УДК 551.464.679 EDN: SDUNVX

## Распределение <sup>228</sup>Ra и <sup>226</sup>Ra в поверхностном слое вод Черного моря

## О. Н. Козловская <sup>1, 2</sup>, Д. А. Кременчуцкий <sup>1, ⊠</sup>, Ю. Г. Шибецкая <sup>1</sup>, В. А. Разина <sup>1</sup>, Н. А. Бежин <sup>1, 2</sup>

<sup>1</sup> Морской гидрофизический институт РАН, Севастополь, Россия <sup>2</sup> ФГАОУ ВО Севастопольский государственный университет, Севастополь, Россия ⊠ d.kremenchutskii@mhi-ras.ru

Поступила в редакцию 05.06.2023; одобрена после рецензирования 25.08.2023; принята к публикации 06.09.2023.

#### Аннотация

*Цель.* Обобщить сведения об особенностях пространственной изменчивости полей концентрации <sup>226</sup>Ra и <sup>228</sup>Ra и факторах, определяющих эти особенности в поверхностном слое вод Черного моря, – цель настоящей работы.

*Методы и результаты.* Используются данные о концентрации <sup>228</sup>Ra и <sup>226</sup>Ra в поверхностном (0,3–3,0 м) слое вод Черного моря, полученные в ходе четырех экспедиций. Извлечение изотопов <sup>228</sup>Ra и <sup>226</sup>Ra из проб морской воды проводили с использованием волокна на основе MnO<sub>2</sub>. Измерения их активности были выполнены на альфа-бета-радиометре УМФ-2000. Данные о содержании основных элементов главного биогенного цикла были получены фотометрически.

Выводы. Концентрации <sup>228</sup>Ra и <sup>226</sup>Ra изменялись по пространству в интервалах 17,2–172,2 и 38,0–270,1 dpm/ $^{3}$  соответственно. Показано, что влияние субмаринных источников и, предположительно, канализационных стоков носит локальный характер и проявляется в росте концентрации этих радионуклидов или одного из них в 1,5–2,3 раза. Сделано предположение, что мезомасштабные вихри, наблюдаемые в районе Южного берега Крыма, могут оказывать влияние на пространственную изменчивость полей концентрации изотопов радия, приводя к локальному уменьшению или росту их концентрации в 2,3–2,8 раза. Показано, что распространение азовоморских вод в акватории Черного моря проявляется в полях концентрации <sup>228</sup>Ra и <sup>226</sup>Ra: в этих районах наблюдается повышенное в 2,3–2,6 раза содержание данных изотопов. Установлено, что в районах, подверженных влиянию речного стока, наблюдается рост концентрации долгоживущих изотопов радия при отдалении от берега. Следует ожидать, что пространственные масштабы, на которых проявляется влияние того или иного источника, пропорциональны его мощности (расходу и концентрации радионуклидов): чем мощность выше, тем на большее расстояние отслеживается влияние источника.

Ключевые слова: <sup>228</sup>Ra, радий-228, <sup>226</sup>Ra, радий-226, Черное море, субмаринная разгрузка подземных вод, речной сток

Благодарности: авторы выражают благодарность капитану и команде НИС «Профессор Водяницкий» за помощь в проведении работ на судне, а также членам отряда гидрологии и течений за данные о температуре и солености. Пробы воды отобраны в Центре коллективного пользования «НИС Профессор Водяницкий» ФГБУН ФИЦ «Институт биологии южных морей имени А. О. Ковалевского РАН». Работа выполнена в рамках темы государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации FNNN-2021-0004.

Для цитирования: Распределение <sup>228</sup>Ra и <sup>226</sup>Ra в поверхностном слое вод Черного моря / О. Н. Козловская [и др.] // Морской гидрофизический журнал. 2023. Т. 39, № 6. С. 831–850. EDN SDUNVX.

© Козловская О. Н., Кременчуцкий Д. А., Шибецкая Ю. Г., Разина В. А., Бежин Н. А., 2023

МОРСКОЙ ГИДРОФИЗИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ том 39 № 6 2023

### Distribution of <sup>228</sup>Ra and <sup>226</sup>Ra in the Surface Layer of the Black Sea Waters

# O. N. Kozlovskaia<sup>1, 2</sup>, D. A. Kremenchutskii<sup>1, ⊠</sup>, Iu. G. Shibetskaia<sup>1</sup>, V. A. Razina<sup>1</sup>, N. A. Bezhin<sup>1, 2</sup>

<sup>1</sup> Marine Hydrophysical Institute, Russian Academy of Sciences, Sevastopol, Russia <sup>2</sup> Sevastopol State University, Sevastopol, Russia <sup>I</sup> d.kremenchutskii@mhi-ras.ru

#### Abstract

*Purpose*. The purpose of the work is to summarize information on the features of spatial variability of the <sup>226</sup>Ra and <sup>228</sup>Ra concentration fields and the factors influencing these features in the surface water layer of the Black Sea.

*Methods and Results.* The data on spatial variability of the <sup>228</sup>Ra and <sup>226</sup>Ra concentrations in the surface (0.3–3.0 m) layer of the Black Sea obtained during four expeditions were used. The <sup>228</sup>Ra and <sup>226</sup>Ra isotopes were extracted from the seawater samples using the MnO<sub>2</sub>-based fiber. Their activity was measured by a UMF-2000 alpha-beta radiometer. The data on the content of main elements of the basic biogenic cycle were obtained photometrically. *Conclusions.* The concentrations of <sup>228</sup>Ra and <sup>226</sup>Ra varied in a range of 17.2 to 172.2 dpm/m<sup>3</sup> and from

*Conclusions.* The concentrations of <sup>228</sup>Ra and <sup>226</sup>Ra varied in a range of 17.2 to 172.2 dpm/m<sup>3</sup> and from 38.0 to 270.1 dpm/m<sup>3</sup>, respectively. It is shown that in the region under study, the influence of submarine sources and, presumably, sewage is of a local character and is manifested in an increase of the concentrations of these radionuclides or one of them by 1.5–2.3 times. The mesoscale eddies observed in the region of the Southern Coast of Crimea are assumed to affect spatial variability of the radium isotope concentration fields that results in a local decrease or increase in their concentrations by 2.3–2.8 times. It is shown that propagation of the Azov Sea waters in the Black Sea is traced by the <sup>228</sup>Ra and <sup>226</sup>Ra concentration fields: the increased (by 2.3–2.6 times) values of the contents of both isotopes are observed in these areas. It is established that in the areas subjected to the affect of river runoff, the concentration of long-lived radium isotopes is observed to increase with distance from the coast. The spatial scales, on which the influence of a particular source is manifested, are expected to be proportional to its power (flow rate and radionuclides concentration): the higher the power, the greater the distance at which its influence is monitored.

Keywords: <sup>228</sup>Ra, radium-228, <sup>226</sup>Ra, radium-226, Black Sea, submarine groundwater discharge, river flow

**Acknowledgements:** The authors are grateful to the captain and crew of the R/V *Professor Vodyanitsky* for their help in carrying out expeditionary operations at the vessel, as well as to the members of the Hydrology and Currents group for providing the data on temperature and salinity. Water samples were taken in the Collective Center R/V *Professor Vodyanitsky* of FSBSI FSC "Institute of Biology of the Southern Seas" A. O. Kovalevsky. The study was carried out within the framework of a theme of state assignment of Ministry of Science and Higher Education of Russian Federation FNNN-2021-0004.

For citation: Kozlovskaia, O.N., Kremenchutskii, D.A., Shibetskaia, Iu.G., Razina, V.A. and Bezhin, N.A., 2023. Distribution of <sup>228</sup>Ra and <sup>226</sup>Ra in the Surface Layer of the Black Sea Waters. *Physical Oceanography*, 30(6), pp. 792-810.

#### Введение

Долгоживущие изотопы радия <sup>226</sup>Ra и <sup>228</sup>Ra характеризуются длительным периодом полураспада, равным 1600 и 5,75 лет соответственно. Эти изотопы непрерывно образуются в рядах распада урана-238 и тория-232 соответственно, которые содержатся в основном в почвах, горных породах и донных отложениях. Особенности распределения изотопов радия в Мировом океане

тесно связаны с периодом их полураспада и источником поступления, а также с гидродинамическими условиями, наблюдаемыми в том или ином районе океана [1, 2].

Согласно литературным данным, <sup>226</sup>Ra и <sup>228</sup>Ra образуются непосредственно в морской среде в результате распада материнских ядер (торий-230 и торий-232 соответственно), а также поступают в нее с субмаринной разгрузкой подземных вод [3–5], речным стоком [6, 7], в результате диффузии из донных отложений [8] и с атмосферными осадками [9]. Из морской среды эти изотопы выводятся в результате радиоактивного распада [10]. Несмотря на то что концентрации <sup>226</sup>Ra и <sup>228</sup>Ra на взвеси на два порядка меньше, чем в растворенной форме [11–13], вертикальный перенос <sup>226</sup>Ra частицами оседающего взвешенного вещества (так называемый «биологический насос») является доминируюцим процессом удаления этого изотопа из верхних слоев Мирового океана. На это указывают результаты недавно опубликованного исследования [14].

Научный интерес к указанным изотопам радия обусловлен возможностью их использования в роли трассеров для исследования процессов перемешивания (вертикального и горизонтального) в прибрежных [15–17] и глубоководных [2, 18] районах Мирового океана. С их помощью выявляют <sup>1</sup> [15] и идентифицируют [15, 19–21] источники пресных вод в морской среде, а также оценивают объем поступающих пресных вод [4, 22] и количество веществ (биогенные вещества, тяжелые металлы и др.), попадающих с ними в воды морей и океанов [4, 23, 24]. В частности, в работах [25–27] было показано, что содержание биогенных элементов в районах субмаринной разгрузки на два порядка может превышать фоновые уровни.

Изучению пространственной изменчивости полей концентрации <sup>226</sup>Ra и <sup>228</sup>Ra в различных районах Мирового океана уделяется большое внимание [5, 28]. В то же время подробных исследований особенностей такой изменчивости этих радионуклидов в водах Черного моря ранее не проводилось.

В настоящей работе представлены новые, а также опубликованные ранее [29–31] данные о содержании <sup>226</sup>Ra и <sup>228</sup>Ra в поверхностном слое вод различных районов Черного моря. Цель работы заключается в обобщении сведений об особенностях пространственной изменчивости полей концентрации <sup>226</sup>Ra и <sup>228</sup>Ra и факторах, определяющих эти особенности в пределах экономической зоны РФ в Черном море.

#### Материалы и методы

<u>Отбор проб.</u> Экспедиционные работы выполнялись в ходе 106-го (18 апреля – 13 мая 2019 г.), 116-го (22 апреля – 17 мая 2021 г.) и 121-го (19 апреля – 14 мая 2022 г.) рейсов НИС «Профессор Водяницкий», а также в ходе прибрежной экспедиции 19 июля 2020 г. на м. Айя. Во время экспедиций были проведены гидрологические измерения, отбор проб для определения концентрации биогенных элементов (кремниевая кислота, растворенный неорганический фосфор) и объемной активности изотопов <sup>226</sup>Ra, <sup>228</sup>Ra.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>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. (IAEA-TECDOC-1595).

Для определения концентрации биогенных элементов пробы морской воды отбирали в пластиковые емкости объемом 125 мл, после чего фильтровали через мембранные фильтры с диаметром пор 0,45 мкм (ЗАО «Владисарт», Россия) и замораживали для дальнейшего анализа в береговой лаборатории.

Для определения объемной активности <sup>226</sup>Ra и <sup>228</sup>Ra пробы морской воды отбирали с глубины 3 м (0,3 м во время береговой экспедиции) в пластиковые емкости объемом 200–250 л с помощью погружного вибрационного насоса UNIPUMP БАВЛЕНЕЦ БВ 0,12-40-У5 (ООО «Саблайн Сервис», Россия), одновременно фильтруя через полипропиленовый картридж с диаметром пор 1 мкм. Далее на судне проводили сорбционное концентрирование радия. При проведении прибрежной экспедиции отобранные пробы воды транспортировались в лабораторию, в которой проводилось концентрирование радионуклидов.

<u>Сорбционное концентрирование изотопов <sup>226</sup>Ra, <sup>228</sup>Ra.</u> Извлечение данных изотопов проводили двухколоночным методом путем пропускания с помощью перистальтического насоса *LongerPump WT*600-2*J* (*Longer Precision Pump Co.*, Китай) 200–250 л отфильтрованной морской воды через две колонки, каждая из которых была заполнена пятью граммами волокна собственного производства на основе MnO<sub>2</sub>. Методика получения волокна подробно описана в работе [29]; по формуле, также приведенной в этой работе, рассчитывали степень извлечения <sup>226</sup>Ra, <sup>228</sup>Ra. Согласно полученным результатам, она составляла в среднем  $88 \pm 1\%$  для <sup>228</sup>Ra и  $86 \pm 1\%$  для <sup>228</sup>Ra.

<u>Определение активности изотопов</u>  $^{226}$ <u>Ra</u>,  $^{228}$ <u>Ra</u>. По окончании экспедиционных исследований в береговой лаборатории проводили смывку с сорбентов активного компонента с сорбируемыми радионуклидами раствором, содержащим 2 М HCl и 2 мл насыщенного раствора солянокислого гидроксиламина. Затем проводилось соосаждение ионов радия с сульфатом бария. Часть образовавшегося осадка (100 мг) переносили на подложку. Подробно методика радиохимической подготовки приведена в [28].

Подготовленный таким образом счетный образец выдерживали 4–5 сут в чашке Петри от времени отделения изотопов радия и измеряли на альфабета-радиометре УМФ-2000 (ООО НПП «Доза», Россия) в течение не менее 8 ч. Проводилось три повторных измерения на 4–5-е сутки и также три измерения через 10–12 сут после выделения изотопов радия. Погрешность определения концентрации радионуклидов обычно не превышала 10%.

Определение концентрации биогенных элементов. Основные биогенные элементы определяли фотометрически (РД 52.0.740-2010, РД 52.10.738-2010, РД 52.10.744-2010, РД 52.10.745-2010)<sup>2</sup> [32]: минеральный фосфор по молибденовой сини, кремний по кремнемолибденовому комплексу.

Относительная ошибка определения содержания неорганического фосфора составила 2,00% для диапазона его концентраций 0–0,21 мкМ и 1,50% для

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Руководство по химическому анализу морских и пресных вод при экологическом мониторинге рыбохозяйственных водоемов и перспективных для промысла районов Мирового океана. М. : Изд-во ВНИРО, 2003. 202 с. URL: http://hdl.handle.net/123456789/1554 (дата обращения: 18.01.2021).

диапазона 2–8 мкМ. То же – для кремнекислоты: 2,00 % для концентрации 1,1 мкМ, 0,13% – для концентрации 10,8 мкМ, 0,50% – для концентрации 18,8 мкМ.

<u>Гидрологическая съемка.</u> Измерения температуры и солености в рейсах выполнялись с помощью океанографического зонда *Ocean Seven* 320 *plus CTD* (*IDRONAUT S.r.l.*, Италия), в прибрежной экспедиции – 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 температуры  $\pm$  0,05°C, солености  $\pm$  0,01.

Статистический анализ данных проводился в Statistica® (StatSoft Inc.), карты были построены с использованием Surfer® (Golden Software, LLC).

#### Результаты и обсуждение

Распределение <sup>228</sup>Ra и <sup>226</sup>Ra в центральной части Черного моря. На рис. 1 приведены пространственные распределения содержания долгоживущих изотопов радия и их отношения в поверхностном слое Черного моря, полученные путем объединения данных трех рейсов. Повышенное содержание <sup>228</sup>Ra отмечается в глубоководной части моря, пониженное – в прибрежной. Пространственная изменчивость содержания <sup>226</sup>Ra имеет более сложный характер по сравнению с <sup>228</sup>Ra. Так, повышенные и пониженные значения концентрации отмечаются как в прибрежных, так и в глубоководных районах моря. В центральной части содержание <sup>228</sup>Ra изменяется в пределах 47,2–121,7 dpm/м<sup>3</sup> и составляет в среднем 79,3  $\pm$  27,7 dpm/м<sup>3</sup>, в то время как содержание <sup>226</sup>Ra изменяется в диапазоне 59,2–86,8 dpm/м<sup>3</sup> при среднем значении 72,1  $\pm$  8,9 dpm/м<sup>3</sup>. В работах [33, 34] представлены результаты единичных измерений <sup>226</sup>Ra в центральной части моря, согласно которым его концентрация лежит в диапазоне 50,0-102,0 dpm/м<sup>3</sup>. Таким образом, значения, полученные в настоящей работе, согласуются с опубликованными данными по <sup>226</sup>Ra для центральной части моря. В доступной литературе сведения о содержании <sup>228</sup>Ra в Черном море отсутствуют.

Пространственная изменчивость отношения концентраций <sup>228</sup>Ra к <sup>226</sup>Ra подобна пространственной изменчивости концентрации <sup>228</sup>Ra: повышенные значения наблюдаются в глубоководной части, пониженные – в прибрежной. В центральной части моря значение отношения составляет 0,70–1,36 при среднем значении 0,97. Согласно литературным данным (таблица), в Мировом океане и в водах суши отношение концентраций этих радионуклидов изменяется в широком диапазоне 0,17–12,00. Такой разброс обусловлен различием в содержании <sup>228</sup>Ra и <sup>226</sup>Ra в грунтах и, как следствие, в воде.

В обсуждаемом районе имеют место различные источники поступления пресных (субмаринная разгрузка, речной сток) или распресненных (из Азовского моря) вод. Для того чтобы оценить их влияние на пространственную изменчивость содержания <sup>228</sup>Ra, <sup>226</sup>Ra и значения их отношения, данный район был разбит на 5 областей, которые показаны на рис. 1.

Регион / Region	Район / Region	S	<sup>226</sup> Ra (dpm/м <sup>3</sup> )	<sup>228</sup> Ra(dpm/м <sup>3</sup> )	<sup>228</sup> Ra/ <sup>226</sup> Ra	Ссылка / Reference
Черное море / Black Sea	р. Днестр / r. Dniester	нет свед. / no inform.	25,2	нет свед. / no inform.	нет свед. / no inform.	[34]
	р. Буг / r. Bug	inform.	234,0	no inform.	no inform.	
ЮВ побережье США / SE coast of USA	p. Альтамаха – p. Нойз / r. Altamaha – r. Noise	< 1,00	6,0-800,0	12,0–170,0	< 0,19– 2,10	[35]
Северный Ледо- витый океан / Arctic Ocean	Альфа-Ридж / Alpha-Ridge	нет свед. / no inform.	104,8	92,0	0,88	[36]
	Восточно-Гренландское течение / East Greenland Current	нет свед. / no inform.	80,0	15,0–38,0	0,19–0,47	[37]
Север Южно- Китайского моря / Northern South China Sea	Эстуарий р. Санья / Estuary of r. Sanya	22,88	154,5	437,5	2,83	[38]
	ИСРПВ* / SSGD* б. Санья Бэй / Sanya Bay Открытое море /	20,22 33,77 нет свед /	2460,0 96,0–119,0	4350 231–380	1,77 2,17–3,48	
	Open sea	no inform.	59,2	117	1,98	
Атлантический океан /Atlantic Ocean	р. Амазонка / r. Amazon Эстуарий р. Амазонки /	0,18 0,88 35,92–36,26	41,2 37,7 65,2–75,5	88,8 77,0 15,9–30,6	2,15 2,04 0,22–0,40	[39]
	Estuary of r. Amazon	2,59–34,01	69,7–105,7 37,7–150,7	35,4–262,3 70,5–491,8	0,51–2,48 0,89–3,33	
Хорватия / Croatia	Реки, впадающие в Черное и Адриатическое моря / Rivers inflowing to the Black and Adriatic seas	< 1,00	392,4–3566,4	154,2–1245,6	0,48– 12,00	[40]
Средиземное море / Mediterranean Sea	Открытое море / Open sea	нет свед. / no inform.	75,0	43,0	0,57	[4]
	б. Альфакс (ИСРПВ*) / Alfax Bay (SSGD*)	нет свед. / no inform.	3300,0	1010,0	0,31	
	<ul> <li>б. Альфакс (ирригационные каналы) / Alfax Bay (irrigation canals)</li> </ul>	нет свед. / no inform.	480,0	330,0	0,69	
	<ul> <li>б. Альфакс (поровые воды) / Alfax Bay (pore waters)</li> </ul>	нет свед. / no inform.	200,0	1400,0	7,00	
Карское море / Kara Sea	р. Обь / r. Ob	0,01 0,03	273,1 26,3	409,4 41,8	1,44 1,39	[41]
	Речные+морские <sup>ф</sup> / River+sea <sup>ф</sup>	16,88	46,1	108,6	2,26	
	Открытое море / Open sea p. Енисей / r. Yenisev	23,81 0.97	61,4 32,7	138,0 81,3	2,15 2,36	
	Речные + морские <sup>ф</sup> / River+sea <sup>ф</sup>	9,45	45,8	128,0	2,69	
	Открытое море / Open sea	24,46	56,1	132,0	2,24	
Mope Лаптевых / Laptev Sea	р. Лена / r. Lena	0,08	85,2	118,8	1,33	
	River+sea	0,21	131,1	248,9	1,81	
	Открытое море / Open sea	31,39	72,3	151,6	2,03	
Баренцево море / Barents Sea	Открытое море / Open sea	32,80–33,57	63,8–90,5	32,7–56,0	0,49–0,78	

# Концентрации <sup>228</sup>Ra, <sup>226</sup>Ra и их отношение в Мировом океане и в водах суши Concentrations of <sup>228</sup>Ra and <sup>226</sup>Ra, and their ratios in the World Ocean and in the internal basins

<sup>3</sup> ИСРПВ –источник субмаринной разгрузки подземных вод.
 \* SSGD – source of submarine groundwater discharge.
 <sup>3</sup> район смешения речных и морских вод
 <sup>3</sup> the area where river and sea waters mix



**Р и с. 1.** Концентрации <sup>228</sup>Ra (a), <sup>226</sup>Ra (b) и их отношение (c) в поверхностном слое вод Черного моря (точками показано расположение станций отбора проб, их цвет соответствует номеру рейса НИС «Профессор Водяницкий»; красными прямоугольниками выделены рассматриваемые области, красные цифры соответствуют их порядковому номеру)

**F i g. 1.** Concentrations of  $^{228}$ Ra (*a*) and  $^{226}$ Ra (*b*) and their ratio (*c*) in the Black Sea surface layer (dots show the sampling station locations, their color corresponds to the cruise number of the R/V *Professor Vodyanitsky*; red rectangles indicate the areas under study, red numerals correspond to the ordinal number of these areas)

<u>Распределение <sup>228</sup> Ra и <sup>226</sup> Ra на шельфе Черного моря в районе Балаклавы</u> (<u>Севастополь</u>). Этот район соответствует области *I* на рис. 1. Полученные поля пространственной изменчивости концентрации радионуклидов показаны на рис. 2.

МОРСКОЙ ГИДРОФИЗИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ том 39 № 6 2023



**Р и с. 2.** Концентрации <sup>228</sup>Ra (*a*) и <sup>226</sup>Ra (*b*), их отношение (*c*) и соленость (*d*) в поверхностном слое вод Черного моря по данным 106-го рейса НИС «Профессор Водяницкий» (желтыми точками показано расположение станций отбора проб, красными – положение географических объектов)

**F i g. 2.** Concentrations of  $^{228}$ Ra (*a*) and  $^{226}$ Ra (*b*), their ratio (*c*) and salinity (*d*) in the Black Sea surface layer based on the data of the 106th cruise of the R/V *Professor Vodyanitsky* (yellow dots show the sampling station locations, red ones – the geographic object positions)

Отмечается тенденция к плавному уменьшению содержания <sup>228</sup>Ra с юго-запада (70,9 dpm/м<sup>3</sup>) на северо-восток (33,5 dpm/м<sup>3</sup>) рассматриваемой области (рис. 2, а). Примечательно, что в поле солености отмечается обратная тенденция (рис. 2, d). Результаты корреляционного анализа указывают на наличие сильной взаимосвязи между этими параметрами (r = -0.90, p < 0.01). На станции, наиболее близко расположенной к выходу из Балаклавской бухты (рис. 2, b), наблюдается максимум концентрации <sup>226</sup>Ra (106,6 dpm/м<sup>3</sup>), что в 2,4 раза превышает значение концентрации этого радионуклида на «фоновой» станции (44,8 dpm/м<sup>3</sup>). За «фоновую» мы приняли станцию, наиболее удаленную от берега. В данном случае это крайняя левая станция на рис. 2, b. Согласно литературным данным, на выходе из Балаклавской бухты имеет место выброс канализационных вод в открытое море, превышающий 3 млн. м<sup>3</sup>/год [42], а также источник субмаринной разгрузки <sup>3</sup>. Возможно, эти источники обусловливают повышенное содержание <sup>226</sup>Ra. Для подтверждения или опровержения этого предположения необходимо получить данные о содержании изотопов радия в этих источниках. Отметим, что влияние предполагаемых источников не проявляется в поле концентрации  $^{228}$ Ra. Отношение концентраций радионуклидов (рис. 2, *c*) было минимальным в точке с максимальной концентрацией  $^{226}$ Ra (0,55, рис. 2, b) и максимальным в восточной части области (1,21). Результаты корреляционного

838

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> Кондратьев С. Субмаринные воды Крыма // Коммерсанть. Наука. 2020. 19 ноября. № 33. С. 28. URL: https://www.kommersant.ru/doc/4566221 (дата обращения: 20.05.2023).

анализа свидетельствуют об отсутствии взаимосвязи между пространственной изменчивостью концентраций <sup>228</sup>Ra и <sup>226</sup>Ra (r = 0,45, p = 0,31).

<u>Распределение <sup>228</sup>Ra и <sup>226</sup>Ra у м. Айя.</u> Мыс расположен в области *1*, его положение отмечено стрелкой на рис. 1 и маркером на рис. 2. Этот район (рис. 3) интересен тем, что, согласно опубликованным данным [43, 44], в Екатерининском гроте (карстовая полость, открытая к морю с одной стороны, под скальным обрывом у м. Айя) расположен крупный субмаринный источник с расходом 4100–13900 м<sup>3</sup>/день.





Рис. 3. Концентрации <sup>228</sup>Ra (*a*) и <sup>226</sup>Ra (*b*), их отношение (*c*), соленость (*d*) и температура (*e*), концентрации кремнекислоты (*f*) и растворенного неорганического фосфора (*g*) в карстовой полости и прилегающей области (черными точками показано расположение станций отбора проб, красными – название гротов) Fig. 3. Concentrations of <sup>228</sup>Ra (*a*) and <sup>226</sup>Ra (*b*), their ratio (*c*), salinity (*d*) and temperature (*e*), concentrations of silicic acid (*f*) and dissolved inorganic phosphorus (*g*) in the karst cavity and the adjacent areas (black dots show the sampling station locations, red ones – the names of grottoes)

Повышенные значения концентрации <sup>228</sup>Ra и <sup>226</sup>Ra отмечались в гроте и изменялись в интервалах 102,7-135,9 dpm/м<sup>3</sup> (среднее 118,9 dpm/м<sup>3</sup>) и 227,7-270,1 dpm/ $M^3$  (среднее 247,9 dpm/ $M^3$ ) соответственно (рис. 3, *a*, *b*). Помимо высоких концентраций радионуклидов в гроте также наблюдаются минимальные значения солености и температуры (13,04 и 21,39°С соответственно) и максимальные значения концентрации биогенных элементов (37,80 и 0,23 мкМ для кремнекислоты и растворенного неорганического фосфора соответственно) (рис. 3, d - g). Данные о вертикальном распределении солености (не показано на рисунке) указывают на то, что более легкие распресненные воды распространяются узким слоем толщиной ~ 0,5 м. Данные о пространственной изменчивости концентрации биогенных элементов и солености свидетельствуют о наличии в гроте двух точек выхода подземных вод, что согласуется с результатами работ [30, 45, 46].

На удалении от грота на расстоянии ~ 100 м концентрация <sup>228</sup>Ra уменьшалась в 1,6-2,2 раза до 53,5 dpm/м<sup>3</sup>, концентрация <sup>226</sup>Ra – в 1,6-2,3 раза до 107,3 dpm/м<sup>3</sup>, концентрация кремнекислоты и растворенного неорганического фосфора – в 5,4–36,9 раза до 0,80 мкМ и в 1,5–16 раз до < 0,01 мкМ соответственно, а температура и соленость увеличивались в 1,7 раза до 24,76°С и в 1,2 раза до 18,13 соответственно. Результаты корреляционного анализа указывают на наличие сильной взаимосвязи между изменчивостью концентраций <sup>228</sup>Ra и <sup>226</sup>Ra (r = 0.85, p = 0.03), а также между изменчивостью концентраций <sup>228</sup>Ra, <sup>226</sup>Ra и солености с коэффициентами корреляции -0.89 (p = 0.01) и – 0.93 (p < 0.01). Таким образом, наблюдается уменьшение концентрации обоих изотопов по мере разбавления пресной воды морской.

Максимальное значение отношения концентраций <sup>228</sup>Ra / <sup>226</sup>Ra наблюдалось в юго-западной части полигона (0,71), минимальное – в его северной точке (0,34). Среднее значение отношения концентраций в гроте составляло  $0.48 \pm 0.05$ . Наблюдаемое минимальное значение отношения концентраций радионуклидов в северной части может быть обусловлено смешением вод Екатерининского грота с водами Дышащего грота, расположенного севернее (рис. 3), поскольку при маловетрии распространение вод из «Екатерининского грота в северном направлении доминирует»<sup>4</sup>. В пользу этого предположения также свидетельствуют данные о пространственной изменчивости солености – «язык» пониженных значений солености севернее Екатерининского грота (рис. 3, d). Результаты корреляционного анализа указывают на отсутствие взаимосвязи между пространственной изменчивостью отношения концентраций и солености (r = 0.21, p = 0.68).

Распределение <sup>228</sup>Ra и <sup>226</sup>Ra в районе Южного берега Крыма (ЮБК). Этот район соответствует области 3 на рис. 1. Согласно данным 121-го рейса, здесь наблюдался участок пониженного содержания <sup>228</sup>Ra и повышенного содержания <sup>226</sup>Ra, значения концентрации радионуклидов составляли 17,2–24,1 и 73,2– 135,7 dpm/ $M^3$  соответственно (рис. 4, *a*, *b*). На периферии этой области концентрация<sup>228</sup>Ra увеличивалась до 67,5 dpm/м<sup>3</sup>, а концентрация<sup>226</sup>Ra уменьшалась

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup> Субмаринная разгрузка подземных вод в районе м. Айя. Методика исследований. Особенности поверхностного течения и проявления субмаринных вод в поле гидролого-оптических характеристик (по данным экспериментальных исследований 2013 г) : отчет о НИР (заключ.) / МГИ НАНУ : рук. Иванов В. А.; исполн.: Совга Е. Е. [и др.]. Севастополь, 2013. 320 с. Инв. № 5437. 840

до 57,4 dpm/м<sup>3</sup>. Результаты корреляционного анализа указывают на отсутствие взаимосвязи между пространственной изменчивостью этих радионуклидов (r = -0,46, p = 0,11). Минимальное отношение <sup>228</sup>Ra/<sup>226</sup>Ra (0,13) наблюдалось на станции, наиболее близко расположенной к г. Алушта (рис. 4, *c*). В южной части рассматриваемой области оно увеличивалось до 1,06. Не приводя карты, отметим, что в рассматриваемой области пространственная изменчивость солености была незначительной (в среднем 18,55) при значении стандартного отклонения 0,03. По этой причине статистически достоверная на уровне значимости 95% корреляционная связь концентраций <sup>228</sup>Ra, <sup>226</sup>Ra и их отношения с соленостью отсутствовала.

На наш взгляд, такую пространственную изменчивость концентраций <sup>228</sup>Ra и <sup>226</sup>Ra можно объяснить одним из двух факторов: подъемом глубинных вод циклоном или совместным влиянием циклона и субмаринных источников.

Согласно данным работы [47], в этом районе могут наблюдаться циклонические и антициклонические вихри. Косвенно в пользу того, что такие структуры действительно наблюдались, свидетельствуют, к примеру, данные о глубинах залегания ядра холодного промежуточного слоя (ХПС) и изопикны 14,4 отн. ед. в 121-м рейсе НИС «Профессор Водяницкий». Анализируемая изопикна выбиралась исходя из ее максимального значения, наблюдаемого на самой мелководной станции. На рис. 4, *d*, *e* показано, что глубина изменяется в диапазонах 38–103 и 26–58 м для положения ХПС и изопикны 14,4 отн. ед. соответственно. В рассматриваемой области наблюдаются минимальные глубины залегания. Поскольку имело место уменьшение содержания <sup>228</sup>Ra и рост концентрации <sup>226</sup>Ra, можно предположить, что это является проявлением влияния циклона, который находится в исследованном районе и поднимает воду из более глубоких слоев на поверхность. В целом с ростом глубины концентрация <sup>228</sup>Ra уменьшается, а концентрация <sup>226</sup>Ra увеличивается вследствие разности периодов полураспада [1]. Данные о вертикальном распределении концентраций этих радионуклидов, которые могли бы подтвердить или опровергнуть указанную или следующую гипотезу, отсутствуют.

В качестве второй гипотезы рассматривается перенос субмаринных вод в исследуемой области проходящим циклоном. Так, по данным [48, 49], в районе ЮБК предполагается действие двух субмаринных источников трещинножильного происхождения: на южной части горы Аю-Даг и у пос Бондаренково. В работе [48] сообщается, что субмаринная разгрузка подруслового стока находится на удалении от берега у Алушты. Восточнее нее расположена площадная разгрузка трещинно-карстовых вод [48]. Данные о содержании изотопов радия и их отношении в этих источниках отсутствуют. Не приводя карт, отметим, что пространственная изменчивость солености и температуры в области пониженной концентрации <sup>228</sup>Ra по сравнению с соседними станциями не позволяет подтвердить наличие субмаринного источника на указанных станциях.

Спустя 10 дней на обратном пути в Севастополь в рассматриваемой области с пониженным содержанием <sup>228</sup>Ra было отобрано две пробы морской воды (рис. 4, *f*, *g*). Содержание радионуклида в них составило 64,3 и 50,3 dpm/м<sup>3</sup>, что соответствует значениям активности, наблюдаемым в юго-западной части

МОРСКОЙ ГИДРОФИЗИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ том 39 № 6 2023

этой области ранее. Отношение активности <sup>228</sup>Ra/<sup>226</sup>Ra на этих двух станциях увеличилось до 0,77, что также близко к значениям, наблюдаемым ранее в югозападной части полигона. В целом же, если сравнивать со значениями концентрации <sup>228</sup>Ra и отношением <sup>228</sup>Ra/<sup>226</sup>Ra на ближайшей северо-восточной и югозападной станциях, то они остаются относительно пониженными.



passage of the grid of stations, and  $^{228}$ Ra concentration (*f*) and  $^{228}$ Ra /  $^{226}$ Ra ratio (*g*) at the re-passage of the stations in the 121st cruise of the R/V *Professor Vodyanitsky* (pink dots show the station locations, red ones – the geographical object positions)

34.2° 34.4° 34.6°в.д.

<u>Распределение</u> <sup>226</sup><u>Ra и</u> <sup>228</sup><u>Ra в водах Черного моря в районе восточной части Крыма.</u> Азовоморские воды характеризуются пониженной на 6,50-7,50 соленостью по сравнению с черноморскими водами [50]. Проникая через Керченский пролив, они могут распространяться в западном и восточном направлениях в зависимости от ветровых условий [50]. В западном направлении они переносятся вдоль берега относительно узкой струей шириной 1-10 км и достигают м. Чауда или м. Меганом, где происходит их отрыв от берега. Далее ширина струи может увеличиваться до 30 км или разваливаться на отдельные пятна. В отдельных случаях распространение азовоморских вод может отслеживаться до м. Херсонес (Севастополь).

Большинство проб морской воды в районе от м. Чауда до Керченского пролива были отобраны в ходе 116-го рейса НИС «Профессор Водяницкий» (рис. 5). На двух станциях, наиболее близко расположенных к Керченскому проливу, наблюдаются повышенные концентрации <sup>228</sup>Ra (57,7–78,2 dpm/м<sup>3</sup>) и <sup>226</sup>Ra (60,2–93,1 dpm/м<sup>3</sup>). На станции, расположенной мористее, концентрации <sup>228</sup>Ra и <sup>226</sup>Ra снижаются до 50,3 и 73,6 dpm/м<sup>3</sup> соответственно. От пролива в сторону Феодосийского залива прослеживается полоса повышенных значений концентрации этих радионуклидов. Вероятнее всего, ее появление обусловлено именно распространением азовоморских вод. В пользу этого также свидетельствуют данные о пространственной изменчивости солености (рис. 5, *d*) и значения отношения концентраций этих радионуклидов (рис. 5, *c*).

Как отмечалось выше, в Феодосийский залив могут попадать воды азовоморского происхождения, которые характеризуются пониженной соленостью и повышенным содержанием обоих изотопов. На станциях, расположенных в самом заливе и около него, концентрации <sup>228</sup>Ra и <sup>226</sup>Ra достигают 172,3 и 169,8 dpm/ $M^3$  соответственно (рис. 5, *a*), что в 2,2–2,8 раза выше, чем вблизи Керченского пролива. Принимая во внимание пространственное распределение абсолютных значений солености и отношений концентраций радия (17,40-18,20 и 0,67–1,01), можно предположить, что источником повышенных значений концентрации <sup>228</sup>Ra и <sup>226</sup>Ra в заливе являются азовоморские воды. В противном случае следовало бы ожидать изменение отношения концентрации этих радионуклидов. Вероятнее всего, пониженные значения концентрации радионуклидов на станциях, наиболее близко расположенных к Керченскому проливу, обусловлены тем, что эти станции находятся на расстоянии 8-14 км от берега, что достаточно далеко, учитывая ширину струи азовоморских вод (1-10 км). Скорее всего, эти станции находились на периферии струи. Стоит отметить, что результаты исследования пространственной изменчивости температуры и солености, представленные в доступной литературе<sup>3</sup>, указывают на наличие субмаринного источника, расположенного на дне залива (~ 30 м). В то же время из-за ограничений на работы в заливе авторам указанного исследования не удалось выявить точное расположение этого источника. Отметим, что проведенный нами анализ данных о вертикальном распределении температуры и солености (не показано на рис. 5) не позволил подтвердить сушествование такого источника.





F ig. 5. Concentrations of  $^{228}$ Ra (a) and  $^{226}$ Ra (b), their ratio (c) and salinity (d) (pink and cyan dots show the station locations in two cruises, red ones - the geographical object positions) <u>Распределение</u><sup>226</sup><u>Ra и</u><sup>228</sup><u>Ra в восточной части Черного моря.</u> Этот район соответствует области 5 на рис. 1. Его отличием от рассматриваемых выше является наличие рек, впадающих в море. Данные о пространственной изменчивости полей концентрации <sup>228</sup>Ra и <sup>226</sup>Ra приведены на рис. 6.



**Р и с. 6.** Концентрации  $^{228}$ Ra (*a*) и  $^{226}$ Ra (*b*), их отношение (*c*) и соленость (*d*) (сине-зелеными точками показано расположение станций в 116-м рейсе НИС «Профессор Водяницкий», красными точками – положение географических объектов)

**F i g. 6** Concentrations of  $^{228}$ Ra (*a*) and  $^{226}$ Ra (*b*), their ratio (*c*) and salinity (*d*) (cyan dots show the station locations in the 116th cruise of the R/V *Professor Vodyanitsky*, red ones – the geographical object positions)

Содержание <sup>228</sup>Ra и <sup>226</sup>Ra изменялось по пространству в диапазонах 37,9– 153,0 и 37,9–95,5 dpm/м<sup>3</sup> соответственно (рис. 6, *a, b*), значение отношения их концентраций находилось в интервале 0,59–4,03 (рис. 6, *c*). Примечательно, что, несмотря на различия в исходном содержании радионуклидов у восточного побережья Черного моря, во всех случаях наблюдался рост их концентрации на разрезе от прибрежной станции к последующей. Повышенные концентрации <sup>228</sup>Ra и высокие значения отношения <sup>228</sup>Ra/<sup>226</sup>Ra наблюдаются в восточной части рассматриваемой области между городами Сочи и Туапсе. Вероятнее всего, это обусловлено влиянием речного стока. Так, на ближайшей к берегу станции, расположенной на удалении ~ 10 км от него, соленость составляла 17,40 (рис. 6, *d*), концентрация <sup>228</sup>Ra – 75,8 dpm/м<sup>3</sup>, отношение концентраций – 1,62. По мере удаления от берега соленость увеличивалась до 18,80, концентрация <sup>228</sup>Ra – до 153,0 dpm/м<sup>3</sup>, отношение концентраций – до 4,03. Вероятнее всего, такая пространственная изменчивость концентраций изотопов связана с десорбцией радионуклидов со взвешенного вещества, попадающего в морскую среду с речными водами. Так, активность радия на взвеси может быть в разы больше, чем в растворенной форме в речной воде [51]. При смешении речной воды с морской, с одной стороны, интенсифицируется процесс коагуляции взвеси с ее последующей седиментацией в донные отложения, с другой – начинается десорбция изотопов радия с нее. Аналогичные результаты были получены в работах [19, 52], в которых анализировалась изменчивость содержания <sup>228</sup>Ra и <sup>226</sup>Ra по мере отдаления от эстуария рек. Наблюдаемый в настоящем исследовании рост значения отношения концентраций может быть обусловлен различием в содержании изотопов радия на взвеси, а также скоростью десорбции этих радионуклидов со взвеси (поскольку скорость их сорбции также отличается [23, 31]).

#### Выводы

В работе представлены натурные данные о пространственной изменчивости концентраций <sup>228</sup>Ra и <sup>226</sup>Ra и их отношение в поверхностном слое вод Черного моря. Так, содержание радионуклидов изменялось по пространству в широком интервале 17,2–172,2 dpm/m<sup>3</sup> для <sup>228</sup>Ra и 38,0–270,1 dpm/m<sup>3</sup> для <sup>226</sup>Ra. Отношение активности <sup>228</sup>Ra к <sup>226</sup>Ra составляло 0,13–4,03. В пространственной изменчивости концентрации <sup>228</sup>Ra отмечается тенденция к уменьшению от глубоководной части моря к шельфу. Поле концентрации <sup>226</sup>Ra, с одной стороны, более однородно по сравнению с <sup>228</sup>Ra, вследствие чего пространственная изменчивость отношения <sup>228</sup>Ra / <sup>226</sup>Ra в целом подобна пространственной изменчивости концентрации <sup>228</sup>Ra. С другой стороны, поле концентрации имеет более сложный характер: относительно повышенные и пониженные концентрации <sup>226</sup>Ra отмечались как в прибрежной, так и в глубоководной части моря.

Проанализировано влияние источников поступления пресных (субмаринная разгрузка, речной сток) или распресненных (поступление из Азовского моря) вод на распределение<sup>228</sup>Ra и <sup>226</sup>Ra. Показано, что в исследуемом районе влияние субмаринных источников и, предположительно, канализационных стоков носит локальный характер и проявляется в росте концентрации указанных радионуклидов или одного из них в 1,5–2,3 раза. Сделано предположение, что мезомасштабные вихри в районе ЮБК могут оказывать влияние на пространственную изменчивость полей концентрации изотопов радия, приводя к локальному уменьшению или росту их концентрации в 2,3–2,8 раза. Показано, что распространение азовоморских вод в акватории Черного моря проявляется в повышении значений концентрации <sup>228</sup>Ra и <sup>226</sup>Ra. В частности, по данным о соотношении <sup>228</sup>Ra / <sup>226</sup>Ra установлено, что увеличенные в 2,3–2,6 раза значения концентрации этих радионуклидов в Феодосийском заливе обусловлены распространением азовоморских вод. Показано, что в районах, подверженных влиянию речного стока, наблюдается рост концентрации долгоживущих изотопов радия при отдалении от берега. Такой рост, вероятно, обусловлен десорбцией радионуклидов с частиц взвешенного вещества, поступающего с речной водой. Следует ожидать, что пространственные масштабы, на которых проявляется влияние того или иного источника, пропорциональны его мощности (расходу и концентрации радионуклидов): чем мощность выше, тем на большее расстояние отслеживается влияние источника. Так, к примеру, влияние субмаринной разгрузки у м. Айя отслеживалось по <sup>228</sup>Ra примерно в сотне метров от источника, в то время как влияние азовоморских вод – в 80 км от Керченского пролива.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Rutgers van der Loeff M. M., Geibert W. Chapter 7 U- and Th-series nuclides as tracers of particle dynamics, scavenging and biogeochemical cycles in the oceans // U-Th series nuclides in aquatic systems / Eds. S. Krishnaswami, J. K. Cochran (eds.). Elsevier, 2008. P. 227–268. (Radioactivity in the Environment ; vol. 13). https://doi.org/10.1016/S1569-4860(07)00007-1
- Broecker W. S., Goddard J., Sarmiento J. L. The distribution of <sup>226</sup>Ra in the Atlantic Ocean // Earth and Planetary Science Letters. 1976. Vol. 32, iss. 2. P. 220–235. https://doi.org/10.1016/0012-821x(76)90063-7
- Trace element geochemistry of groundwater in a karst subterranean estuary (Yucatan Peninsula, Mexico) / M. E. Gonneea [et al.] // Geochimica et Cosmochimica Acta. 2014. Vol. 132. P. 31– 49. https://doi.org/10.1016/j.gca.2014.01.037
- Using the radium quartet to quantify submarine groundwater discharge and porewater exchange / V. Rodellas [et al.] // Geochimica et Cosmochimica Acta. 2017. Vol. 196. P. 58–73. https://doi.org/10.1016/j.gca.2016.09.016
- Moore W. S., Sarmiento J. L., Key R. M. Submarine groundwater discharge revealed by <sup>228</sup>Ra distribution in the upper Atlantic Ocean // Nature Geoscience. 2008. Vol. 1, iss. 5. P. 309–311. https://doi.org/10.1038/ngeo183
- Radium isotopes and their environmental implications in the Changjiang River system / N. Su [et al.] // Estuarine, Coastal and Shelf Science. 2015. Vol. 156. P. 155–164. https://doi.org/10.1016/j.ecss.2014.12.017
- The role of the Ganges-Brahmaputra mixing zone in supplying barium and <sup>226</sup>Ra to the Bay of Bengal / J. Carroll [et al.] // Geochimica et Cosmochimica Acta. 1993. Vol. 57, iss. 13. P. 2981– 2990. https://doi.org/10.1016/0016-7037(93)90287-7
- Submarine groundwater discharge to Great South Bay, NY, estimated using Ra isotopes / A. J. Beck [et al.] // Marine Chemistry. 2008. Vol. 109, iss. 3–4. P. 279–291. https://doi.org/10.1016/j.marchem.2007.07.011
- Charette M. A., Moore W. S., Burnett W. C. Chapter 5 Uranium- and thorium-series nuclides as tracers of submarine groundwater discharge // U-Th series nuclides in aquatic systems / Eds. S. Krishnaswami, J. K. Cochran (eds.). Elsevier, 2008. P. 155–191. (Radioactivity in the Environment ; vol. 13). https://doi.org/10.1016/s1569-4860(07)00005-8
- Radium isotopes as submarine groundwater discharge (SGD) tracers: Review and recommendations / J. Garcia-Orellana [et al.] // Earth-Science Reviews. 2021. Vol. 220. 103681. https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2021.103681
- <sup>228</sup>Ra/<sup>226</sup>Ra and <sup>226</sup>Ra/Ba ratios to track barite formation and transport in the water column / P. van Beek [et al.] // Geochimica et Cosmochimica Acta. 2007. Vol. 71, iss. 1. P. 71–86. https://doi.org/10.1016/j.gca.2006.07.041

- <sup>228</sup>Ra/<sup>226</sup>Ra and <sup>226</sup>Ra/Ba ratios in the Western Mediterranean Sea: Barite formation and transport in the water column / P. van Beek [et al.] // Geochimica et Cosmochimica Acta. 2009. Vol. 73, iss. 16. P. 4720–4737. https://doi.org/10.1016/j.gca.2009.05.063
- Fractionation of <sup>226</sup>Ra and Ba in the Upper North Pacific Ocean / P. van Beek [et al.] // Frontiers in Marine Science. 2022. Vol. 9. 859117. https://doi.org/10.3389/fmars.2022.859117
- Closing the global marine <sup>226</sup>Ra budget reveals the biological pump as a dominant removal flux in the upper ocean / B. Xu [et al.] // Geophysical Research Letters. 2022. Vol. 49, iss. 12. e2022GL098087. https://doi.org/10.1029/2022GL098087
- Moore W. S. Determining coastal mixing rates using radium isotopes // Continental Shelf Research. 2000. Vol. 20, iss. 15. P. 1993–2007. https://doi.org/10.1016/S0278-4343(00)00054-6
- Iyengar M. A. R., Kannan V., Rao K. N. <sup>228</sup>Ra/<sup>226</sup>Ra ratios in coastal waters of Kalpakkam // Journal of Environmental Radioactivity. 1989. Vol. 9, iss. 2. P. 163–180. https://doi.org/10.1016/0265-931X(89)90022-2
- Using the radium quartet (<sup>228</sup>Ra, <sup>224</sup>Ra, and <sup>223</sup>Ra) to estimate water mixing and radium inputs in Loch Etive, Scotland / Y.-T. Hsieh [et al.] // Limnology and Oceanography. 2013. Vol. 58, iss. 3. P. 1089–1102. https://doi.org/10.4319/lo.2013.58.3.1089
- <sup>228</sup>Ra-derived nutrient budgets in the upper equatorial Pacific and the role of "new" silicate in limiting productivity / T.-L. Ku [et al.] // Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography. 1995. Vol. 42, iss. 2–3. P. 479–497. https://doi.org/10.1016/0967-0645(95)00020-Q
- Plater A. J., Ivanovich M., Dugdale R. E. <sup>226</sup>Ra contents and <sup>228</sup>Ra<sup>226</sup>Ra activity ratios of the Fenland rivers and The Wash, eastern England: spatial and seasonal trends // Chemical Geology. 1995. Vol. 119, iss. 1–4. P. 275–292. https://doi.org/10.1016/0009-2541(94)00109-1
- 20. *Moore W. S.* Radium isotopes as tracers of submarine groundwater discharge in Sicily // Continental Shelf Research. 2006. Vol. 26, iss. 7. P. 852–861. https://doi.org/10.1016/j.csr.2005.12.004
- Moore W. S. Sources and fluxes of submarine groundwater discharge delineated by radium isotopes // Biogeochemistry. 2003. Vol. 66, iss. 1–2. P. 75–93. https://doi.org/10.1023/B:BIOG.0000006065.77764.a0
- Quantifying submarine groundwater discharge in the coastal zone via multiple methods / W. C. Burnett [et al.] // Science of The Total Environment. 2006. Vol. 367, iss. 2–3. P. 498– 543. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2006.05.009
- Estimating submarine groundwater discharge and associated nutrient inputs into Daya Bay during spring using radium isotopes / J.-Y. Gao [et al.] // Water Science and Engineering. 2018. Vol. 11, iss. 2. P. 120–130. https://doi.org/10.1016/j.wse.2018.06.002
- Liu J., Liu D., Du J. Radium-traced nutrient outwelling from the Subei Shoal to the Yellow Sea: Fluxes and environmental implication // Acta Oceanologica Sinica. 2022. Vol. 41, iss. 6. P. 12– 21. https://doi.org/10.1007/s13131-021-1930-z
- 25. Submarine karstic springs as a source of nutrients and bioactive trace metals for the oligotrophic Northwest Mediterranean Sea / J. Tamborski [et al.] // Science of The Total Environment. 2020. Vol. 732. 139106. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.139106
- Submarine groundwater discharge of nutrients to the ocean along a coastal lagoon barrier, Southern Brazil / L. F. H. Niencheski [et al.] // Marine Chemistry. 2007. Vol. 106, iss. 3–4. P. 546–561. https://doi.org/10.1016/j.marchem.2007.06.004
- Dissolved silica in the subterranean estuary and the impact of submarine groundwater discharge on the global marine silica budget / S. Rahman [et al.] // Marine Chemistry. 2019. Vol. 208. P. 29–42. https://doi.org/10.1016/j.marchem.2018.11.006
- Distribution of <sup>226</sup>Ra in the Arctic Ocean and the Bering Sea and its hydrologic implications / N. Xing [et al.] // Science in China Series D: Earth Sciences. 2003. Vol. 46, iss. 5. P. 516–528. https://doi.org/10.1360/03yd9045

- 29. MnO<sub>2</sub> fiber as a sorbent for 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
- 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. EDN GCGCIH. https://doi.org/10.22449/0233-7584-2021-1-57-72
- Estimation of <sup>226</sup>Ra and <sup>228</sup>Ra content using various types of sorbents and their distribution in the surface layer of the Black Sea / O. N. Kozlovskaia [et al.] // Materials. 2023. Vol. 16, iss. 5. 1935. https://doi.org/10.3390/ma16051935
- Practical Guidelines for the Analysis of Seawater / Ed. O. Wurl. Boca Raton : CRC Press, 2009. 408 p. https://doi.org/10.1201/9781420073072
- Depletion of barium and radium-226 in Black Sea surface waters over the past thirty years / K. K. Falkner [et al.] // Nature. 1991. Vol. 350. P. 491–494. https://doi.org/10.1038/350491a0
- Moore W. S., Falkner K. K. Cycling of radium and barium in the Black Sea // Journal of Environmental Radioactivity. 1999. Vol. 43, iss. 2. P. 247–254. https://doi.org/10.1016/s0265-931x(98)00095-2
- Moore W. S., Shaw T. J. Fluxes and behavior of radium isotopes, barium, and uranium in seven Southeastern US rivers and estuaries // Marine Chemistry. 2008. Vol. 108. iss. 3–4. P. 236– 254. https://doi.org/10.1016/j.marchem.2007.03.004
- 36. <sup>228</sup>Ra as a tracer for shelf water in the Arctic ocean / M. M. Rutgers Van Der Loeff [et al.] // Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography. 1995. Vol. 42, iss. 6. P. 1533– 1553. https://doi.org/10.1016/0967-0645(95)00053-4
- Moore W. S., Feely H. W., Li Y.-H. Radium isotopes in sub-Arctic waters // Earth and Planetary Science Letters. 1980. Vol. 49, iss. 2. P. 329–340. https://doi.org/10.1016/0012-821x(80)90076-x
- Significance of submarine groundwater discharge in nutrient budgets in tropical Sanya Bay, China / G. Wang [et al.] // Sustainability. 2018. Vol. 10, iss. 2. 380. https://doi.org/10.3390/su10020380
- Moore W. S., Astwood H., Lindstrom C. Radium isotopes in coastal waters on the Amazon shelf// Geochimica et Cosmochimica Acta. 1995. Vol. 59, iss. 20. P. 4285–4298. https://doi.org/10.1016/0016-7037(95)00242-r
- 40. <sup>226</sup>Ra and <sup>228</sup>Ra in Croatian rivers / T. Bituh [et al.] // Collegium Antropologicum. 2008. Vol. 32. Suppl. 2. P. 105–108.
- <sup>228</sup>Ra and <sup>226</sup>Ra in the Kara and Laptev seas / M. Rutgers van der Loeff [et al.] // Continental Shelf Research. 2003. Vol. 23, iss. 1. P. 113–124. https://doi.org/10.1016/s0278-4343(02)00169-3
- 42. 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.
- 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.
- 44. *Юровский Ю. Г.* Оценка величины субмаринной разгрузки карстовых вод в районе мыса Айя // Морской гидрофизический журнал. 1998. № 3. С. 78–80.
- 45. 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.

- 46. Субмаринные источники пресных вод в районе мыс Фиолент мыс Сарыч / С. И. Кондратьев [и др.] // Морской гидрофизический журнал. 1998. № 3. С. 57–69.
- Characteristics of topographic submesoscale eddies off the Crimea coast from high-resolution satellite optical measurements / A. Aleskerova [et al.] // Ocean Dynamics. 2021. Vol. 71, iss. 6– 7. P. 655–677. https://doi.org/10.1007/s10236-021-01458-9
- 48. Пасынков А. А., Вахрушев Б. А. Субмаринные источники пресных вод юго-восточного Крыма // Ученые записки Крымского федерального университета имени В. И. Вернадского. География. Геология. 2017. Т. 3 (69), № 3. Ч. 2. С. 250–263.
- Каюкова Е. П., Юровский Ю. Г. Водные ресурсы Крыма // Геоэкология. Инженерная геология, гидрогеология, геокриология. 2016. № 1. С. 25–32. EDN VSNYMV. URL: https://www.researchgate.net/project/Kaukova-EP-Urovskij-UG-Vodnye-resursy-Kryma-Geoekolgia-Inzenernaa-geologia-Gidrogeologia-Geokriologia-2016-No1-S-25-32 (дата обращения: 14.11.2023).
- Распространение вод из Керченского пролива в Черное море / А. А. Алескерова [и др.] // Морской гидрофизический журнал. 2017. № 6. С. 53–64. https://doi.org/10.22449/0233-7584-2017-6-53-64
- Геохимический баланс радиоактивных элементов в бассейнах Черного и Азовского морей. III. Баланс радия / В. М. Дрожжин [и др.] // Радиохимия. 1973. Т. 15, вып. 3. С. 415– 421.
- Distribution and flux of <sup>226</sup>Ra and <sup>228</sup>Ra in the Amazon River estuary / R. M. Key [et al.] // Journal of Geophysical Research: Oceans. 1985. Vol. 90, iss. C4. P. 6995–7004. https://doi.org/10.1029/JC090iC04p06995

#### Об авторах:

Козловская Ольга Николаевна, младший научный сотрудник, отдел биогеохимии моря, ФГБУН ФИЦ МГИ (299011, Россия, г. Севастополь, ул. Капитанская, д. 2); младший научный сотрудник, научно-исследовательская лаборатория «Радиоэкология и морская радиохимия», ФГАОУ ВО СевГУ (299053, Россия, г. Севастополь, ул. Университетская, д. 33), SPIN-код: 5386-4791, o.n.kozlovska@gmail.com

Кременчуцкий Дмитрий Александрович, старший научный сотрудник, отдел биогеохимии моря, ФГБУН ФИЦ МГИ (299011, Россия, г. Севастополь, ул. Капитанская, д. 2), кандидат географических наук, ORCID ID: 0000-0002-8747-6612, ResearcherID: AAC-1673-2020, d.kremenchutskii@mhi-ras.ru

Шибецкая Юлия Геннадьевна, старший инженер-исследователь, отдел биогеохимии моря, ФГБУН ФИЦ МГИ (299011, Россия, г. Севастополь, ул. Капитанская, д. 2), SPIN-код: 7765-8638, iuliia.shibetskaia@gmail.com

Разина Виктория Алексеевна, инженер, отдел биогеохимии моря, ФГБУН ФИЦ МГИ (299011, Россия, г. Севастополь, ул. Капитанская, д. 2), SPIN-код: 6754-8468, razina.v@mail.ru

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