФ являются почти исключительно терригенными (Кошелева, Яшин, 1999), глинистые минералы в них поставляются с материалом речного стока и при абразии побережий. Последний фактор приобретает здесь исключительное значение из-за очень большой скорости абразии верхнечетвертичных отложений ледового комплекса (едомы) (Charkin et al., 2011; Дударев и др., 2016). При поступлении в море это осадочное вещество, независимо от источника, претерпевает изменения в ходе транспортировки в водной толще и нахождении на дне. При этом формируются алюмосиликататы богатые калием (гидрослюды, иллит, глауконит), являющиеся основным концентратом его в морских отложениях (Астахов, 2001). В то же время терригенные глины, первоначально более обогащенные галлием, чем морские (Degens et al., 1957), теряют его за счет вывода в морскую воду и разубоживания новообразованными глинистыми минералами.

Наблюдаемое различие в поведении калия и галлия в трансферных функциях как индикаторов ледовых условий может быть объяснено различной интенсивностью поставки слабоизмененного осадочного вещества с суши. В периоды с продолжительным безледным периодом разнос взвеси от устьев рек и абрадируемых берегов усиливается, и на шельфе накапливаются обогащенные галлием и обедненные калием осадки. При наиболее суровых ледовых условиях, крайний вариант которых круглогодичный ледяной покров, абразия берегов прекращается, а разнос взвеси от устьев рек течениями уменьшается. Это согласуется с поведением галлия и калия в трансферных функциях (табл. 1).

Галлий дает преимущественно положительный вклад, так как при увеличении продолжительности безледного периода в район отбора колонки поступает слабоизмененная в морских условиях терригенная взвесь. Исключение составляет только аномальная на этом фоне станция LV83-16, в которой галлий вносит отрицательный и очень большой вклад. Причины аномальности этой станции требуют дополнительного изучения. Известно, например, что в этом районе очень велика эмиссия метана из осадков в водную толщу (Shakhova et al., 2010).

Калий дает преимущественно отрицательный вклад в трансферные функции и, иногда, очень

большой. Такое поведение соответствует предположению об уменьшении его поставки в осадки в периоды с большой продолжительностью безледного периода, когда в море выносятся больше терригенного материала. Исключение составляют две станции I4R09 и LV77-12, удаленные от устьев крупных рек и абрадируемых побережий, но находящиеся в зоне разноса осадочного вещества льдами из района Канадского архипелага (рис. 1).

Элементы, вариации содержаний которых в осадках определяются устойчивыми обломочными минералами (Ti, Nb, Zr, Y), дают относительно небольшой и разнознаковый вклад в трансферные функции (табл. 1). При этом в море Лаптевых эти элементы дают только положительный вклад, а в Чукотском и, особенно, в Восточно-Сибирском преимущественно отрицательный. Как отмечалось выше вариации этих элементов в тонкозернистых шельфовых осадках определяются преимущественно примесью материала ледового разноса, а основным источником их являются алевритовый материал выносов реки Лена (Rachold, 1999) и эродируемых на побережье отложений ледового комплекса (Astakhov et al., 2019b). Осадочное вещество из этих источников поступает, в основном, в море Лаптевых (рис. 1) и, соответственно, как в случае галлия, увеличение длительности безледного периода приводит к увеличению поступления этих элементов. Чукотское и Восточно-Сибирское моря находятся под влиянием ледового/айсбергового разноса из района Канадского архипелага (рис. 1), который усиливается при более суровых ледовых условиях, что и может определить преимущественно отрицательный вклад элементов обломочных минералов в трансферные функции этих районов (табл. 1).

Возможности создания универсальных трансферных функций

Выполненный анализ трансферных функций различных бассейнов позволяет обозначить основные механизмы, посредством которых ледовый покров влияет на вещественный состав донных осадков. Помимо ранее дискутируемых влияния на первичную биопродуктивность (1) и редокс условия (2), являющихся достаточно универсальными процессами для шельфа, можно выделить еще несколько:

(3) – Изменение водного и твердого стока с суши: водный сток влияет на продолжительность безледного периода за счет привноса тепла; твердый сток определяет состав и количество осадочного вещества, поступающего на шельф. Учитывая, что эти процессы повсеместно зависят от изменений климата, их также можно считать универсальными.

(4) – Изменение скорости абразии берегов: этот процесс имеет локальный характер, так как в таких масштабах проявляется только в изучаемом регионе.

(5) – Изменение структуры течений: влияет на продолжительность безледного периода и биопродуктивность; поставляет осадочное вещество иного состава. Процесс локальный, наиболее важен для Чукотского моря, через которое осуществляется водообмен между Тихим и Северным Ледовитым океанами.

(6) – Изменение интенсивности и направленности ледового/асбергового разноса. Процесс локальный, частично связан с процессами 4 и 5.

Проведенные исследования выявили, что применение метода трансферных функций для реконструкции морских льдов имеет ряд ограничений. Например, на шельфе применение их ограничивается временным интервалом современного положения уровня моря – последние 5–6 тыс. лет. Он неприменим для акваторий с круглогодичным ледяным покровом, так как отсутствует возможность создания временных рядов изменения ледовитости. Кроме того, в условиях интенсивного антропогенного влияния на акватории трансферные функции, разрабатываемые по поверхностному слою осадков, частично накопившемуся в индустриальный период, не могут быть применены для отложений, накопившихся в доиндустриальное время.

Учитывая это, весьма актуальной становится проблема разработки более универсальных прокси, позволяющих выполнить количественные или качественные реконструкции ледовых условий по химическому составу отложений в пределах однотипных по характеру осадконакопления регионов. Полученные данные о многообразии процессов, через которые морской ледовый покров влияет на геохимию осадконакопления, не позволяют при имеющемся объеме знаний разработать такие единые критерии даже в пределах отдельных морей. Требуется анализ по различным обстановкам осадконакопления, для районов с различной продолжительностью существования ледяного покрова, биопродуктивностью и интенсивностью поставки терригенного вещества.

Возможным подходом для разработки универсальных прокси для *качественной* реконструкции ледовых условий по химическому составу может быть комбинация элементов, распределение которых в осадках зависит от изменений общих для всех районов процессов. Для изученного района такими универсальными процессами могут быть биопродуктивность, редокс-условия и сток с суши. Они определяют вхождение в трансферные функции со знаком плюс биогенных элементов (Br, Ca) редокс-чувствительных (As, Fe) и, возможно, литогенного галлия (табл. 1).

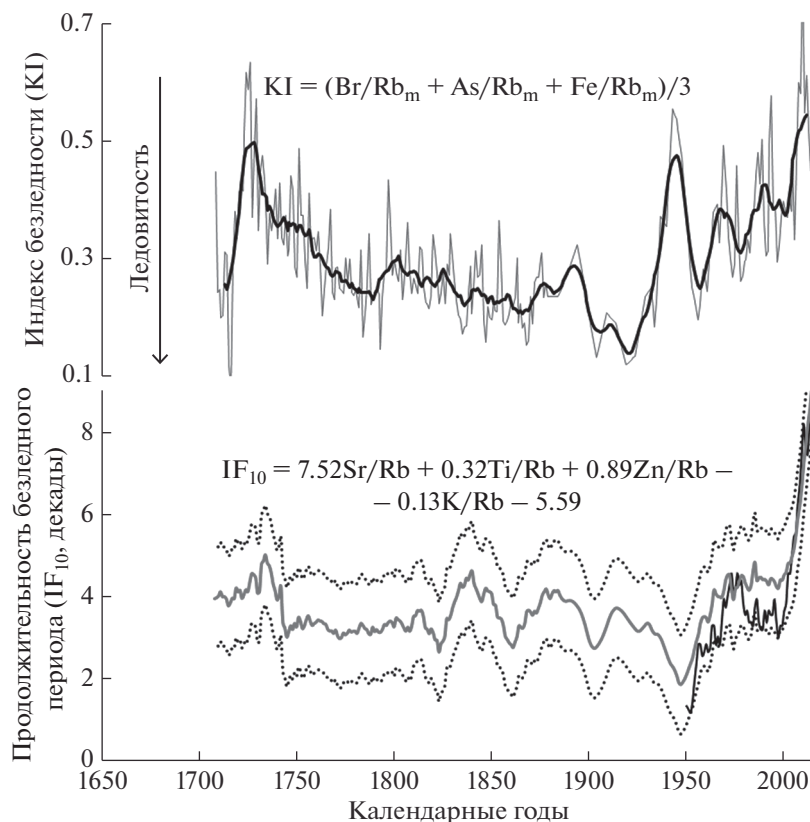


Рис. 5. Трансферная функция (IF_{10}), результаты количественной реконструкции продолжительности безледного периода для последних 300 лет по колонке LV83-16 из моря Лаптевых в сопоставлении с результатами качественной реконструкции ледовых условий, полученных с использованием индекса безледности (KI). На диаграмме IF_{10} сплошной черной линией показана наблюдаемая продолжительность безледного периода, серой линией – реконструированная, точечными линиями – границы 95% доверительно интервала реконструкции.

В качестве примера нами, на основе трех из указанных элементов, наиболее часто входящих в трансферные функции со знаком плюс, использован индекс безледности (KI), как качественный показатель продолжительности безледного периода:

$$KI = (Br/Rb_m + As/Rb_m + Fe/Rb_m)/3,$$

где: Эл/Rb_m – отношение содержания элемента к рубидию нормализованное мини-макс (приведенное к величине от 0 до 1 в пределах изучаемого осадочного разреза).

С использованием этого индекса качественно реконструировано изменение ледовитости в одной из колонок моря Лаптевых (рис. 5). Хотя в трансферную функцию продолжительности безледного периода для этой колонки входят другие элементы, отмечается значимая положительная корреляция между двумя реконструкциями ($r(K_{корр}) = 0.42$ при $n = 310$). Несомненно, такой коэффициент не может быть универсальным, а применим как показатель изменения ледовых условий в наиболее стандартных случаях, например, при малой изменчивости поставки литогенных элементов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выполненный анализ трансферных функций различных бассейнов позволяет обозначить основные механизмы, посредством которых ледовый покров влияет на вещественный состав донных осадков. Помимо ранее дискутировавшихся процессов – влияния на первичную биопродуктивность и редокс условия придонных вод, определены еще несколько, являющиеся преимущественно локальными, проявляющимися на восточносибирском шельфе: изменение водного и твердого стока с суши; изменение скорости абразии берегов; изменение структуры течений и водообмена через Берингов пролив между Тихим и Северным Ледовитым океанами; изменение интенсивности и направленности ледового/асбергового разноса осадочного вещества.

В совокупности эти процессы приводят к изменениям химического состава осадков и возникновению корреляционных связей с продолжительностью безледного периода: хорошие и почти всегда положительные с биогенными элементами (Br, Ca, Sr), преимущественно положи-

тельные с редокс-чувствительными элементами оксидных обстановок (As, Fe, Mn); разнознаковые но преимущественно негативные с редокс-чувствительными элементами аноксидных и эвксидных обстановок (Cr, Ni, Cu, V, Zn), значительные разнознаковые с литогенными элементами глинистых минералов (K, Ga), незначительные, преимущественно негативные с литогенными элементами обломочных минералов (Nb, Ti, Y, Zr).

Полученные данные о многообразии процессов, через которые морской ледовый покров влияет на геохимию осадконакопления, не позволяют при имеющемся объеме знаний разработать единые прокси для реконструкции даже в пределах отдельных морей. Требуется анализ по обстановкам осадконакопления с различной продолжительностью существования ледяного покрова, биопродуктивностью и интенсивностью поставки терригенного вещества. Возможным подходом для разработки универсальных прокси для качественной реконструкции ледовых условий по химическому составу может быть комбинация элементов, распределение которых в осадках зависит от изменений общих для всех районов процессов. Для восточносибирского шельфа такими универсальными процессами могут быть биопродуктивность, редокс-условия и сток с суши. Они определяют вхождение в трансферные функции продолжительности безледного периода со знаком плюс биогенных элементов (Bг, Са), редокс-чувствительных элементов (As, Fe) и, возможно, литогенного галлия.

Авторы признательны за помощь в выполнении исследований команде НИС "Академик М.А. Лаврентьев" и научному составу рейсов 77 и 83.

Работа выполнена в рамках госзадания ТОИ ДВО РАН и ИГМ СО РАН (проекты АААА-А17-117030110033-0 и АААА-А17-117122790038-7) при финансовой поддержке РФФИ (грант 18-05-448 60104-Арктика). Экспедиционные работы выполнялись при поддержке Минобрнауки РФ и гранта провинции Шаньдунг для Национальной лаборатории морских наук и технологий в Циндао (Grant # 2018SDKJ0104-3).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Астахов А.С. (2001) Литохимия осадков материковой окраины Востока Азии. Владивосток: Дальнаука, 240 с.
- Астахов А.С., Гусев Е.А., Колесник А.Н., Шакиров Р.Б. (2013) Условия накопления органического вещества и металлов в донных осадках Чукотского моря. *Геология и геофизика*. **54**(9), 1348.
- Астахов А.С., Астахова Н.В., Саттарова В.В., Свининников А.И., Грецкая Е.В., Ващенко Н.Г., Иванов М.В. (2008) Осадконакопление и рудогенез во впадине Дерюгина (Охотское море). Владивосток: Дальнаука, 286 с.
- Астахов А.С., Ван Рудзян, Гао А, Иванов М.В. (2008) Литохимические признаки современной геологической активности Чукотского моря. *ДАН*. **422**(5), 683.
- Бабич В.В. (1980) Итерационный метод целевого классифицирования и упорядочения объектов. В кн: Распознавание образов в задачах качественного прогноза рудных месторождений. Глава 6. Наука, Сиб. отд. Новосибирск, 1980. 59-67.
- Борисенко Л.А. (1971) Геохимия галлия. Издательство Московского университета, М., 230 с.
- Ветров А.А., Семилетов И.П., Дударев О.В., Пересыпкин В.И., Чаркин А.Н. (2008) Исследование состава и генезиса органического вещества донных осадков Восточно-Сибирского моря. *Геохимия*. (2), 183-194.
- Vetrov A.A., Semiletov I.P., Dudarev O.V., Peresyypkin V.I., Charkin A.N. (2008) Composition and Genesis of the Organic Matter in the Bottom Sediments of the East Siberian Sea. *Geochem. Int.* **46**(2), 156-167.
- Гавшин В.М., Щербов Б.Л., Мельгунов М.С., Страховенко В.Д., Бобров В.А., Цибульчик В.М. (1999) ¹³⁷Cs и ²¹⁰Pb в озерных отложениях степного Алтая как показатели динамики антропогенных изменений геохимического фона на протяжении XX в. *Геология и геофизика*. **40**(9), 1331.
- Гордеев В.В. (1983) *Речной сток в океан и черты его геохимии*. М.: Наука, 152 с.
- Дарьин А.В., Калугин И.А., Ракшун Я.В. (2013) Сканирующий рентгеноспектральный микроанализ образцов донных осадков с использованием синхротронного излучения из накопителя ВЭПП-3 ИЯФ СО РАН. *Известия РАН. Серия физическая*. **77**(2), 204.
- Дударев О.В., Чаркин А.Н., Шахова Н.Е., Мазуров А.К., Семилетов И.П. (2016) Современный литоморфогенез на восточно-арктическом шельфе России. Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 192 с.
- Зыков Е.А. (2011) Эколого-геохимическая характеристика донных отложений акватории Чукотско-Аляскинского региона. *Известия РГПУ*. **141**, 131.
- Калугин И.А., Дарьин А.В., Бабич В.В. (2009) 3000-летняя реконструкция среднегодовых температур Алтайского региона по литолого-геохимическим индикаторам донных осадков оз. Телецкое. *ДАН*. **426**(4), 520.
- Кошелева В.А., Яшин Д.С. (1999) Донные осадки Арктических морей России. СПб.: ВНИИОкеангеология, 286 с.
- Лукашин В.Н. (1981) *Геохимия микроэлементов в процессах осадкообразования в Индийском океане*. М.: Наука. 184 с.
- Обзор гидрометеорологических процессов в Северном Ледовитом океане с 2007 г. (2008) Ред.: И.Е Фролов. СПб: ААНИИ, 85 с.
- Плотников В.В., Пустошнова В.И. (2012) Изменчивость и сопряженность ледовых условий в системе морей Восточной Арктики (Лаптевых, Восточно-Сибирское, Чукотское). *Метеорология и гидрология*. **37**(7), 54.
- Юдович Я.Э., Кетрис М.П. (2011) *Геохимические индикаторы литогенеза (литологическая геохимия)*. Сыктывкар: Геопринт, 740 с.
- Appleby P.G., Oldfield F., Thomson R., Huttunen P. (1979) ²¹⁰Pb dating of annually laminated lake sediments from Finland. *Nature*. **280**, 53.

- Astakhov A.S., Bosin A.A., Liu Y.G., Darin A.V., Kalugin I.A., Artemova A.V., Babich V.V., Melgunov M.S., Vasilenko Yu.P., Vologina E.G. (2019a) Reconstruction of ice conditions in the northern Chukchi Sea during recent centuries: Geochemical proxy compared with observed data. *Quat. Int.* **522**, 23.
- Astakhov A.S., Sattarova V.V., Shi Xuefa, Hu Limin, Ak-sentov K.I., Alatorsev A.V., Kolesnik O.N., Mariash A.A. (2019b) Distribution and Sources of Rare Earth Elements in Sediments of the Chukchi and East Siberian Seas. *Polar Sci.* **20**, 148.
- Astakhov A.S., Shi Xuefa, Darin A.V., Kalugin I.A., Hu Limin, Tsou I.B., Kolesnik A.N., Obrezkova M.A., Alatorcev A.V., Babich V.V. (2020) Reconstructions of the ice conditions in the southern Chukchi Sea during the last millennia based on proxy data: chemical composition of sediments and diatom assemblages. *Mar. Geol.* **427**, 106220.
- Astakhov A.S., Bosin A.A., Kolesnik A.N., Obrezkova M.S. (2015) Sediment Geochemistry and Diatom Distribution in the Chukchi Sea: Application for Bioproductivity and Paleoceanography. *Oceanography*. **28**(3), 190.
- Charkin A.N., Dudarev O.V., Semiletoev I.P., Kruhmaliev A.V., Vonk J.E., Sánchez-García L., Karlsson E., Gustafsson Ö. (2011) 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 Laptev sea. *Biogeosciences Discussions*. **8**(1), 1917.
- Cohen J., Screen J.A., Furtado J.C., Barlow M., Whit-tleston D., Coumou D., Francis J., Dethloff K., Entekhabi D., Overland J., Jones J. (2014) Recent Arctic amplification and extreme mid-latitude weather. *Nat. Geosci.* **7**(9), 627.
- Crane K. (2005) Russian-American long-term census of the Arctic; initial expedition to the Bering and Chukchi seas. *Arctic Research of the United States*. **19**, 73.
- de Vernal Anne, Claude Hillaire-Marcel, Dennis A. Darby (2005) Variability of sea ice cover in the Chukchi Sea (western Arctic Ocean) during the Holocene. *Paleoceanography*. **20**(4), 71.
- de Vernal Anne (2017) Variability of Arctic sea-ice cover at decadal to millennial scales: the proxy records. *Pages Magazine*. **25**(3), 144.
- Degens E.T., Williams E.G., Keith M.L. (1957) Environmental studies of carboniferous sediments. Pt. I. Geochemical criteria for differentiation marine from fresh water shales. *Bull. Amer. Ass. Petrol. Geol.* **42**, 2427.
- Ellwood M.J., Hunter K.A. (2000) The incorporation of zinc and iron into the frustule of the marine diatom *Thalassiosira pseudonana*. *Limnol. Oceanogr.* **45**(7), 1517.
- Environmental Working Group (1997) Oceanography Atlas for the Winter Period. In: Tanis F., Timokhov L. (Eds.), Joint US-Russian Atlas of the Arctic Ocean. University of Colorado, Boulder, p. CD-ROM.
- Environmental Working Group, (1998) Oceanography Atlas for the Summer Period. In: Tanis, F., Timokhov, L. (Eds.), Joint US-Russian Atlas of the Arctic Ocean. University of Colorado, Boulder, p. CD-ROM.
- Farmer J.R., Cronin T.M., de Vernal A. et al. (2011) Western Arctic Ocean temperature variability during the last 8000 years. *Geophysical Research Letters*. **38**(24), L24602.
- Gardner J.V., Dean W.E., Klise D.H., Baldauf J.G. (1982) A climate-related oxidizing events in deep-sea sediments from Bering Sea. *Quat. Res.* **18**(1), 91.
- Gavshin V.M., Melgunov M.S., Sukhorukov F.V., Bobrov V.A., Kalugin I.A., Klerkx J. (2005) Disequilibrium between uranium and its progeny in the Lake Issyk-Kul system (Kyrgyzstan) under a combined effect of natural and manmade processes. *J. Environ. Radioact.* **83**(1), 61.
- Gharibreza M., Raj J.K., Yusoff I., Othman Z., Tahir W.Z.W.M., Ashraf M.A. (2012) Historical variations of Bera Lake (Malaysia) sediments geochemistry using radioisotopes and sediment quality indices. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **295**(3), 1715.
- Grebmeier, J.M. (2012) Biological community shifts in Pacific Arctic and sub-Arctic seas. *Annu. Rev. Mar. Sci.* **4**, 63.
- Grebmeier J.M., Cooper L.W., Feder H.M., Sirenko B.I. (2006) Ecosystem dynamics of the Pacific-influenced Northern Bering and Chukchi Seas in the Amerasian Arctic. *Prog. Oceanogr.* **71**(2–4), 331.
- Gribble G.W. (1998) Naturally Occurring Organohalogen Compounds. *Acc. Chem. Res.* **31**, 141.
- Gunten L. von, Grosjean M., Kamenik C., Fujak M., Urrutia R. (2012) Calibrating biogeochemical and physical climate proxies from non-varved lake sediments with meteorological data: methods and case studies. *J. Paleolimnol.* **47**(4), 583.
- Haigh J.D., Lockwood M., Giampapa M.S. (2005) The Sun, Solar Analogs and the Climate. Saas-Fee Advanced Courses 34. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg.
- Hendry K.R., Rickaby R.E.M. (2008). Opal (Zn/Si) ratios as a nearshore geochemical proxy in coastal Antarctica. *Paleoceanography*. **23**(2), PA2218. doi, 2008 <https://doi.org/10.1029/2007PA001576>
- Horner T., Stein R., Fahl K., Birgel D. (2016) Post-glacial variability of sea ice cover, river run-off and biological production in the western Laptev Sea (Arctic Ocean) – A high-resolution biomarker study. *Quat. Science Reviews*. **143**, 133.
- Keigwin L.D., Donnelly J.P., Cook M.S., Driscoll N.W., Brigham-Grette J. (2006) Rapid sea-level rise and Holocene climate in the Chukchi Sea. *Geology*. **34**(10), 861.
- Kinnard C., Zdanowicz C.M., Fisher D.A., Isaksson E., Vernal A. de, Thompson L.G. (2011) Reconstructed changes in Arctic sea ice over the past 1.450 years. *Nature*. **479**(7374), 509.
- Kim K.R., Kim G., Kim K., Lobanov V., Ponomarev V., Salyuk A. (2002) A sudden bottom-water formation during the severe winter 2000–2001: the case of the East/Japan sea. *Geophys. Res. Lett.* **29**(8), 75.
- Kobayashi D., Yamamoto M., Irino T. et al. (2016) Distribution of detrital minerals and sediment color in western Arctic Ocean and northern Bering Sea sediments: changes in the provenance of western Arctic Ocean sediments since the last glacial period. *Pol. Sci.* **10**, 519.
- Lalande C., Grebmeier J.M., Wassmann P., Cooper L.W., Flint M.V., Sergeeva V.M. (2007) Export fluxes of biogenic matter in the presence and absence of seasonal sea ice cover in the Chukchi Sea. *Cont. Shelf Res.* **27**(15), 2051.
- Li Li, Yanguang Liu, Xiaojing Wang, Limin Hu, Gang Yang, Hongmin Wang, Bosin A.A., Astakhov A.S., Xuefa Shi (2020) Early diagenesis and accumulation of redox-sensitive elements in East Siberian Arctic Shelves. *Mar. Geol.* **429**, 106309.

- Löwemark L., März C., O'Regan M., Gyllencreutz R. (2014) Arctic Ocean Mn-stratigraphy: genesis, synthesis and inter-basin correlation. *Quat. Sci. Rev.* **92**, 97.
- Marz C., Schnetger B., Brumsack H.-J. (2010) Paleoenvironmental implications of Cenozoic sediments from the central Arctic Ocean (IODP Expedition 302) using inorganic geochemistry. *Paleoceanography*. **25**(3), A3206.
- Mayer L.M., Schick L.L., Allison M.A., Ruttenberg K.C., Bentley S.J. (2007) Marine vs. terrigenous organic matter in Louisiana coastal sediments: The uses of bromine: organic carbon ratios. *Mar. Chem.* **107**(2), 244.
- McCall P.L., Robbins J.A., Matisoff G. (1984) ¹³⁷Cs and ²¹⁰Pb transport and geochronologies in urbanized reservoirs with rapidly increasing sedimentation rates. *Chem. Geol.* **44**(1–3), 33.
- McKay J.L., Pedersen T.F. (2008) The accumulation of silver in marine sediments: A link to biogenic Ba and marine productivity. *Global Biogeochem. Cycles*. **22**(4), n/a.
- Meinhardt A.-K., März C., Schuth S., Lettmann K.A., Schnetger B., Wolff J.-O., Brumsack H.-J. (2016) Diagenetic regimes in Arctic Ocean sediments: implications for sediment geochemistry and core correlation. *Geochem. Cosmochim. Acta*. **188**, 125.
- Nicolle M., Debret M., Massei N., Colin C., deVernal A., Divine D., Johannes P.W., Hormes A., Korhola A., Hans W., Linderholm H.W. (2018) Climate variability in the subarctic area for the last 2 millennia. *Clim. Past*. **14**(1), 101.
- Nwaodua E.C., Ortiz J.D., Griffith E.M. (2014) Diffuse spectral reflectance of surficial sediments indicates sedimentary environments on the shelves of the Bering Sea and western Arctic. *Mar. Geol.* **355**, 218.
- Oldfield F., Appleby P.G. (1984) A combined radiometric and mineral magnetic approach to recent geochronology in lakes affected by catchments disturbance and sediment redistribution. *Chem. Geol.* **44**(1–3), 67.
- Ortiz J.D., Polyak L., Grebmeier J.M. et al. (2009) Provenance of Holocene sediment on the Chukchi-Alaskan margin based on combined diffuse spectral reflectance and quantitative X-ray diffraction analysis. *Glob. Planet. Change*. **68**(1–2), 73.
- Polyak L., Belt S.T., Cabedo-Sanz P., Yamamoto M., Park Y.-H. (2016) Holocene sea-ice conditions and circulation at the Chukchi-Alaskan margin, Arctic Ocean, inferred from biomarker proxies. *The Holocene*. **26**(11), 1810.
- Rachold V. (1999) Major, Trace and Rare Earth Element Geochemistry of Suspended Particulate Material of East Siberian Rivers Draining to the Arctic Ocean / In: Kassens H., Bauch H.A., Dmitrenko I., Eicken H., Hubberten H.-W., Melles M., Tiede J., Timokhov L. (eds.) *Land-Ocean Systems in the Siberian Arctic: Dynamics and History*. Springer-Verlag, Berlin, 199–222.
- Rigor I. (1992). Arctic Ocean buoy program. *ARCOS Newsl.* **44**, 1.
- Rudaya N., Nazarova L., Andreev A., Novenko E., Shilov P., Kalugin I., Daryin A., Babich V., Li H.-C. (2016) Quantitative reconstructions of mid- to Late Holocene climate and vegetation in the north-eastern Altai Mountains recorded in Lake Teletskoye. *Glob. Planet. Change*. **141**, 12
- Serreze M.C., Crawford A.D., Stroeve J.C., Barrett A.P., Woodgate R.A. (2016) Variability, trends, and predictability of seasonal sea ice retreat and advance in the Chukchi Sea. *J. Geoph. Research-Oceans* **121**(10), 7.308.
- Shakhova N., Semiletov I., Salyuk A., Yusupov V., Kosmach D., Gustafsson Ö. (2010) Extensive methane venting to the atmosphere from sediments of the East Siberian Arctic shelf. *Science*. **327**(5970), 1246.
- Shimada K., Kamoshida T., Itoh M., Nishino S., Carmack E., McLaughlin F., Zimmermann S., Proshutinsky A. (2006) Pacific Ocean inflow: Influence on catastrophic reduction of sea ice cover in the Arctic Ocean. *Geoph. Research Lett.* **33**(8), L08605.
- Stein R., Fahl K., Schade I., Manerung A., Wassmuth S., Niessen F., Nam S.-I. (2017) Holocene variability in sea ice cover, primary production, and Pacific-Water inflow and climate change in the Chukchi and East Siberian Seas (Arctic Ocean). *J. Quat. Sci.* **32**(3), 362.
- Stein R., Matthiessen J., Niessen F., Krylov A., Nam S., Bazhenova E. (2010) Towards a better (litho-) stratigraphy and reconstruction of Quaternary paleoenvironment in the Amerasian Basin (Arctic Ocean). *Polarforschung*. **79**(2), 97.
- Stroeve J., Holland M.M., Meier W., Scambos T., Serreze M. (2007) Arctic sea ice decline: Faster than forecast. *Geoph. Research Lett.* **34**(9), L09501.
- Swärd H., O'Regan M., Pearce C. et al. (2018) Sedimentary proxies for Pacific water inflow through the Herald Canyon, western Arctic Ocean. *Arktos*. **4**, 19.
- Talley L.D., Lobanov V., Ponomarev V., Salyuk A., Tishchenko P., Zhabin I., Riser S. (2003) Deep convection and brine rejection in the Japan Sea. *Geoph. Research Lett.* **30**(4), 1159.
- U.S. National Ice Center, 2018. [WWW Document] <http://www.natice.noaa.gov>, accessed 12.5.2018.
- Vologina E.G., Sturm M., Astakhov A.S., Shi Xuefa (2019) Anthropogenic traces in bottom sediments of Chukchi Sea. *Quat. Int.* **524**, 86.
- Wang R., Xiao W., Li W., Sun Y. (2010) Late quaternary ice-rafted detritus events in the Chukchi Basin, western Arctic Ocean. *Chin. Sci. Bull.* **55**(4), 432.
- Wood K.R., Wang J., Salo S.A., Staben P.J. (2015) The Climate of the Pacific Arctic: During the First RUSALCA Decade 2004–2013. *Oceanography*. **28**(3), 24.
- Woodgate R.A., Weingartner T., Lindsay R. (2010) The 2007 Bering Strait oceanic heat flux and anomalous Arctic sea-ice retreat. *Geoph. Research Lett.* **37**(1), L01602.