

ПРИРОДНЫЕ И ТЕХНОПРИРОДНЫЕ ПРОЦЕССЫ

УДК 551.468.6

ИЗОТОПНЫЕ, ГИДРОЛОГИЧЕСКИЕ И ГИДРОХИМИЧЕСКИЕ ИНДИКАТОРЫ РАЗГРУЗКИ ГРУНТОВЫХ ВОД В ЭСТУАРИИ р. РАЗДОЛЬНАЯ (АМУРСКИЙ ЗАЛИВ, ЯПОНСКОЕ МОРЕ) В ПЕРИОД ЛЕДОСТАВА

© 2021 г. П. Ю. Семкин^{1,*}, П. Я. Тищенко¹, А. Н. Чаркин¹, Г. Ю. Павлова¹, Е. В. Анисимова¹,
Ю. А. Барабанщиков¹, Т. А. Михайлик^{1,2}, Е. Ю. Тибенко¹, П. П. Тищенко¹, М. Г. Швецова¹,
Е. М. Шкирникова¹

¹ Тихоокеанский океанологический институт им. В. И. Ильичева ДВО РАН,
ул. Балтийская, 43, Владивосток, 690041 Россия

² Санкт-Петербургский филиал ФГБНУ «ВНИРО» («ГосНИОРХ» им. Л. С. Берга),
ул. Набережная Макарова, 26, Санкт-Петербург, 199053 Россия

*E-mail: pahno@list.ru

Поступила в редакцию 21.01.2021 г.

После доработки 10.03.2021 г.

Принята к публикации 15.03.2021 г.

В феврале 2020 г. проведены комплексные исследования геохимических, гидрологических и гидрохимических характеристик эстуария трансграничной (Китай–Россия) р. Раздольная. На основании данных по распределению радионуклидов изоб. ^{224}Ra обнаружена разгрузка грунтовых вод на расстоянии 22 км от устьевых бара реки. Изотопный состав ($\delta^{18}\text{O}$ и δD) в зоне разгрузки определяется соотношением доли морских и речных вод. Доминирование прямых течений со скоростью до 15 см/с, повышенная активность избыточного изотопа ^{224}Ra от 11.1 ± 0.1 до 2.2 ± 0.05 Бк/м³ и положительная температура воды до 1.1 °С в придонном слое эстуария указывают на распространение осолоненных вод из района их разгрузки в приемный бассейн. По данным автономных измерений, полученных в 2014 г., температура в районе влияния грунтовых вод на протяжении периода ледостава возрастала до 2.5 °С, а толщина льда при этом снижалась вдоль зоны смешения до 20 см (толщина льда за пределами зоны смешения составляла 90 см). Разгрузка грунтовых вод сопровождается понижением насыщения вод O_2 и откликом в соотношениях главных биогенных веществ. В качестве основной причины разгрузки грунтовых вод рассматривается интрузия морских вод в верхний водоносный горизонт и просачивание этих вод через осадок в створе с наибольшей глубиной.

Ключевые слова: изотопы ^{224}Ra , $\delta^{18}\text{O}$ и δD , разгрузка грунтовых вод, эстуарий, зона смешения, растворенный кислород, биогенные вещества, макрокомпонентный состав

DOI: 10.31857/S0869780921030097

ВВЕДЕНИЕ

Разгрузка субмаринных грунтовых вод (СГВ) в прибрежно-морских акваториях — это процесс, существующий на побережьях всего Мирового океана [32, 42]. Этот процесс подразумевает поток подземных вод с суши, которые могут быть смешанны с морской водой, проникающей в прибрежные водоносные горизонты [34]. Проникновение морских вод в прибрежные водоносные горизонты в той или иной степени также происходит повсеместно [38], и приводит к осолонению речных долин [29]. Баланс между проникновением морских вод и разгрузкой СГВ формируется под влиянием интенсивности загрузки водоносных горизонтов метеорными водами,

приливами в приемном бассейне, различием плотности вод суши и моря [34], а также наличием искусственных гидротехнических сооружений [41]. Установлено, что интенсивное проникновение морских вод в прибрежные водоносные горизонты наблюдается в периоды засухи [36], а максимальная разгрузка СГВ в приемные бассейны происходит после дождей [44]. Отслеживание и измерение величины потока грунтового водообмена и связанных с ним потоков веществ являются сложной задачей. В связи с развитием научного интереса к данным процессам в иностранной литературе сформировался относительно новый термин — “subterranean estuary” (подземное устье реки) [33]. Как и в случае с поверхностными

устьями, через подземные устья в поверхностные прибрежные воды поставляются значительные потоки химических веществ, которые сопоставимы с поверхностным стоком в приемные бассейны [34, 44] и имеют значимый эффект в формировании таких экологических негативных явлений как “красные” приливы [30] и гипоксия [26].

Основной инструмент для поиска источников и количественной оценки потоков СГВ в прибрежные районы — изотопы радия (^{226}Ra , ^{228}Ra , ^{223}Ra и ^{224}Ra) [23]. В качестве прямого метода для изучения генезиса вод в гидрогеологии и в гидрологии поверхностных вод используются стабильные изотопы $\delta^{18}\text{O}$ и δD [18]. Самый простой способ поиска СГВ в прибрежных акваториях — измерение солёности. Но, как правило, этот способ не информативен, поскольку СГВ могут быть представлены смесью грунтовых вод суши и рециркулируемой морской воды, проникающей в прибрежные водоносные горизонты. Рециркуляция морских вод и их последующая разгрузка, а также потоки термальных вод и пресных грунтовых вод суши часто сопровождается аномалиями температуры в приемных бассейнах [21]. Поэтому при изучении разгрузки СГВ важно изучение температурного режима акватории. Химический состав грунтовых вод, как правило, значительно отличается от состава поверхностных вод [31], поэтому разгрузка СГВ может быть идентифицирована с помощью гидрохимических характеристик.

Водообмен эстуариев Японского моря, как параметр экосистемы, широко изучался но без учета потока СГВ на побережьях Японии [43] и Российской Федерации [1, 11, 15–17, 39], в том числе в период ледостава [4, 12]. Зима для рек Японии, впадающих в Японское море, это сезон половодий [25], а для покрытых льдом рек северо-западной части Японского моря — период устойчивой межени [7]. Ледяной покров исключает турбулентность, связанную с ветровым воздействием, и именно в этих условиях следует ожидать наибольшего проявления СГВ.

Результаты гидрологических исследований в эстуарии р. Раздольной показали существование обмена грунтовых вод с поверхностными речными водами в районе верхней границы зоны смешения (ЗС) [13].

Цель данной статьи — представить общую характеристику влияния разгрузки СГВ на комплекс гидролого-гидрохимических параметров в эстуарии р. Раздольной в период ледостава.

ОБЪЕКТ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Эстуарий трансграничной р. Раздольной (Китай—Приморский край РФ), согласно имеющимся публикациям [4, 15, 16] и уточненной устьевой

терминологии [9], простирается более чем на 45 км (рис. 1). Из первых исследований [2] следует, что эстуарий относится к микро приливному типу с сильной стратификацией вод (величина сизигийных приливов от 15 до 20 см). Положение ЗС в эстуарии определяется объемом речного стока [3]. Средний расход реки за многолетний период на посту в с. Тереховка — $70.6 \text{ м}^3/\text{с}$ [7]. В водном режиме р. Раздольной выделяется устойчивая зимняя межень со среднемесячным расходом реки в январе и феврале — $2\text{--}3 \text{ м}^3/\text{с}$ [7], весеннее половодье в мае, а также дождевые паводки в летние и осенние месяцы. Максимумы весенних половодий приблизительно в 10 раз превосходят средний годовой расход реки и могут превышать $800 \text{ м}^3/\text{с}$. Абсолютные максимумы расхода в период паводков летом и осенью в отдельные годы превышают $3000 \text{ м}^3/\text{с}$ (<http://gmvo.skniivh.ru/>). В период ледостава — с конца ноября по начало апреля — в эстуарии р. Раздольной устанавливается режим проникновения клина осолоненных вод на расстояние до 28 км от устьевого бара реки, солёность вод приемного бассейна при этом превышает 34‰ [4].

С 10 по 13 февраля 2020 г. были отобраны пробы воды в придонном (0.5 м от дна) и поверхностном (0.5 м от нижней границы льда) слоях воды эстуария (см. рис. 1). В пробах воды с использованием системы задержанных совпадений (Radium Delayed Coincidence Counter (RaDeCC)) [35] проведены измерения растворенных в воде изотопов ^{224}Ra (период полураспада 3.66 сут) и ^{228}Th (период полураспада 1.9 года), на основе чего рассчитывалась активность избыточных изотопов ^{224}Ra (изб. ^{224}Ra) и погрешность определения, согласно методике, изложенной ранее [19]. Стабильные изотопы воды — $\delta^{18}\text{O}$ и δD , анализировали на лазерном анализаторе Picarro L2130-i (Picarro Inc., США) с использованием стандарта VSMOW-2. Воспроизводимость метода равна 0.1‰ для $\delta^{18}\text{O}$ и 0.5‰ для δD . Общий фосфор и азот определяли на автоматическом анализаторе Skalar San++ (Skalar, Netherlands). Биогенные вещества в неорганической форме определяли по стандартной методике с погрешностью 2% [6]. Солёность измеряли на солемере Guildline Autosol 8400B (Guildline Instruments, США) с точностью 0.002‰ . Щёлочность анализировали прямым титрованием соляной кислотой в открытой ячейке с погрешностью $\pm 0.003 \text{ ммоль/кг}$.

Пробы воды для определения концентрации макрокомпонентов (Cl^- , SO_4^{2-} , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) были отобраны отдельно на выборочных станциях и измерены на хроматографе LC-20A (Shimadzu, Япония). В качестве концентрации гидрокарбонатного иона (HCO_3^-) принималась величина щёлочности. Суммарная аналитическая погрешность определения главных ионов была оценена с

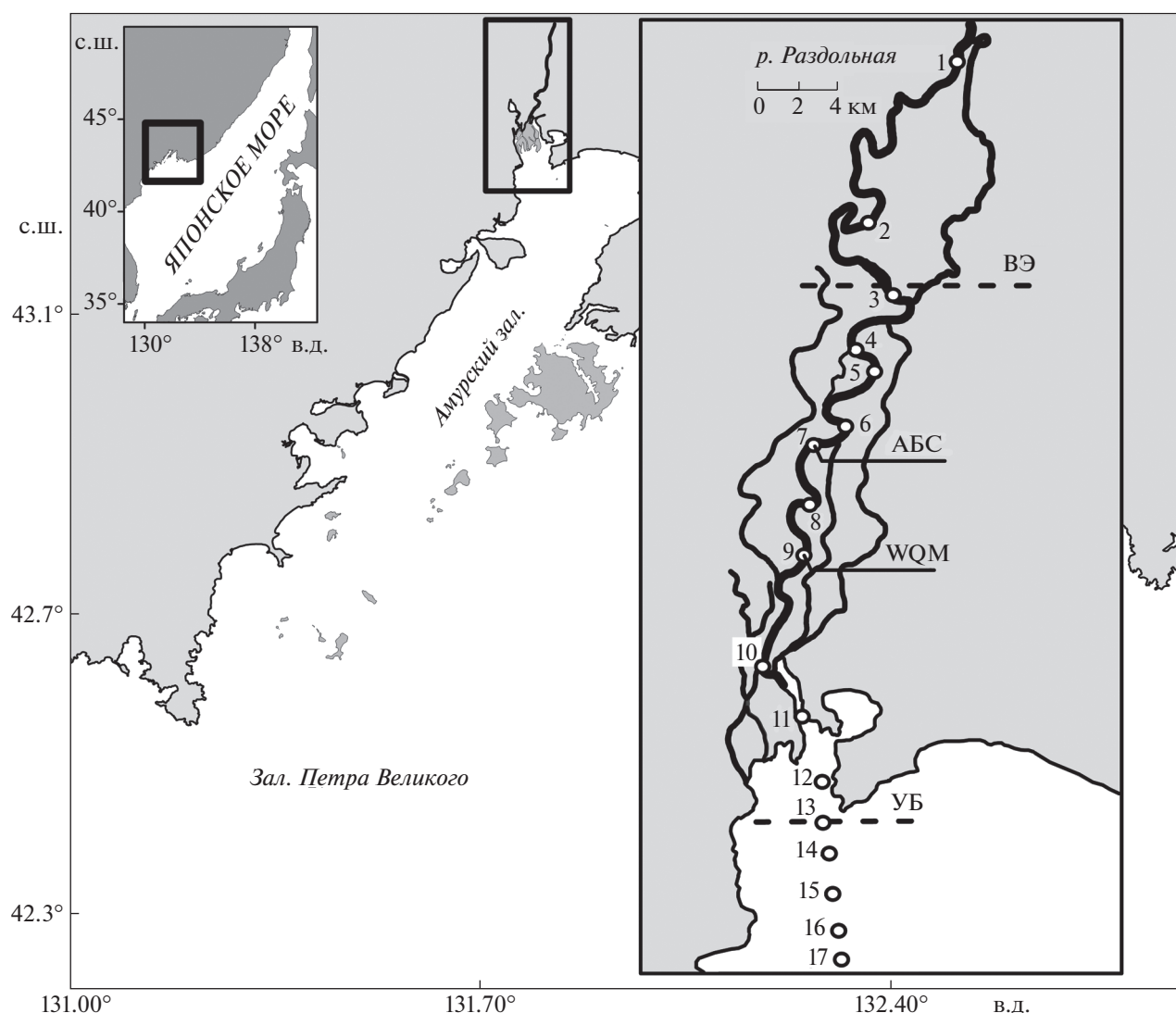


Рис. 1. Схема расположения станций отбора проб в эстуарии в феврале 2020 г. ВЭ — вершина эстуария, УБ — устьевой бар, АБС — автономная буйковая станция с измерителями течений, WQM (Water Quality Monitor) — донная автономная станция, установленная с декабря 2013 г. по март 2014 г.

помощью величины нормализованного зарядного баланса ионов NICB (normalized inorganic charge balance): $NICB(\%) = (TZ^+ - TZ^-) / TZ^+ \times 100$, где $TZ^+ [Na^+] + [K^+] + 2[Ca^{2+}] + 2[Mg^{2+}]$ и $TZ^- = 2[SO_4^{2-}] + [Cl^-] + [HCO_3^-]$. Здесь в скобках концентрации макрокомпонентов в размерности ммоль/кг. Величины NICB для всех исследуемых проб не превышают 2.7%.

Для получения профилей температуры, солености, мутности, освещенности и кислорода на каждой станции параллельно с отбором проб воды использовали профилограф SBE 19 plus (Seabird Electronics, USA), снабженный дополнительным оптическим датчиком кислорода ARO2-Infinity (JFE Advantech Co., Ltd., Japan) с точностью

2% в диапазоне 0–200% насыщения вод кислородом.

С 22 по 23 февраля 2020 г., на протяжении суток, в районе предполагаемой разгрузки СГВ измеряли течение в поверхностном (0.5 м от нижней границы льда) и в придонном (1 м от дна) слоях воды (см. рис. 1). Для этого применялись два электромагнитных измерителя течений (INFINITY JFE Advantech Co., Ltd. Japan) в составе заякоренной автономной буйковой станции (АБС). Параллельно, с периодичностью 1 час, наблюдали уровень воды (льда) с использованием заякоренной рейки.

В статье приведены также данные долгопериодной изменчивости температуры придонного слоя воды на глубине 7 м в районе ст. 9 (см. рис. 1)

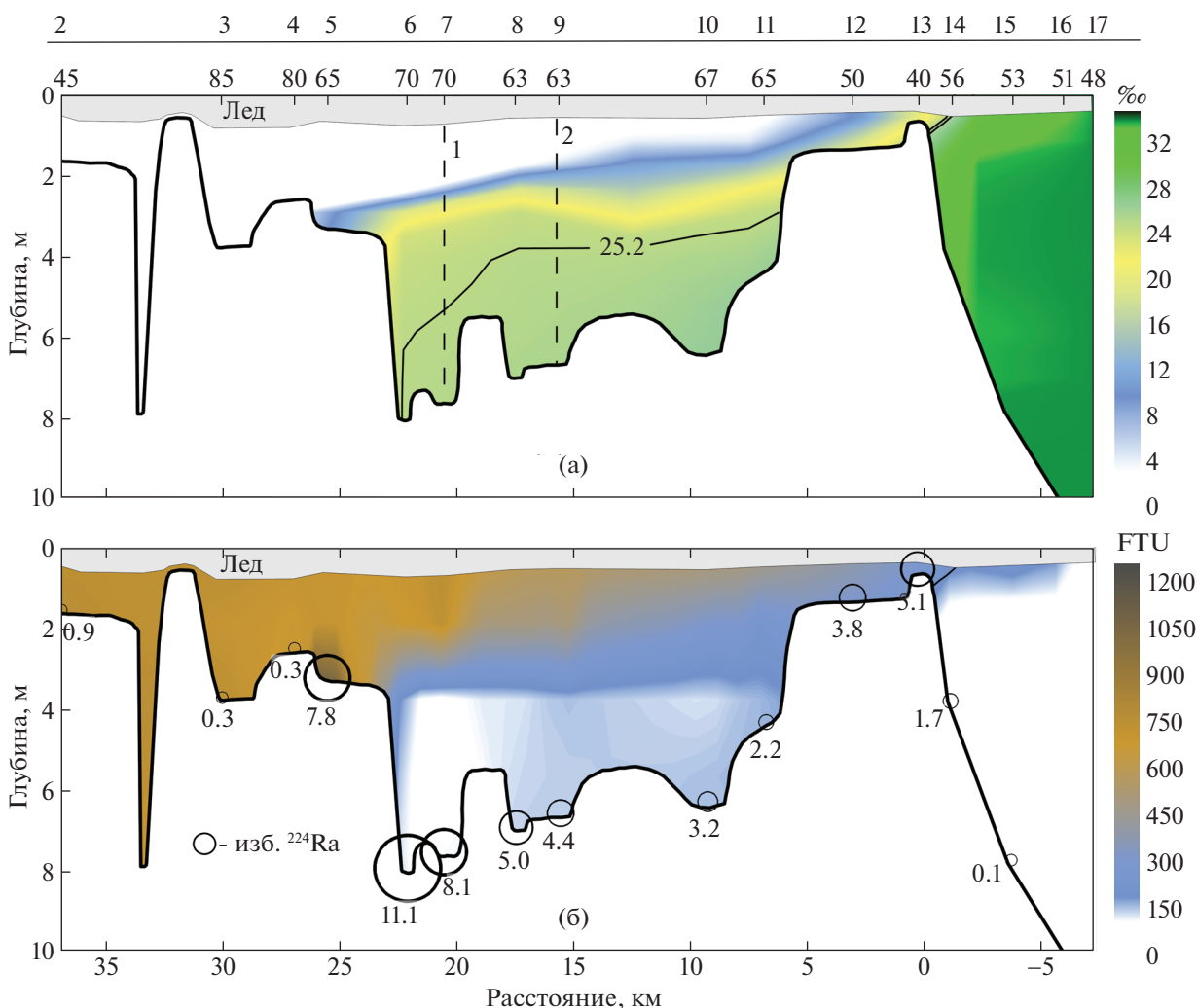


Рис. 2. Соленость воды, (‰) – (а), мутность воды (FTU-formazin turbidity unit) – (б); кружок – активность изотопов изб. ^{224}Ra (Бк/м³) в продольном профиле эстуария р. Раздольная 10–13.02.2020 г. Расстояние отсчитывается от устьевового бара реки. Пунктирные линии 1 и 2 на рис. (а) соответственно – район суточных наблюдений за уровнем и течением 22–23.02.2020 г. и район долгопериодной экспозиции станции WQM с декабря 2013 г. по март 2014 г.

за 2014 г. Эти данные получены с помощью автономной донной станции Water Quality Monitor (WQM) (Wet-Labs, USA).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Изотопные характеристики

Структура ЗС, активность изб. ^{224}Ra и величина мутности вдоль профиля наибольших глубин в эстуарии р. Раздольной представлены на рис. 2. Наибольшая активность изб. ^{224}Ra , равная $11.1 \pm \pm 0.1$ Бк/м³, была зафиксирована в придонных водах над депрессией рельефа эстуария на ст. 6 (см. рис. 1), на удалении 22 км от устьевового бара реки (см. рис. 2б). От депрессии рельефа до мелководного лимана активность изб. ^{224}Ra снижалась практически линейно, а соленость в придонном

слое воды была около 25.2‰. Также были отмечены два района с повышенной активностью изб. ^{224}Ra в придонном слое на верхней и нижней границах ЗС: 7.8 ± 0.02 Бк/м³ при солености 3.8‰ на ст. 5 и 5.1 ± 0.07 Бк/м³ при солености 16.6‰ на ст. 13. Минимальная активность изб. ^{224}Ra составляла менее 1 Бк/м³ и наблюдалась в речных и морских водах за пределами ЗС. При этом мутность вод с максимальной активностью изб. ^{224}Ra в плесе на ст. 6 была минимальной, на уровне величины в морской воде за пределами ЗС. Тогда как в водах с повышенной активностью изб. ^{224}Ra на ст. 5 и ст. 13 обнаружены максимальные величины мутности (см. рис. 2б).

Отмеченные закономерности указывают на то, что повышенная активность изб. ^{224}Ra , приуро-

ченная к мелководьям на границах ЗС (ст. 5, 13), вероятнее всего, связана с поступлением изотопов радия из взвешенных глинистых частиц, содержащих изотопы тория и являющихся постоянными источниками короткоживущих дочерних изотопов радия. Такие аномалии характерны для речных плумов с высокой концентрацией осадочного материала [19]. Максимальная величина активности изб. ^{224}Ra при минимальной мутности в плесе на ст. 6 указывает на наличие разгрузки СГВ в данном районе. Существование повышенного фона активности радионуклидов ^{224}Ra в придонном слое воды при неизменной солености на протяжении 15 км от источника СГВ (ст. 6 – 11.1 ± 0.1 Бк/м³) до мелководного лимана (ст. 11 – 2.2 ± 0.05 Бк/м³), указывает на распространение этих вод в направлении моря от района их разгрузки (см. рис. 2).

В качестве основного источника СГВ в вершине эстуария мы рассматриваем морские воды, проникающие в прибрежный водоносный горизонт. Второй возможный источник грунтовых вод в придонном слое эстуария – глубинные водоносные горизонты в районе устьевой области поймы р. Раздольная. Но эти воды обладают более легким составом $\delta^{18}\text{O}$ и δD , чем воды верхнего водоносного горизонта и речные воды [20], поэтому их влияние в данном случае полностью исключается. Из рис. 3 видно, что в эстуарии состав стабильных изотопов определяется соотношением речной и морской воды.

Температура вод

Несмотря на льдообразование, в районе с максимальной активностью изб. ^{224}Ra (ст. 6) наблюдалась повышенная температура придонного слоя воды – более 1.1°C (рис. 4). Температура грунтовых вод, измеренная нами в трех опорных скважинах на границе поймы реки, составляла около 4°C . Повышенная температура на протяжении ЗС сопровождалась равномерным снижением толщины льда: от 85 см непосредственно перед ЗС до 40 см в районе устьевых бара реки, что также связано с влиянием рельефа дна (см. рис. 2). В то время как с морской стороны от устьевых бара температура воды была отрицательной (см. рис. 4), а толщина льда достигала 56 см. В феврале 2018 г. отмечалось снижение толщины льда до 20 см в зоне влияния разгрузки СГВ, тогда как за пределами ЗС толщина льда достигала 90 см [13].

Судя по имеющимся за 2014 г. данным долгосрочных измерений (рис. 5), разгрузка относительно теплых СГВ сопровождается повышением температуры воды в ЗС с января по март. Экстремумы температуры придонного слоя воды, имеющие периодичность около 2 недель, совпадали с

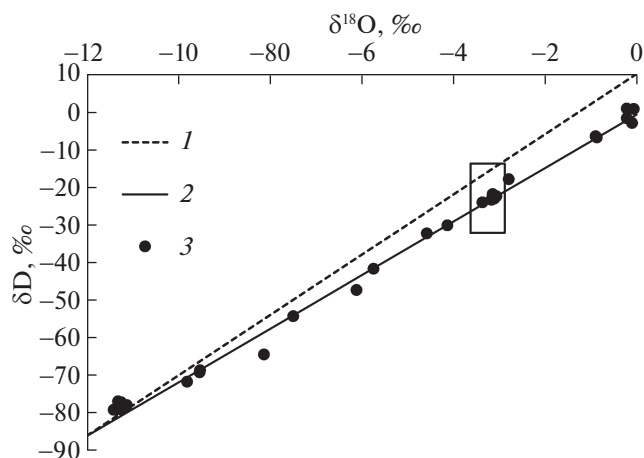


Рис. 3. Распределение изотопного состава воды $\delta^{18}\text{O}$ и δD относительно глобальной линии метеорных вод (1) [24] и локальной линии соотношения изотопов (2) [17]; 3 – воды эстуария р. Раздольная. Выделенная область на графике соответствует придонным водам в районе разгрузки СГВ (ст. 6, 7).

двухнедельным циклом приливов, согласно которому в указанные на рис. 5 даты наблюдались неправильные суточные приливы (<http://esimo.oceanography.ru/tides/>). В то время как понижение температуры в диапазонах между этими датами приходилось на циклы полусуточных приливов. Данная закономерность может быть связана с разницей в продолжительности действия “приливной накачки” [34], т.е. разницей в продолжительности гидравлического напора в водоносном горизонте при суточных и полусуточных приливах.

Динамика вод зоны смешения

В период наблюдений в феврале 2020 г. величина прилива в створе постановки АБС составляла 10 см (рис. 6), а в зал. Петра Великого (по данным портала ЕСИМО) – 18 см (<http://esimo.oceanography.ru/tides/>). Коэффициент прилива $K_{\text{пр}}$ для створа АБС составлял 0.55 ($K_{\text{пр}} = V_{\text{т}}/V_{\text{м}}$, где $V_{\text{т}}$ – величина прилива в данной точке, $V_{\text{м}}$ – величина прилива в море). Таким образом, приливная волна распространялась до района АБС с уменьшением амплитуды приблизительно на 1/2. При этом в поверхностном слое воды наблюдалась регулярная смена направления течения в зависимости от фаз приливов (см. рис. 6). В период приливной фазы течение в поверхностном слое воды со скоростью до 15 см/с было обратным (в сторону реки), а в отлив, в малые воды и в начальный период прилива течение сменялось на прямое (в сторону моря) со скоростью до 20 см/с.

Течение у дна в отлив и в малые воды было слабым и знакопеременным (до 5 см/с). Относитель-

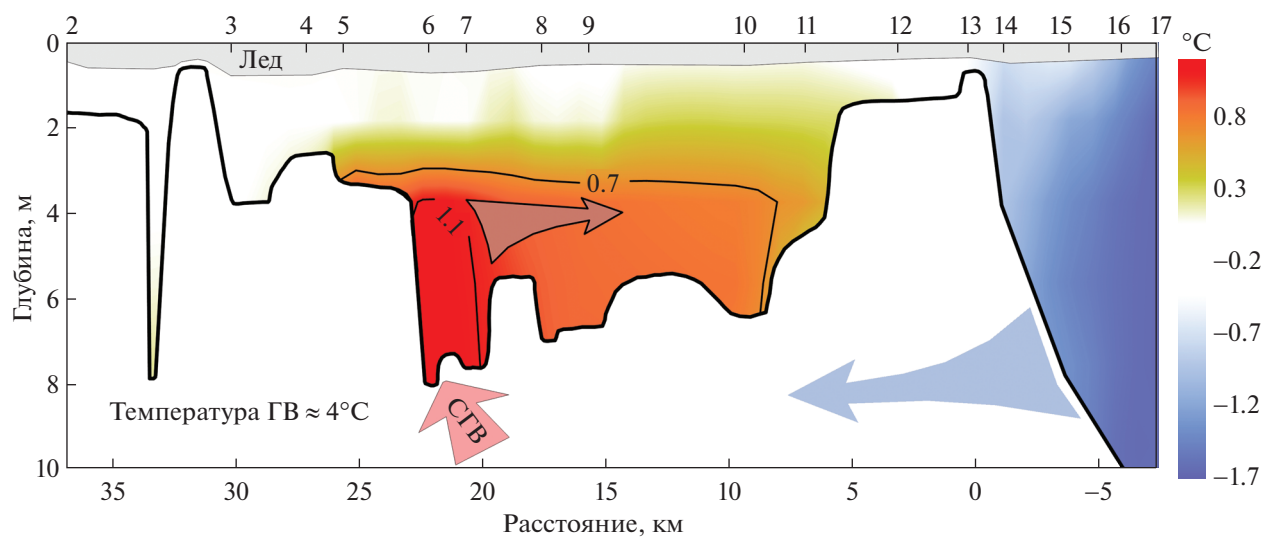


Рис. 4. Температура (°C) воды в продольном профиле эстуария р. Раздольная в феврале 2020 г. Стрелками обозначен поток морских грунтовых вод, район разгрузки СГВ и их распространение по эстуарию, полученные на основании активности радионуклида ²²⁴Ra и стабильных изотопов воды δ¹⁸O и δD. На вставке указана температура грунтовых вод (ГВ) в створе разгрузки СГВ. Расстояние отсчитывается от устьевое бара реки.

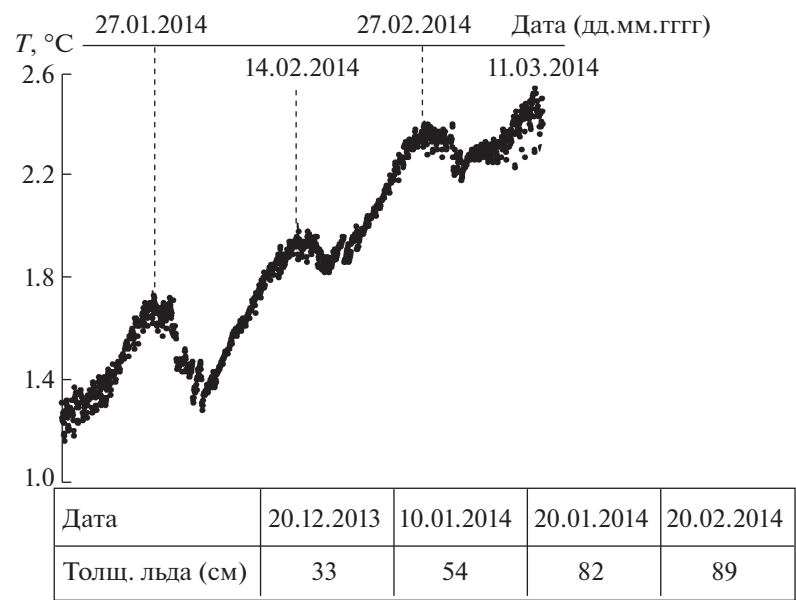


Рис. 5. Температура воды в придонном слое эстуария по данным WQM (15 км от устьевое бара реки) и толщина льда в нижнем течении р. Раздольная (36 км от устьевое бара реки) с декабря 2013 г. по март 2014 г.

но устойчивое прямое течение у дна наблюдалось в прилив и в полные воды в двух случаях (см. рис. 6). То есть в то время, когда течение в поверхностном слое было обратным за счет возрастающего уровня в приемном бассейне, у дна в районе разгрузки СГВ поток осолоненных вод распространялся в направлении моря. Скорость прямого течения в придонном горизонте существенно возрастала (приблизительно до 15 см/с) после моментов полных вод. Суммарный вектор прямых

течений в придонном слое осолоненных вод превышал за сутки в три раза суммарный вектор обратных течений, что согласуется с данными по радионуклидам изоб.²²⁴Ra, указывающим на распространение осолоненных вод в направлении моря (см. рис 26). При этом наши данные не исключают существование классической двухслойной циркуляции в эстуарии р. Раздольная, как это отмечается в высоко стратифицированных эстуариях [8, 14], когда поток морских вод преимуще-

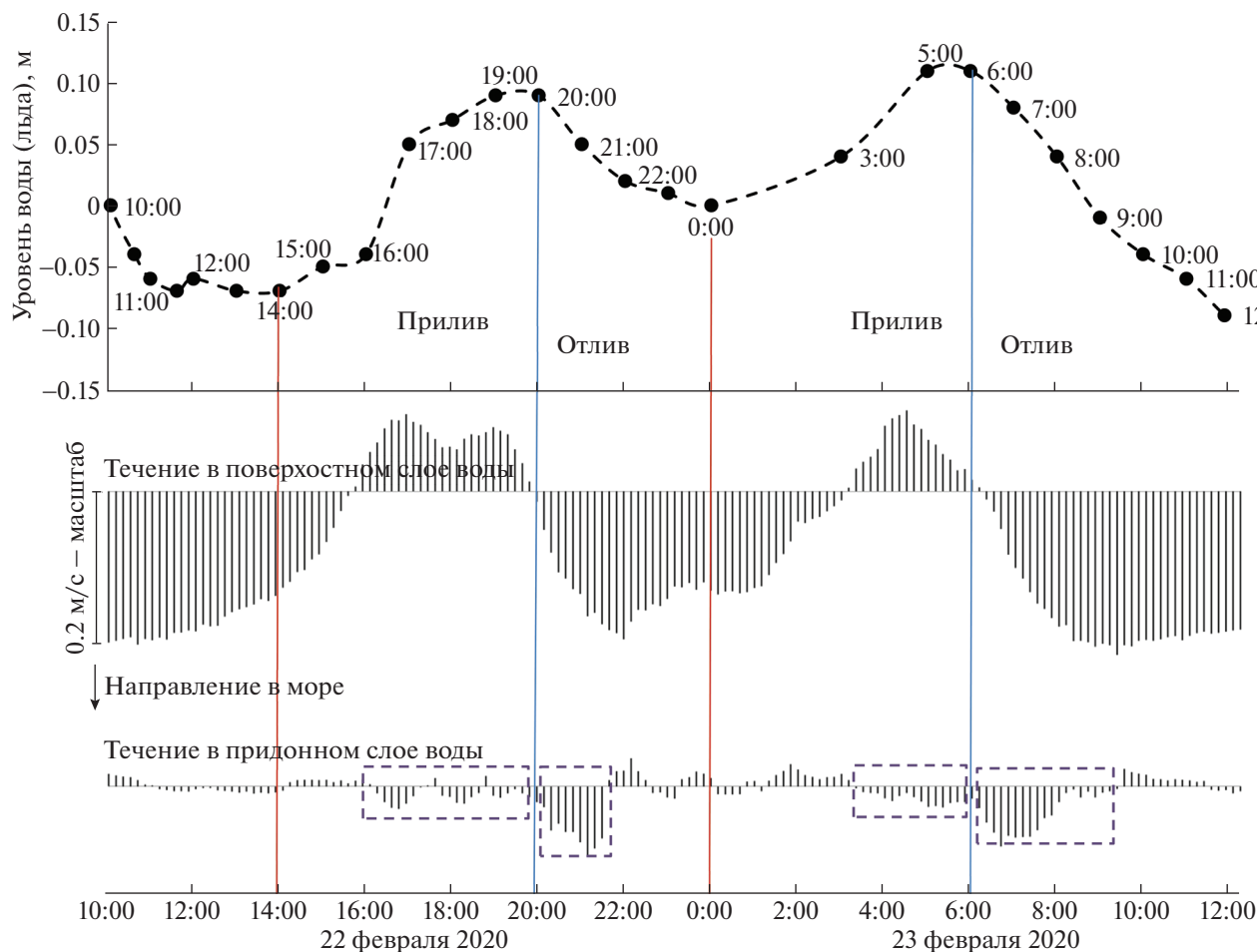


Рис. 6. Уровень воды (льда), величина и направление течения, измеренные с дискретностью 10 мин с использованием АБС на расстоянии 20 км от устьевого бара реки (ст. 7). Пунктиром выделены области с векторами, указывающими направление и скорость прямого течения (в направлении моря) в придонном слое воды.

ственно направлен в реку за счет плотностной и компенсационной (эффект вовлечения) составляющих. В эстуарии р. Раздольная поток осолоненных вод ориентирован в основном в море за счет разгрузки СГВ, но в периоды наибольшей скорости прямого течения в поверхностном слое, наличие слабого обратного течения в придонном слое воды все же имело место (см. рис. 6).

Растворенный кислород

Разгрузка бескислородных СГВ, имея косвенное влияние на кислородный режим акваторий, путем поставки питательных и органических веществ также может вносить прямой вклад в формирование кислородного режима вод, способствуя, в том числе формированию гипоксии [26]. Не исключая того, что определяющим фактором кислородного режима для эстуария р. Раздольная зимой является баланс фотосинтез/деструкция органического вещества [4], результаты, пред-

ставленные в данной статье, согласуются с выводом, сделанным в работе [26]. Минимальное насыщение морской воды кислородом 67% и 35% соответствовало водам с максимальной активностью изотопов изб.²²⁴Ra в районе разгрузки СГВ (ст. 6, 7) и верхней границы ЗС (ст. 5). Возможно, наименьшее насыщение вод кислородом в районе на ст. 5 объясняется совместным влиянием деструкции ОВ и разгрузки бескислородных грунтовых вод верхнего водоносного горизонта.

Фотический слой, судя по данным зонда, в районах разгрузки СГВ и верхней границы ЗС был распространен до дна (табл. 1), из-за малой мутности в большей части водной колонки (см. рис. 3б) и отсутствия снежного покрова на льду. Поэтому в придонных водах следует ожидать доминирование фотосинтеза над деструкцией органического вещества и пересыщение воды кислородом, как это наблюдалось при солености более 10‰ на большей части акватории (рис. 7а). Недосыщение вод кислородом в пределах фотического

Таблица 1. PAR (photosynthetically active radiation) – фотосинтетически активная радиация (мкмоль квантов/(м² с)⁻¹) и освещенность придонного слоя воды (PAR %), выраженная в процентном соотношении от освещенности поверхностного слоя воды (на нижней границе льда)

№ ст.	PAR	PAR %
1 _д	64.2	—
2 _д	11.9	—
3 _п	48.8	—
3 _д	4.2	8.5
4 _п	140.1	—
4 _д	42.5	30.3
5 _п	79.7	—
5 _д	7.4	9.3
6 _п	66.9	—
6 _д	6.2	9.3
7 _п	157.8	—
7 _д	10.7	6.8
8 _п	71.6	—
8 _д	4.1	5.7
9 _п	33.5	—
9 _д	1.7	5.2
10 _п	73.8	—
10 _д	7.4	10.0
11 _п	143.9	—
11 _д	26.6	18.5
12 _д	85.4	—
13 _д	735.2	—
14 _п	63.4	—
14 _д	6.2	9.8
15 _п	147.9	—
15 _д	18.8	12.7
16 _п	149.6	—
16 _д	8.3	5.5
17 _п	104.3	—
17 _д	13.3	12.7

Примечание: индексами “п” и “д” обозначены, соответственно, строки данных для поверхностных и придонных слоев воды.

слоя может означать, что поток СГВ это важный фактор в формировании кислородного режима придонных вод эстуария р. Раздольная зимой.

Биогенные вещества

Определяющим процессом добавления/изъятия в среду/из среды основных биогенных ве-

ществ (неорганических форм азота (DIN), фосфора (DIP), силикатов (DSi)) для эстуариев и в том числе эстуария р. Раздольная [4] также, как и для режима кислорода, является продукция/деструкция органического вещества. На фоне относительно высоких концентраций биогенных веществ в речной воде разгрузка СГВ не привела к заметным их искажениям в придонном слое ЗС (см. табл. 2). Не отрицая того, что химический состав грунтовых вод при просачивании через осадок может существенно изменяться [5, 10] в соотношениях главных биогенных веществ DIN/DIP и DSi/DIN нами отмечен отклик на разгрузку СГВ (рис. 8). Повышение величины DIN/DIP распространенное явление для районов разгрузки СГВ [30]. Однако в нашем случае это повышение связано с влиянием инфильтрации морских вод, обедненных фосфатами, в том числе из-за сорбции [40], в то время как в случае влияния пресных вод со стороны густонаселенных районов на побережье р. Раздольная следует ожидать существенного повышения DIP.

Концентрация DSi в речных водах непосредственно перед ЗС на станциях 2–4 (см. табл. 2) была существенно выше, чем в реке на ст. 1. При приблизительно равной или меньшей концентрации неорганических форм азота в речных и грунтовых водах, пониженная концентрация DSi в грунтовых водах приводит к понижению величины DSi/DIN в зоне разгрузки СГВ. В данном случае, причина понижения DSi/DIN неоднозначна из-за различий в реакциях окисления органического вещества, содержащегося в этих водах. При исчерпании O₂ пути окисления органического вещества обычно идут согласно реакциям: денитрификация, восстановление оксидов железа (Fe) и марганца (Mn), восстановление сульфатов или метаногенез [37]. При наличии осолонения за счет вторжения морских вод в водоносный горизонт деструкция органического вещества происходит по пути восстановления сульфатов, а при их отсутствии окисление происходит согласно реакции метаногенеза с накоплением аммонийного азота [45].

Высокая концентрация сульфат ионов в морской воде позволяет окислять гораздо больше органического углерода, чем в пресных грунтовых водах [22, 28], и приводит к высоким концентрациям NH₄⁺ при осолонении грунтовых вод [31]. Деструкция органического вещества с участием растворенного O₂, в соответствии со стехиометрией Редфилда, сопровождается выделением в среду NO₃⁻, при этом верхний предел содержания NH₄⁺ в пресных грунтовых водах составляет менее 0.04 мкмоль/л [31]. Понижение DIN может быть связано с денитрификацией — превращением азота (NO₃⁻ + NO₂⁻ + NH₄⁺) микроорганизмами в газовые формы (NO, N₂O и N₂) и последующее

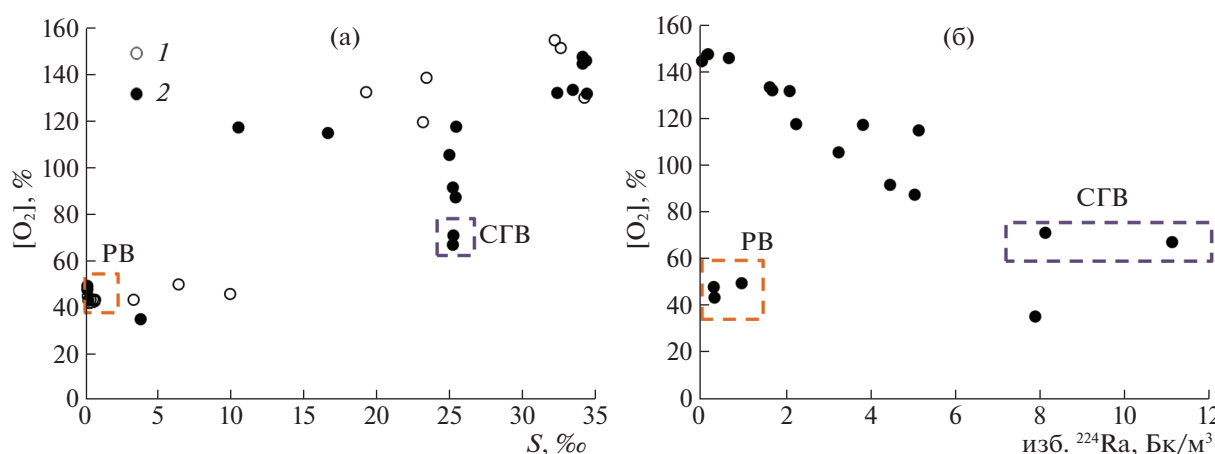


Рис. 7. Зависимость насыщения вод кислородом от солености (а) и от активности изот. ^{224}Ra (б). 1 – поверхностный слой воды, 2 – придонный слой воды. PB – речные воды, CGB – субмаринные грунтовые воды.

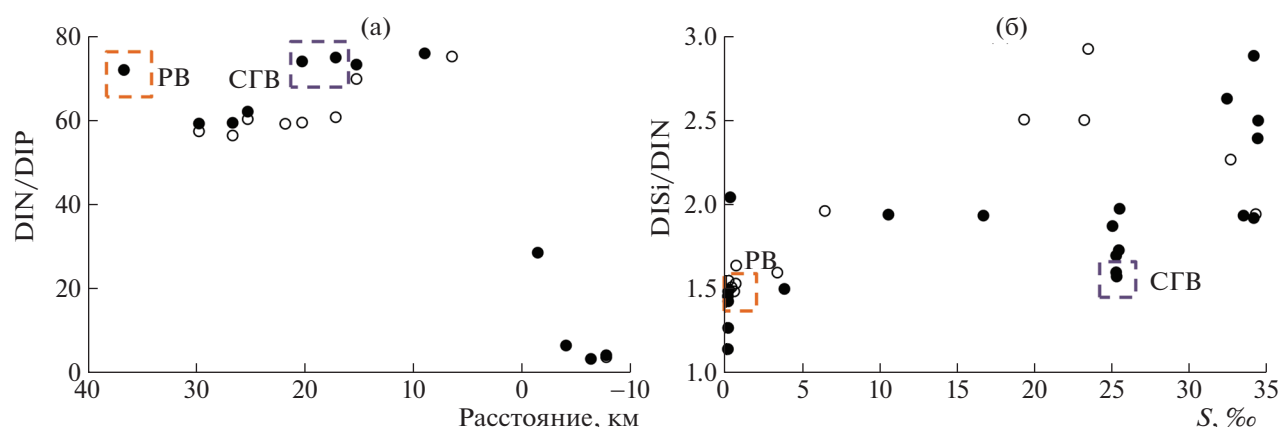


Рис. 8. Зависимость DIN/DIP от расстояния, отложенного от устьевых бара реки (а) и DISi/DIN от солености (б). 1 – поверхностный слой воды, 2 – придонный слой воды. PB – речные воды, CGB – субмаринные грунтовые воды.

удаление из среды, что отмечалось в эстуарии Раздольной [16].

Макрокомпонентный состав

Полученные результаты по макрокомпонентному составу в водах эстуария р. Раздольная приведены в табл. 3. Здесь же для сравнения различных типов вод указаны весовые ион-хлорные отношения (отношения концентрации ионов к концентрации Cl^- -иона, выраженные в единицах г/кг / г/кг) для исследованных вод и стандартной морской воды [27]. Анализируемые в данной работе макрокомпоненты составляют около 99.66% от общего веса растворенных в морской и речной воде веществ и могут быть, следовательно, использованы для полной характеристики солевого состава исследуемых вод. Общий солевой состав был оценен через величину общей минерализации (Σ_i), которая является суммой макрокомпо-

нентов: $\Sigma_i = [\text{Na}^+] + [\text{K}^+] + [\text{Ca}^{2+}] + [\text{Mg}^{2+}] + [\text{SO}_4^{2-}] + [\text{Cl}^-] + [\text{HCO}_3^-]$.

Для характеристики химического состава речной воды в эстуарии Раздольной была выбрана точка с минимальной Σ_i (ст. 1), а морской – с максимальной Σ_i (придонная вода на ст. 6, см. табл. 3). В речной воде (ст. 1) среди катионов доминирует Ca^{2+} , отношение $\text{Ca}^{2+}/\text{TZ}^+ = 0.466$. Отношения Na^+/TZ^+ , $\text{Mg}^{2+}/\text{TZ}^+$ и K^+/TZ^+ составляли 0.243, 0.244 и 0.024 соответственно. Основным противоионом для катионов является HCO_3^- , $\text{TA}/\text{TZ}^- = 0.600$. Отношения $\text{SO}_4^{2-}/\text{TZ}^-$ и Cl^-/TZ^- составляли соответственно 0.168 и 0.141. Концентрация Cl^- ионов в речной воде в 1000 раз ниже, чем в морской, а величины ион-хлорных отношений макрокомпонентов, особенно $\text{Ca}^{2+}/\text{Cl}^-$ и $\text{HCO}_3^-/\text{Cl}^-$, повышены в реке по сравнению с морской водой в десятки раз (см. табл. 3). Таким образом, слабо-

Таблица 2. Соленость – S (‰) и концентрация биогенных веществ (мкМ/л) – DIP, DSi, NO_2^- , NO_3^- , NH_4^+ , DIN, Total P, Total N в придонном и поверхностном слоях воды

№ станции	S	DIP	DSi	NO_2^-	NO_3^-	NH_4^+	DIN	Total P	Total N
1 _д	0.13	2.85	268.71	1.07	172.81	63.52	237.39	3.47	248.48
2 _д	0.14	3.27	331.51	1.15	167.56	65.67	234.38	4.59	238.48
3 _п	0.14	3.96	333.89	1.17	162.16	63.19	226.52	4.84	240.49
3 _д	0.13	3.91	333.90	1.20	166.72	63.13	231.05	4.81	232.68
4 _п	0.18	3.88	335.46	1.20	157.24	59.84	218.28	4.64	229.94
4 _д	0.20	3.77	330.67	1.14	161.18	60.62	222.93	4.63	226.96
5 _п	0.37	3.66	328.98	1.13	159.39	59.11	219.63	4.39	226.82
5 _д	3.78	3.28	301.58	1.21	146.42	55.13	202.76	4.00	210.32
6 _п	0.54	3.75	325.69	1.21	162.13	57.61	220.95	4.32	230.43
6 _д	25.19	0.70	89.34	1.18	43.20	11.98	56.36	1.36	67.89
7 _п	0.63	3.60	324.05	1.18	156.25	55.89	213.31	4.20	227.50
7 _д	25.23	0.76	87.82	1.13	43.54	11.59	56.26	1.35	68.80
8 _п	0.67	3.35	330.38	1.19	147.78	54.18	203.15	4.15	215.73
8 _д	25.37	0.66	84.01	0.93	35.78	12.23	48.93	1.30	56.87
9 _п	3.31	2.46	271.82	1.19	126.18	44.20	171.57	3.33	176.22
9 _д	25.19	0.71	87.82	0.85	39.18	12.08	52.11	1.38	60.30
10 _п	9.92	2.97	324.56	1.27	148.64	46.02	195.92	3.92	208.61
10 _д	24.95	0.59	82.56	0.71	34.29	9.39	44.39	1.42	55.54
11 _п	6.38	1.50	218.38	1.01	84.33	26.76	112.09	2.47	129.92
11 _д	25.40	0.50	81.73	0.51	34.11	7.03	41.65	1.36	53.02
12 _д	10.49	1.23	208.08	0.92	84.02	23.07	108.00	2.10	123.06
13 _д	16.63	0.82	159.40	0.71	66.95	15.31	82.96	1.97	93.49
14 _п	23.13	0.36	77.28	0.36	26.61	4.11	31.08	1.17	45.52
14 _д	32.34	0.21	15.27	0.11	4.57	1.16	5.84	1.11	14.15
15 _п	23.38	0.44	120.36	2.56	35.12	3.72	41.40	1.26	60.92
15 _д	34.07	0.22	4.17	0.09	0.80	0.56	1.45	1.01	10.05
16 _п	32.16	0.17	79.24	0.57	28.93	2.86	32.35	1.16	34.50
16 _д	34.32	0.52	4.01	0.05	1.16	0.47	1.68	1.47	2.42
17 _п	34.20	0.22	1.60	0.05	0.32	0.46	0.83	0.99	2.53
17 _д	34.36	0.23	2.40	0.01	0.66	0.30	0.97	1.11	4.53

Примечание: индексами “п” и “д” обозначены, соответственно, строки данных для поверхностных и придонных слоев воды.

минерализованная речная вода в нижнем течении Раздольной в период зимней межени 2020 г. была гидрокарбонатно-кальциевой. В районе разгрузки грунтовых вод (ст. 6, см. табл. 3) среди катионов в наибольшем количестве присутствует Na^+ ($\text{Na}^+/\text{TZ}^+ = 0.766$), а среди анионов – Cl^- ($\text{Cl}^-/\text{TZ}^- = 0.901$); ион-хлорные отношения макрокомпонентов хорошо согласуются с принятыми значениями для морской воды [27].

ВЫВОДЫ

1. Разгрузка СГВ является источником радионуклида ^{224}Ra и приурочена к наиболее глубоководному створу в вершине эстуария р. Раздольная.
2. Разгрузка СГВ формирует придонное течение осолоненных вод в направлении моря и положительную температурную аномалию, которая сопровождается снижением толщины льда на протяжении зоны смешения.

Таблица 3. Общий солевой состав (Σ_i , г/кг), концентрации (ммоль/кг) и весовые ион-хлорные отношения главных ионов в эстуарии р. Раздольная

№ станции	Σ_i	Cl^-	SO_4^{2-}	$\text{SO}_4^{2-}/\text{Cl}^-$	Na^+	Na^+/Cl^-	K^+	K^+/Cl^-	Ca^{2+}	$\text{Ca}^{2+}/\text{Cl}^-$	Mg^{2+}	$\text{Mg}^{2+}/\text{Cl}^-$
1 _п	0.19	0.37	0.23	1.66	0.66	1.15	0.07	0.19	0.63	1.92	0.33	0.61
3 _п	0.21	0.74	0.24	0.88	0.93	0.82	0.07	0.11	0.63	0.97	0.37	0.34
4 _п	0.21	0.73	0.24	0.90	0.93	0.83	0.07	0.11	0.63	0.98	0.36	0.34
5 _п	0.25	1.39	0.27	0.53	1.44	0.67	0.08	0.07	0.65	0.53	0.42	0.21
5 _д	0.52	5.83	0.48	0.22	4.88	0.54	0.15	0.03	0.72	0.14	0.82	0.10
6 _п	0.41	3.99	0.40	0.27	3.46	0.56	0.14	0.04	0.68	0.19	0.63	0.11
6 _д	24.05	373.10	19.66	0.14	319.61	0.56	6.01	0.02	7.15	0.02	38.65	0.07
7 _п	0.74	9.39	0.67	0.19	7.66	0.53	0.23	0.03	0.77	0.09	1.11	0.08
7 _д	23.81	370.39	19.48	0.14	314.47	0.55	5.84	0.02	7.08	0.02	38.87	0.07
8 _п	0.56	6.55	0.50	0.20	5.47	0.54	0.18	0.03	0.72	0.12	0.85	0.09
9 _п	0.64	7.81	0.57	0.20	6.43	0.53	0.19	0.03	0.74	0.11	0.96	0.08
10 _п	0.99	13.77	0.81	0.16	10.97	0.52	0.28	0.02	0.82	0.07	1.46	0.07
Стандартная морская вода [27]				0.14		0.56		0.02		0.02		0.07

Примечание: индексами “п” и “д” обозначены соответственно строки данных для поверхностных и придонных слоев воды.

3. Насыщение вод кислородом имеет отрицательную корреляцию с радионуклидом ^{224}Ra , что указывает на участие потока СГВ в формировании кислородного режима зоны смешения вод в эстуарии р. Раздольная в период ледостава.

4. В районе разгрузки СГВ отмечено повышение соотношения DIN/DIP и понижение соотношения DISi/DIN.

5. Состав стабильных изотопов и макрокомпонентов в районе разгрузки субмаринных грунтовых вод определяется смешением морских и речных вод.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента МК-153.2020.5, программы госадаптации ТОО ДВО РАН (рег. № 121-21500052-9, АААА-А20-120011090005-7).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Важова А.С., Зуенко Ю.И. Особенности распределения биогенных элементов вдоль градиента солености в эстуариях рек Суходол и Раздольная (залив Петра Великого, Японское море) // Известия ТИНРО. 2015. Т. 180. С. 226–235.
2. Гомоюнов К.А. Гидрологический очерк Амурского залива и реки Суйфуна // Производительные силы Дальнего Востока. Тр. 1-й конф. Владивосток, 1927. Вып. 2. С. 73–91.
3. Звалинский В.И., Недашковский А.П., Сагалаев С.Г. и др. Биогенные элементы и первичная продукция эстуария реки Раздольной (Амурский залив, Японского моря) // Биология моря. 2005. Т. 31. № 2. С. 107–116.
4. Звалинский В.И., Марьяш А.А., Тищенко П.Я. и др. Продукционные характеристики эстуария реки Раздольной в период ледостава // Известия ТИНРО. 2016. Т. 185. С. 155–174.
5. Кондратьева Л.М., Андреева Д.В., Уткина А.С. Изменение состава органических веществ в подземных водах в зоне речной фильтрации после наводнения // Геоэкология. 2018. № 6. С. 21–30.
6. Методы гидрохимических исследований основных биогенных элементов. М.: ВНИРО, 1988. 120 с.
7. Многолетние данные о режиме и ресурсах поверхностных вод суши. Л.: Гидрометеоиздат, 1986. Т. 1. Вып. 21. 387 с.
8. Михайлов В.Н. Гидрологические процессы в устьях рек. М.: ГЕОС, 1997. 176 с.
9. Михайлов В.Н., Горин С.Л. Новые определения, районирование и типизация устьевых областей рек и их частей—эстуариев // Водные ресурсы. 2012. Т. 39. № 3. С. 243–257.
10. Павлова Г.Ю., Тищенко П.Я., Ходоренко Н.Д. и др. Основной солевой состав и карбонатное равновесие в поровой воде осадков эстуария реки Раздольной (Амурский залив, Японское море) // Тихоокеанская геология. 2012. Т. 31. № 3. С. 69–80.
11. Павлова Г.Ю., Тищенко П.Я., Михайлик Т.А. и др. Гидрохимический режим эстуария реки Раздольной (Амурский залив, Японское море) // Вода: химия и экология. 2014. № 12 (78). С. 16–25.
12. Семкин П.Ю., Тищенко П.Я., Лобанов В.Б. и др. Структура и динамика вод в эстуарии реки Партизанской (Японское море) // Водные ресурсы. 2019. Т. 46. № 1. С. 24–34.
13. Семкин П.Ю., Тищенко П.Я., Лобанов В.Б. и др. Обмен вод в эстуарии реки Раздольной (Амурский за-

- лив, Японское море) в период ледостава // Известия ТИНРО. 2019. Т. 196. С. 123–137.
14. Симонов А.И. Гидрология и гидрохимия устьевых взморья. М.: Гидрометеиздат, 1969. 230 с.
 15. Тищенко П.Я., Вонг Ч.Ш., Волкова Т.И. и др. Карбонатная система эстуария реки Раздольной (Амурский залив Японского моря) // Биология моря. 2005. Т. 31. № 1. С. 51–60.
 16. Тищенко П.Я., Семкин П.Ю., Тищенко П.П. и др. Гипоксия придонных вод эстуария реки Раздольная // Доклады Академии наук. 2017. Т. 476. № 5. С. 576–580.
 17. Тищенко П.Я., Семкин П.Ю., Павлова Г.Ю. и др. Гидрохимия эстуария реки Туманной (Японское море) // Океанология. 2018. Т. 58. № 2. С. 192–204.
 18. Ферронский В.И., Поляков В.А. Изотопия гидросферы Земли. М.: Научный мир, 2009. 632 с.
 19. Чаркин А.Н., Дударев О.В., Салюк А.Н. и др. Короткоживущие изотопы ^{224}Ra и ^{223}Ra в системе река Анадырь – Берингово море // Доклады Академии наук. 2017. Т. 476. № 1. С. 51–54.
 20. Челноков Г.А., Харитоновна Н.А., Зыкин Н.Н., Верещагина О.Ф. Генезис подземных минеральных вод Раздольненского проявления (Приморский край) // Тихоокеанская геология. 2008. Т. 27. № 6. С. 65–72.
 21. Anderson M.P. Heat as a ground water tracer // Ground Water. 2005. V. 43. № 6. P. 951–968.
 22. Arndt S., Jørgensen B.B., La Rowe D.E. et al. Quantifying the degradation of organic matter in marine sediments: a review and synthesis // Earth-Science Reviews. V. 123. P. 53–86.
 23. Burnett W. C., Aggarwal P. K., Aureli A. et al. Quantifying submarine groundwater discharge in the coastal zone via multiple methods // Science of The Total Environment. 2006. V. 367. Is. 2–3. P. 498–543.
 24. Craig H. Isotopic variations in meteoric waters // Science. 1961. V. 133. №. 3465. P. 1702–1703.
 25. Funahashi I T., Kasai A., Ueno M., Yamashita Y. Effects of Short Time Variation in the River Discharge on the Salt Wedge Intrusion in the Yura Estuary, a Micro Tidal Estuary, Japan // Journal of Water Resource and Protection. 2013. V. 5. P. 343–348.
 26. Guo X., Xu B., Burnett W.C. et al. Does submarine groundwater discharge contribute to summer hypoxia in the Changjiang (Yangtze) River Estuary? // Science of the Total Environment. 2020. V. 719. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.137450>
 27. Guide to Best Practices for Ocean CO₂ Measurements / A.G. Dickson, C.L. Sabine, J.R. Christian (eds.). PICES Special Publication, 2007. 191 p.
 28. Jakobsen R., Postma D. In situ rates of sulfate reduction in an aquifer (Rømø, Denmark) and implications for the reactivity of organic matter // Geology. 1994. V. 22. № 12. P. 1101–1106.
 29. Larsen, F., Tran, L., Van Hoang, H. et al. Groundwater salinity influenced by Holocene seawater trapped in incised valleys in the Red River delta plain // Nature Geoscience. 2017. V. 10. P. 376–381.
 30. Luo X., Jiao J.J. Submarine groundwater discharge and nutrient loadings in Tolo Harbor, Hong Kong using multiple geotracer-based models, and their implications of red tide outbreaks // Water Research. 2016. V. 102. P. 11–31.
 31. Luo X., Jiao J.J., Moore W.S. et al. Significant chemical fluxes from natural terrestrial groundwater anthropogenic and fluvial input in a large-river deltaic estuary // Water Research. 2018. V. 144. P. 603–615.
 32. Moore W.S. Large groundwater inputs to coastal waters revealed by ^{226}Ra enrichments // Nature. 1996. V. 380. P. 612–614.
 33. Moore W.S. The subterranean estuary: a reaction zone of ground water and sea water // Marine Chemistry. 1999. V. 65. № 1–2. P. 111–125.
 34. Moore W.S. The effect of submarine groundwater discharge on the ocean // Annual Review of Marine Science. 2010. V. 2. P. 59–88.
 35. Moore W. S., Arnold R. Measurement of ^{223}Ra and ^{224}Ra in coastal waters using delayed coincidence counter // Journal of Geophysical Research. 1996. V. 101. P. 1321–1329.
 36. Parizi E., Hosseini S.M., Ataie-Ashtiani B., Simmons C.T. Vulnerability mapping of coastal aquifers to seawater intrusion: review, development and application // Journal of Hydrology. 2019. V. 570. P. 555–573.
 37. Regnier P., Dale A.W., Arndt S. et al. Quantitative analysis of anaerobic oxidation of methane (AOM) in marine sediments: a modeling perspective // Earth-Science Reviews. 2011. V. 106. № 1. P. 105–130.
 38. Seawater intrusion in coastal aquifers – concepts, methods and practices / J. Bear., Cheng A.H.-D, S. Sorek, D. Ouazar, I. Herrera (Eds.). The Netherlands, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht. 1999. P. 625.
 39. Shulkin V.M., Tishchenko P.Ya., Semkin P. Yu., Shvetsova M.G. Influence of river discharge and phytoplankton on the distribution of nutrients and trace metals in Razdolnaya River estuary, Russia // Estuarine, Coastal and Shelf Science. 2018. V. 211. P. 166–176.
 40. Spiteri C., Van Cappellen P., Regnier P. Surface complexation effects on phosphate adsorption to ferric iron oxyhydroxides along pH and salinity gradients in estuaries and coastal aquifers // Geochim. et Cosmochim. Acta. 2008. V. 72. P. 3431–3445.
 41. Shen Y., Xin P., Yu X. Combined effect of cutoff wall and tides on groundwater flow and salinity distribution in coastal unconfined aquifers // Journal of Hydrology. 2020. V. 581. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2019.124444>
 42. Taniguchi M., Burnett W.C., Cable J. E., Turner J.V. Investigation of submarine groundwater discharge // Hydrological Processes. 2002. V. 16. P. 2115–2129.
 43. Watanabe, K., Kasai, A., Antonio, E.S. et al. Influence of salt-wedge intrusion on ecological processes at lower trophic levels in the Yura Estuary, Japan // Estuarine, Coastal and Shelf Science. 2014. V. 139. P. 67–77.
 44. Wang X., Baskaran M., Su K., Du J. The important role of submarine groundwater discharge (SGD) to derive nutrient fluxes into River dominated Ocean Margins – The East China Sea // Marine Chemistry. 2018. V. 204. P. 121–132.
 45. Wang Y., Jiao J.J. Origin of groundwater salinity and hydrogeochemical processes in the confined Quaternary aquifer of the Pearl River Delta, China // Journal of Hydrology. 2012. V. 438. P. 112–124.

ISOTOPIC, HYDROLOGICAL AND HYDROCHEMICAL INDICATORS OF SUBMARINE GROUNDWATER DISCHARGE IN THE ESTUARY OF RAZDOLNAYA RIVER (AMURSKY BAY, SEA OF JAPAN) IN THE ICE COVERED PERIOD

P. Yu. Semkin^{a, #}, P. Ya. Tishchenko^a, A. N. Charkin^a, G. Yu. Pavlova^a, E. V. Anisimova^a, Yu. A. Barabanshchikov^a, T. A. Mikhailik^{a, b}, E. Yu. Tibenko^a, P. P. Tishchenko^a, M. G. Shvetsova^a, and E. M. Shkirnikova^a

^a Il'ichev Pacific Oceanological Institute, Far East Branch, Russian Academy of Sciences, ul. Baltiiskaya, 43, Vladivostok, 690041 Russia

^b St. Petersburg branch, VNIRO (GosNIORKH named after L.S. Berg) nab. Makarova, 26, St. Petersburg, 190053 Russia

[#]E-mail: pahno@list.ru

Geochemical, hydrological and hydrochemical studies of the water in the Razdolnaya River Estuary and the upper aquifer were made in the ice covered period of 2020. Submarine groundwater (SGD) was discovered on the basis of the activity of radionuclides ^{224}Ra at a distance of 22 km from the mouth river bar. In the groundwater and in the SGD region of estuary, the isotopic composition of water $\delta^{18}\text{O}$ and δD and the ratio of major ions of water were similar of the sea water. The direct current with a velocity of up to 15 cm/s predominates. High activity of ^{224}Ra in the range of 11.1 ± 0.1 to 2.2 ± 0.05 Bq/m³ and a height water temperature – plus 1.1°C in the bottom layer of the estuary indicate the flow of the saline water from the SGD area to the Amursky Bay. According to the measurements performed in 2014, the temperature increased to 2.5°C in the area of SGD influence during the winter season. The ice thickness decreased along the mixing zone to 20 cm (the ice thickness outside the mixing zone was 90 cm). A decrease in the oxygen saturation and a response in the ratios of the main nutrients were observed in the SGD area of the Razdolnaya Estuary. The main reason for SGD is the intrusion of sea water into the uppermost aquifer and its infiltration through sediments in the reach of river.

Keywords: ^{224}Ra , $\delta^{18}\text{O}$ and δD isotopes, submarine groundwater discharge (SGD), estuary, mixing zone, dissolved oxygen, nutrients, major ions of water

REFERENCES

1. Vazhova, A.S., Zuenko, Yu.I. *Osobennosti raspredeleniya biogennykh elementov vdol' gradienta solenosti v estuariyakh rek Sukhodol i Razdol'naya (zaliv Petra Velikogo, Yaponskoe more)* [Distribution of nutrients along the salinity gradient in the estuaries of the Sukhodol and Razdolnaya rivers (Peter the Great Bay, Sea of Japan)]. *Izvestiya TINRO*, 2015. V. 180. P. 226–235. (in Russian)
2. Gomoyunov, K.A. *Gidrologicheskii ocherk Amurskogo zaliva i reki Suifuna* [Hydrological studies of the Amur Bay and the Suifuna River]. *Proizvoditel'nye sily Dal'nego Vostoka. Tr. 1 konf* [Productive forces of the Far East. Proc. 1st Conf.]. Vladivostok, 1927. № 2. P. 73–91. (in Russian)
3. Zvalinskii, V.I., Nedashkovskii, A.P., Sagalaev, S.G. et al. *Biogennye elementy i pervichnaya produktsiya estuariya reki Razdol'noi (Amurskiy zaliv, Yaponskogomorya)* [Nutrients and primary production of the estuary of the Razdolnaya River (Amur Bay, Sea of Japan)]. *Biologiyamorya*, 2005. V. 31. № 2. P. 107–116. (in Russian)
4. Zvalinskii, V.I., Mar'yash, A.A., Tishchenko, P.Ya et al. *Produktsynnye kharakteristiki estuariya reki Razdol'noi v period ledostava* [Production patterns in the estuary of the Razdolnaya River in period of freezing]. *Izvestiya TINRO*, 2016. V. 185. P. 155–174. (in Russian)
5. Kondratyeva, L.M., Andreeva, D.V., Utkina, A.S. *Izmeneniye sostava organicheskikh veshchestv v podzemnykh vodakh v zone rechnoi fil'tratsii posle navodneniya* [Change in the composition of organic substances in groundwater in the river filtration zone after a flood]. *Geoekologiya*, 2018. № 6. P. 21–30. (in Russian)
6. *Metody gidrokhimicheskikh issledovaniy osnovnykh biogennykh elementov* [Methods of hydrochemical studies of nutrients]. Moscow, VNIRO, 1988, 120 p. (in Russian)
7. *Mnogoletnie dannye o rezhime i resursakh poverkhnostnykh vod sushi* [Long-term data on the regime and resources of land surface water]. Leningrad, Gidrometeoizdat, 1986. V. 1. № 21. 387 p. (in Russian)
8. Mikhailov, V.N. *Gidrologicheskie protsessy v ust'yakh rek* [Hydrological processes in river mouths]. Moscow, GEOS, 1997, 176 p. (in Russian)
9. Mikhailov, V.N., Gorin, S.L. *Novye opredeleniya, rayonirovaniye i tipizatsiya ust'yevykh oblastei rek i ikh chastei – estuariy* [New definitions, regionalization and typification of estuarine areas of rivers and their parts – estuaries]. *Vodnye resursy*, 2012. V. 39. № 3. P. 243–257. (in Russian)
10. Pavlova, G.Yu., Tishchenko, P.Ya., Khodorenko, N.D. et al. *Osnovnoi solevoi sostav i karbonatnoye ravnovesie v porovoi vode osadkov estuariya reki Razdol'noi (Amurskiy zaliv, Yaponskoye more)* [The main salt composition and carbonate equilibrium in pore water of sediments of the estuary of the Razdolnaya River (Amur Bay, Sea of Ja-

- pan)]. *Tikhookeanskaya geologiya*, 2012. V. 31. № 3. P. 69–80. (in Russian)
11. Pavlova, G.Yu., Tishchenko, P.Ya., Mikhailik, T.A. et al. *Gidrokhimicheskii rezhim estuariya reki Razdol'noi (Amurskii zaliv, Yaponskoye more)* [Hydrochemical regime of the estuary of the Razdolnaya River (Amur Bay, Sea of Japan)]. *Voda: khimiya i ekologiya*, 2014. № 12 (78). P. 16–25. (in Russian)
 12. Semkin, P.Yu., Tishchenko, P.Ya., Lobanov, V.B. et al. *Struktura i dinamika vod v estuarii reki Partizanskoi (Yaponskoye more)* [Water structure and dynamics in the estuary of the Partizanskaya River (Sea of Japan)]. *Vodnye resursy*, 2019. V. 46. № 1. P. 24–34. (in Russian)
 13. Semkin, P.Yu., Tishchenko, P.Ya., Lobanov, V. B. et al. *Obmen vod v estuarii reki Razdol'noi (Amurskii zaliv, Yaponskoye more) v period ledostava* [Water exchange in the estuary of the Razdolnaya River (Amursky Bay, Sea of Japan) during the ice covered period]. *Izvestiya TINRO*, 2019. V. 196. P. 123–137. (in Russian)
 14. Simonov, A.I. *Gidrologiya i gidrokhiymiya ust'yevogo vz-mor'ya* [Hydrology and hydrochemistry of the estuary]. Moscow, Gidrometeoizdat, 1969, 230 p. (in Russian)
 15. Tishchenko, P.Ya., Wong, C.Sh., Volkova, T.I. et al. *Karbonatnaya sistema estuariya reki Razdol'noi (Amurskii zaliv Yaponskogo morya)* [Carbonate system of the Razdolnaya River estuary (Amur Bay, Sea of Japan)]. *Biologiya morya*, 2005. V. 31. № 1. P. 51–60. (in Russian)
 16. Tishchenko, P.Ya., Semkin, P.Yu., Tishchenko, P.P. et al. *Gipoksiya pridonnykh vod estuariya reki Razdol'naya* [Hypoxia of bottom waters of the estuary of the Razdol'naya River] *Doklady Akademii nauk*, 2017. V. 476. № 5. P. 576–580. (in Russian)
 17. Tishchenko, P.Ya., Semkin, P.Yu., Pavlova, G.Yu. et al. *Gidrokhiymiya estuariya reki Tumannoi (Yaponskoye more)* [Hydrochemistry of the estuary of the Tuman-naya River (Sea of Japan)]. *Okeanologiya*, 2018. V. 58. № 2. P. 192–204. (in Russian)
 18. Ferronskii, V.I., Polyakov, V.A. *Izotopiya gidrosfery Zemli* [Isotopes in the Earth's hydrosphere]. Moscow, Nauchnyi mir Publ., 2009, 632 p. (in Russian)
 19. Charkin, A.N., Dudarev, O.V., Salyuk, A.N. et al. *Korotkozhivushchie izotopy ^{224}Ra i ^{223}Ra v sisteme reka Anadyr' – Beringovo more* [Short-lived isotopes ^{224}Ra and ^{223}Ra in the Anadyr River - Bering Sea system]. *Doklady Akademii nauk*, 2017. V. 476. № 1. P. 51–54. (in Russian)
 20. Chelnokov, G.A., Kharitonova, N.A., Zykina, N.N., Vereshchagina, O.F. *Genezis podzemnykh mineral'nykh vod Razdol'nenskogo proyavleniya (Primorskii kray)* [Genesis of the mineral groundwater of the Razdol'nenskii occurrence in Primorye]. *Tikhookeanskaya geologiya*, 2008. V. 27. № 6. P. 65–72. (in Russian)
 21. Anderson, M.P. Heat as a ground water tracer. *Ground Water*, 2005. V. 43. № 6. P. 951–968.
 22. Arndt, S., Jørgensen, B.B., La Rowe, D.E. et al. Quantifying the degradation of organic matter in marine sediments: a review and synthesis. *Earth-Science Reviews*, 2013. V. 123. P. 53–86.
 23. Burnett, W. C., Aggarwal, P. K., Aureli, A. et al. Quantifying submarine groundwater discharge in the coastal zone via multiple methods. *Science of The Total En.*, 2006. V. 367. Iss. 2–3. P. 498–543.
 24. Craig, H. Isotopic variations in meteoric waters. *Science*, 1961. V. 133. № 3465. P. 1702–1703.
 25. Funahashi, T., Kasai, A., Ueno, M., Yamashita, Y. Effects of short time variation in the river discharge on the salt wedge intrusion in the Yura estuary, a micro tidal estuary, Japan. *Journal of Water Resource and Protection*, 2013. V. 5. P. 343–348.
 26. Guo, X., Xu, B., Burnett, W.C. et al. Does submarine groundwater discharge contribute to summer hypoxia in the Changjiang (Yangtze) River Estuary? *Science of The Total Environment*, 2020. V. 719:137450. DOI:10.1016/j.scitotenv.2020.137450
 27. Guide to best practices for ocean CO₂ measurements. A.G. Dickson, C.L. Sabine, J.R. Christian, Eds., ICS-ES Special Publication, 2007. 191 p.
 28. Jakobsen, R., Postma, D. In situ rates of sulfate reduction in an aquifer (Rømø, Denmark) and implications for the reactivity of organic matter. *Geology*, 1994. V. 22. № 12. P. 1101–1106.
 29. Larsen, F., Tran, L., Van Hoang, H. et al. Groundwater salinity influenced by Holocene seawater trapped in incised valleys in the Red River delta plain. *Nature Geoscience*, 2017. V. 10. P. 376–381.
 30. Luo, X., Jiao, J.J. Submarine groundwater discharge and nutrient loadings in Tolo Harbor, Hong Kong using multiple geotracer-based models, and their implications of red tide outbreaks. *Water Research*, 2016. V. 102. P. 11–31.
 31. Luo, X., Jiao, J.J., Moore, W.S. et al. Significant chemical fluxes from natural terrestrial groundwater rival anthropogenic and fluvial input in a large-river deltaic estuary. *Water Research*, 2018. V. 144. P. 603–615.
 32. Moore, W.S. Large groundwater inputs to coastal waters revealed by ^{226}Ra enrichments. *Nature*, 1996. V. 380. P. 612–614.
 33. Moore, W.S. The subterranean estuary: a reaction zone of ground water and sea water. *Marine Chemistry*, 1999. V. 65. № 1–2. P. 111–125.
 34. Moore, W.S. The effect of submarine groundwater discharge on the ocean. *Annual Review of Marine Science*, 2010. V. 2. P. 59–88.
 35. Moore, W. S., Arnold R. Measurement of ^{223}Ra and ^{224}Ra in coastal waters using delayed coincidence counter. *Journal of Geophysical Research*, 1996. V. 101. P. 1321–1329.
 36. Parizi, E., Hosseini, S.M., Ataie-Ashtiani, B., Simmons, C.T. Vulnerability mapping of coastal aquifers to seawater intrusion: review, development and application. *Journal of Hydrology*, 2019. V. 570. P. 555–573.
 37. Regnier, P., Dale, A.W., Arndt, S., et al. Quantitative analysis of anaerobic oxidation of methane (AOM) in marine sediments: a modeling perspective. *Earth-Science Reviews*, 2011. V. 106. № 1. P. 105–130.
 38. Seawater intrusion in coastal aquifers – concepts, methods and practices. J. Bear., Cheng A.H.-D, S. Sorek, D. Ouazar, I. Herrera, Eds. The Netherlands, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht. 1999. 625 p.
 39. Shulkin, V.M., Tishchenko, P.Ya., Semkin, P.Yu., Shvetsova, M.G. Influence of river discharge and phytoplankton on the distribution of nutrients and trace

- metals in Razdolnaya River estuary, Russia. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 2018. V. 211. P. 166–176.
40. Spiteri, C., Van Cappellen, P., Regnier, P. Surface complexation effects on phosphate adsorption to ferric iron oxyhydroxides along pH and salinity gradients in estuaries and coastal aquifers. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 2008. V. 72. P. 3431–3445.
41. Shen Y., Xin P., Yu X. Combined effect of cutoff wall and tides on groundwater flow and salinity distribution in coastal unconfined aquifers // *Journal of Hydrology*. 2020. V. 581. DOI:10.1016/j.jhydrol.2019.124444
42. Taniguchi, M., Burnett, W.C., Cable, J. E., Turner, J.V. Investigation of submarine groundwater discharge. *Hydrological Processes*, 2002. V. 16. P. 2115–2129.
43. Watanabe, K., Kasai, A., Antonio, E.S. et al. Influence of salt-wedge intrusion on ecological processes at lower trophic levels in the Yura Estuary, Japan. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 2014. V. 139. P. 67–77.
44. Wang, X., Baskaran, M., Su K., Du, J. The important role of submarine groundwater discharge (SGD) to derive nutrient fluxes into River dominated Ocean Margins – The East China Sea. *Marine Chemistry*, 2018. V. 204. P. 121–132.
45. Wang, Y., Jiao, J.J. Origin of groundwater salinity and hydrogeochemical processes in the confined Quaternary aquifer of the Pearl River Delta, China. *Journal of Hydrology*, 2012. V. 438. P. 112–124.