

А.И. Рябинин, Ю.А. Мальченко, Л.В. Салтыкова

Поля концентраций микроэлементов в прибрежных водах Черного моря у западного и южного побережий Крыма в 1990 – 2002 годах

Впервые получены данные о содержании и пространственно-временных изменениях в распределении 27 микроэлементов (Sc, Cr, Mn, Fe, Ni, Co, Cu, Zn, As, Mo, Ag, Cd, Sn, Se, Sb, Ba, La, Ce, Sm, Eu, Tb, Hf, Hg, Pb, Au, Th, U) и Sr в водах у западного и южного побережий Крыма. Данные о содержании микроэлементов получены с использованием многоэлементного экстракционно-нейтронно-активационного анализа, о содержании стронция – с использованием рентгенорадиометрического анализа. Приведены оценки средних величин и пространственно-временных изменений полей концентраций изученных элементов различного масштаба. Показано влияние сточных вод на мелкомасштабные изменения в распределении изученных элементов.

В 1990 – 2000 гг. в период мониторинга морских прибрежных вод у Южного берега Крыма [1] (Ялтинский, Гурзуфский и Симеизский полигоны) и вод крымских водохранилищ [2] были изучены структура и характеристики изменчивости гидрохимических полей концентраций Sc, Cr, Mn, Fe, Ni, Co, Cu, Zn, As, Mo, Ag, Cd, Sn, Se, Sb, Ba, La, Ce, Sm, Eu, Tb, Hf, Hg, Pb, Au, Th, U и Sr. По аналогичной программе в 1990 – 2002 гг. по заказу Производственного предприятия водопроводно-канализационного хозяйства (ППВКХ) г. Евпатории впервые проводился мониторинг элементного состава вод в Каламитском заливе (на полигоне в прибрежных водах около г. Евпатории) и в озере Донузлав. В прибрежных водах у пос. Симеиз в 2002 г. аналогичный мониторинг проведен по заказу ППВКХ г. Ялты.

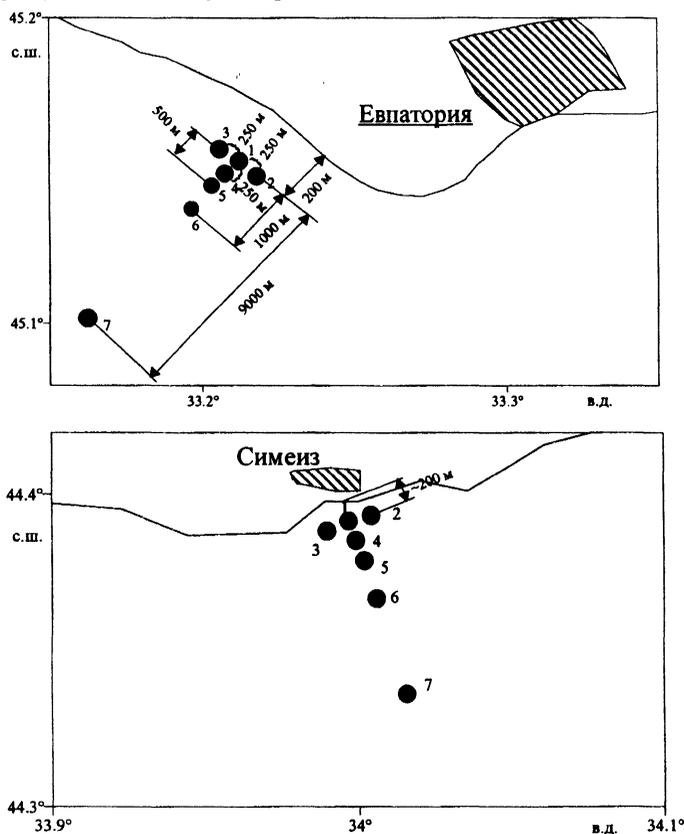
Цель исследований – изучение структуры и характеристик пространственно-временной изменчивости гидрохимических полей концентраций 28 указанных выше элементов в водах Каламитского и Симеизского заливов, а также в лагуне оз. Донузлав. Изученные объекты являются техногенно-нагруженными соответствующими выпусками сточных вод и, очевидно, помимо разницы в географическом положении, характеризуются различным водообменом с прилегающими акваториями и морем в целом. Также целью исследования является выявление возможного влияния на структуру гидрохимических полей элементного состава грунтовых вод Крыма и прибрежных морских вод северо-западной части Черного моря.

Методы исследований

Мониторинг осуществлялся на 7 гидрохимических станциях около Евпатории (западный полигон) и у пос. Симеиз (южный полигон), а также на 4 станциях в водах оз. Донузлав. Схемы расположения станций, установленных в соответствии с [3], около Евпатории и Симеиза представлены на рис. 1.

© А.И. Рябинин, Ю.А. Мальченко, Л.В. Салтыкова, 2008

Станции 1 на полигонах расположены в районах глубоководных выпусков сточных вод. Станции 7 – фоновые, удаленные от станций 1 на расстояние 5 миль. Станции 2 – 6 на обоих полигонах (расстояния между ними идентичны) характеризуют динамику миграции элементов.



Р и с. 1. Расположение станций и их номера на морских полигонах

Время проведения мониторинга на западном полигоне и в оз. Донузлав – апрель 1990 и 1991 гг., июнь 1992 г., июль 1994 г., сентябрь 1999 г. и август 2002 г., на южном полигоне – август 1991 г., сентябрь 1992 г., август 1994 г., сентябрь 1999 г. и октябрь 2002 г.

Использовались ядерно-физические методы с предварительной физико-химической подготовкой проб к облучению реакторными нейтронами (для нейтронно-активационного анализа) и источниками γ -излучения (для рентгенорадиометрического анализа). Методы отбора проб и их анализ на содержание Sc, Cr, Mn, Fe, Ni, Co, Cu, Zn, As, Mo, Ag, Cd, Sn, Se, Sb, Ba, La, Ce, Sm, Eu, Tb, Hf, Hg, Pb, Au, Th, U и Sr представлены в [1].

Ядерно-физический анализ выполнялся в Институте ядерной физики АН Узбекистана (пос. Улугбек) Е.А. Даниловой, А.А. Кистом, Л.И. Жук в лаборатории активационного анализа. Отбор проб и их физико-химический анализ в разные годы проводился в Морском отделении УкрНИГМИ Е.А. Лазаревой, А.Г. Пономаревой.

Результаты и их обсуждение

Рассчитанные величины средних концентраций элементов, границы доверительного интервала при $P = 0,95$ и уровни значимости расхождения средних значений концентраций в массивах поверхностного и придонного горизонтов в водах обоих полигонов и оз. Донузлав в 1990 – 2002 гг. представлены в табл. 1.

Величины уровней значимости рассчитывались как отношение t/t_k , где t_k – табличное значение t -критерия, а t , в свою очередь, находилась по формуле (1) из [4]:

$$t = \frac{|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|}{\sqrt{S^2}} \sqrt{\frac{n_1 n_2}{n_1 + n_2}}, \quad (1)$$

где \bar{x}_1, \bar{x}_2 – средние значения концентраций микроэлементов в сравниваемых массивах; n_1, n_2 – количество значений, использованное в сравниваемых массивах для вычисления среднего значения; $S^2 = \frac{(n_1 - 1)S_{x_1}^2 + (n_2 - 1)S_{x_2}^2}{n_1 + n_2 - 2}$ –

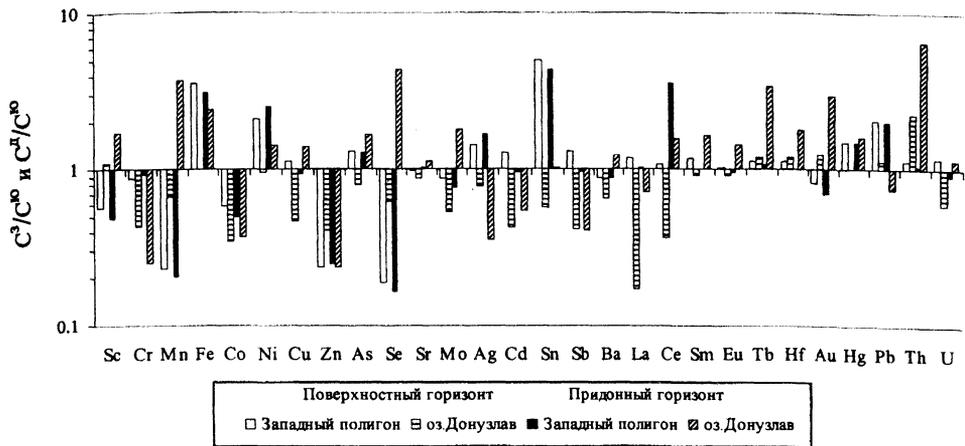
средневзвешенная дисперсия массивов сравниваемых значений.

Из представленных в табл. 1 данных видно, что отношение $t/t_k > 1$ (расхождения значимы) на указанных горизонтах характерно только для следующих элементов на двух полигонах:

- Mn, Co, Cu, As, Mo, Se, Au, Pb – около пос. Симеиз,
- Mn, Fe, Cu, As, Se, Mo, Ba, Sm, Tb, Au, Hg, Th – в оз. Донузлав.

К элементам, концентрация которых в морских водах нормирована, относятся: Cr (ПДК 19,2 нМ), Mn (910,7), Fe (896,1), Co (85,0), Ni (170,3), Cu (78,7), Zn (764,0), As (133,5), Cd (89,0), Ba (14567), Hg (0,50), Pb (48,3), Sr (114155) [5]. Превышение ПДК на западном полигоне наблюдалось у Cr, Fe, Cu, Ni (придонный горизонт), на южном полигоне – у Cr, Cu, Zn, в оз. Донузлав – у Mn, Fe (придонный горизонт), Cu, Zn (оба горизонта). Таким образом, воды трех районов нельзя назвать экологически благополучными по всем исследованным показателям.

Различия полей концентраций изученных элементов можно определять также величинами отношений их средних значений. По данным табл. 1 рассчитаны отношения C^{10}/C^3 , C^{10}/C^d , C^d/C^3 . Анализ полученных результатов показал, что $C^{10} > C^3$ для 10 элементов, $C^{10} < C^3$ для 11 других элементов, для остальных 7 элементов это отношение неоднозначно (на одном горизонте $C^{10} > C^3$, на другом $C^{10} \leq C^3$). Для C^{10}/C^d картина следующая: $C^{10} > C^d$ для 5 элементов, $C^{10} < C^d$ также для 5 элементов, для остальных 18 элементов это отношение неоднозначно. Для C^d/C^3 результаты другие: $C^d > C^3$ для 8 элементов, $C^d < C^3$ для 10 элементов, для остальных 10 элементов величины этих отношений не совпадают в вертикальном профиле поля. В качестве иллюстрации на рис. 2 представлена диаграмма отношений C^3/C^{10} и C^d/C^{10} для каждого элемента. Видно, что воды западного полигона и оз. Донузлав по сравнению с водами южного полигона содержат меньше Cr, Co, Zn и больше Fe, Ni, Tb, Hf, Hg, Th.



Р и с. 2. Отношение средних концентраций элементов на западном полигоне (C^3) и в оз. Донузлав (C^{10}) к их содержанию на южном полигоне (C^{i0})

Различия в качестве вод рассматриваемых районов по изученным элементам характеризуются величинами отношений концентраций, представленных в табл. 1, к кларкам элементов, содержащихся в водах Мирового океана [6] и Черного моря [7 – 11]. На рис. 3 – 5 представлены диаграммы отношений (табл. 1) каждого элемента к кларкам Мирового океана ($C/\text{кларк}$) и Черного моря ($C/\text{кларк-ч}$). Для расчета кларк-ч нами взяты данные по 16 наиболее изученным элементам (Cr, Mn, Fe, Ni, Co, Zn, As, Sr, Mo, Ag, Cd, Sb, Hg, Pb, Th, U).

Согласно рис. 3, Cu, Sr, Ag, Sn, Ce, Sm, Eu, Tb, Pb в период мониторинга постоянно содержались в водах западного полигона в количествах, превышающих значения кларков.

Величины отношений $C/\text{кларк-ч}$ и $C/\text{кларк}$ на диаграмме рис. 3 значительно отличаются. Из 16 элементов, для которых можно провести такое сравнение, только у Fe, Mo и Th $C/\text{кларк-ч} > C/\text{кларк}$ и $C/\text{кларк-ч} > 1$. Одинаковые значения $C/\text{кларк}$ и $C/\text{кларк-ч}$ характерны для As и U, что, очевидно, связано с равенством их средних концентраций.

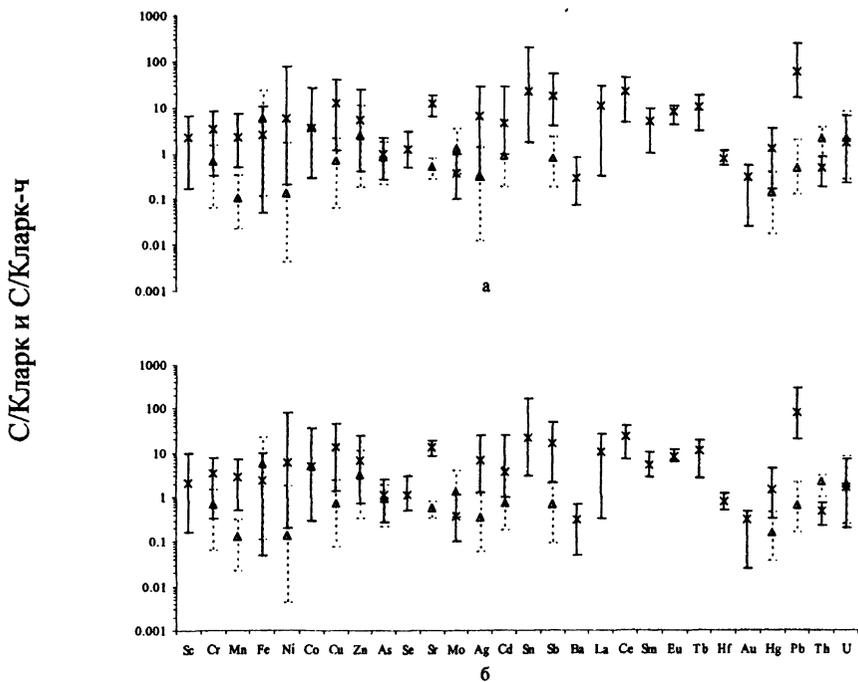
Согласно рис. 4, в период мониторинга в водах южного полигона количество Ni, Cu, Zn, Se, Sb, Ag, Cd, La, Ce, Sm, Eu и Pb на поверхности было выше значений кларков, на придонном горизонте – так же, за исключением Se, Ag, Sm. Характерным, на наш взгляд, является и отсутствие элементов, концентрации которых были ниже значений их кларков. В водах обоих горизонтов отношение $C/\text{кларк-ч}$ (рис. 4) больше 1 для Fe, Co, Zn, Mo, Th и U. При этом неравенство $C/\text{кларк-ч} > C/\text{кларк}$ справедливо только для Fe, Mo и Th, а для U величины отношений равны.

Таким образом, сравнение рис. 3 и 4 показывает, что по обсуждаемым критериям воды изученных акваторий характеризуются качественными различиями элементного состава.

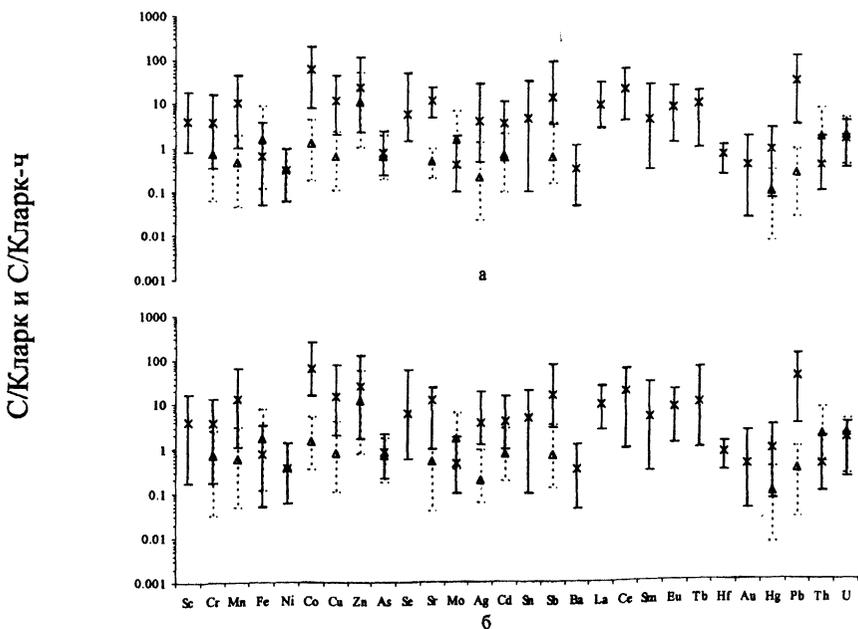
Средние значения концентраций элементов (нМ), границы доверительных интервалов и уровень значимости расхождения на поверхностном и придонном горизонтах (t/t_k) в водах Черного моря в 1990 – 2002 гг.

Элемент	Западный полигон (у г. Евпатория)			Озеро Донузлав			Южный полигон (у пос. Симеиз)		
	поверхностный горизонт	придонный горизонт	t/t_k	поверхностный горизонт	придонный горизонт	t/t_k	поверхностный горизонт	придонный горизонт	t/t_k
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Скандий	0,031 ± 0,006	0,027 ± 0,006	0,5	0,059 ± 0,065	0,101 ± 0,057	0,6	0,054 ± 0,008	0,058 ± 0,008	0,4
Хром	20 ± 4	19 ± 3	0,0	10 ± 7	5 ± 2	0,7	22 ± 3	21 ± 2	0,2
Марганец	8,5 ± 2,1	9,4 ± 2,2	0,3	24,7 ± 10,1	182 ± 83,8	2,2	37,3 ± 4,3	49 ± 7,5	1,4
Железо	910 ± 340	810 ± 300	0,2	260 ± 80	690 ± 270	1,7	260 ± 30	280 ± 30	0,5
Кобальт	5,1 ± 4	4,8 ± 3,6	0,1	3,1 ± 1,9	3,9 ± 2,7	0,3	8,9 ± 0,8	10,4 ± 0,9	1,2
Никель	107 ± 51	138 ± 65	0,4	49 ± 21	79 ± 34	0,9	51 ± 6	56 ± 7	0,5
Медь	102 ± 26	103 ± 23	0,0	43 ± 33	154 ± 74	1,6	92 ± 9	110 ± 16	1,0
Цинк	400 ± 100	500 ± 100	0,4	700 ± 400	500 ± 300	0,5	1800 ± 300	2100 ± 300	0,8
Мышьяк	50 ± 9	54 ± 9	0,4	30 ± 19	75 ± 21	1,8	38 ± 4	45 ± 4	1,2
Селен	3,3 ± 0,7	3,1 ± 0,7	0,1	10,9 ± 8,4	77,6 ± 35,7	2,1	17,4 ± 3,7	17,7 ± 4,3	0,1
Молибден	38 ± 8	36 ± 7	0,2	23 ± 13	92 ± 37	2,0	43 ± 4	51 ± 6	1,1
Серебро	2,4 ± 0,8	2,5 ± 0,7	0,1	1,3 ± 1,2	0,6 ± 0,3	0,7	1,7 ± 0,3	1,6 ± 0,2	0,4
Кадмий	4 ± 2	3,1 ± 1,5	0,4	1,3 ± 0,5	1,9 ± 0,7	0,7	3,1 ± 0,3	3,4 ± 0,4	0,6

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Олово	1,87 ± 1,17	1,72 ± 0,94	0,1	0,21 ± 0,11	0,44 ± 0,26	0,9	0,38 ± 0,06	0,43 ± 0,06	0,6
Сурьма	35 ± 9	34 ± 8	0,1	11 ± 2	13 ± 6	0,3	27 ± 4	32 ± 4	0,9
Барий	42 ± 7	46 ± 8	0,3	31 ± 15	62 ± 18	1,5	48 ± 6	50 ± 6	0,2
Лантан	0,24 ± 0,05	0,24 ± 0,05	0,1	0,14 ± 0,13	0,15 ± 0,07	0,1	0,2 ± 0,02	0,22 ± 0,02	0,6
Церий	0,17 ± 0,02	0,17 ± 0,02	0,2	0,11 ± 0,08	0,15 ± 0,06	0,4	0,15 ± 0,02	0,05 ± 0,01	6,1
Самарий	0,0018 ± ± 0,0002	0,0018 ± ± 0,0002	0,2	0,0014 ± ± 0,0007	0,0030 ± ± 0,0009	1,6	0,0015 ± ± 0,0003	0,0018 ± ± 0,0003	0,7
Европий	0,0044 ± ± 0,0002	0,0044 ± ± 0,0002	0,1	0,0039 ± ± 0,0008	0,0066 ± ± 0,0044	0,7	0,0043 ± ± 0,0004	0,0046 ± ± 0,0004	0,5
Тербий	0,0068 ± ± 0,0005	0,0070 ± ± 0,0006	0,2	0,0072 ± ± 0,0027	0,0219 ± ± 0,0163	1,0	0,0061 ± ± 0,0002	0,0065 ± ± 0,0006	0,7
Гафний	0,0309 ± ± 0,0016	0,0312 ± ± 0,0019	0,1	0,0329 ± ± 0,0135	0,0555 ± ± 0,0366	0,7	0,0274 ± ± 0,0009	0,0309 ± ± 0,0012	2,4
Золото	0,0063 ± ± 0,0008	0,0064 ± ± 0,0009	0,1	0,0099 ± ± 0,0054	0,0266 ± ± 0,0143	1,3	0,0078 ± ± 0,0006	0,0091 ± ± 0,001	1,1
Ртуть	0,2 ± 0,04	0,22 ± 0,04	0,3	0,13 ± 0,07	0,23 ± 0,07	1,1	0,13 ± 0,02	0,14 ± 0,02	0,4
Свинец	8,8 ± 2,5	11 ± 3	0,6	4,8 ± 2,9	4,3 ± 1,4	0,1	4,3 ± 0,6	5,8 ± 0,6	1,9
Торий	0,022 ± ± 0,002	0,021 ± ± 0,002	0,2	0,044 ± ± 0,01	0,128 ± ± 0,047	2,0	0,019 ± ± 0,002	0,02 ± ± 0,002	0,1
Уран	23,2 ± 6,7	21,3 ± 5,4	0,2	11,8 ± 7,5	25,2 ± 18,1	0,8	20 ± 1,5	21,8 ± 1,9	0,8
Строн- ций	28400 ± ± 2500	30000 ± ± 2100	0,5	25300 ± ± 12300	34200 ± ± 17300	0,5	29000 ± ± 1400	30400 ± ± 1500	0,7
Sc – U	1775	1867	–	1216	1956	–	2417	2834	–
Sc – U	Σ 3642		–	Σ 3178		–	Σ 5251		–



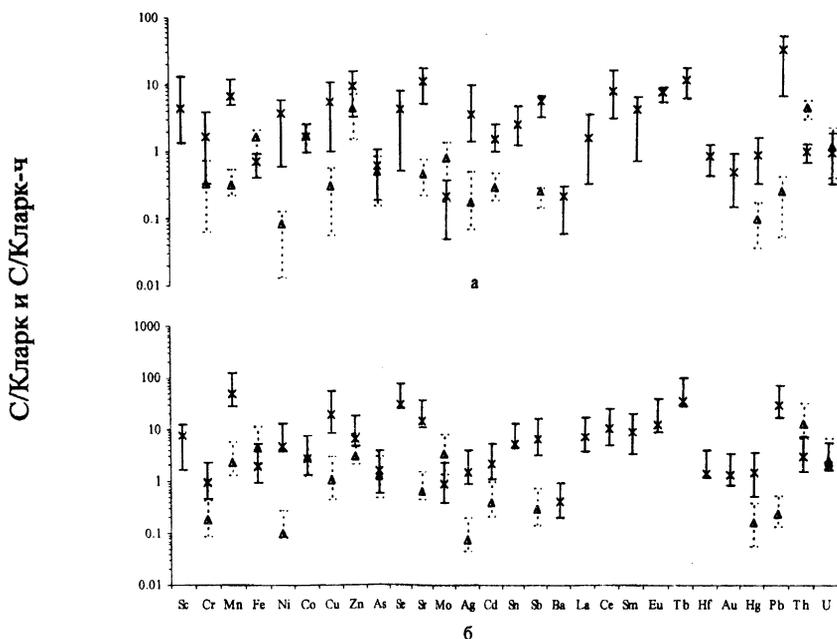
Р и с. 3. Отношение концентраций элементов на западном полигоне к их кларкам в Мировом океане ($C/C_{\text{Кларк}}$, сплошная) и в открытых районах Черного моря ($C/C_{\text{Кларк-ч}}$, пунктир): а – поверхностный горизонт, б – придонный слой



Р и с. 4. То же, что на рис. 3, для южного полигона

В оз. Донузлав постоянно содержались Sc, Mn, Ni, Cu, Zn, Se, Sr, Ag, Cd, Sn, La, Ce, Sm, Eu, Tb, Pb, Th в количествах, превышающих значения кларков (рис. 5). В то же время содержание Se, La, Sm и Th превышало величину кларков только на поверхности. Средние концентрации равнялись при этом кларкам Fe, Hf, Hg, Th и U на поверхности, Cr и Mo – в придонном слое. Концентрации ниже кларков были свойственны Fe, Ba, As, Mo, Au на поверхности и Ba – на придонном горизонте.

Как и для рассмотренных ранее акваторий, отношения $C/\text{кларк-ч}$ и $C/\text{кларк}$ на рис. 5 отличаются. Только для Th, Fe, Co и Zn на поверхности и для Mn, Fe, Co, Zn и Th на придонном горизонте выполняются условия $C/\text{кларк-ч} > C/\text{кларк}$ или $C/\text{кларк-ч} > 1$, а для U – $C/\text{кларк-ч} = C/\text{кларк}$.



Р и с. 5. То же, что на рис. 3, для оз. Донузлав

Сравнение рис. 5 с рис. 3 и 4 показывает, что оз. Донузлав значительно отличается по содержанию изученных элементов от обоих полигонов. Все три района по некоторым элементам различаются также интервалом временной изменчивости значений $C/\text{кларк}$. Например, для Fe, Co, Cu, Ni, Zn, Mo, Cd, Sn, Sc, Sb, La, Ba, Au, Hg, Pb, U на двух полигонах значения колеблются в широких пределах (один и более математических порядков). Для Se, Ce, Sm, Eu, Tb, Hf, Th в водах западного полигона интервалы изменчивости $C/\text{кларк}$ были менее одного порядка. На южном полигоне величины $C/\text{кларк}$ были такими же только у Hf. В водах оз. Донузлав, отличающегося от других рассматриваемых акваторий ограниченным водообменом с Черным морем, пределы изменчивости $C/\text{кларк}$ для большинства элементов не превышали одного порядка, что значительно меньше, чем в водах Каламитского и Симеизского заливов (рис. 3 – 5).

Как следует из представленных данных, поля концентраций элементов VI и VII групп периодической системы Менделеева заметно различаются по своим миграционным и океанологическим характеристикам. Так, например, для U пределы колебания С/кларк наибольшие на западном полигоне, меньше – на южном и совсем незначительные – в оз. Донузлав; для Th пределы колебания С/кларк наибольшие на южном полигоне, наименьшие – на западном и в оз. Донузлав. Характерными являются высокие концентрации Pb во всех рассматриваемых районах. По значениям С/кларк по сравнению с другими элементами Pb преобладает на обоих горизонтах на западном полигоне. На южном полигоне значение С/кларк у Pb так же максимально, как и у Zn и Ni. В оз. Донузлав значение С/кларк у свинца по сравнению с другими элементами максимально на поверхности, на придонном горизонте оно также имеет наиболее высокое значение наряду с Tb, Se, Co, Mn. Поведение Hg отличается от других элементов, т.к. значения С/кларк во всех трех районах составляют ~1.

Редкий рассеянный элемент Hf, концентрации которого на западном полигоне и в оз. Донузлав определены впервые, согласно представленным данным, практически не имеет пространственно-временной изменчивости. Его содержание во всех районах совпадает с кларком.

Содержание группы редкоземельных элементов La, Ce, Sm, Eu, Tb, также определенных впервые, во всех трех районах характеризуется высокой пространственно-временной изменчивостью. Однако относительно легкий редкоземельный элемент Sc, также определенный впервые, по своим геохимическим характеристикам отличается от лантанидов, так как его значения С/кларк лежат в пределах 1 – 10. В водах же оз. Донузлав на придонном горизонте характеристики Sc, La, Ce и Th практически совпадают.

Расчеты суммарных концентраций 27 микроэлементов (табл. 1) на поверхности, придонном горизонте и по всей толще, выполненные по аналогии с [12], показали, что содержание микроэлементов в водах западного полигона на 30 % меньше, чем в водах южного полигона. При этом на поверхностных горизонтах всех рассматриваемых районов сумма микроэлементов меньше, чем у дна, соответственно на 15; 5 и 38% (оз. Донузлав). Сравнение аналогичных данных по Sr также показывает, что на поверхности его концентрации более низкие, чем на придонном горизонте. Они составляют 95; 92 и 74 % от содержания в придонных водах. Однако суммарное содержание этого элемента практически одинаково во всех трех районах (в пределах 59445 – 59490 нМ).

Различные геохимические характеристики районов, по-видимому, определяются географической близостью к Крымскому п-ову, различной антропогенной нагрузкой, а также водообменом с открытой частью Черного моря. Как показано в работе [13] на примере полей концентраций соединений биогенных элементов, влияние Крыма может проявляться, например, поступлением грунтовых вод, которые были исследованы нами на содержание микроэлементов и Sr в 1989 и 1990 гг. [12]. Обобщенные результаты этих исследований представлены на рис. 6, из которого видно, что Cr, Co, Ag, Se, Cd, Ce, Pb содержались в количествах 100 нМ и более, а Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Mo, Ba, Hg – более 1000 нМ. Некоторые из этих элементов нормируются величиной ПДК [5].

Величины концентраций элементов (нМ) в 2002 г.

Элемент	Станции на западном полигоне					Станции в оз. Донузлав				
	1		5		7	море	фоновая станция		вход в лагуну	выход из лагуны
	В	Н	В	В	Н	В	В	Н	В	В
Cr	1,0	0,8	0,6	2,1	0,4	<0,02	0,7	0,8	0,08	0,6
Mn	1,3	4,0	1,45	1,8	0,9	0,7	1,8	8,0	11,3	5,5
Fe	367	902	394	213	555	102	150	338	197	174
Co	0,34	2,0	0,2	0,3	0,9	0,3	0,4	0,6	1,2	1,2
Ni	13,6	196	13,6	13,6	40,9	10	40,9	80	13,6	30,7
Cu	42,5	141,7	21,7	22	88,6	28	30,8	88,6	99,6	109
Zn	145	292	37	65,7	355	36,7	24,5	13,8	144	144
As	0,3	0,9	0,3	0,3	0,65	0,15	0,3	0,65	1,1	0,3
Hg	0,1	0,15	<0,05	<0,05	0,1	<0,05	0,05	1,5	0,15	0,1
Pb	5,31	8,7	2,9	2,4	5,31	3,4	5,8	4,3	4,8	4,8
Ag	0,6	3,7	0,3	0,2	1,8	0,9	1,1	0,3	1,7	1,3
Cd					<0,09					
Mo					<5,2·10 ⁻⁸					
Se	0,013	0,013	0,025	0,013	0,013	0,013	0,013	0,013	0,013	0,013
Sc					<0,002					
Sb	0,082	0,082	0,082	0,164	0,082	0,082	0,057	0,080	0,080	0,164
Hf	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
La					<7·10 ⁻³					
Tb	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Eu	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Th	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
U	1,9	-	0,8	0,7	1,2	<4·10 ⁻⁴	<4·10 ⁻⁴	<4·10 ⁻⁴	0,2	<4·10 ⁻⁴
Sr	15525	20776	18496	32192	29909	20776	14384	19292	653	6849

Элемент	Станции на южном полигоне					КОС Симеиза			
	1		2, 3		7		Сточная вода на входе	Сточная вода на выходе	Сухой активный ил, нМ/кг
	В	Н	В	Н	В	Н			
Cr	0,77	10,8	1,35	2,9	2,1	2,3	4,4	4,5	577·10 ³
Mn	0,54	<0,18	0,72	1,98	1,26	1,26	71	2	4,2·10 ⁶
Fe	335,9	1285	738,3	1328	1210,6	1177,8	2598	630	467·10 ⁶
Co	0,017	3,22	1,70	3,22	2,20	2,38	2	1,2	128·10 ³
Ni	4869	316,8	517,9	569,0	507,7	406,5	13,5	68	851800
Cu	38,3	54,2	29,9	118	15,1	87,7	107	60	78400
Zn	448	871,6	993,9	475,5	431,7	775,2	278	642	<1,53·10 ⁶
As	<1,33	4,00	2,67	8,00	1,33	5,34	12	<1,33	66755
Hg	0,2	0,05	0,1	0,15	0,1	0,1	0,15	0,75	<4985
Pb	1,9	3,37	2,4	5,3	0,96	4,3	7,2	2,9	72390
Ag	4,8	0,37	0,65	0,28	0,74	0,37	92,8	92,8	213160
Cd	<0,09	<0,09	<0,09	<0,09	<0,09	<0,09	<0,09	<0,09	<8897
Mo					<5,2·10 ⁻⁸				<104275
Se	0,013	0,013	0,013	0,013	0,013	0,013	0,013	<0,002	<1265
Sc	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	0,24	204444
Sb	0,065	0,164	0,164	0,164	0,082	0,082	0,16		51766
Hf	-	-	-	-	-	-	-	-	8400
La					<7·10 ⁻³				281·10 ³
Tb	-	-	-	-	-	-	-	-	1573
Eu	-	-	-	-	-	-	-	-	6050
Th	-	-	-	-	-	-	-	-	17241
U					<4·10 ⁻⁴				<420
Sr	17654	22831	18264	21347	27965	33105	11773	7530	5707

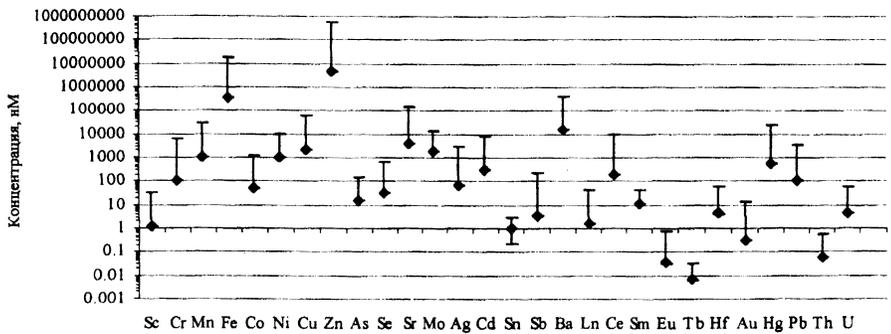
Примечание. В – поверхностный горизонт, Н – придонный горизонт.

Изменчивость концентраций микроэлементов и стронция (нМ) на западном и южном полигонах в 1994 и 1999 гг.

Элемент	Западный полигон				Южный полигон			
	1994 г.		1999 г.		1994 г.		1999 г.	
	поверхностный горизонт	придонный горизонт	поверхностный горизонт	придонный горизонт	поверхностный горизонт	придонный горизонт	поверхностный горизонт	придонный горизонт
1	2	3	4	5	6	7	8	9
Sc	0,0222(3,5 – 7) – 0,0666(1)	0,0222(1,3,5,6) – 0,0422(4)	0,0222(1,2,7) – 0,0888(5)	0,02(3) – 0,133(2)	0,02(1,6) – 0,07(7)	0,02(5) – 0,08(5)	0,02(1 – 3) – 0,16(7)	0,02(1 – 3,7) – 0,18(4)
Cr	19,23(1,5,6) – 38,46(3,7)	19,23(1,4 – 7) – 38,46(3)	1,92(1,2,4) – 11,54(7)	5,77(3) – 23,0(6)	1,92(1,6) – 11,5(7)	7,69(4) – 23(2)	9,52(1,3,4) – 36,53(7)	1,92(2) – 12,53(5)
Mn	1,82(3,5 – 7) – 5,46(1,4)	1,82(1,7) – 9,11(6)	3,64(3) – 18,5(5)	2,73(2) – 25,5(5)	32,78(7) – 102(6)	36,43(6) – 56,46(1)	12,75(3) – 25,5(1,2,5,6)	16,39(5,6) – 27,32(2)
Fe	89,60(3) – 233,0(4)	17,92(7) – 197,1(2,4)	17,92(1,2) – 125,4(5)	17,92(2,4,7) – 304,6(2)	107,5(6) – 250,9(2)	125,45(6) – 268,8(2)	107,5(4) – 322,6(5)	35,84(7) – 609,3(3)
Co	0,339(6,7) – 7,30(2)	0,170(3,7) – 8,49(1)	0,340(7) – 6,79(2)	0,170(1) – 6,79(5)	5,09(1) – 16,13(4)	8,48(1) – 16,13(2)	6,79(7) – 20,37(4)	5,39(7) – 25,47(6)
Ni	17,0(1,6) – 69,0(2,4)	17,0(1) – 102(2)	17,0(7) – 783,6(5)	8,52(5) – 1039(6)	17,04(7) – 85,18(1)	17,04(7) – 153,37(1)	17,04(1,4 – 6) – 136,29(3)	17,04(1 – 4,6,7) – 34,08(5)
Cu	31,50(6) – 103,9(2)	31,50(7) – 94,49(5)	9,45(3) – 78,7(6)	11,02(3) – 77,17(5)	62,99(1) – 173,2(6)	64,56(7) – 163,78(1)	25,20(7) – 37,8(6)	15,75(1,2,7) – 40,94(6)
Zn	76,4(1) – 428(4)	153(3) – 412,8(4)	30,6(7) – 1957(6)	56,6(1) – 1850(7)	1712(4) – 4266(1)	855,3(2) – 2660,5(7)	535,2(7) – 1498,4(4)	764,5(7) – 3180,4(3)
As	66,75 (1 – 7)	66,75 (1 – 7)	66,75(1 – 4,7) – 106,8(5,6)	33,38(7) – 120,2(5)	66,75(1,3,4) – 80,11(2,5 – 7)	66,75(5,7) – 93,46(2,4)	26,70(6) – 66,75(1 – 3,7)	13,35(1,2,6) – 66,75(3,4,7)
Se	1,27(1,5,7) – 5,06(6)	1,27(3,5,6,7) – 5,06(1)	1,27(1 – 3,7) – 2,53(4 – 6)	1,27 (1 – 7)	6,33(5) – 12,66(1,6,7)	7,59(4) – 15,19(1)	10,12(6) – 12,66(1 – 5,7)	10,12(1 – 3,5,7) – 17,12(6)
Mo	31,28(5) – 104,3(2)	20,85(3,5,6) – 83,42(4)	31,28 (1 – 7)	27,11(7) – 31,28(1 – 6)	20,85(2,3,4,6) – 41,7(1,7)	31,28(2,3) – 62,56(4)	31,28 (1 – 7)	31,28(1 – 3,6,7) – 41,7(4,5)
Ag	1,85(7) – 10,66(4)	0,93(7) – 9,28(5)	0,09(2) – 6,86(1)	0,186(4) – 7,88(5)	0,4638(1 – 4,6,7) – 0,6493(5)	0,4638(1 – 6) – 0,6493(7)	0,4638(6) – 1,855(3)	0,46(4 – 7) – 1,76(2)
Cd	0,890(7) – 6,23(2)	0,890(6,7) – 4,45(1 – 4)	0,890 (1 – 7)	0,890(1,2,4 – 7) – 1,78(3)	4,45(1,2) – 7,12(4,7)	3,56(7) – 8,01(1,2)	0,890(1 – 4,7) – 2,67(5,6)	0,890(3,4,7) – 6,22(2)

1	2	3	4	5	6	7	8	9
Sn	0,168(7) – 0,589(4)	0,337(3) – 0,505(2,4)	0,253(4) – 0,505(3,5,6)	0,337(1,3,4) – 0,505(2,6)	0,25(2) – 0,42(1,5,7)	0,42(3) – 0,84(1,7)	0,084(3,7) – 1,095(4)	0,84(7) – 1,095(1)
Sb	49,22(1 – 3, 5 – 7) 57,49(4)	49,22(1,3,5,6) – 65,71(7)	8,2(7) – 49,22(5)	4,11(7) – 32,85(1,6)	8,21(2 – 5) – 16,42(1,6,7)	8,21(2 – 5,7) – 24,64(1)	8,21(1,4,6) – 73,92(2)	16,42(5) – 65,70(6)
Ba	14,56(6,7) – 50,98(4)	7,28(1,7) – 43,70(4)	21,85(1,2) – 123,8(4)	21,85(1,4,7) – 104,97(2)	21,85(5) – 36,42(2,4,6)	21,85(1,4,5,7) – 36,42(3)	7,28(2) – 29,13(3)	14,56(5,6) – 21,85(1 – 4,7)
La	0,202(7) – 0,338(4)	0,115(5) – 0,374(2)	0,022(1,2,7) – 0,288(4)	0,022(1,3,4) – 0,360(7)	0,072(7) – 0,173(4)	0,072(1,2) – 0,281(4)	0,202(5) – 0,648(3,4)	0,072(7) – 0,432(1)
Ce	0,0536(1) – 0,261(4)	0,0938(3) – 0,268(4)	0,0871(1) – 0,1670(3)	0,1140(7) – 0,1677(5)	0,057(4) – 0,071(5,6)	0,071(5,6) – 0,064(1,2)	0,036(3,4) – 0,400(5)	0,0071(4) – 0,057(7)
Sm	0,00067(1,5) – 0,00333(2)	0,0013(3,6,7) – 0,00333(4)	0,0013(2,3) – 0,0020(1,4 – 7)	0,0013(2 – 4,7) – 0,0020(1,5,6)	0,000665(1 – 6) – 0,00133(7)	0,00133(5) – 0,00266(2)	0,000(2,3,4) – 0,000665(1,5 – 7)	0,000(1,2,7) – 0,00133(3)
Eu	0,0026(7) – 0,0059(4)	0,0033(6,7) – 0,0059(2)	0,0033(4) – 0,0053(6)	0,0033(7) – 0,0046(1,2,4,5,6)	0,0026(1) – 0,0092(2,5)	0,0026(2) – 0,0079(7)	0,0013(3,7) – 0,0065(2,4)	0,0026(3) – 0,1118(4)
Tb	0,0050(3) – 0,0075(4,7)	0,0057(5) – 0,0094(2)	0,0057(2,7) – 0,0113(6)	0,0018(4) – 0,0119(6)	0,0050(2,5,7) – 0,0063(1,3)	0,0038(1) – 0,0063(2,6)	0,0050(2) – 0,0063(1,3,5 – 7)	0,0019(7) – 0,0075(1,3)
Hf	0,0224(1) – 0,0392(4)	0,0224(1) – 0,0392(4)	0,0224(7) – 0,0392(6)	0,0224(1) – 0,0504(2)	0,0224(6) – 0,0336(3)	0,0280(1) – 0,0504(5)	0,0224(1 – 3,7) – 0,0336(5,6)	0,0224(1,3,7) – 0,0392(5)
Au	0,0061(7) – 0,0091(2)	0,0056(1) – 0,0096(4)	0,00051(1,2) – 0,0045(3)	0,00051(2,3,7) – 0,0041(5)	0,0177(7) – 0,0071(1)	0,0116(1) – 0,0198(4)	0,0025(3) – 0,0122(5)	0,0041(7) – 0,0254(1)
Hg	0,100(6) – 0,548(3)	0,020(6,7) – 0,648(2)	0,050(1,3) – 0,349(6)	0,100(2,3) – 2,49(6)	0,0498(1,2,5 – 7) – 0,0997(3,4)	0,05(2 – 4,6,7) – 0,1(1,5)	0,0498(5 – 7) – 0,0997(1 – 4)	0,0498(2,5,7) – 0,399(3)
Pb	6,76(1) – 38,13(4)	14,95(7) – 41,02(2,4)	3,86(4) – 18,3(5)	3,38(4) – 23,6(6)	4,34(7) – 13,51(6)	2,89(7) – 16,41(1)	0,482(1,2,4,7) – 1,93(5)	1,45(1,7) – 7,72(5)
Th	0,0168(7) – 0,0280(1)	0,0155(1) – 0,0306(4)	0,0159(1) – 0,0276(6)	0,0098(1) – 0,0284(5)	6,03(5) – 11,64(3)	6,9(3) – 13,8(6)	4,74(2) – 38,36(1)	10,77(6) – 43,53(1)
U	10,08(1) – 88,28(5)	21,00(1,6,7) – 89,07(4)	2,94(7) – 12,18(5)	2,52(7) – 12,6(1)	8,82(1) – 16,8(2)	4,20(4) – 21(1)	8,40(6) – 31,1(4)	8,40(6) – 29,4(7)
Sr	17123(1) – 34236(2)	23972(1) – 44257(4)	22831(6) – 36529(6)	30821(3) – 36528(7)	17123(1) – 30548(7)	18767(3) – 34600(6)	24429(6) – 31840(3)	17123(5) – 33858(4)

Примечание. В скобках указаны номера станций с экстремальными значениями концентраций. Величины, превышающие ПДК, выделены.



Р и с. 6. Средние и максимальные концентрации микроэлементов и Sr в грунтовых водах Северного Крыма

Величины концентраций тяжелых металлов (Cu, Mn, As, Hg, Cr, Ni, Fe, Zn, Co, Pb), редких элементов (U, Ag) и Sr, согласно данным мониторинга 2002 г. (табл. 2), имеют значительную пространственную изменчивость в поверхностном и придонном слоях западного полигона. Даже для макроэлемента Sr концентрации различались в 1,4 и 2 раза. Только в двух случаях на поверхности концентрации As и Ni были постоянными.

Данные табл. 2 показывают, что формирование значительных различий в концентрациях элементов на западном полигоне происходит по разным причинам. Так, на ст. 1 на двух горизонтах концентрации Cu, As, Hg, Ag, Fe, Pb выше, чем на ст. 7 (кроме Mn и Sr). Можно предположить, что сточные воды, выпускаемые на ст. 1, являются причиной повышенных концентраций указанных тяжелых металлов и Ag, которые загрязняют морские воды. При этом одновременно протекает и противоположный процесс для Mn и Sr, т.к. их концентрации снижаются в зоне выпуска по сравнению с водами фоновой станции, что свидетельствует о сточных водах как о более чистых для этих элементов по сравнению с водами ст. 7. На ст. 1 в поверхностном слое U и Zn также содержатся в более высоких концентрациях, а в придонном слое, наоборот, – в низких концентрациях по сравнению со ст. 7. Элементы Ni, Co и Cr загрязняют придонные воды на ст. 1, в то время как на поверхности Ni и Co отсутствуют. Столь же сложна миграция элементов на южном полигоне и в оз. Донузлав, но она отличается от миграции на западном полигоне. Например, концентрации As, Cr, Zn на двух горизонтах так же, как Mn и Sr, разбавляются сточными водами. То же происходит с Cu, Hg, Ni, Pb на придонном горизонте с одновременной концентрацией на поверхности.

В период мониторинга южного полигона в 2002 г. был исследован состав сточных вод до и после очистки на очистных сооружениях пос. Симеиз (табл. 2) с последующим глубоководным выпуском на ст. 1 (рис. 1). Также исследован состав сухого активного ила, образующегося в процессе водоочистки (табл. 2).

Из данных табл. 2 видно, что количество элементов в сточных водах до очистки выше, чем в фоновых морских водах на ст. 7, за исключением Ni, Zn, Co, Sr. Кроме того, сточные воды содержали все определенные элементы в меньших концентрациях, чем неочищенная вода, кроме Hg, Ni, Zn и Sb. Очищенные сточные воды содержали Mn, Hg, Cr, Ag, Mo и Sb в более высоких концентрациях, чем воды фоновой станции, тем самым они являются одним из важных источников загрязнения южного полигона. Образующийся в процессе очистки ил является концентратом многих редких и ценных элементов, в том числе Hf, Tb, Th и Eu, поскольку их содержание в пробах сточной и морской воды в 2002 г. было ниже чувствительности метода анализа (табл. 2).

Структура и характеристики пространственной изменчивости гидрохимических полей концентраций 27 микроэлементов и стронция на двух полигонах в 1994 и 1999 гг. представлены в табл. 3. Как в 2002 г. (табл. 2), концентрации большинства элементов на двух полигонах заметно различаются. Например, соответственно для западного и южного полигонов в 1994 и 1999 гг. отношения максимальных концентраций к минимальным были следующими: U – 8,76/4,12 и 1,9/5; Ag – 76,2/5,76 и 4/1,4; Hg – 25/5,3 и 8/2; Fe – 17/2,6 и 17/2,1; Zn – 7,6/2,7 и 4,2/2,5; Pb – 7/2,7 и 5,7/3,1; Cu – 8,3/3 и 2,7/1,5; Th – 2,9/1,7 и 8,1/1,9; Cd – 7/1 и 7/1,6; Mo – 4/1 и 2/1; Se – 4/1 и 2/1,2; Au – 9/1,5 и 6,1/1,7; Hf – 2,25/1,75 и 1,8/1,5; Tb – 6,6/1,5 и 4/1,25; Eu – 2,25/1,4 и 43/3; La – 16,4/1,7 и 6/2,4; Sb – 8/1,15 и 9/2.

Выводы

1. Результаты мониторинга вод в Каламитском заливе (западный полигон), в Симеизском заливе (южный полигон) и в оз. Донузлав, находящихся под воздействием выпусков сточных вод, показали, что пространственно-временная изменчивость полей концентраций микроэлементов Sc, Cr, Mn, Fe, Ni, Co, Cu, Zn, As, Mo, Ag, Cd, Sn, Se, Sb, Ba, La, Ce, Sm, Eu, Tb, Hf, Hg, Pb, Au, Th, U и макроэлемента Sr в 1990 – 2002 гг. значительна. Характеристиками этой изменчивости на примере ряда элементов могут служить (в единицах отношения максимальная/минимальная концентрации) следующие значения: Th и U – 10; La – 29; Cu – 23; As – 9; Zn – 8; Cd, Fe – 7; Hg, Sb, Ce, Sm, Tb – 5; Eu – 3; Sr – 4.

2. Воды исследованных районов моря в 1994 – 2002 гг. содержали тяжелые металлы (Cu, Zn, Ni, Cr, Fe), концентрации которых превышали предельно допустимые значения.

3. Средние концентрации изученных элементов в Каламитском заливе превышают значения соответствующих кларков океана (кроме четырех элементов – Mo, Ba, Au и Th). В Симеизском заливе средние концентрации уже другой группы элементов (Co, Mo, Ba, U, Th) ниже соответствующих кларков. В оз. Донузлав средние концентрации Fe, As, Mo, Ba, Hf, Au на поверхности и средняя концентрация Ba в придонном слое ниже соответствующих кларков. Для Sr наблюдалось постоянное превышение его средней концентрации по отношению к кларку, значение которого во всех исследованных водах равнялось ~10.

4. Средние концентрации, рассчитанные для 16 элементов и принятые нами за их кларки в Черном море, оказались выше, чем в исследованных

прибрежных водах, за исключением Fe, Mo и Th на западном полигоне, Fe, Co, Zn и Th на южном полигоне, Fe, Co, Zn, Mo, Th и U в оз. Донузлав.

5. На примере южного полигона (2002 г.) установлено, что мелкомасштабная пространственная изменчивость полей концентраций Mn, Hg, Cr, Ag, Mo, Sb зависит от состава очищенных сточных вод, содержащих эти элементы в больших концентрациях, чем воды фоновой станции. Можно предположить, что аналогичные зависимости для различных элементов существуют на западном полигоне и в оз. Донузлав.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Рябинин А.И., Мальченко Ю.А., Салтыкова Л.В. и др.* Содержание микроэлементов в морских водах у побережья Южного берега Крыма в 1991 – 2000 гг. // *Морской гидрофизический журнал.* – 2003. – № 5. – С. 47 – 63.
2. *Рябинин А.И., Мальченко Ю.А., Боброва С.А., Салтыкова Л.В.* Микроэлементный состав природных вод Крыма // Там же. – 2005. – № 5. – С. 35 – 46.
3. *Інструкція про порядок розробки та затвердження гранично допустимих скидів (ГДС) речовин у водні об'єкти із зворотними водами.* Затверджено наказом Міністерства охорони навколишнього природного середовища України від 15 грудня 1994 р. – № 16. – С. 1 – 79.
4. *Васильев В.П.* Аналитическая химия (в двух частях). Ч.1. Гравиметрический и титриметрический методы анализа. – М.: Высшая школа, 1983. – 479 с.
5. *Обобщенный перечень предельно-допустимых концентраций (ПДК) и ориентировочно безопасных уровней воздействия (ОБУВ) вредных веществ для воды рыбохозяйственных водоемов.* – М.: Минрыбхоз СССР. Главрыбвод, 1990. – 46 с.
6. *Виноградов А.П.* Введение в геохимию океанов. – М.: Наука, 1967. – 213 с.
7. *Скопичев Б.А.* Формирование современного химического состава вод Черного моря. – Л.: Гидрометеоздат, 1975. – 336 с.
8. *Митропольский А.Ю., Безбородов А.А., Овсяный Е.И.* Геохимия Черного моря.– Киев: Наук. думка, 1982. – 144 с.
9. *Емельянов В.А., Митропольский А.Ю., Наседкин Е.И. и др.* Геоэкология черноморского шельфа Украины. – Киев: Академперіодика, 2004. – 296 с.
10. *Проект «Моря СССР».* Гидрометеорология и гидрохимия морей СССР. Том IV. Черное море. Вып. 2. Гидрохимические условия и океанологические основы формирования биологической продуктивности. Часть I / Под ред. А.И. Симонова, А.И. Рябинина, Д.Е. Гершановича.– С.-Пб.: Гидрометеоздат, 1992. – 220 с.
11. *Проект «Моря».* Гидрометеорология и гидрохимия морей. Том IV. Черное море. Вып. 3. Современное состояние загрязнения вод Черного моря / Под ред. А.И. Симонова, А.И. Рябинина. – Севастополь: ЭКОСИ-Гидрофизика, 1996. – 240 с.
12. *Ильин Ю.П., Рябинин А.И., Мальченко Ю.А. и др.* Содержание и изменчивость тяжелых металлов и других микроэлементов в поверхностных и подземных водах Крыма // *Тр. УкрНИГМИ.* – 2003. – Вып. 252. – С. 66 – 73.
13. *Рябинин А.И., Мальченко Ю.А., Боброва С.А.* Климатические изменения режима растворенного кислорода и неорганических форм азота в северо-западной части Черного моря // Там же. – 2002. – Вып. 250. – С. 310 – 320.

Морское отделение Украинского научно-исследовательского гидрометеорологического института,
Севастополь

Материал поступил
в редакцию 22.02.07
После доработки 26.04.07

ABSTRACT Data on content and spatial-temporal variations of distribution of 27 microelements (Sc, Cr, Mn, Fe, Ni, Co, Cu, Zn, As, Mo, Ag, Cd, Sn, Se, Sb, Ba, La, Ce, Sm, Eu, Tb, Hf, Hg, Pb, Au, Th, U) and strontium in the waters near the western and southern Crimean coast are obtained for the first time. The data on the microelement content are obtained by the multi-element extraction-neutron-activation analysis and those on the strontium content – by the X-ray radiometric analysis. The estimates of mean values and spatial-temporal variations of the concentration fields of the studied elements of various scales are represented. The effect of sewage water on small-scale variations of distribution of the elements under study is shown.