

УДК 541.183

ИЗУЧЕНИЕ БИОДИНАМИКИ ФОСФОРА В АКВАТОРИИ ГЕРАКЛЕЙСКОГО ПОЛУОСТРОВА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ИЗОТОПОВ ³²P, ³³P

*Довгий И. И.¹, Кременчуцкий Д. А.¹, Козловская О. Н.¹, Бежин Н. А.²,
Проскурнин В. Ю.³*

¹*ФГБУН Морской гидрофизический институт Фрумкина РАН, Севастополь, Россия*

²*ФГАОУ ВО Севастопольский государственный университет, Севастополь, Россия*

³*ФГБУН Институт морских биологических исследований, Севастополь, Россия*

E-mail: dovhyi.illarion@yandex.ru

Проведено сравнительное изучение методов извлечения короткоживущих изотопов ³²P и ³³P из морской воды. В качестве новой методики предложено извлечение ³²P и ³³P гранулированным оксидом алюминия. Показаны преимущества предложенной методики в сравнении с известной литературной. Получен профиль объемной активности ³²P и ³³P в растворенной форме и взвешенном веществе в верхнем перемешанном слое. На основании данных объемной активности ³²P и ³³P рассчитан показатель биодинамики фосфора – время обращения ³²P и ³³P в неорганическую и взвешенную органическую формы.

Ключевые слова: радиоизотопы фосфора, ³²P, ³³P, морская радиохимия, биодинамика фосфора, бухта Ласпи.

ВВЕДЕНИЕ

Короткоживущие космогенные радионуклиды, такие как ³²P, ³³P и ⁷Be, являются мощными инструментами для изучения океана, поскольку имеют единственный источник поступления – атмосферные выпадения и малые периоды полураспада, позволяющие изучать процессы, протекающие с высокой интенсивностью [1–3]. Исследования, связанные с ³²P и ³³P, являются одними из самых сложных в морской радиохимии. Это обусловлено малыми периодами полураспада ³²P ($T_{1/2} = 25,3$ д, $E_{max} = 1,71$ МэВ) и ³³P ($T_{1/2} = 14,3$ д, $E_{max} = 0,249$ МэВ) и низкими значениями объемной активности в морской воде. До настоящего времени известно небольшое количество работ в этой области. Пионерские работы были выполнены *D. Lal* в Скриппсовском институте океанографии в конце 80-х годов [4–7]. Эти исследования получили развитие в работах *N. Waser* и *R. Bacon* [8–10], а также *C. Benitez-Nelson* и *K. Buesseler* [11–13] из Океанографического института в Вудсхоле. Из сравнительно недавних работ следует отметить работы ученых из Китая [14] и Японии [15]. Основные процессы, изучаемые в указанных работах, это исследования биодинамики фосфора и коэффициентов диффузии в верхнем перемешанном слое. Исследования изотопов ³²P и ³³P ранее в Черном море не проводились [16].

Цель настоящей работы разработка нового метода для извлечения радионуклидов ³²P и ³³P из морской воды и определение количественных параметров биодинамики фосфора в прибрежной зоне Черного моря, а именно, в районе бухты Ласпи.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Материалы.

Азотная, соляная кислоты, аммиак, хлорид железа (+3), хлорид магния, хлорид аммония (Реахим, Россия) имели квалификацию чда и использовались без очистки. Использовали катионит КУ-2-8 и анионит АВ-17-8 производства ГП «Смолы» (г. Каменское, Украина), нитроцеллюлозные мембранные фильтры «Владисарт» (0.45 мкм размер пор, 47 мм диаметр) г. Владимир, Россия, оксид алюминия активный ТУ 2163-002-25074287-2013, производства НПП «Техпроект», г. Екатеринбург.

Приготовление картриджей, импрегнированных Fe(OH)₃

За основу были взяты методики, описанные в [11, 15]. Для импрегнирования использовали картриджи длиной 5 и 10 дюймов. Картриджи промывались 1 М NaOH и 1 М HCl трижды в течении 12 часов. Для импрегнирования нагревались в течении 8 часов в 50 % FeCl₃ при 85–90°C. Затем выдерживались в 3 М NH₃ ночь, промывались дистиллированной водой и упаковывались в полиэтиленовую пленку.

Извлечение природного фосфора из морской воды

Для проведения тестовых экспериментов по извлечению фосфора из морской воды пробу объемом 1 м³ закачивали в бак. На стадии закачки воды в бак добавлялась аликвота KН₂РO₄ до концентрации фосфора в морской воде 20 мкмоль л⁻¹. Проба оставлялась на ночь для достижения равновесия.

Проба пропусклась через систему, состоящую из полипропиленовых картриджей с размером пор 1 мкм для механической очистки воды от взвесей, адсорберов на основе Fe(OH)₃ или наполненного гранулированным Al₂O₃, объем адсорбера 700 мл (высота насыпки 10 дюймов). После пропускания каждых 100 л морской воды отбирали аликвоту для определения концентрации фосфат-ионов.

Эксперименты проводились при скоростях потока равных 3,7; 5,7; 7,5 л мин⁻¹. Степень извлечения стабильного фосфора из морской воды (R) рассчитывали по формуле:

$$R = \frac{C_0 - C}{C_0} \cdot 100 \% \quad (1)$$

где C_0 – исходная концентрация фосфат-иона в морской воде, мкмоль л⁻¹; C – концентрация фосфат-иона в пробе после сорбента, мкмоль л⁻¹.

Ряд адсорберов с Al₂O₃ был взят для определения степени десорбции при обработке раствором щелочи.

Измерение форм фосфора в морской воде

Концентрации растворенного неорганического фосфора (DIP, мкмоль л⁻¹) и общего растворенного фосфора (TDP, мкмоль л⁻¹) проводили, используя стандартные методики [17]. Растворенный органический фосфор (DOP, мкмоль л⁻¹) рассчитывали, как разницу: DOP = TDP – DIP. Концентрацию взвеси определяли по приращению массы фильтров, отнесенной к объему воды прокаченной через них.

Извлечение ³²P и ³³P из морской воды

Работы проводились в ходе 103 рейса НИС «Профессор Водяницкий» 19 сентября 2018 г. в акватории бухты Ласпи. Координаты станции (44°24.781, 33°41.628). Пробы морской воды отбирались вибрационным и поверхностным насосами со следующих горизонтов 3 м (6007 л, средняя скорость элюирования

5,8 л мин⁻¹), 15 м (3600 л, средняя скорость элюирования 7,4 л мин⁻¹), 30 м (4752 л, средняя скорость элюирования 7,9 л мин⁻¹). Для извлечения ³²P и ³³P из морской воды использовалась установка, описанная в предыдущем пункте с адсорберами высотой 10 дюймов. При использовании Al₂O₃ использовали два адсорбера для определения радиохимического выхода (S) по уравнению:

$$S = \left(1 - \frac{B}{A}\right) \cdot 100 \% \quad (2)$$

где A и B – активность ³²P или ³³P на первом и втором адсорбере, соответственно, дпм.

Радиохимическая пробоподготовка

Полипропиленовые картриджи (фильтров механической очистки) озоляли при 600°C в течении 4 часов. Золу растворяли в 8 М HNO₃ + 30 % H₂O₂. Отбиралась аликвота для определения выхода стабильного фосфора.

С картриджем Al₂O₃ фосфор десорбировали кипячением с 480 мл 1 М NaOH в течении 0,5 ч. Раствор отделяли фильтрованием. Добавляли 190 мл конц. HNO₃ и 100 мл конц. NH₃ доводили до 800 мл, вносили 6 мг стабильного фосфора в виде KN₂PO₄ для определения выхода, фильтровали, нагревали до кипения. Добавляли 75 мл молибдата аммония (100 г л⁻¹) для осаждения (NH₄)₃[PMo₁₂O₄₀]·2H₂O. Далее осадок обрабатывали как описано в нашей работе [18]. Схема радиоаналитического определения изотопов ³²P и ³³P в морской воде представлена на рис. 1, 3; взвешенном органическом веществе на рис. 2, 3.

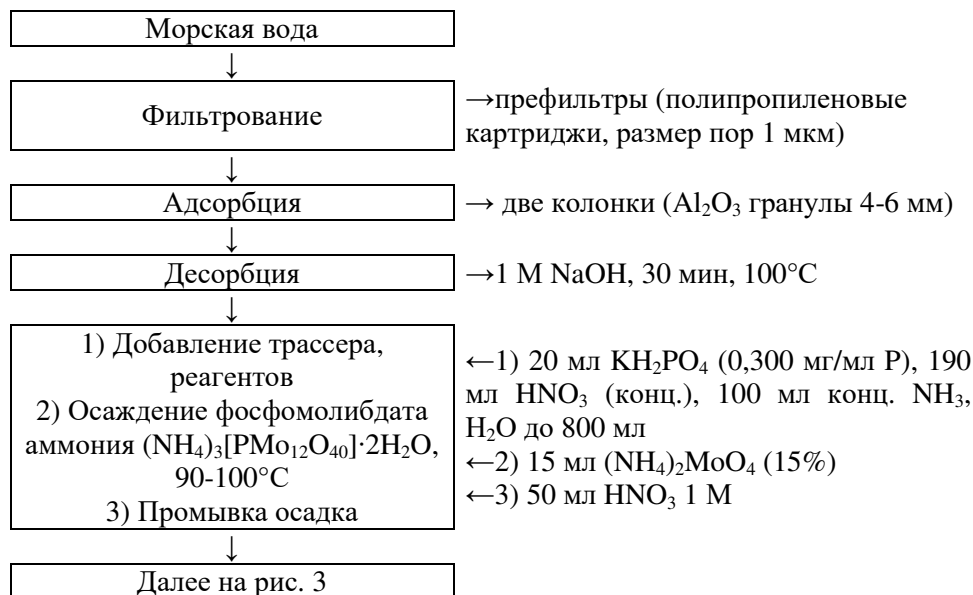


Рис. 1. Схема извлечения и радиоаналитического определения ³²P и ³³P в морской воде.

Выход по процессам радиохимической подготовки определяли по

стабильному фосфору:

$$\eta = \frac{m(P) \cdot 100\%}{m_0(P)} \quad (3)$$

где $m_0(P)$ – масса внесенного стабильного фосфора 6 мг/л и фосфора в счетном образце.

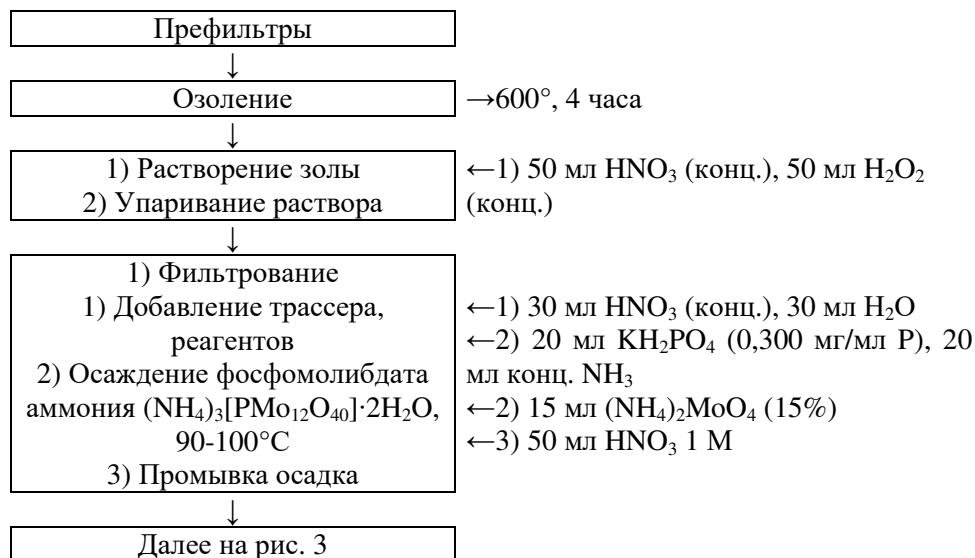


Рис. 2. Схема извлечения и радиоаналитического определения ^{32}P и ^{33}P во взвешенном органическом веществе.

Измерение ^{32}P и ^{33}P

^{32}P и ^{33}P измеряли на ультранизкофоновом спектрометре Wallac 1220 Quantilus (Perkin Elmer). Для ^{32}P and ^{33}P ($E_{\text{max}} > 156 \text{ keV}$) эффективность счета обычно выше 95% [14], неопределенность не превышает 10%.

Расчет объемной активности ^{33}P (dpm/ M^3).

$$A(^{33}\text{P}) = \frac{(R_{150-450} - R_{ph150-450})}{[\eta \cdot (1 - \varphi) \exp(-\lambda(^{33}\text{P}) \cdot t) \cdot V]} \quad (4)$$

где $R_{150-450}$ скорость счета по каналам 150-450; $R_{ph150-450}$ – скорость счета фона по каналам 150-450; η – химический выход; $(1 - \varphi)$ – доля пробы взятая на ЖСС; t – время прошедшее с пробоотбора до измерения; $\lambda(^{33}\text{P}) = \ln 2/T_{1/2} = \ln 2/25,3 = 0,0274 \text{ сут}^{-1}$ – константа распада ^{33}P ; V – объем пробы (M^3).

Расчет объемной активности ^{32}P (dpm/ M^3).

$$A(^{32}\text{P}) = \frac{(R_{450-800} - R_{ph450-800})}{[\eta \cdot (1 - \varphi) \exp(-\lambda(^{32}\text{P}) \cdot t) \cdot V]} \quad (5)$$

где $R_{450-800}$ скорость счета по каналам 450-800; $R_{ph450-800}$ – скорость счета фона по каналам 450-800; η – химический выход; φ – доля пробы взятая на ЖСС; t – время прошедшее с пробоотбора до измерения; $\lambda(^{32}\text{P}) = \ln 2/T_{1/2} = \ln 2/14,3 = 0,04847 \text{ сут}^{-1}$ – константа распада ^{32}P ; V – объем пробы (M^3).

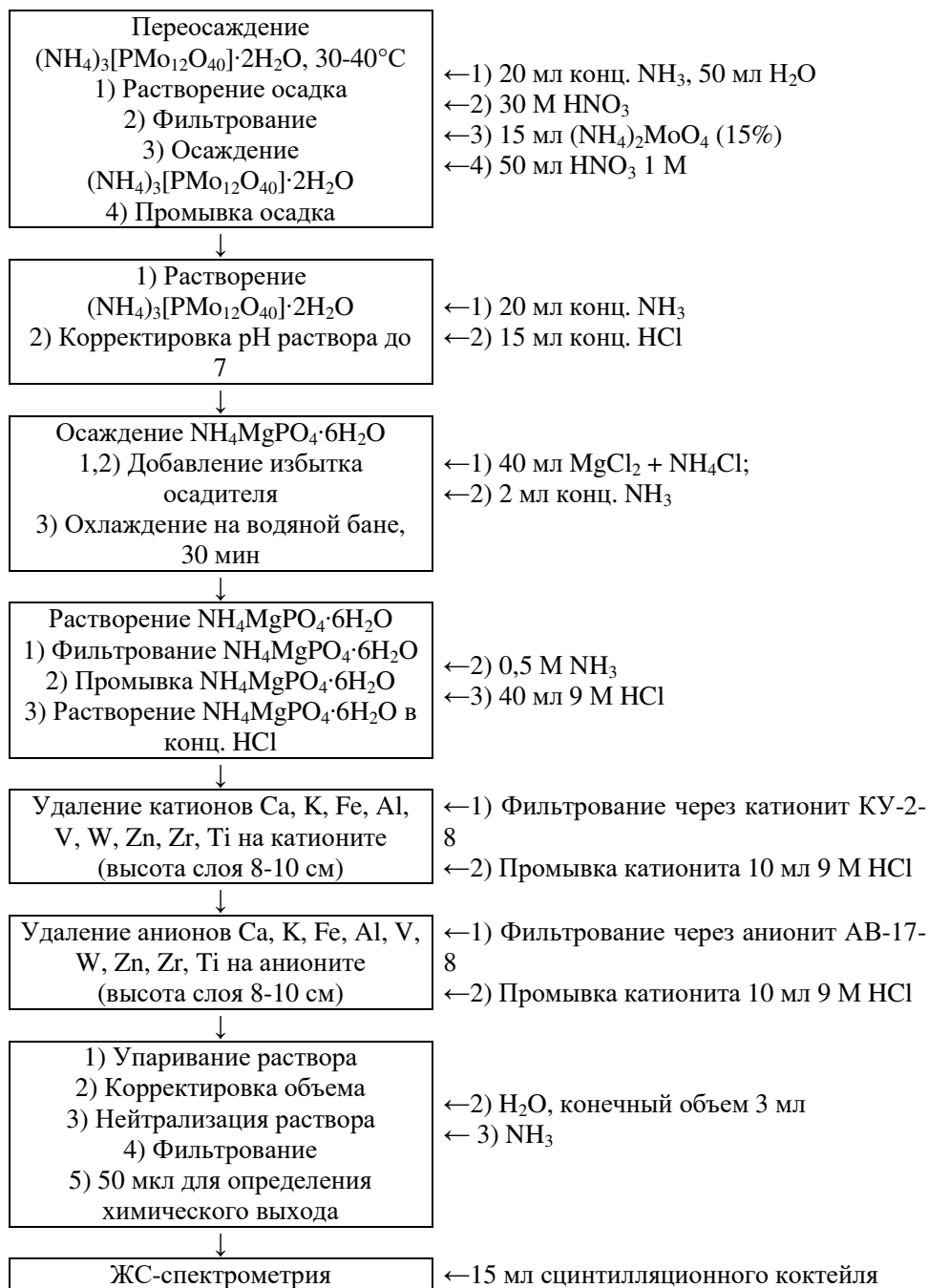


Рис. 3. Общая для морской воды и взвешенного органического вещества радиоаналитическая подготовка проб

Расчет количественных характеристик биодинамики фосфора

Время обращения фосфора в неорганическую и взвешенную форму рассчитывали по формуле:

$$t = \frac{\ln \frac{R_P}{R_S}}{\lambda_{32} - \lambda_{33}} \quad (6)$$

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

При проведении сравнительных экспериментов по извлечению фосфат-ионов из морской воды по «классической» методике [11] с использованием полипропиленовых картриджей, импрегнированных $\text{Fe}(\text{OH})_3$, были выявлены следующие недостатки.

– Низкая скорость элюирования (около $4 \text{ л} \cdot \text{мин}^{-1}$ для 10 дюймовых и $2 \text{ л} \cdot \text{мин}^{-1}$ для 2 дюймовых адсорберов) морской воды, вследствие высокого гидродинамического сопротивления. Это приводит к тому, что элюировать пробы морской воды более $3,5 \text{ м}^3$ с каждого из трех горизонтов невозможно для станций время работы, на которых менее 15 часов, при обычном времени работы на станции 1,5-2 часа.

– Вымывание $\text{Fe}(\text{OH})_3$ из картриджа приводит к искажению значения радиохимического выхода. Из-за этого использование двух адсорберов для определения радиохимического выхода извлечения изотопов ^{32}P и ^{33}P проблематично. Второй адсорбер забивается $\text{Fe}(\text{OH})_3$, вымываемым из первого. Проблему можно было решить используя стабильных изотоп, как трассер. Однако необходимо иметь не стационарные емкости для морской воды суммарным объемом более 12 м^3 , что проблематично даже для такого судна как «Профессор Водяницкий» (водоизмещение 1498 тонн).

– Уменьшение скорости прокачки с $15 \text{ л} \cdot \text{мин}^{-1}$ (без нагрузки) до $4 \text{ л} \cdot \text{мин}^{-1}$ приводит к быстрому износу и поломкам насосного оборудования.

– Импрегнирование картриджей гидроксидом железа(+3) трудоемкая процедура.

Поэтому при проведении работ в экспедиции использовался активный Al_2O_3 .

Определение эффективности извлечения изотопов ^{32}P и ^{33}P из морской воды проводили с добавлением в отфильтрованные пробы морской воды стандартного раствора KH_2PO_4 до концентрации 20 мкмоль л^{-1} . Было выполнено три серии экспериментов с различными средними скоростями элюирования (рис. 4). Показано, что увеличение скорости элюирования с $3,7$ до $7,5 \text{ л} \cdot \text{мин}^{-1}$ приводит к уменьшению степени извлечения в среднем на 10%. Также степень извлечения уменьшается в среднем на 5% при пропускании объема воды со 100 до 1000 л, вследствие насыщения сорбента. Очевидно, что при дальнейшем увеличении объема пропущенной морской воды степень извлечения также будет уменьшаться.

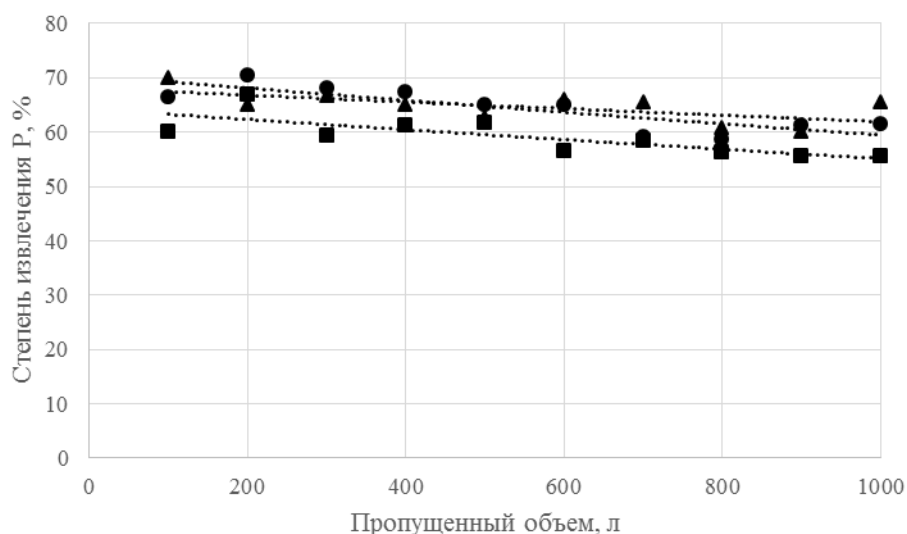


Рис. 4. Зависимость степени извлечения фосфора от объема пропущенной пробы при различных скоростях элюирования морской воды (■ – 7,5 л·мин⁻¹, ▲ – 5,7 л·мин⁻¹, ● – 3,7 л·мин⁻¹).

Измеренные величины концентрации различных форм фосфора приведены в табл. 1 и на рис. 5–6. Они имеют типичных для данного сезона и места отбора проб (поверхностный слой, прибрежный район) характер изменения – низкая на всех горизонтах концентрация растворенного неорганического фосфора, уменьшающаяся с глубиной концентрация общего взвешенного фосфора и увеличивающаяся растворенного связана с деятельностью микроорганизмов, их гибелью и седиментацией, а также разложением. Неоднородный характер имеет распределение взвешенного органического вещества. При этом следует отметить высокие значения концентрации взвеси – более 1 мг л⁻¹.

Таблица 1

Значения концентрации различных форм фосфора

Горизонт т	Температура, °С	DIP, мкмоль л ⁻¹	TDP, мкмоль л ⁻¹	DOP, мкмоль л ⁻¹	Концентрация взвешенного фосфора TRP, мкмоль л ⁻¹	Концентрация взвеси, мг л ⁻¹
3	23,1	0,03	0,21	0,18	0,0400	1,42
15	19,2	0,03	0,27	0,24	0,0348	1,52
30	13,4	0,03	0,48	0,45	0,0331	1,33

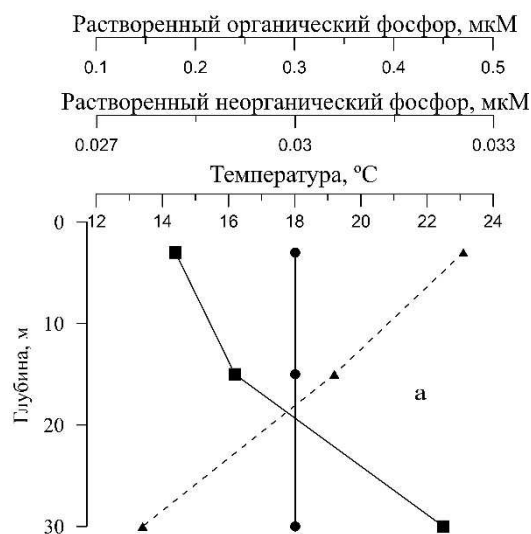


Рис. 5. Значения концентраций растворенного органического фосфора (DOP, ■), растворенного неорганического фосфора (DIP, ●) и температуры (▲) для горизонтов 3, 15 и 30 м.

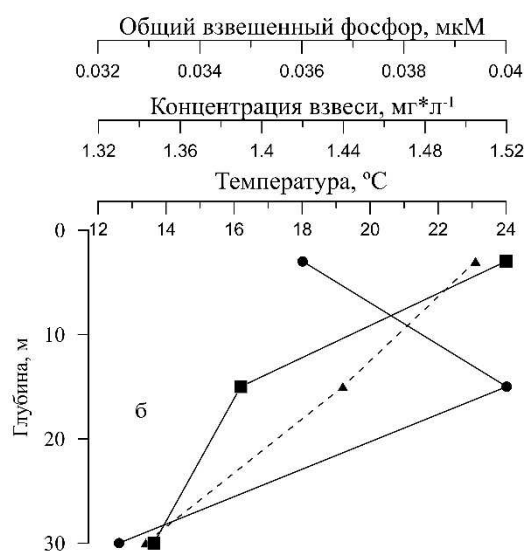


Рис. 6. Значения концентраций общего взвешенного фосфора (TRP, ■), взвешенного органического вещества (●) и температуры (▲) для горизонтов 3, 15 и 30 м.

Значения объемной активности изотопов ^{32}P и ^{33}P в растворенной и во взвешенной форме представлены в табл. 2 и на рис. 7, 8. Значения объемной активности ^{32}P и ^{33}P соотносятся с многочисленными литературными данными [11,

15], в тоже время как полученные значения объемной активности во взвешенной форме ^{32}P и ^{33}P превышают литературные, например [15]. Это связано с тем, что отбор проб в этих работах осуществлялся в открытой части океана, в которой концентрация взвешенного органического вещества на порядок ниже.

Таблица 2

Значения объемной активности изотопов ^{32}P и ^{33}P

Горизонт	Растворенная форма				Взвешенная форма		
	S, %	A(^{33}P), dpm / м ³	A(^{32}P), dpm / м ³	$^{33}\text{P} / ^{32}\text{P}$	A(^{33}P), dpm / м ³	A(^{32}P), dpm / м ³	$^{33}\text{P} / ^{32}\text{P}$
3	46,6	2,87 ±0,14	2,56 ±0,13	1,12 ±0,11	3,93 ±0,20	2,68 ±0,13	1,47 ±0,15
15	45,8	2,72 ±0,14	2,47 ±0,10	1,10 ±0,11	2,90 ±0,15	1,99 ±0,10	1,46 ±0,15
30	49,1	1,30 ±0,06	1,16 ±0,06	1,11 ±0,11	2,60 ±0,13	1,60 ±0,08	1,63 ±0,16

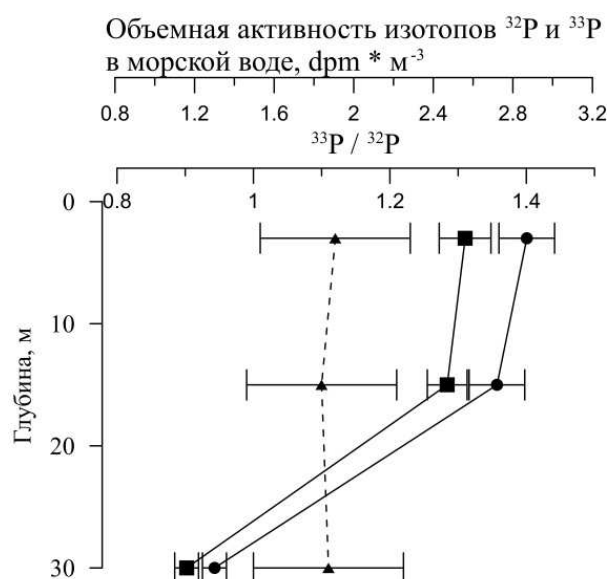


Рис. 7. Значения объемной активности ^{32}P (■) и ^{33}P (●) и отношения $^{33}\text{P} / ^{32}\text{P}$ (▲) в морской воде для горизонтов 3, 15 и 30 м.

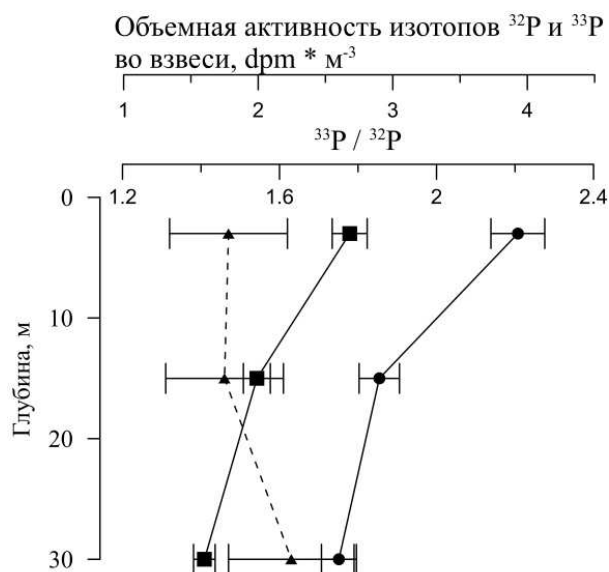


Рис. 8. Значения объемной активности ^{32}P (■) и ^{33}P (●) и отношения $^{33}\text{P} / ^{32}\text{P}$ (▲) во взвешенном органическом веществе (б) для горизонтов 3, 15 и 30 м.

На основании данных отношения $^{33}\text{P} / ^{32}\text{P}$ в морской воде на различных горизонтах и в источнике – атмосферных выпадениях в сентябре месяце (1,05), по формуле (6) были рассчитаны значения времени обращения фосфора в неорганическую форму, равное $2,6 \pm 1,1$ дня. Из значений $^{33}\text{P} / ^{32}\text{P}$ во взвеси и источнике – морской воде по формуле (6) были рассчитаны значения времени обращения фосфора во взвешенную органическую форму, равное $14,8 \pm 7,3$ дней. Полученные результаты согласуются с величинами, полученными в работе [13] для данного времени года.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Выявлены преимущества и недостатки активного Al_2O_3 в сравнении с «классическим» методом извлечения изотопов ^{32}P и ^{33}P из морской воды. К преимуществам относится возможность прокачки морской воды с высокой скоростью около $7 \text{ л} \cdot \text{мин}^{-1}$ ($10 \text{ КО} \cdot \text{мин}^{-1}$). Основным недостатком является относительно низкий радиохимический выход извлечения ^{32}P и ^{33}P около 50%.
2. Определены объемные активности ^{32}P и ^{33}P и отношение $^{33}\text{P} / ^{32}\text{P}$ для различных горизонтов отбора проб морской воды.
3. Рассчитано время обращение фосфора в неорганическую и взвешенную органическую форму.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и города Севастополь в рамках научного проекта № 18-43-920005 р_а, а также

государственного задания ФАНО Российской Федерации (тема «Прибрежные исследования» № 0827-2019-0004).

Список литературы

1. Lal D. An overview of five decades of studies of cosmic ray produced nuclides in oceans / D. Lal // *Science of the Total Environment*. – 1999. – Vol. 237–238. – P. 3–13.
2. Benitez-Nelson C.R. The biogeochemical cycling of phosphorus in marine systems / C.R. Benitez-Nelson // *Earth-Science Reviews*. – 2000. – Vol. 51, Is. 1–4. – P. 109–135.
3. Ruttenger K.C. *Treatise on Geochemistry. The Global Phosphorus Cycle*. Editor: William H. Schlesinger. Elsevier. – 2003. – P. 499–558.
4. Lal D. Twin cosmogenic radiotracer studies of phosphorus recycling and chemical fluxes in the upper ocean / D. Lal, Y. Chung, T. Platt, [et al.] // *Limnology and Oceanography*. – 1988. – Vol. 33, Is. 6, part 2. – P. 1559–1567.
5. Lal D. Cosmogenic ^{32}P and ^{33}P used as tracers to study phosphorus recycling in the upper ocean / D. Lal, T. Lee // *Nature*. – V. 333. – P. 752–754.
6. Lee T. Studies of vertical mixing in the Southern California Bight with cosmogenic radionuclides ^{32}P and ^7Be . / T. Lee, E. Barg, D. Lal // *Limnology and Oceanography*. – 1991. – Vol. 36, Is. 5. – P. 1044–1052.
7. Lee T. Techniques for extraction of dissolved inorganic and organic phosphorus from large volumes of sea water / T. Lee, D. Lal // *Analytica Chimica Acta*. – 1992. – Vol. 260, Is. 1. – P. 113–121.
8. Waser N.A. Determination of natural ^{32}P and ^{33}P in rainwater, marine particles and plankton by low-level beta counting / N.A. Waser, A.P. Fleer, T.R. Hammar, [et al.] // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*. – 1994. – Vol. 338, Is. 2–3. – P. 560–567.
9. Waser N. A. D. Cosmic ray produced ^{32}P and ^{33}P in Cl, S and K at mountain altitude and calculation of oceanic production rates / N. A. D. Waser, M.P. Bacon // *Geophysical Research Letters*. – 1994. – Vol. 21, Is. 11. – P. 991–994.
10. Waser N. A. D. Natural activities of ^{32}P and ^{33}P and the ratio in suspended particulate matter and plankton in the Sargasso Sea / N. A. D. Waser, M.P. Bacon, A.F. Michaels // *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*. – 1996. – Vol. 43, Is. 2–3. – P. 421–436.
11. Benitez-Nelson C.R. Measurement of Cosmogenic ^{32}P and ^{33}P Activities in Rainwater and Seawater / C.R. Benitez-Nelson, K.O. Buesseler // *Analytical Chemistry*. – 1998. – Vol. 70, Is. 1. – P. 64–72.
12. Benitez-Nelson C.R. Phosphorus 32, phosphorus 33, beryllium 7, and lead 210: Atmospheric fluxes and utility in tracing stratosphere/troposphere exchange / C.R. Benitez-Nelson, K.O. Buesseler // *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*. – 1999. – Vol. 104, Is. D9. – P. 11745–11754.
13. Benitez-Nelson C.R. Variability of inorganic and organic phosphorus turnover rates in the coastal ocean / C.R. Benitez-Nelson, K.O. Buesseler // *Nature*. – 1999. – Vol. 398. – P. 502–505.
14. Chen M. Determination of cosmogenic ^{32}P and ^{33}P in environmental samples / M. Chen, Z. Yang, L. Zhang [et al.] // *Acta Oceanologica Sinica*. – 2013. – Vol. 32, Is. 6. – P. 18–25.
15. Nakanishi T. Simultaneous measurements of cosmogenic radionuclides ^{32}P , ^{33}P and ^7Be in dissolved and particulate forms in the upper ocean / T. Nakanishi, M. Kusakabe, T. Aono [et al.] // *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. – 2009. – Vol. 279, Is. 3. – P. 769–776.
16. Egorov V. Black Sea: Radionuclides. *Encyclopedia of Inorganic Chemistry* / V. Egorov, S. Gulin, G. Polikarpov. [et al]. Wiley. – 2010. – P. 437–452.
17. Grasshoff K. *Methods of seawater analysis* / K. Grasshoff, M. Ehrhardt, K. Kremling [et al]. – Weinheim: Wiley-VCH. – 1999. – 600 p.
18. Dovhyi I.I. Atmospheric Depositional Fluxes of Cosmogenic ^{32}P , ^{33}P and ^7Be in the Sevastopol Region / I. I. Dovhyi, D.A. Kremenchutskii, V. Yu. Proskurnin [et al] // *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. – 2017. Vol. 314 – Is. 3. – P. 1643–1652.

STUDYING THE BIODYNAMICS OF PHOSPHORUS IN THE AQUATORIA OF
THE HERACLEIC PENINSULA WITH THE USE ISOTOPES ³²P, ³³P

Dovhyi I.I.¹, Kremenchutsky D.A.¹, Kozlovskaya O.N.¹, Bezhin N.A.²,
Proskurnin V.Yu.³

¹Marine Hydrophysical Institute of RAS, Sevastopol, Russia

²Sevastopol State University, Sevastopol, Russia

³The A.O. Kovalevsky Institute of Marine Biological Research of RAS, Sevastopol, Russia

E-mail: dovhyi.illarion@yandex.ru

The ³²P and ³³P short-lived isotopes sorbtion from seawater methods were compared in this study. The recovery of ³²P and ³³P by granular alumina is proposed as a new technique (method). The advantages of the proposed technique (method) in comparison with that well-known from literature are shown. The profile of ³²P and ³³P specific activity in the dissolved form and suspended matter in the upper mixing layer was obtained. The ³³P/³²P activity ratios were used for the calculation of phosphorus biodynamics indicator, the time of conversion of ³²P and ³³P into inorganic and particulate organic forms. The advantages and disadvantages of active Al₂O₃ in comparison with the “classical” method of extracting ³²P and ³³P isotopes from seawater are revealed. The advantages include the possibility of pumping sea water at a high speed of about 7 l · min⁻¹ (10 KO · min⁻¹). The main disadvantage is the relatively low radiochemical yield of ³²P and ³³P extraction of about 50%. Volumetric activities of ³²P and ³³P and the ratio of ³³P / ³²P were determined for different seawater sampling horizons. Conversion times of phosphorus in inorganic and suspended organic form were calculated.

Keywords: radioisotopes of phosphorus, ³²P, ³³P, marine radiochemistry, biodynamic of phosphorus, Laspi bay.

References

1. Lal D., An overview of five decades of studies of cosmic ray produced nuclides in oceans, *Sci. Total Environ.*, **237–238**, 3 (1999).
2. Benitez-Nelson C.R., The biogeochemical cycling of phosphorus in marine systems, *Earth-Sci. Rev.*, **51** (1–4), 109 (2000).
3. Ruttenger K.C., The Global Phosphorus Cycle, in *Treatise on Geochemistry Editor*, edited by William H. Schlesinger, p. 499–558 (Elsevier, 2003).
4. Lal D., Chung Y., Platt T., Lee T., Twin cosmogenic radiotracer studies of phosphorus recycling and chemical fluxes in the upper ocean, *Limnol. Oceanogr.*, **33** (6, part 2), 1559 (1988).
5. Lal D., Lee T., Cosmogenic ³²P and ³³P used as tracers to study phosphorus recycling in the upper ocean, *Nat.*, **333** (6175), 752 (1988).
6. Lee T., Barg E., Lal D., Studies of vertical mixing in the Southern California Bight with cosmogenic radionuclides ³²P and ⁷Be, *Limnol. Oceanogr.*, **36** (5), 1044 (1991).
7. Lee T., Lal D., Techniques for extraction of dissolved inorganic and organic phosphorus from large volumes of sea water, *Anal. Chim. Acta*, **260** (1), 113 (1992).
8. Waser N.A., Fleer A.P., Hammar T.R., Buesseler K.O., Bacon M.P., Determination of natural ³²P and ³³P in rainwater, marine particles and plankton by low-level beta counting, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. A: Accel., Spectrom., Detect. Assoc. Equip.*, **338** (2–3), 560 (1994).
9. Waser N.A.D., Bacon M.P., Cosmic ray produced ³²P and ³³P in Cl, S and K at mountain altitude and calculation of oceanic production rates, *Geophys. Res. Lett.*, **21** (11), 991 (1994).

10. Waser N.A.D., Bacon M.P., Michaels A.F., Natural activities of ^{32}P and ^{33}P and the ratio in suspended particulate matter and plankton in the Sargasso Sea, *Deep Sea Research Part II. Top Stud. Oceanogr.*, **43** (2–3), 421 (1996).
11. Benitez-Nelson C.R., Buesseler K.O., Measurement of Cosmogenic ^{32}P and ^{33}P Activities in Rainwater and Seawater, *Anal. Chem.*, **70** (1), 64 (1998).
12. Benitez-Nelson C.R., Buesseler K.O., Phosphorus 32, phosphorus 33, beryllium 7, and lead 210: Atmospheric fluxes and utility in tracing stratosphere/troposphere exchange, *J. Geophys. Res.*, **104** (D9), 11745 (1999).
13. Benitez-Nelson C.R., Buesseler K.O., Variability of inorganic and organic phosphorus turnover rates in the coastal ocean, *Nat.*, **398** (6727), 502 (1999).
14. Chen M., Yang Z., Zhang L., Qiu Y., Ma Q., Huang Y., Determination of cosmogenic ^{32}P and ^{33}P in environmental samples, *Acta Oceanol. Sin.*, **32** (6), 18 (2013).
15. Nakanishi T., Kusakabe M., Aono T., Yamada M., Simultaneous measurements of cosmogenic radionuclides ^{32}P , ^{33}P and ^7Be in dissolved and particulate forms in the upper ocean, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **279** (3), 769 (2009).
16. Egorov V., Gulin S., Polikarpov G., Osvath I., Black Sea: Radionuclides, in *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*, p. 437–452 (Wiley, 2010).
17. Grasshoff K., Ehrhardt M., Kremling K., Anderson L.G., *Methods of seawater analysis*, 3rd, completely rev. and extended ed., p. 600 (Wiley-VCH, Weinheim, New York, 1999).
18. Dovhyi I.I., Kremenchutskii D.A., Proskurnin V.Yu., Kozlovskaya O.N., Atmospheric Depositional Fluxes of Cosmogenic ^{32}P , ^{33}P and ^7Be in the Sevastopol Region, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **314** (3), 1643 (2017).