

УДК 541.183

**ИСПОЛЬЗОВАНИЕ КОСМОГЕННЫХ РАДИОИЗОТОПОВ ^{32}P , ^{33}P ДЛЯ
ИЗУЧЕНИЯ БИОДИНАМИКИ ФОСФОРА В АКВАТОРИИ ГЕРАКЛЕЙСКОГО
ПОЛУОСТРОВА В ВЕСЕННИЙ ПЕРИОД**

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

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

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

³*ФГБУН ФИЦ «Институт биологии южных морей имени А. О. Ковалевского РАН»,
Севастополь, Россия*

E-mail: dovhyi.illarion@yandex.ru

Проведено изучение биодинамики фосфора в прибрежном районе с использованием короткоживущих изотопов ^{32}P и ^{33}P космогенного происхождения в весенний период. Показана эффективность методики извлечения ^{32}P и ^{33}P из морской воды на одной ступени сорбционного концентрирования с добавлением микроколичеств стабильного изотопа как трассера.

Получен профиль объемной активности ^{32}P и ^{33}P в растворенной форме и взвешенном веществе в верхнем перемешанном слое. На основании данных объемной активности ^{32}P и ^{33}P рассчитаны показатели биодинамики фосфора – время обращения ^{32}P и ^{33}P в неорганическую и взвешенную органическую формы.

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

ВВЕДЕНИЕ

Потребление биогенных элементов морскими микроорганизмами может приводить к возникновению дефицита того или иного элемента в морской среде. В таком случае элемент с наибольшим дефицитом определяет биологическую продуктивность экосистемы. Чаще всего компонентом, лимитирующим образование первичной продукции, является фосфор [1].

Одним из немногих инструментов, позволяющих изучать количественные параметры биодинамики фосфора в морской воде, являются короткоживущие изотопы фосфора космогенного происхождения [2]. До сих пор количество работ в этой области, в том числе в отечественной науке невелико. В предыдущей статье [3] нами сообщалось о проведении экспедиционных работ по концентрированию изотопов ^{32}P и ^{33}P из морской воды в ходе 103 рейса НИС «Профессор Водяницкий», определении объемной активности этих изотопов и оценке времени обращения фосфора.

Целью настоящей работы является совершенствование разработанного метода извлечения радионуклидов ^{32}P и ^{33}P из морской воды и определение

количественных параметров биодинамики фосфора в прибрежной зоне Черного моря в весенний период.

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.

Отбор проб морской воды

Работы проводились в ходе 106 рейса НИС «Профессор Водяницкий» (18 апреля – 13 мая 2019 г.) 12 мая 2019 г. в акватории бухты Ласпи. Координаты станции (44°24.781, 33°41.628). Пробы морской воды отбирались погружным насосом (рис. 1, а) производительностью 6 м³ч с горизонтов 3 м (2м³), 12 м (3 м³) 30 м (3 м³) и закачивались в баки объемом 1 м³ (рис. 1, б). Отбиралась проба для определения исходной концентрации растворенного неорганического (DIP) и общего растворенного фосфора (DOP). На стадии закачки воды в бак добавлялась аликвота раствора KH_2PO_4 до концентрации фосфора в морской воде 6–8 мкмоль·л⁻¹. Для установления точной концентрации отбирали пробы.

Извлечение природного фосфора и ^{32}P и ^{33}P из морской воды

Пробы пропускались через систему, состоящую из полипропиленовых картриджей с размером пор 1 мкм для механической очистки воды от взвесей, адсорбера, наполненного гранулированным Al_2O_3 , объем адсорбера 700 мл (высота насыпки 10 дюймов). После пропускания каждые 500 л морской воды отбирали аликвоту для определения концентрации DIP. Эксперименты проводились при скоростях потока равных 6,4–6,7 л·мин⁻¹ (около 10 колоночных объемов в минуту). Схема сорбционного концентрирования изотопов ^{32}P и ^{33}P из морской воды представлена на рис. 2

Степень извлечения стабильного фосфора из морской воды (R) в аликвотах, отобранных каждые 500 л, рассчитывали по формуле (1):

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

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

На основании исходных и полученных значений концентраций рассчитывали степень извлечения DIP из морской воды, равную степени извлечения изотопов ^{32}P и ^{33}P .



Рис. 1. Погружной насос для отбора проб морской воды (а) и расположение баков (б) на судне.

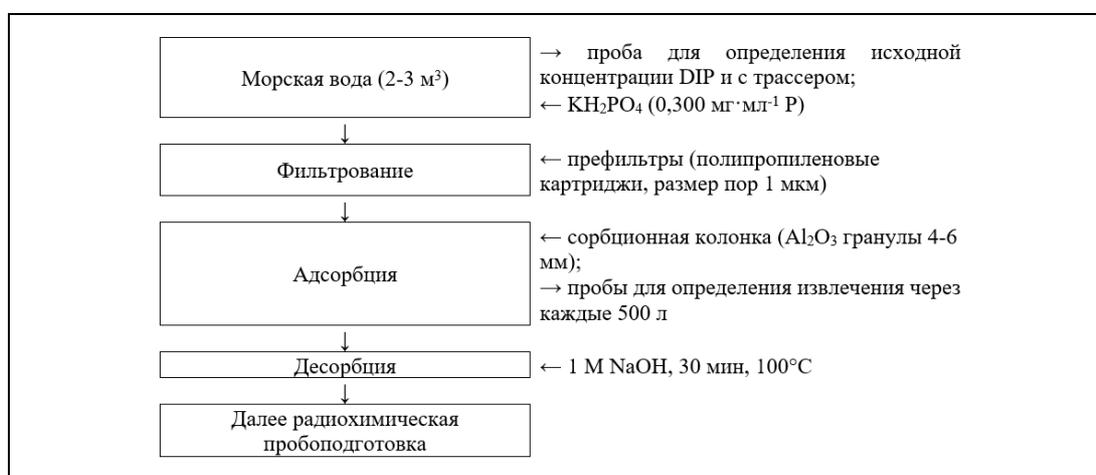


Рис. 2. Схема сорбционного концентрирования изотопов ³²Р и ³³Р из морской воды.

Измерение форм фосфора в морской воде

Определение концентраций растворенного неорганического фосфора (DIP, мкмоль·л⁻¹) и общего растворенного фосфора (TDP, мкмоль·л⁻¹) проводили, используя стандартные методики [4]. 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.

Радиохимическая пробоподготовка

Полипропиленовые картриджи (фильтры механической очистки) озонили при 600 °С 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. NH_3 довели до 800 мл, вносили 6 мг стабильного фосфора в виде KN_2PO_4 для определения выхода, фильтровали, нагревали до кипения. Добавляли 75 мл молибдата аммония ($100 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$) для осаждения $(\text{NH}_4)_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Далее осадок обрабатывали как описано в нашей работе [5]. Схемы радиоаналитической подготовки для получения счетных образцов ^{32}P и ^{33}P из проб морской воды и взвешенного органического вещества опубликованы в [3].

Выход по процессам радиохимической подготовки определяли по стабильному фосфору (2):

$$\eta = \frac{m(P) \cdot 100\%}{m_0(P)}, \quad (2)$$

где $m_0(P)$ – масса внесенного стабильного фосфора, $m(P)$ – масса фосфора в счетном образце.

Измерение ^{32}P и ^{33}P

^{32}P и ^{33}P измеряли на ультранизкофонном спектрометре Wallac 1220 Quantilus (PerkinElmer). Для ^{32}P и ^{33}P ($E_{\text{max}} > 156 \text{ кэВ}$) эффективность счета обычно выше 95 % [6], неопределенность не превышает 10 %.

Расчет объемной активности ^{33}P ($\text{дпм} \cdot \text{м}^{-3}$), проводили по формуле (3):

$$A(^{33}\text{P}) = \frac{R_{150-450} - R_{ph150-450}}{S \cdot \eta \cdot (1 - \varphi) \cdot e^{-\lambda(^{33}\text{P})t} \cdot V}, \quad (3)$$

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 момента отбора пробы 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 (м^3).

Расчет объемной активности ^{32}P ($\text{дпм} \cdot \text{м}^{-3}$), проводили по формуле (4):

$$A(^{32}\text{P}) = \frac{R_{450-800} - R_{ph450-800}}{S \cdot \eta \cdot (1 - \varphi) \cdot e^{-\lambda(^{32}\text{P})t} \cdot V}, \quad (4)$$

где $R_{450-800}$ скорость счета по каналам 450–800; $R_{ph450-800}$ – скорость счета фона по каналам 450–800; η – химический выход; $(1 - \varphi)$ – доля пробы взятая на ЖСС; t – время прошедшее с момента отбора пробы до измерения; $\lambda(^{32}\text{P}) = \ln 2/T_{1/2} = \ln 2/14,3 = 0,04847 \text{ сут}^{-1}$ – константа распада ^{32}P ; S – степень извлечения фосфора из морской воды; V – объем пробы (м^3).

Расчет количественных характеристик биодинамики фосфора

Время обращения фосфора в неорганическую и взвешенную форму рассчитывали по формуле (5):

$$t = \frac{\ln \frac{R_P}{R_S}}{\lambda_{32} - \lambda_{33}}, \quad (5)$$

где R_P и R_S отношение $^{33}\text{P}/^{32}\text{P}$ в продукте и источнике, соответственно; λ_{32} и λ_{33} – константа радиоактивного распада изотопов ^{32}P и ^{33}P .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Ранее нами сообщалось об использовании гранулированного оксида алюминия для извлечения изотопов ^{32}P , ^{33}P из морской воды [3] и определении параметров биодинамики фосфора в осенний период. Методология, использованная в данной работе, имеет ряд преимуществ, а именно:

– отбор проб производился быстро, в течении 1,5 часов со всех трех горизонтов, благодаря наличию восьми емкостей объемом 1 м^3 , далее проводили сорбционное концентрирование. В это же время выполнялись гидрологические измерения. В то время как в предыдущей работе прокачка морской воды проводилась около 15 часов. Естественно, гидрологические характеристики среды за это время претерпевали значительные изменения. Т.о. полученные данные более точно соответствуют гидрологическим параметрам морской среды на момент отбора проб.

– использование одного адсорбера уменьшило количество проб, для которых необходимо выполнение процедуры радиохимической пробоподготовки и измерения на жидкостно-сцинтилляционном спектрометре. При этом активность изотопов ^{32}P , ^{33}P на втором адсорбере ниже, чем на первом. Т.о. выход стадии концентрирования определяется более точно с использованием природного изотопа, чем по отношению активностей на адсорберах. Это опять же стало возможно при использовании емкостей.

Кроме того, использование проб меньшего объема привело к незначительному увеличению степени извлечения фосфора из морской воды (среднее значение 57 % против 47 % в 2018 г.). При этом уменьшились абсолютные активности ^{32}P и ^{33}P на адсорберах. Несмотря на это очевидно, что принятые изменения в пробоотборе позволяют получить более качественные результаты, уменьшить количество проб для измерения короткоживущих радионуклидов с 9 до 6 на один профиль, построенный по трем горизонтам. Три пробы на ^{32}P и ^{33}P во взвешенном органическом веществе и три пробы на ^{32}P и ^{33}P в морской воде, поскольку исключена необходимость измерения второго адсорбера.

Значения показателей биодинамики, полученные предыдущими исследователями, приведены в табл. 1. Из приведенных данных видно, что значения времени обращения сильно различается для различных форм фосфора, а также географического расположения изучаемого региона.

Измеренные величины концентрации различных форм фосфора приведены в табл. 2 и на рис. 3–4. Они имеют типичный для данного сезона и места отбора проб (поверхностный слой, прибрежный район) характер изменения. Распределение растворенного неорганического и органического фосфора имеет однородный характер. Концентрация общего взвешенного фосфора, как и концентрация взвеси уменьшаются с глубиной. При этом следует отметить высокие значения концентрации взвеси – более $1\text{ мг}\cdot\text{л}^{-1}$.

Таблица 1

Значения времени обращения для различных форм фосфора

Форма фосфора	Время обращения фосфора, дней		Литература
	Прибрежные районы	Открытый океан	
DIP	<1 ч до 10 дней (>1000 д. в Бедфордском бассейне)	От недель до месяцев	[7-17]
Суммарный DOP	От 3 до >90 дней	20-300 дней	[16-23]
Биодоступный DOP (модельные соединения)	2-30 дней	1-4 дня	[15-16, 24-25]
Микропланктон (<1 мкм)	>1-3 дней	Не определено	[17]
Фитопланктон (>1 мкм)	<1-8 дней	<1 недели	[17, 26]
Зоопланктон (>280 мкм)	14-40 дней	30-80 дней	[17, 20-21, 26-27]

Таблица 2

Значения концентрации различных форм фосфора

Горизонт	DIP, мкмоль·л ⁻¹	TDP, мкмоль·л ⁻¹	DOP, мкмоль·л ⁻¹	TSP, мкмоль·л ⁻¹	Концентрация взвеси, мг·л ⁻¹
3	0,06	0,27	0,21	0,12	2,03
12	0,05	0,26	0,22	0,09	1,53
30	0,05	0,27	0,22	0,08	1,14

Значения объемной активности изотопов ^{32}P и ^{33}P в растворенной и во взвешенной форме представлены в табл. 3 и на рис. 5, 6. Значения объемной активности ^{32}P и ^{33}P в растворенной форме соотносятся с многочисленными литературными данными [17], в тоже время как полученные значения объемной активности во взвешенной форме ^{32}P и ^{33}P превышают литературные. Это связано с тем, что отбор проб в этих работах осуществлялся в открытой части океана, в которой концентрация взвешенного органического вещества на порядок ниже. С другой стороны, в ряде работ [17, 26] для определения активности ^{32}P и ^{33}P во взвешенной форме использовали отдельные фракции (фито- и зоопланктон). В нашей работе мы отделяли взвешенное вещество размером более 1 мкм. Активности ^{32}P и ^{33}P во взвешенном веществе соответствует суммарной активности отдельных фракций по литературным данным.

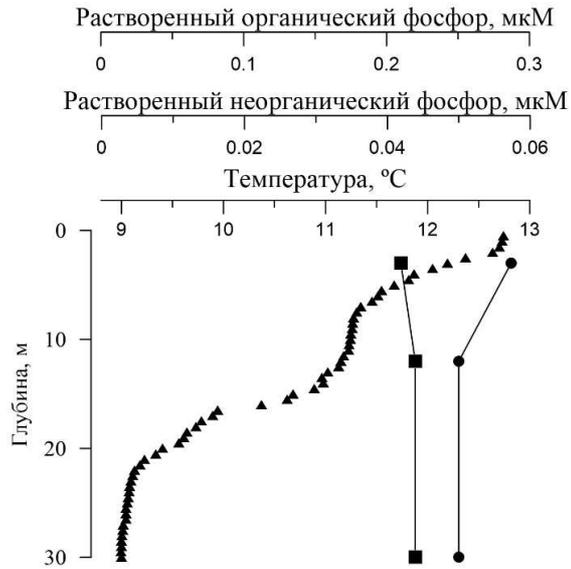


Рис. 3. Значения концентраций растворенного органического фосфора (DOP, ■), растворенного неорганического фосфора (DIP, ●) и температуры (▲) для горизонтов 3, 12 и 30 м.

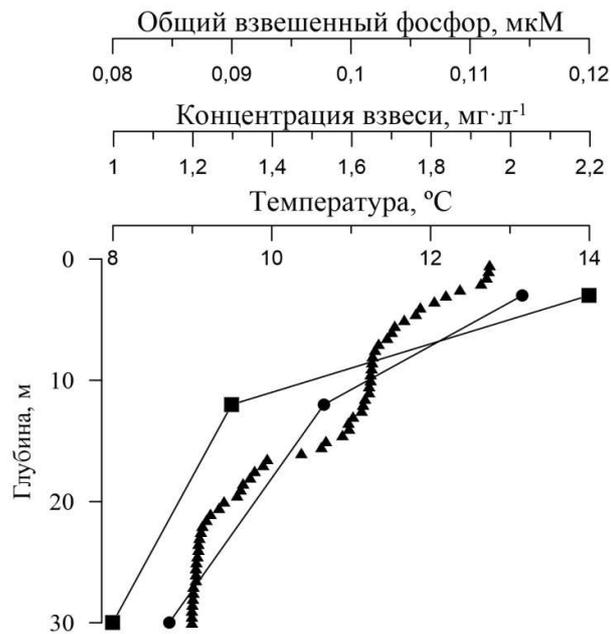
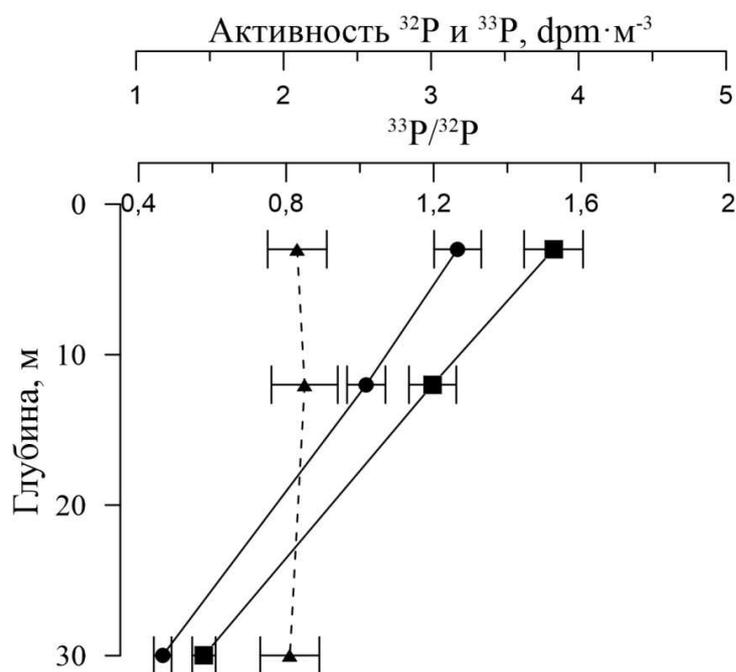


Рис. 4. Значения концентраций общего взвешенного фосфора (TSP, ■), взвешенного органического вещества (●) и температуры (▲) для горизонтов 3, 12 и 30 м.

Таблица 3

 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	51,2	3,18± 0,16	3,83± 0,2	0,83± 0,08	1,08±0,05	0,93± 0,05	1,16± 0,12
12	59,5	2,56± 0,13	3,01± 0,16	0,85± 0,09	0,80±0,04	0,70± 0,04	1,15± 0,12
30	63,1	1,18± 0,06	1,46± 0,08	0,81± 0,08	0,56±0,03	0,47± 0,03	1,18± 0,12


 Рис. 5. Значения объемной активности ^{32}P (■) и ^{33}P (●) и отношения $^{33}\text{P}/^{32}\text{P}$ (▲) в морской воде для горизонтов 3, 12 и 30 м.

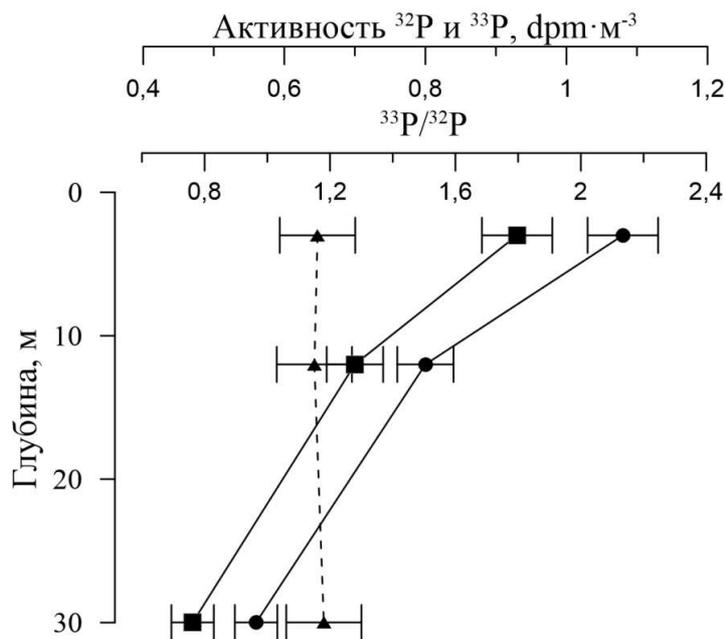


Рис. 6. Значения объемной активности ^{32}P (■) и ^{33}P (●) и отношения $^{33}\text{P}/^{32}\text{P}$ (▲) во взвешенном органическом веществе (б) для горизонтов 3, 12 и 30 м.

На основании данных отношения $^{33}\text{P}/^{32}\text{P}$ в морской воде на различных горизонтах и в источнике – атмосферных выпадениях в сентябре месяце (0,77), по формуле (6) были рассчитаны значения времени обращения фосфора в неорганическую форму, равное $3,5 \pm 1,1$ дня. Из значений $^{33}\text{P}/^{32}\text{P}$ во взвеси и источнике – морской воде по формуле (6) были рассчитаны значения времени обращения фосфора в взвешенную органическую форму, равное $16,0 \pm 1,8$ дней. Результаты для весеннего периода выше, чем полученные ранее для осеннего, и согласуются с величинами, полученными в работе [17] для данного времени года.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Усовершенствована методика извлечения изотопов ^{32}P и ^{33}P из морской воды. Предложено сорбционное извлечение на одной сорбционной ступени с добавлением микроколичеств дигидрофосфата калия как трассера извлечения фосфора из морской воды.
2. Определены объемные активности ^{32}P и ^{33}P в растворенной и взвешенной формах, а также 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. Показано, что время обращения фосфора в весенний период выше, чем в осенний для данной области.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и города Севастополь в рамках научного проекта № 18-43-920005 р_а, а также государственного задания Министерства образования и науки Российской Федерации (тема «Прибрежные исследования» № 0827-2020-0004) и «Молисмологические и биогеохимические основы гомеостаза морских экосистем», номер гос. регистрации АААА-А18-118020890090-2.

Список литературы

1. Савенко В. С. Геохимия фосфора в глобальном гидрохимическом цикле / В. С. Савенко, А. В. Савенко. – М.: ГЕОС, 2007. – 248 с.
2. Ruttенberg K. C. The Global Phosphorus Cycle / K. C. Ruttенberg // Treatise on Geochemistry (Second Edition). – 2004. – Vol. 10. – P. 499–558.
3. Довгий И. И. Изучение биодинамики фосфора в акватории Гераклеийского полуострова с использованием изотопов ^{32}P , ^{33}P / И. И. Довгий, Д. А. Кременчуцкий, О. Н. Козловская [и др.] // Ученые записки Крымского федерального университета им. В. И. Вернадского. Серия: Биология, химия. – 2019. – Т. 5 (71), № 1. – С. 221–233.
4. РД 52.10.738-2010. Массовая концентрация фосфатов в морских водах. – М.: ОАО ФООП, 2010. – 27 с.
5. 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, No. 3. – P. 1643–1652.
6. 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, No. 6. – P. 18–25.
7. Pomeroy L. R. The exchange of phosphate between estuarine water and sediments / L. R. Pomeroy, E. E. Smith, C. M. Grant // Limnology and Oceanography. – 1965. – Vol. 10, No. 2. – P. 167–172.
8. Duerden C. F. Aspects of Phytoplankton Production and Phosphate Exchange in Bedford Basin, Nova Scotia. PhD Thesis / C. F. Duerden. – Halifax: Dalhousie University, 1973. – 242 p.
9. Taft J. L. Uptake and release of phosphorus by phytoplankton in the Chesapeake Bay, USA / J. L. Taft, W. R. Taylor, J. J. McCarthy // Marine Biology. – 1975. – Vol. 33. – P. 21–32.
10. Harrison W. G. Some experiments on phosphate assimilation by coastal marine plankton / W. G. Harrison, F. Azam, E. H. Renger [et al.] // Marine Biology. – 1977. – Vol. 40. – P. 9–18.
11. Perry M. J. Phosphate uptake by phytoplankton in the central North Pacific Ocean / M. J. Perry, R. W. Eppley // Deep Sea Research. – 1981. – Vol. 28. – P. 39–49.
12. Smith R. E. Phosphorus exchange in marine microplankton communities near Hawaii / R. E. Smith, W. G. Harrison, L. Harris // Marine Biology. – 1985. – Vol. 86. – P. 75–84.
13. Sorokin Y. I. Phosphorus metabolism in planktonic communities of the eastern tropical Pacific Ocean / Y. I. Sorokin // Marine Ecology Progress Series. – 1985. – Vol. 27. – P. 87–97.
14. Harrison W. G. Isotope-dilution and its effects on measurements of nitrogen and phosphorus uptake by oceanic microplankton / W. G. Harrison, L. R. Harris // Marine Ecology Progress Series. – 1986. – Vol. 27. – P. 253–261.
15. Björkman K. Bioavailability of inorganic and organic P compounds to natural assemblages of microorganisms in Hawaiian coastal waters / K. Björkman, D. M. Karl // Marine Ecology Progress Series. – 1994. – Vol. 111. – P. 265–273.
16. Björkman K. A novel method for the measurement of dissolved adenosine and guanosine triphosphate in aquatic habitats: Applications to marine microbial ecology / K. Björkman, D. M. Karl // Journal of Microbiological Methods. – 2001. – Vol. 47. – P. 159–167.
17. 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.
18. Jackson G. A. Importance of dissolved organic nitrogen and phosphorus to biological nutrient cycling / G. A. Jackson, P. M. Williams // Deep Sea Research. – 1985. – Vol. 32. – P. 223–235.

19. Orrett K. Dissolved organic phosphorus production in surface waters / K. Orrett, D. M. Karl // *Limnology and Oceanography*. – 1987. – Vol. 32. – P. 383–395.
20. Lal D. Cosmogenic ^{32}P and ^{33}P used as tracers to study phosphorus recycling in the upper ocean / D. Lal, T. Lee // *Nature*. – 1988. – Vol. 333. – P. 752–754.
21. 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, No. 1. – P. 113–121.
22. Karl D. M. Partial characterization of the dissolved organic phosphorus pool in the oligotrophic North Pacific Ocean / D. M. Karl, K. Yanagi // *Limnology and Oceanography*. – 1997. – Vol. 4. – P. 1398–1405.
23. Benitez-Nelson C. R. Phosphorus cycling in the North Pacific Subtropical Gyre using cosmogenic ^{32}P and ^{33}P / C. R. Benitez-Nelson, D. M. Karl // *Limnology and Oceanography*. – 2002. – Vol. 47. – P. 762–770.
24. Ammerman J. W. Bacterial 50-nucleotidase activity in estuarine and coastal marine waters: Role in phosphorus regeneration / J. W. Ammerman, F. Azam // *Limnology and Oceanography*. – 1985. – Vol. 36. – P. 1437–1447.
25. Nawrocki M. P. Dissolved ATP turnover in the Bransfield Strait, Antarctica during the spring bloom / M. P. Nawrocki, D. M. Karl // *Marine Ecology Progress Series*. – 1989. – Vol. 57. – P. 35–44.
26. 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, No. 2–3. – P. 421–436.
27. Lee T. Studies of vertical mixing in the Southern California Bight with cosmogenic radionuclides ^{32}P and ^{7}Be . / T. Lee, E. Barg, D. Lal // *Limnology and Oceanography*. – 1991. – Vol. 36, No. 5. – P. 1044–1052.

COSMOGENIC ISOTOPES $^{32},^{33}\text{P}$ IN THE SPRING BIODYNAMICS OF PHOSPHORUS STUDIES IN THE AQUATORIA OF THE HERACLEIC PENINSULA

*Dovhyi I. I.¹, Kremenchutskii D. A.¹, Kozlovskaja O. N.¹, Bezhin N. A.², Hlystov V. A.,
Proskurnin V. Yu.³*

¹*Marine Hydrophysical Institute of RAS, Sevastopol, Russia*

²*Sevastopol State University, Sevastopol, Russia*

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

E-mail: hung.hoangviet191290@gmail.com

The spring phosphorus biodynamics in the coastal region using ^{32}P and ^{33}P short-lived cosmogenic isotopes was studied. The methodology of ^{32}P and ^{33}P isotopes extraction from seawater was improved. The use of smaller samples led to a slight increase in the degree of phosphorus extraction from seawater (average 57 % versus 47 %). At the same time, the absolute activities of ^{32}P and ^{33}P on adsorbers decreased. Despite this, it is obvious that the adopted changes in sampling allow to obtain better results, reduce the number of samples for measuring short-lived radionuclides. Thus, the efficiency of the method for extracting from sea water at one stage sorption concentration with the addition of microquantities of the stable isotope as a tracer is shown.

The profile of ^{32}P and ^{33}P specific activity in the dissolved form and suspended matter in the upper mixed layer was obtained. $^{32}\text{P}/^{33}\text{P}$ ratio also was assessed for various depths of the upper mixed layer. Based on the data of ^{32}P and ^{33}P specific activity, the phosphorus biodynamics indicators – the time of conversion of ^{32}P and ^{33}P into inorganic and

particulate organic forms—were calculated. It was revealed that the time of phosphorus conversion in spring is higher than in the fall in this region.

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

References

1. Savenko V. S., Savenko A. V. *Geochemistry of phosphorus in the global hydrochemical cycle*, 248 (GEOS, Moscow, 2007). (in Russ.).
2. Ruttenger K. C., *The Global Phosphorus Cycle, Treatise on Geochemistry (Second Edition)*, **10**, 499 (2004).
3. Dovhyi I. I., Kremenchutskii D. A., Kozlovskaya O. N. [et al.], The study of phosphorus biodynamics in the water area of the Heracles Peninsula using ^{32}P , ^{33}P isotopes, *Scientific Notes of V. I. Vernadsky Crimean Federal University. Biology. Chemistry*, **5 (71)**, **1**, 221 (2019).
4. Guidance document 52.10.738-2010. *Mass concentration of phosphates in sea waters*, 27 (JSC FOP, Moscow, 2010). (in Russ.).
5. Dovhyi I. I., Kremenchutskii D. A., Proskurnin V. Yu. [et al.], Atmospheric Depositional Fluxes of Cosmogenic ^{32}P , ^{33}P and ^7Be in the Sevastopol Region, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, **314**, **3**, 1643 (2017).
6. Chen M., Yang Z., Zhang L. [et al.], Determination of cosmogenic ^{32}P and ^{33}P in environmental samples, *Acta Oceanologica Sinica*, **32**, **6**, 18 (2013).
7. Pomeroy L. R., Smith E. E., Grant C. M., The exchange of phosphate between estuarine water and sediments, *Limnology and Oceanography*, **10**, **2**, 167 (1965).
8. Duerden C. F., *Aspects of Phytoplankton Production and Phosphate Exchange in Bedford Basin, Nova Scotia*, PhD Thesis, 242 (Dalhousie University, Halifax, 1973).
9. Taft J. L., Taylor W. R., McCarthy J. J., Uptake and release of phosphorus by phytoplankton in the Chesapeake Bay, USA, *Marine Biology*, **33**, 21 (1975).
10. Harrison W. G., Azam F., Renger E. H. [et al.], Some experiments on phosphate assimilation by coastal marine plankton, *Marine Biology*, **40**, 9 (1977).
11. Perry M. J., Eppley R. W., Phosphate uptake by phytoplankton in the central North Pacific Ocean, *Deep Sea Research*, **28**, 39 (1981).
12. Smith R. E., Harrison W. G., Harris L. Phosphorus exchange in marine microplankton communities near Hawaii, *Marine Biology*, **86**, 75 (1985).
13. Sorokin Y. I., Phosphorus metabolism in planktonic communities of the eastern tropical Pacific Ocean, *Marine Ecology Progress Series*, **27**, 87 (1985).
14. Harrison W. G., Harris L. R. Isotope-dilution and its effects on measurements of nitrogen and phosphorus uptake by oceanic microplankton, *Marine Ecology Progress Series*, **27**, 253 (1986).
15. Björkman K., Karl D. M., Bioavailability of inorganic and organic P compounds to natural assemblages of microorganisms in Hawaiian coastal waters, *Marine Ecology Progress Series*, **111**, 265 (1994).
16. Björkman K., Karl D. M., A novel method for the measurement of dissolved adenosine and guanosine triphosphate in aquatic habitats: Applications to marine microbial ecology, *Journal of Microbiological Methods*, **47**, 159 (2001).
17. Benitez-Nelson C. R., Buesseler K. O. Variability of inorganic and organic phosphorus turnover rates in the coastal ocean, *Nature*, **398**, 502 (1999).
18. Jackson G. A., Williams P. M., Importance of dissolved organic nitrogen and phosphorus to biological nutrient cycling, *Deep Sea Research*, **32**, 223 (1985).
19. Orrett K., Karl D. M. Dissolved organic phosphorus production in surface waters, *Limnology and Oceanography*, **32**, 383 (1987).
20. Lal D., Lee T., Cosmogenic ^{32}P and ^{33}P used as tracers to study phosphorus recycling in the upper ocean, *Nature*, **333**, 752 (1988).
21. Lee T., Lal D., Techniques for extraction of dissolved inorganic and organic phosphorus from large volumes of sea water, *Analytica Chimica Acta*, **260**, **1**, 113 (1992).

22. Karl D. M., Yanagi K., Partial characterization of the dissolved organic phosphorus pool in the oligotrophic North Pacific Ocean, *Limnology and Oceanography*, **4**, 1398 (1997).
23. Benitez-Nelson C. R., Karl D. M., Phosphorus cycling in the North Pacific Subtropical Gyre using cosmogenic ^{32}P and ^{33}P , *Limnology and Oceanography*, **47**, 762 (2002).
24. Ammerman J. W., Azam F., Bacterial 50-nucleotidase activity in estuarine and coastal marine waters: Role in phosphorus regeneration, *Limnology and Oceanography*, **36**, 1437 (1985).
25. Nawrocki M. P., Karl D. M., Dissolved ATP turnover in the Bransfield Strait, Antarctica during the spring bloom, *Marine Ecology Progress Series*, **57**, 35 (1989).
26. 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: Topical Studies in Oceanography*, **43**, 2–3, 421 (1996).
27. Lee T., Barg E., Lal D., Studies of vertical mixing in the Southern California Bight with cosmogenic radionuclides ^{32}P and ^7Be , *Limnology and Oceanography*, **36**, 5, 1044 (1991).