

Изучение субмаринной разгрузки подземных вод у мыса Айя: мультитрассерный подход

И. И. Довгий^{1,✉}, Н. А. Бежин^{1,2}, Д. А. Кременчуцкий¹,
О. Н. Козловская¹, А. И. Чепыженко¹, А. В. Вертерич³,
Я. Ю. Товарчий², Ю. Г. Шибецкая², Д. Ю. Чайкин³

¹ Морской гидрофизический институт РАН, Севастополь, Россия

² Севастопольский государственный университет, Севастополь, Россия

³ Российский химико-технический университет им. Д. И. Менделеева, Москва, Россия
✉ dovhyi.illarion@yandex.ru

Поступила в редакцию 20.04.2020 г., после доработки – 19.05.2020 г.

Цель. Изучение субмаринной разгрузки подземных вод является одним из актуальных вопросов современной гидрогеологии и океанологии. Цель исследования – комплексное изучение очага субмаринной разгрузки подземных вод у мыса Айя с использованием гидрологических, гидрохимических и радиохимических методов, определение потока субмаринных подземных вод и биогенных элементов с ними.

Методы и результаты. Экспедиционные работы выполнялись в ходе прибрежной экспедиции на м. Айя 24 марта 2019 г., а также 22–24 апреля 2019 г. в ходе 106-го рейса НИС «Профессор Водяницкий» (18 апреля – 13 мая 2019 г.). Извлечение изотопов ²²⁶Ra, ²²⁸Ra проводили с использованием волокна собственного изготовления на основе MnO₂. После концентрирования сорбент отжимали для удаления избытка воды, просушивали и озоляли. Далее золу помещали в чашки Петри, заливали эпоксидной смолой. Измерение активности радионуклидов проводили на низкофономом полупроводниковом γ -спектрометре с детектором из высококачистого германия (GC3020) через три недели после заливки смолой. Активность ²²⁶Ra определяли по дочернему радионуклиду ²¹⁴Pb с энергией 351,9 кэВ ($q\gamma = 37,2\%$), ²²⁸Ra – по дочернему ²²⁸Ac с энергией 911,6 кэВ ($T_{1/2} = 6,1$ ч, $q\gamma = 27,7\%$). Основные элементы главного биогенного цикла определяли фотоколориметрически: минеральный фосфор – по молибденовой сини, кремний – по кремнемолибденовому комплексу, нитраты (восстановленные до нитритов) и нитриты – по азокрасителю, аммоний – по индофенольному синему также фотоколориметрически.

Выводы. Изучено распределение гидрофизических, гидрохимических и радиохимических параметров в акватории, сопряженной с известными очагами субмаринной разгрузки подземных вод. Впервые изучено распределение изотопов ²²⁶Ra, ²²⁸Ra. С использованием данных по солености, объемной активности изотопов ²²⁶Ra, ²²⁸Ra и концентрации биогенных элементов определены потоки субмаринных подземных вод в районе м. Айя, которые составили 8220 ± 1200 м³/сут.

Ключевые слова: субмаринная разгрузка, гидрофизические, гидрохимические и радиохимические параметры, ²²⁶Ra, ²²⁸Ra

Благодарности: работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и Правительства Севастополя в рамках проекта № 18-33-50001 (конкурс «Наставник»), РФФИ в рамках проекта № 19-33-60007 (конкурс «Перспектива»), государственного задания Министерства образования и науки Российской Федерации (тема «Океанологические процессы» № 0827-2020-0003).

Для цитирования: Изучение субмаринной разгрузки подземных вод у мыса Айя: мультитрассерный подход / И. И. Довгий [и др.] // Морской гидрофизический журнал. 2021. Т. 37, № 1. С. 57–72. doi:10.22449/0233-7584-2021-1-57-72

Studying Submarine Groundwater Discharge at the Cape Ayia: a Multi-Tracer Approach

I. I. Dovhyi ^{1,✉}, N. A. Bezhin ^{1,2}, D. A. Kremenchutskii ¹,
O. N. Kozlovskaya ¹, A. I. Chepyzhenko ¹, A. V. Verterich ³,
Ya. Yu. Tovarchii ², Yu. G. Shibetskaya ², D. Yu. Chaikin ³

¹ Marine Hydrophysical Institute, Russian Academy of Sciences, Sevastopol, Russia

² Sevastopol State University, Sevastopol, Russia

³ D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

✉ dovhyi.illarion@yandex.ru

Purpose. The study of submarine groundwater discharge is one of the most pressing issues of modern hydrogeology and oceanography. The purpose of the paper is to represent a comprehensive study of the submarine groundwater discharge focus at the Cape Ayia using the hydrological, hydrochemical and radiochemical methods, as well as to determine the flux of submarine groundwater including the nutrients.

Methods and Results. The scientific investigations were carried out during the coastal expeditions nearby the Cape Ayia on March 24, 2019, and also on April 22–24, 2019 during the 106th cruise of the R/V “Professor Vodyanitsky” (April 18–May 13, 2019). The isotopes ²²⁶Ra, ²²⁸Ra were extracted using the proprietary MnO₂-based fibers. After concentration, the sorbent was squeezed to remove excess water, dried and ashed. Then the ash was placed in the Petri dishes and poured with epoxy resin. Activity of the radionuclides was measured on a low-background semiconductor γ -spectrometer with a detector of high-purity germanium (GC3020) in 3 weeks after the resin casting. The activity of ²²⁶Ra was determined by the daughter radionuclide ²¹⁴Pb with the energy 351.9 keV ($q\gamma = 37.2\%$), and that of ²²⁸Ra – by the daughter radionuclide ²²⁸Ac ($T_{1/2} = 6.1$ h, $q\gamma = 27.7\%$) with the energy 911.6 keV. The basic elements of the main biogenic cycle were determined using the photo-colorimetric means: mineral phosphorus – by molybdenum blue, silicon – by silicon-molybdenum complex. Nitrates (reduced to nitrites) and nitrites were determined by azo dye; ammonium – by indophenol blue also by the photo-colorimetric method.

Conclusions. Distribution of hydrophysical, hydrochemical and radiochemical parameters in the water area connected with the known focuses of the groundwater submarine discharge was studied. For the first time, the distribution of the ²²⁶Ra, ²²⁸Ra isotopes was studied. The data on salinity, volumetric activity of the ²²⁶Ra, ²²⁸Ra isotopes and the nutrients concentration permitted to determine the flows of submarine underground waters in the Cape Ayia area, which amounted to 8220 ± 1200 m³/day. The anthropogenic contribution to pollution of the groundwater forming the submarine sources is shown.

Keywords: submarine discharge, hydrophysical, hydrochemical and radiochemical parameters, ²²⁶Ra, ²²⁸Ra

Acknowledgments: The investigation was financially supported by the RFBR and the Government of Sevastopol within the framework of project No. 18-33-50001 (competition "Tutor"), project No. 19-33-60007 (competition "Perspective") and the state task of the Ministry of Education and Science of the Russian Federation (theme "Oceanological processes" No. 0827-2020-0003).

For citation: Dovhyi, I.I., Bezhin, N.A., Kremenchutskii, D.A., Kozlovskaya, O.N., Chepyzhenko, A.I., Verterich, A.V., Tovarchii, Ya.Yu., Shibetskaya, Yu.G. and Chaikin, D.Yu., 2021. Studying Submarine Groundwater Discharge at the Cape Ayia: a Multi-Tracer Approach. *Physical Oceanography*, [e-journal] 28(1), pp. 52-66. doi:10.22449/1573-160X-2021-1-52-66

Введение

Изучение субмаринной разгрузки подземных вод является одним из актуальных вопросов современной гидрогеологии и океанологии. Ему посвящен ряд международных проектов, в том числе Научного комитета исследования океанов SCOR (рабочая группа 112 «Интенсивность субмаринной разгрузки

подземных вод и ее влияние на прибрежные океанографические процессы») [1] и МАГАТЭ [2]. По результатам изучения субмаринной разгрузки в Средиземноморском регионе было защищено несколько диссертаций [3, 4]. По мнению известных в этой области исследователей [5, 6], субмаринная разгрузка подземных вод является наименее изученным элементом водного и солевого баланса морей, поскольку приток не поддается прямым измерениям.

В Черноморском регионе субмаринные источники известны в Румынии [7], мощные подземные источники горного массива Арабика образуют в море обширную субмаринную депрессию около г. Гагры [6, 8], также субмаринные источники известны в Крыму [9]. Источники субмаринной разгрузки у м. Айя изучаются отечественными учеными около 40 лет [10]. В 80-х годах работы выполнялись Институтом геологических наук АН УССР¹ [11], Украинским государственным институтом минеральных ресурсов, г. Симферополь² [12]. Начиная с 90-х гг. исследования проводились в МГИ НАН Украины [13–15].

В работах [1, 2, 16] для поиска субмаринных источников предлагается использовать методы дистанционного зондирования земли, аэросъемку, гидрологические (по данным солености) и радиохимические (радоновая съемка) методы. Для определения дебита субмаринных источников широкое распространение получили радиотрассерные методы. В то же время разные авторы предлагали различные подходы к изучению и использовали различные параметры морской среды для определения дебита источников. В настоящей работе для исследования основного, по данным [15, 16], субмаринного источника у м. Айя (рис. 1) было выполнено комплексное определение гидрологических, гидрохимических и радиохимических параметров.

Данный вопрос имеет особую актуальность в связи с современной ситуацией, связанной с водоснабжением Республики Крым и г. Севастополя. После перекрытия Украиной Северо-Крымского канала Крым стал вододефицитным регионом. Достаточно вспомнить события конца 80-х – начала 90-х гг., когда в конце маловодного десятилетия практически прекратилась подача воды из Чернореченского водохранилища (Байдарская долина) – одного из основных источников поступления воды в Севастополь. Вода подавалась населению не более двух часов в сутки, были закрыты все пункты общественного питания, некоторые детские учреждения и другие предприятия [18]. Ряд специалистов считает, что 2019 г. является началом маловодного периода³.

¹ *Байсарович И. М.* Формирование и субмаринная разгрузка трещинно-карстовых вод в прибрежной зоне Черного моря: автореферат дис. ... канд. геол.-минерал. наук. Одесса, 1990. 20 с.

² *Юровский Ю. Г.* Особенности природных процессов в зонах субмаринной разгрузки подземных вод: автореферат дис. ... д-ра геол.-минерал. наук. Киев, 1993. 44 с.

³ Водоснабжение Крыма: «Ситуация остается нерешенной и тревожной» [Электронный ресурс] // ИА REGNUM : [сайт]. 10 января 2019. URL: <https://regnum.ru/news/society/2550247.html> (дата обращения 25.12.2020).



Р и с. 1. Карстовые полости в районе м. Пелекето (слева) и отбор проб в карстовой полости (справа)
F i g. 1. Karst cavities in the area of the Cape Peleketo (on the left) and sampling in the karst cavity (on the right)

Использование субмаринных подземных вод как источника пресной воды известно более двух тысяч лет и описано в «Географии» Страбона ⁴. Субмаринные воды карстового происхождения разрабатываются во многих странах для использования в качестве технической и питьевой воды [3]. Подобные работы выполняла компания *Marine Tech* во многих странах мира ⁵, в том числе на о. Мальта, о. Сицилия, в Греции, странах Персидского залива и т. д. Разработка и каптаж субмаринных источников экономически обоснованы во многих регионах.

Целью данной работы является комплексное описание современного состояния субмаринных источников у м. Айя, в том числе распределения гидрологических и гидрохимических характеристик, оценки дебита источника и потоков биогенных элементов с субмаринными подземными водами.

Материалы и методы

Отбор проб. Работы выполнялись в ходе прибрежной экспедиции на м. Айя 24 марта 2019 г., а также 22–24 апреля 2019 г. в ходе 106-го рейса НИС «Профессор Водяницкий» (18 апреля – 13 мая 2019 г.).

Работы в прибрежной экспедиции. Были выполнены гидрологические измерения на 20 станциях в карстовой полости у м. Пелекето и прилегающей к ней акватории, отобраны пробы для определения концентрации биогенных элементов (кремниевая кислота (Si), растворенный неорганический фосфор (*dissolved inorganic phosphorus* – *DIP*), общий растворенный фосфор (*total dissolved phosphorus* – *TDP*), аммоний, нитриты, нитраты), отобраны 6 проб для определения активности изотопов ²²⁶Ra, ²²⁸Ra объемом 200 л.

⁴ Страбон. География : в 17 книгах / Под общей редакцией С. Л. Утченко. Л. : Наука, 1964. С. 698. (Серия «Классики науки»).

⁵ URL: <http://www.marinetech.fr/> (дата обращения: 25.12.2020).

Отбор поверхностных проб для определения концентрации биогенных элементов осуществлялся в пластиковые емкости объемом 125 мл. Пробы фильтровались через мембранные фильтры с диаметром пор 0,45 мкм (Владисарт) и анализировались в тот же день. Отбор проб для определения активности изотопов ^{226}Ra , ^{228}Ra осуществлялся вибрационным насосом, пробы сразу фильтровались через полипропиленовый картридж с диаметром пор 1 мкм в пластиковые бидоны емкостью 25 л. Далее пробы перевозили в береговую лабораторию и проводили сорбционное концентрирование изотопов ^{226}Ra , ^{228}Ra .

Работы на НИС «Профессор Водяницкий». В ходе экспедиции на НИС «Профессор Водяницкий» гидрологические измерения, отбор проб для определения концентрации биогенных элементов (Si, DIP, TDP, сумма нитритов и нитратов) и активности изотопов ^{226}Ra , ^{228}Ra (1 м^3) проводили на 7 станциях. Пробы фильтровались через мембранные фильтры с диаметром пор 0,45 мкм (Владисарт) и замораживались для анализа в береговой лаборатории. Отбор проб для определения активности изотопов ^{226}Ra , ^{228}Ra осуществлялся погружным насосом, пробы сразу фильтровались через полипропиленовый картридж с диаметром пор 1 мкм. Далее на судне проводили сорбционное концентрирование радия.

Отбор проб пресной воды. Отбор проб воды для определения концентрации биогенных элементов осуществлялся на роднике Айязьма-Чокрак 29 сентября 2019 г. ($44,47079^\circ$ с. ш., $33,64401^\circ$ в. д.; $44,47082^\circ$ с. ш., $33,64393^\circ$ в. д.), для определения активности изотопов ^{226}Ra , ^{228}Ra (100 л) – на роднике Деспита по дороге на перевал Байдарские ворота 19 августа 2019 г. ($44,42201^\circ$ с. ш., $33,78410^\circ$ в. д.).

Сорбционное концентрирование изотопов ^{226}Ra , ^{228}Ra . Извлечение изотопов ^{226}Ra , ^{228}Ra проводили по методике, описанной в [19], с применением волокна собственного изготовления на основе MnO_2 . При извлечении из проб объемом 200 л использовались две колонки с массой волокна по 5 г, из проб объемом 1 м^3 – две колонки по 20 г волокна. Степень извлечения ^{226}Ra , ^{228}Ra рассчитывали по следующей формуле [19]:

$$S = \left(1 - \frac{B}{A}\right) 100\% , \quad (1)$$

где A и B – активность радионуклида на первой и второй колонке соответственно.

Степень извлечения изотопов радия составляла $90 \pm 6\%$ [19].

Определение активности изотопов ^{226}Ra , ^{228}Ra . После концентрирования сорбент отжимали для удаления избытка морской воды, просушивали в сушильном шкафу при температуре 80°C и озоляли при 700°C в течение 8 ч. Далее золу помещали в чашки Петри (диаметр 55 мм), заливали эпоксидной смолой. Измерение активности радионуклидов проводили на низкофоновом полупроводниковом γ -спектрометре с детектором из высокочистого германия (GC3020) через 3 недели после заливки смолой.

Активность ^{226}Ra определяли по дочернему радионуклиду ^{214}Pb с энергией 351,9 кэВ ($q\gamma = 37,2\%$), ^{228}Ra – по дочернему ^{228}Ac с энергией 911,6 кэВ ($T_{1/2} = 6,1 \text{ ч}$, $q\gamma = 27,7\%$).

Значения активности изотопов ^{226}Ra , ^{228}Ra представлены ниже. Относительная погрешность определения ^{226}Ra составляла 7–10%, ^{228}Ra 13–16%. Калибровка гамма-спектрометра проводилась с использованием сертифицированных источников.

Определение концентрации биогенных элементов. Основные элементы главного биогенного цикла определяли фотоколориметрически (РД № 52.0.740-2010, РД № 52.10.738-2010, РД № 52.10.744-2010, РД № 52.10.745-2010) ⁶ [20]: минеральный фосфор – по молибденовой сини, кремний – по кремнемолибденовому комплексу. Нитраты (восстановленные до нитритов) и нитриты определяли по азокрасителю, образующемуся при взаимодействии с реактивом Грисса на двухканальном проточном автоанализаторе *AutoAnalyzer AA II* фирмы *Bran+Luebbe* (Швейцария) [21]. Аммоний определялся по индофенольному синему также фотоколориметрически. Пробы воды отбирались в специально подготовленные (промытые разбавленной соляной кислотой и дистиллированной водой) полиэтиленовые банки, которые предварительно дважды ополаскивались отбираемой пробой.

Полученные значения концентрации биогенных элементов также представлены ниже. Относительная ошибка определения для концентрации *DIP* и *TDP* 0,21 мкМ составила 2%, для диапазона концентраций 2–8 мкМ – 1,5%; для концентрации NH_4^+ -ионов 0,2 мкМ – 15%, для 1 мкМ – 4%. Относительная ошибка определения кремнекислоты для концентрации 1,1 мкМ – 2%, 10,8 мкМ – 0,13%, 18,8 – 0,5%, нитратов и нитритов для диапазона концентраций 0–1 мкМ – 0,1 и 0,01% соответственно.

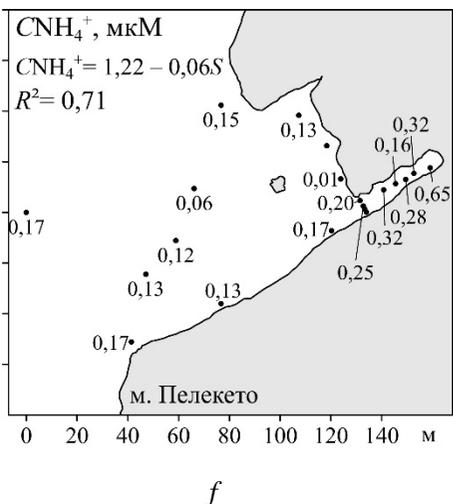
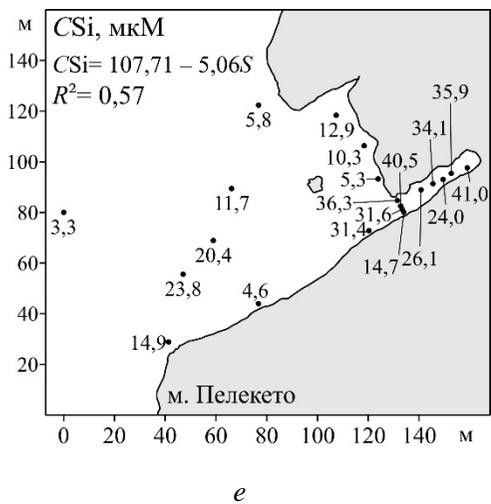
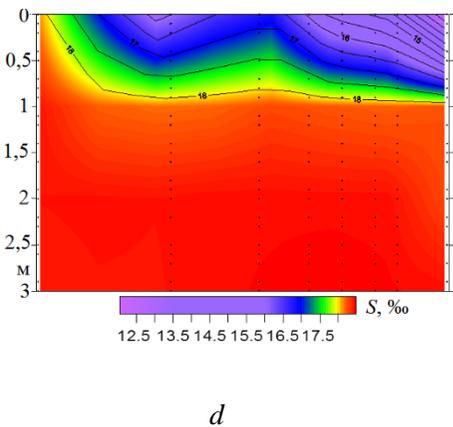
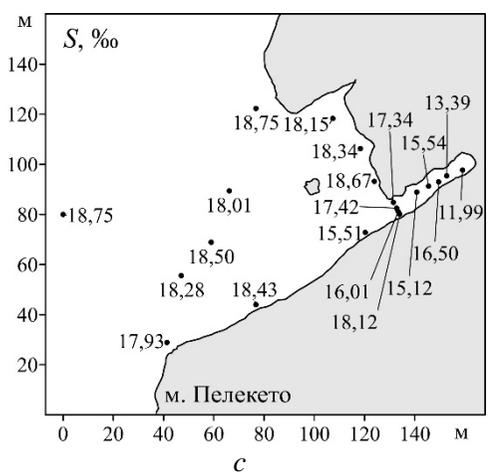
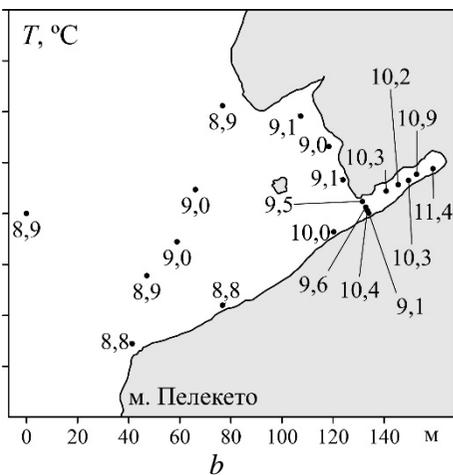
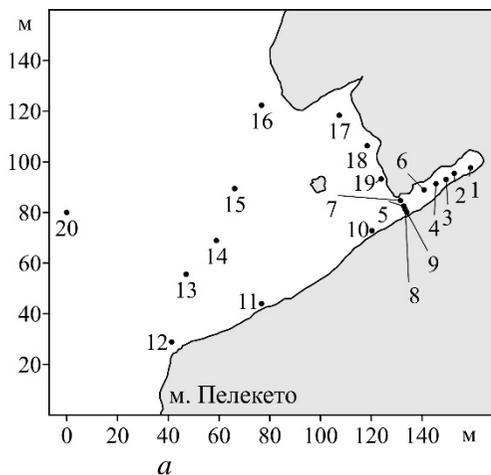
Гидрологическая съемка. Экспедиционные исследования выполнялись зондирующим биофизическим комплексом «Кондор» («НПП «Аквастандарт», ТУ 431230-006-00241904-2015; код ТН ВЭД ЕАЭС 9027 50 000 0. Декларация соответствия ЕАЭС *N RU Д-RU.ЭМ03.А.00096/19*). Погрешности измерения составляют: температуры $\pm 0,05^\circ\text{C}$, солености $\pm 0,01\%$, скорости течения $\pm 0,05$ м/с, направления течения $\pm 3^\circ$.

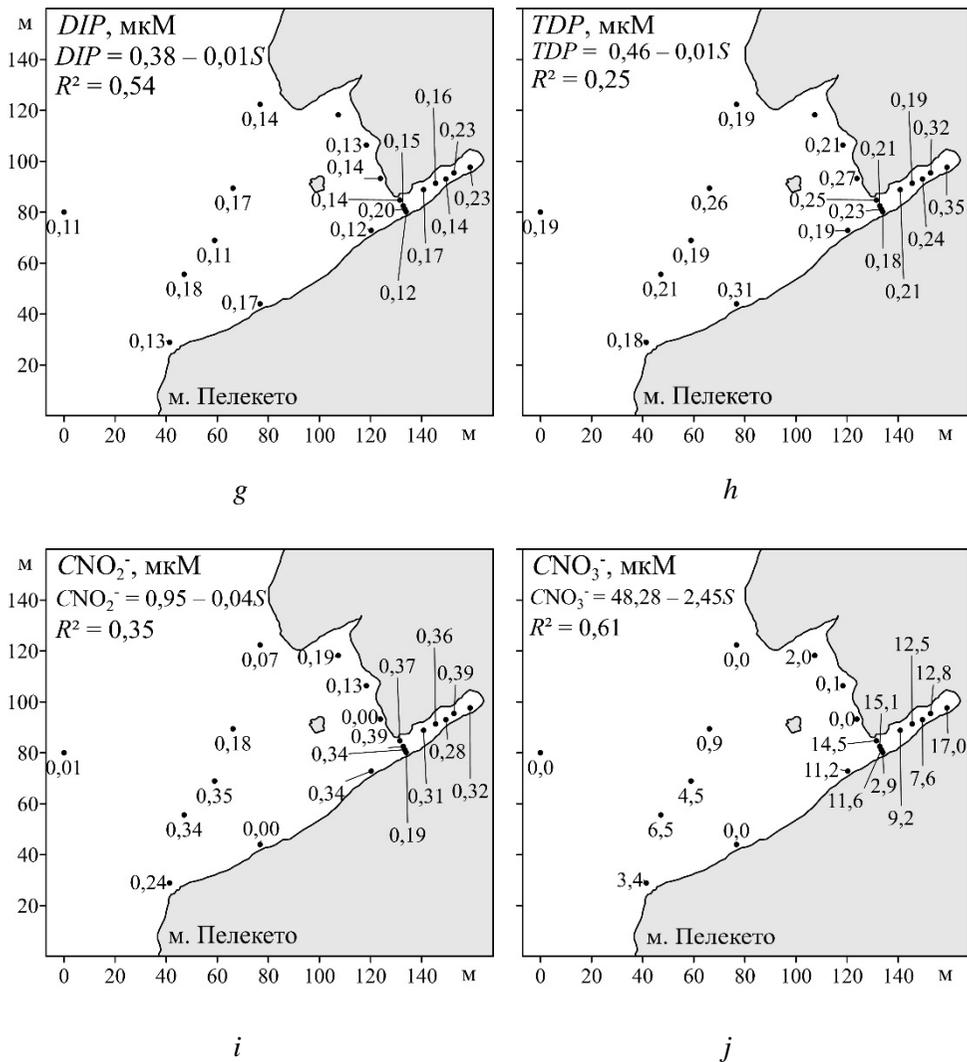
Результаты и обсуждение

Общее описание района работ. Экспедиционные работы в прибрежной области проводились в небольшой бухте в районе м. Айя, образованной м. Пелекето. Именно в этой области, по данным ряда работ [13, 15], в Екатерининском гроте расположен основной субмаринный источник. Основной сложностью было выполнение работ под отвесными скалами высотой более 100 м и отбор проб морской воды в узкой карстовой полости.

Гидрологическая съемка. На основе выполненных измерений в поверхностном слое и вертикального распределения определены значительные градиенты солености в диапазоне 12–18,8‰ в весенний период. Также было обнаружено, что более легкие распресненные воды распространяются узким слоем толщиной около 0,5 м (рис. 2, *d*), этот факт учитывался при расчете потока (дебита) субмаринного источника.

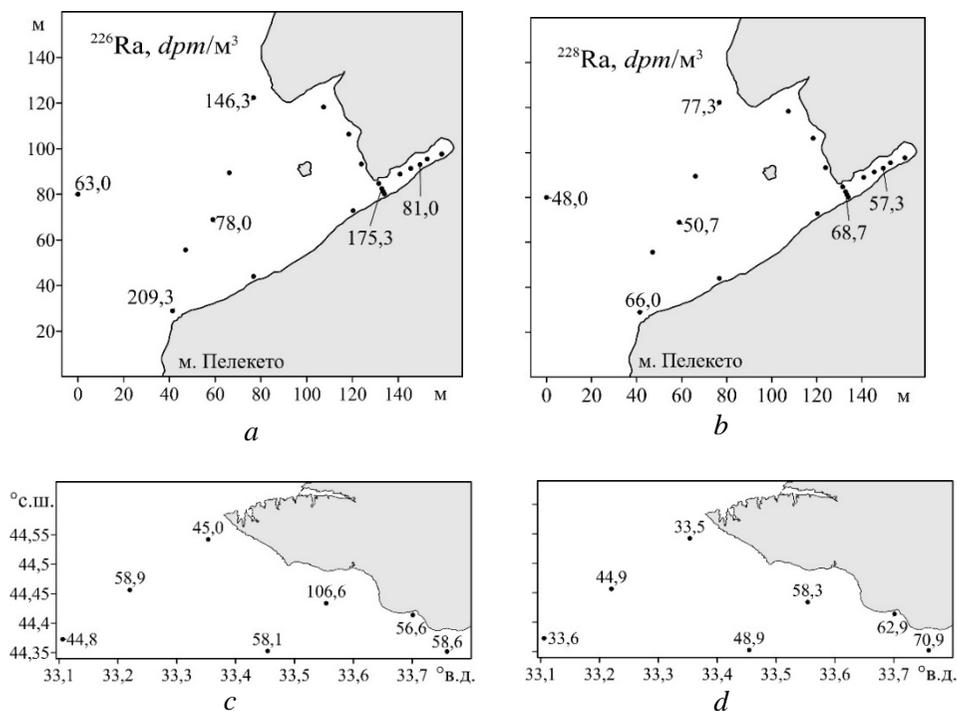
⁶ Руководство по химическому анализу морских и пресных вод при экологическом мониторинге рыбохозяйственных водоемов и перспективных для промысла районов Мирового океана / В. В. Сапожников [и др.]. М. : Изд-во ВНИРО, 2003. 202 с.





Р и с. 2. Распределение параметров на карте станций (а): температуры (b), солености (c), профилей солености на разрезе 1–12 (d), кремниевой кислоты (e), аммония (f), растворенного неорганического фосфора (g), общего растворенного фосфора (h), нитритов (i), нитратов (j)
Fig. 2. Map of the stations and distribution of the following parameters (a): temperature (b), salinity (c), salinity profiles at section 1–12 (d), silicic acid (e), ammonium (f), dissolved inorganic phosphorus (g), total dissolved phosphorus (h), nitrites (i), nitrates (j)

Изотопы ^{226}Ra , ^{228}Ra . Радиотрассерные методы достаточно давно используются для поиска очагов субмаринной разгрузки подземных вод [10], они рекомендованы МАГАТЭ для изучения данного явления в прибрежных районах [2]. Наибольшее распространение для оценки дебита субмаринной разгрузки приобрели короткоживущие ^{223}Ra , ^{224}Ra и долгоживущие ^{226}Ra , ^{228}Ra изотопы радия терригенного происхождения. Распределение объемной активности изотопов ^{226}Ra , ^{228}Ra в пробах, отобранных в экспедициях, приведено на рис. 3.



Р и с. 3. Распределение активности ^{226}Ra и ^{228}Ra на станциях в районе м. Айя (*a, b*) и фоновых станциях (*c, d*)

F i g. 3. Distribution of ^{226}Ra and ^{228}Ra activity at the stations in the Cape Ayia area (*a, b*) and at the background stations (*c, d*)

Исследуемый нами объект – карстовая полость открыта к морю с одной стороны. Учитывая эту особенность, исследователи предложили для определения дебита использовать формулу смешения [13–15]:

$$Q = \iint_{00}^{HL} U_{\text{cp}}(x, y) \frac{A_{\text{ф}} - A(x, y)}{A_{\text{ф}} - A_{\text{н}}} dx dy, \quad (2)$$

где Q – поток субмаринных подземных вод; $U_{\text{cp}}(x, y)$ – средняя скорость течения в точке сечения x, y ; H, L – максимальные толщина (0,5 м) и ширина (7 м) поверхностного слоя распресненных вод; $A_{\text{ф}}$ – фоновая активность изотопа ^{228}Ra или ^{226}Ra ; $A(x, y)$ – активность изотопа ^{228}Ra или ^{226}Ra в точке сечения x, y ; $A_{\text{н}}$ – средняя активность изотопа ^{228}Ra или ^{226}Ra в пресной воде.

С использованием этой формулы получено, что дебит в весенний период 2019 г. по данным активности изотопов ^{228}Ra и ^{226}Ra (табл. 1, 2) составляет $0,092 \text{ м}^3/\text{с}$ ($7960 \text{ м}^3/\text{сут}$) и $0,087 \text{ м}^3/\text{с}$ ($7534 \text{ м}^3/\text{сут}$) соответственно. Эти результаты были получены с использованием данных 106-го рейса НИС «Профессор Водяницкий» при средних значениях фоновой активности изотопов ^{228}Ra и ^{226}Ra 50 ± 15 и $61 \pm 21 \text{ dpm}/\text{м}^3$ (*disintegration per minute* – распадов в минуту) соответственно; с использованием активности изотопов ^{228}Ra и ^{226}Ra на ст. 6 по данным весенней экспедиции $68,7$ и $175,3 \text{ dpm}/\text{м}^3$ (табл. 2) и в пресной воде родника Деспита – 135 и $605 \text{ dpm}/\text{м}^3$, что несколько ниже значений, представленных в работе [22]. Скорость течения на станции $11,9 \text{ см}/\text{с}$.

Т а б л и ц а 1
T a b l e 1

Распределение параметров в поверхностном слое на фоновых станциях
Distribution of the parameters in the surface layer at the background stations

Номер станции / Number of station	<i>DIP</i> , мкМ / <i>DIP</i> , μМ	Si, мкМ / Si, μМ	²²⁸ Ra, дпм/м ³ / ²²⁸ Ra, дпм/м ³	²²⁶ Ra, дпм/м ³ / ²²⁶ Ra, дпм/м ³	²²⁸ Ra / ²²⁶ Ra
1	0,10	1,7	33,5	45,0	0,75
2	0,08	2,9	44,9	58,9	0,76
3	0,08	3,4	33,6	44,8	0,75
4	0,14	2,0	48,9	58,1	0,84
5	0,07	1,0	58,3	106,6	0,55
6	0,09	1,8	62,9	56,6	1,11
7	0,04	1,2	70,9	58,6	1,21

Выбор ст. 6, расположенной в створе карстовой полости, для расчета дебита обусловлен следующими причинами. Согласно [15] и нашим наблюдениям, в данной карстовой полости расположены два выхода подземных вод – в кутовой части и у выхода. Этим объясняется наличие двух зон распреснения и двух зон с повышенными значениями концентраций биогенных элементов в полости. Между этими зонами на ст. 3 и 4 наблюдаются повышенные значения солёности, а концентрация биогенных элементов и радия на ст. 3 меньше, чем на ст. 6.

Приведенные в [15] данные дебита (1915 м³/сут, при использовании солёности и концентрации кремниевой кислоты) были получены в сентябре 2007 г. после аномально жаркого и засушливого лета.

Полученные нами значения активности ²²⁸Ra, ²²⁶Ra плохо коррелируют с солёностью в силу следующих причин. Погрешность в измерении активности ²²⁸Ra, ²²⁶Ra имеет наибольшее значение по сравнению с остальными параметрами. Всего было отобрано 6 проб, солёность на станциях отбора не охватывала весь диапазон, который наблюдался в исследуемой области. Также было отобрано 20 проб для определения содержания биогенных элементов. Для всех измеряемых параметров в диапазоне солёности 15–19‰ наблюдался ощутимый разброс значений. Для ряда элементов повышенные значения были определены на станциях, отдаленных от карстовой полости. Это объясняется наличием неизвестных очагов разгрузки, расположенных на дне, а также вдоль юго-западной стенки м. Айя [15].

Таблица 2
Table 2

Распределение параметров в поверхностном слое у мыса Аяя
Distribution of parameters in the surface layer near Cape Ayia

№ ст. / No. st.	T, °C	S, %	DIP, мкМ	TDP, мкМ	Si, мкМ	NH ⁺ ₄ , мкМ	NO ⁻ ₃ , мкМ	NO ⁻ ₃ , мкМ	²²⁸ Ra, дпм/м ³	²²⁶ Ra, дпм/м ³	²²⁸ Ra / ²²⁶ Ra
1	11,37	11,99	0,23	0,35	44,1	0,65	0,32	17,0	Нет свед. / No data	Нет свед. / No data	»
2	10,91	13,39	0,23	0,33	38,6	0,32	0,39	12,8	»	»	»
3	10,30	16,50	0,14	0,24	26,4	0,28	0,28	7,6	57,3	81,0	0,71
4	10,17	15,54	0,16	0,19	36,4	0,16	0,36	12,5	Нет свед. / No data	Нет свед. / No data	»
5	9,57	17,42	0,15	0,21	42,8	0,25	0,39	15,1	»	»	»
6	10,32	15,12	0,17	0,21	29,1	0,32	0,31	9,2	68,7	175,3	0,39
7	9,51	17,34	0,14	0,25	40,1	0,20	0,37	14,5	Нет свед. / No data	Нет свед. / No data	»
8	10,35	16,01	0,20	0,23	35,6	Нет свед. / No data	0,34	11,6	»	»	»
9	9,12	18,12	0,12	0,18	14,7	»	0,19	2,9	»	»	»
10	10,01	15,51	0,12	0,19	34,8	0,17	0,34	11,2	»	»	»
11	8,81	18,44	0,17	0,32	4,6	0,13	0,00	0,0	»	»	»
12	8,83	17,93	0,13	0,18	14,9	0,17	0,24	3,4	66,0	209,3	0,32
13	8,90	18,28	0,18	0,21	52,4	0,13	0,34	6,5	Нет свед. / No data	Нет свед. / No data	0,65
14	9,04	18,50	0,11	0,19	20,4	0,12	0,35	4,5	50,7	78,0	0,65
15	9,04	18,01	0,17	0,26	11,7	0,06	0,18	0,9	Нет свед. / No data	Нет свед. / No data	0,53
16	8,92	18,75	0,14	0,19	5,8	0,15	0,07	0,0	77,3	146,3	0,53
17	9,13	18,15	Нет свед. / No data	Нет свед. / No data	12,9	0,13	0,19	2,0	Нет свед. / No data	Нет свед. / No data	»
18	9,04	18,34	0,13	0,21	10,3	Нет свед. / No data	0,13	0,1	»	»	»
19	9,07	18,67	0,14	0,27	5,3	0,02	0,00	0,0	»	»	»
20	8,92	18,75	0,11	0,19	3,3	0,17	0,01	0,0	48,0	63,0	0,76

Note. мкМ – μM, дпм/м³ – dpm/m³.

Большой интерес вызывает анализ соотношения $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$. Согласно [22], значение $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ больше для морской воды, поскольку в ней концентрация ^{228}Ra выше, чем ^{226}Ra , обратная ситуация наблюдается в пресной воде. Так, отношение $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ 0,76 было получено для «мористых» проб, а 0,39 – для проб, находящихся близко к субмаринному источнику. При этом необходимо отметить, что соленость в изучаемом регионе [22] была океанической (33–36‰), что выше, чем в исследуемом нами регионе. Аналогично в настоящей работе пониженные значения $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ наблюдались на следующих станциях: на фоновой станции 5, находящейся напротив выхода из Балаклавской бухты, что обусловлено значительным сбросом пресных канализационных вод (около 3 млн. м³ в год) [23]; на ст. 6 и 12 у карстовой полости, что объясняется большой долей пресной воды в отобранной пробе. Соответственно более высокие значения $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ наблюдаются в пробах с большей долей морской воды.

Биогенные элементы. В работах [13–15] в качестве трассера субмаринной разгрузки в изучаемой области использовалась концентрация кремниевой кислоты, а в [15] – также концентрация фосфат-ионов. Концентрация кремниевой кислоты коррелировала с соленостью, уравнения зависимостей следующие:

$$C(\text{Si}) = -6,1S + 113,5 \text{ (сентябрь 2007 г.)},$$

$$C(\text{Si}) = -6,76S + 124,3 \text{ (август 1994 г.)},$$

$$C(\text{Si}) = -6,1S + 109,6 \text{ (осень 1993 г.)}.$$

Полученная нами зависимость описывается следующим соотношением (рис. 2, e):

$$C(\text{Si}) = -5,1S + 107,71,$$

что достаточно близко к литературным данным.

Согласно [15], зависимость концентрации растворенного неорганического фосфора от солености имеет вид

$$C(\text{DIP}) = -0,019S + 0,349 \text{ (сентябрь 2007 г.)}.$$

Полученная нами зависимость описывается следующим соотношением (рис. 2, g):

$$C(\text{DIP}) = -0,01S + 0,38,$$

что также хорошо соотносится с литературными данными.

Аналогично по формуле смешения были рассчитаны потоки субмаринных подземных вод с использованием солености и концентрации биогенных элементов. При этом в качестве фоновых значений *DIP* и концентрации кремниевой кислоты были выбраны средние значения по 7 станциям, полученные в рейсе НИС «Профессор Водяницкий». Поскольку пробы в этой экспедиции замораживались и измерялись после ее окончания, значения для аммония, нитритов и нитратов отсутствуют. Фоновые значения этих элементов для оценки потоков были взяты из данных ст. 20 прибрежной экспедиции. Аппроксимация значений концентрации биогенных элементов к нулевой солености дает предполагаемые концентрации биогенных элементов в подземной воде. Для изотопов радия были взяты полученные для родниковой воды значения (табл. 3). Суточный расход воды в источнике субмаринной разгрузки, рассчитанный с использованием аммония, *TDP* и нитрит-ионов, значительно отличается от остальных. При этом для *TDP* и нитрит-ионов наблюдаются низкие значения величины достоверности зависимости данных гидрохимических параметров

от солености. При их исключении из рассматриваемых результатов как недо-
стоверных средняя величина потока субмаринных подземных вод составляет
около 8220 ± 1200 м³/сут.

Т а б л и ц а 3
T a b l e 3

**Данные для оценки потока пресной воды из карстовой полости
и его суточный расход
Data for estimating the fresh water flow from the karst cavity
and its daily discharge**

Параметр / Parameter	Значения на ст. 6 / Values at st. 6	Фоновые значения / Background values	Подземная вода / Groundwater	Поток, м ³ /с / Flow, m ³ /s	Суточный расход, м ³ /сут / Daily discharge, m ³ /day
<i>S</i>	15,120	18,750	0,70	0,084	7235
<i>C(Si)</i>	29,100	2,000	104,20*	0,110	9542
<i>DIP</i>	0,170	0,090	0,38*	0,115	9927
<i>TDP</i>	0,210	0,190	0,45*	0,032	2768
<i>NH⁺₄</i>	0,320	0,170	1,17*	0,062	5386
<i>NO⁻₂</i>	0,310	0,010	0,92*	0,137	11863
<i>NO⁻₃</i>	9,200	0,00	46,57*	0,082	7109
²²⁶ Ra	175,300	61,000	605,00	0,087	7534
²²⁸ Ra	68,700	50,000	135,00	0,092	7960

* Рассчитано для значения солености 0,7‰.

* Calculated for salinity value 0.7‰.

Рассчитанные для подземной воды величины концентрации биогенных элементов приведены в табл. 4, там же для сравнения – значения концентрации биогенных элементов в воде родника Айязьма-Чокрак. Этот родник является самым близким к м. Айя и очагам субмаринной разгрузки. Значения концентрации биогенных элементов и среднее значение потока субмаринных подземных вод позволяют оценить потоки биогенных элементов по следующей формуле:

$$F = QC, \quad (3)$$

где *F* – поток элемента, г/сут; *Q* – среднее значение потока субмаринных подземных вод, л/сут; *C* – концентрация элемента, г/л.

По формуле (3) рассчитаны потоки биогенных элементов в весенний период 2019 г. (табл. 4). Показано, что за сутки из карстовой полости выносятся более 5 кг нитратного азота.

Потоки биогенных элементов с субмаринными подземными водами
Nutrient flows within the submarine groundwaters

Источник / Spring	Концентрация, мкМ / Concentration, μM					
	Si	P(DIP)	P(TDP)	N(NH ⁺ ₄)	N(NO ⁻ ₂)	N(NO ⁻ ₃)
Родник Айязьма-Чокрак / Aiyaz'ma-Chokrak spring	142,8	0,06	0,06	1,25	0,18	6,34
Подземная вода / Underground water	104,2	0,38	0,45	1,17	0,92	46,57
Потоки, г/сут / Fluxes, g/day	23983	97	115	135	106	5359

* Рассчитано для значения солености 0,7‰.

* Calculated for salinity value 0.7‰.

Заключение

В результате выполнения экспедиционных работ изучено распределение гидрофизических, гидрохимических и радиохимических параметров в акватории, сопряженной с известными очагами субмаринной разгрузки подземных вод. Впервые изучено распределение изотопов ²²⁶Ra, ²²⁸Ra, а также ряда биогенных элементов (аммоний, нитрит- и нитрат-ионы). Показана значительная (в 5–10 раз) разница в фоновых и прибрежных величинах концентраций ²²⁸Ra, ²²⁶Ra и биогенных элементов.

С использованием данных по солености, активности изотопов ²²⁶Ra, ²²⁸Ra и концентрации биогенных элементов определены потоки субмаринных подземных вод в районе м. Айя. Поток от основного очага субмаринной разгрузки оценен в 8220 ± 1200 м³/сут. Также рассчитаны потоки биогенных элементов с субмаринными подземными водами.

Необходимо отметить, что использование радиотрассерных методов для изучения дебита отдельных известных очагов субмаринной разгрузки дает результаты того же порядка, что и применение гидрологических и гидрохимических методов. В то же время использование радиотрассерных методов возможно для оценки суммарных потоков субмаринной разгрузки на больших (десятки километров) масштабах побережья, что позволяет учесть весь объем как от известных, так и от неизвестных (трещинно-жильные очаги, подрусловый сток и т. д.) карстовых очагов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Submarine groundwater discharge: Management implications, measurements and effects. IOC Manuals and Guides 44, Paris : UNESCO, 2004. 35 p. URL: <https://wedocs.unep.org/handle/20.500.11822/854?show=full> (date of access: 18.01.2021).
2. Nuclear and Isotopic Techniques for the Characterization of Submarine Groundwater Discharge in Coastal Zones. Results of a coordinated research project, 2001–2006. Vienna : IAEA, 2008. 192 p. URL: <https://www.iaea.org/publications/7925/nuclear-and-isotopic-techniques-for-the-characterization-of-submarine-groundwater-discharge-in-coastal-zones> (date of access: 18.01.2021).

3. *Fleury P.* Sources sous-marines et aquifères karstiques côtiers méditerranéens. Fonctionnement et caractérisation. Sciences de l'environnement. Université Pierre et Marie Curie – Paris VI. 2005. 26 p. URL: <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00789234/document> (date of access: 18.01.2021).
4. *Rodellas i Vila V.* Evaluating Submarine Groundwater Discharge to the Mediterranean Sea by using radium isotopes. PhD thesis. Barcelona: Universitat Autònoma de Barcelona, 2014. 190 p. URL: <https://www.tdx.cat/bitstream/handle/10803/285061/vrv1de1.pdf;jsessionid=528EC090F3C974CAE6F0FD4018EE5784?sequence=1> (date of access: 18.01.2021).
5. *Зекцер И. С.* Подземные воды как компонент окружающей среды. М. : Научный мир, 2001. 328 с. URL: https://www.rfbr.ru/rffi/ru/books/o_27088 (дата обращения: 18.01.2021).
6. *Zektser I. S., Lorne G. Everett, Dzhamalov R. G.* Submarine Groundwater / New York : CRC Press, 2006. 466 p. URL: <https://www.routledge.com/Submarine-Groundwater/Zektser-Everett-Dzhamalov/p/book/9780367390266> (date of access: 18.01.2021).
7. Evidence for Submarine Groundwater Discharge into the Black Sea – Investigation of Two Dissimilar Geographical Settings / M. Schubert [et al.] // *Water*. 2017. Vol. 9, iss. 7. 10.3390/w9070468. <https://doi.org/10.3390/w9070468>
8. *Klimchouk A.* Krubera (Voronja) Cave // *Encyclopedia of caves* / Eds. W. B. White, D. C. Culver. New York : Academic Press, 2005. P. 443–450. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-383832-2.00063-3>
9. *Лялько В. И., Шнюков Е. Ф.* О субмаринной разгрузке подземных вод на шельфе украинского Причерноморья // *Геологический журнал*. 1980. Т. 40, № 3. С. 48–54. URL: http://www.pseudology.org/science/lyalko_shnyukov1980.pdf (дата обращения: 18.01.2021).
10. О выявлении зон субмаринной разгрузки подземных вод с помощью радоновой съемки / П. А. Кирьяков [и др.] // *Водные ресурсы*. 1982. № 5. С. 153–157.
11. Поиски субмаринных источников в каньонах материковой окраины Южного берега Крыма / Е. Ф. Шнюков [и др.]. Киев, 1989. 39 с. (Препринт/ ИГН НАН Украины).
12. *Юровский Ю. Г.* Подземные воды шельфа. Задачи и методы изучения. Симферополь : Диайпи, 2013. 260 с. URL: <https://ru.b-ok.africa/book/3032030/d47bca> (дата обращения: 18.01.2021).
13. Гидрохимические и гидрологические характеристики одного из источников субмаринной разгрузки пресных вод у мыса Айя / С. И. Кондратьев [и др.] // *Морской гидрофизический журнал*. 1997. № 3. С. 66–73.
14. Субмаринные источники пресных вод в районе мыс Фиолент – мыс Сарыч / С. И. Кондратьев [и др.] // *Морской гидрофизический журнал*. 1998. № 3. С. 57–69.
15. *Кондратьев С. И., Прусов А. В., Юровский Ю. Г.* Наблюдения субмаринной разгрузки подземных вод (Южный берег Крыма) // *Морской гидрофизический журнал*. 2010. № 1. С. 32–45.
16. Methodological study of submarine groundwater discharge from a karstic aquifer in the Western Mediterranean Sea / M. Mejías [et al.] // *Journal of Hydrology*. 2012. Vol. 464–465. P. 27–40. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2012.06.020>
17. *Юровский Ю. Г.* Оценка величины субмаринной разгрузки карстовых вод в районе мыса Айя // *Морской гидрофизический журнал*. 1998. № 3. С. 78–80.
18. *Каюкова Е. П., Юровский Ю. Г.* Водные ресурсы Крыма // *Геоэкология. Инженерная геология. Гидрогеология. Геокриология*. 2016. № 1. С. 25–32. URL: <https://www.researchgate.net/project/Kaukova-EP-Urovskij-UG-Vodnye-resursy-Kryma-Geoekologia-Inzenerna-geologia-Gidrogeologia-Geokriologia-2016-No1-S-25-32> (дата обращения: 18.01.2021).
19. MnO₂ fiber as a sorbent in radionuclides in oceanographic investigations / I. I. Dovhyi [et al.] // *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. 2020. Vol. 323, iss. 1. P. 539–547. <https://doi.org/10.1007/s10967-019-06940-9>
20. *Methods of Seawater Analysis* / Eds. K. Grasshoff, K. Kremling, M. Ehrhardt, Weinheim : WILEY-VCH Verlag, 1999. 600 p. <https://doi.org/10.1002/9783527613984>

21. Practical Guidelines for the Analysis of Seawater / Ed. O. Wurl, London, New York : CRC Press, 2009. 408 p. <https://doi.org/10.1201/9781420073072>
22. Moore W. S. Sources and fluxes of submarine groundwater discharge delineated by radium isotopes // Biogeochemistry. 2003. Vol. 66. P. 75–93. <https://doi.org/10.1023/B:BIOG.0000006065.77764.a0>
23. Факторы формирования и отличительные особенности физико-химических характеристик донных отложений Балаклавской бухты (Черное море) / К. И. Гуров [и др.] // Морской гидрофизический журнал. 2015. № 4. С. 51–58. doi:10.22449/0233-7584-2015-4-51-58

Об авторах:

Довгий Илларион Игоревич, старший научный сотрудник, отдел биогеохимии моря, ФГБУН ФИЦ МГИ (299011, Россия, г. Севастополь, ул. Капитанская, д. 2), кандидат химических наук, **ORCID ID: 0000-0001-8706-3810**, dovhyi.illarion@yandex.ru

Бежин Николай Алексеевич, старший научный сотрудник, отдел биогеохимии моря, ФГБУН ФИЦ МГИ (299011, Россия, г. Севастополь, ул. Капитанская, д. 2); ФГАОУ ВО СевГУ (299053, Россия, г. Севастополь, ул. Университетская, д. 33), доцент, кандидат технических наук, **ORCID ID: 0000-0002-1670-4251**, nickbezhin@yandex.ru

Кременчуцкий Дмитрий Александрович, научный сотрудник, отдел биогеохимии моря, ФГБУН ФИЦ МГИ (299011, Россия, г. Севастополь, ул. Капитанская, д. 2), **ORCID ID: 0000-0002-8747-6612**, d.kremenchutsky@gmail.com

Козловская Ольга Николаевна, младший научный сотрудник, отдел биогеохимии моря, ФГБУН ФИЦ МГИ (299011, Россия, г. Севастополь, ул. Капитанская, д. 2), **SPIN-код: 5386-4791**, o.n.kozlovskaya@gmail.com

Чепыженко Алексей Ильич, старший научный сотрудник, отдел гидрофизики шельфа, ФГБУН ФИЦ МГИ (299011, Россия, г. Севастополь, ул. Капитанская, д. 2), **SPIN-код: 3599-9653**, ecodevice@yandex.ru

Вертерич Анна Витальевна, студентка ФГАОУ ВО РХТУ (125047, Россия, г. Москва, Миусская площадь, д. 9), anna.verterich2003@gmail.com

Товарчий Яна Юрьевна, студентка ФГАОУ ВО СевГУ (299053, Россия, г. Севастополь, ул. Университетская, д. 33), **SPIN-код: 9497-5220**, yanaparina1998@gmail.com

Шибеккая Юлия Геннадиевна, студентка ФГАОУ ВО СевГУ (299053, Россия, г. Севастополь, ул. Университетская, д. 33), **SPIN-код: 7765-8638**, garaldaaa@gmail.com

Чайкин Данил Юрьевич, студент ФГАОУ ВО РХТУ (125047, Россия, г. Москва, Миусская площадь, д. 9), **SPIN-код: 3806-5655**, chajkin.danil.02@inbox.ru