

Экспериментальные и экспедиционные исследования

УДК 502.2(262.5)

А.И. Рябинин*, Ю.А. Мальченко*, Л.В. Салтыкова*, Е.А. Данилова**,
С.А. Боброва*

Изменчивость полей концентраций микроэлементов и стронция в морских водах у Южного берега Крыма в 2002 – 2007 годах

Изучена пространственно-временная изменчивость концентрации 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 морских, речных и сточных водах Южного берега Крыма в 2002 – 2007 гг. Наряду с изученными ранее элементами, впервые представлены данные исследования содержания редкоземельных элементов – Lu, Nd и Yb, концентрации которых в большинстве проанализированных проб морской воды были ниже предела количественного определения. Показаны диапазоны изменчивости концентраций элементов, а также проведено их сравнение с данными предшествующего периода мониторинга.

Ключевые слова: нейтронно-активационный анализ, концентрация микроэлементов.

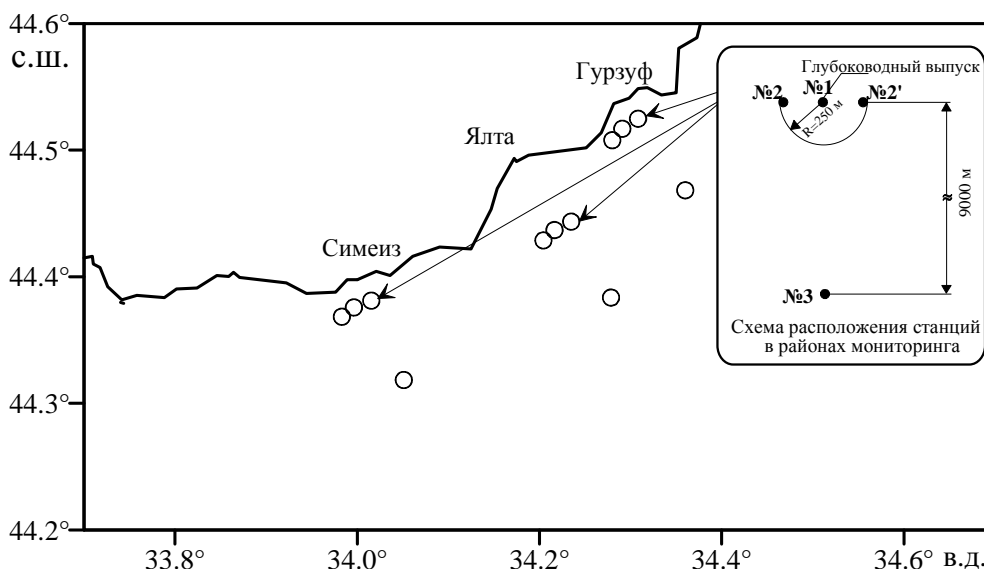
Впервые одновременное изучение содержания 27 микроэлементов (Sc, Cr, Mn, Fe, Ni, Co, Cu, Zn, As, Se, Mo, Ag, Cd, Sn, Sb, Ba, La, Ce, Sm, Eu, Tb, Hf, Au, Hg, Pb, Th и U) с применением многоэлементного экстракционно-нейтронно-активационного анализа в морских водах у Южного берега Крыма на полигонах Гурзуфского, Ялтинского и Симеизского заливов было проведено в 1991 – 2000 гг. [1 – 7]. В период исследования отмечена тенденция роста концентраций Cr, Mn, Fe, Co, As, Mo, Sn, Sb, Ba, La и Hg, а для Cu, Zn, Se, Ag и Pb она была отрицательной.

Целью данной работы является продолжение исследований пространственно-временной изменчивости полей концентраций указанных элементов с применением экстракционно-нейтронно-активационного анализа и выявление характера этой изменчивости в 2002 – 2007 гг.

Методы и материалы исследований. Исследовались пробы, отобранные в водах Гурзуфского, Ялтинского и Симеизского полигонов. Схема расположения станций отбора проб в 2002 – 2003 гг. представлена ранее в работе [1], а схема станций в период исследований 2004 – 2007 гг. приведена на рис. 1.

Отбор проб был осуществлен на полигонах с поверхностного и придонного горизонтов каждой станции (в 2002 г. – 17, 18 и 23 октября, в 2003 г. – 13 и 17 декабря, в 2004 г. – 9 и 13 сентября, в 2005 г. – 10, 15 и 16 августа, в 2006 г. – 6 и 7 августа, в 2007 г. – 4 и 5 июля).

© А.И. Рябинин, Ю.А. Мальченко, Л.В. Салтыкова, Е.А. Данилова, С.А. Боброва, 2011



Р и с. 1. Схемы расположения районов мониторинга и станций в каждом районе: № 1 – станция в районе глубоководного выпуска; № 2 и 2' – станции на расстоянии 250 м от ст. № 1; № 3 – фоновая станция на расстоянии 9000 м от ст. № 1

Анализ проб воды, отбираемой при ежегодном мониторинге, для определения содержания 27 указанных выше микроэлементов проводился многоэлементным экстракционно-нейтронно-активационным методом, а содержания Sr – рентгенорадиометрическим. Методики измерения концентраций этих элементов, примененные в данной работе, описаны и использованы ранее в статьях [1 – 7]. Одновременно содержание микроэлементов определялось в пробах сточных вод канализационно-очистных станций г. Ялты, пгт Гурзуф и пгт Симеиз в 2006 и 2007 гг. и в пробах сухих осадков взвешенных веществ из отстойников этих неочищенных сточных вод. Также исследовались пробы воды из р. Быстрой в Ялте в районах мостов. Впервые были проведены количественные измерения содержания во всех исследованных водах Lu (определение которого проводится с 2005 г.) и Nd и Yb (с 2006 г.). Помимо содержания указанных выше элементов, в осадках сточных вод были впервые определены концентрации Na, K, Ca, Cr, Rb и Cs.

За период исследований было проанализировано 252 пробы морской воды, 18 проб сточных вод, 2 пробы вод из р. Быстрой и 6 проб осадков взвешенного вещества из отстойников неочищенных сточных вод. Содержание Lu определялось в морской воде в 54 пробах, а содержание Nd и Yb – в 36 пробах.

Результаты и их обсуждение. В табл. 1 представлены данные о средних значениях концентраций элементов в водах полигонов Гурзуфского, Ялтинского и Симеизского заливов (рис. 1), имеющих глубоководные выпуски сточных вод, и границы 95%-ных доверительных интервалов отклонений этих значений в период 2000, 2002 – 2007 гг. Данные за 2000 г. [1] использовались в табл. 1 для обеспечения преемственности рядов наблюдений.

Т а б л и ц а 1

Средние значения концентраций элементов (нМ) и границы 95%-ных доверительных интервалов

Элемент	Ялтинский полигон, 2000, 2002 – 2007 гг.		Симеизский полигон, 2000, 2002 – 2007 гг.		Гурзуфский полигон, 2000, 2002 – 2007 гг.		Симеизский полигон, 1991 – 2002 гг.	
	Поверхностный горизонт	Придонный гори- зонт	Поверхностный горизонт	Придонный горизонт	Поверхностный горизонт	Придонный горизонт	Поверхностный горизонт	Придонный гори- зонт
Sc	0,032±0,011	0,037±0,017	0,028±0,009	0,030±0,011	0,031±0,011	0,039±0,014	0,054±0,008	0,058±0,008
Cr	12,0±4,0	14,0±6,0	10,0±4,0	12,0±5,0	12,0±4,0	13,0±5,0	22,0±3,0	21,0±2,0
Mn	34,6±11,9	22,7±9,3	26,9±9,3	32,6±18,1	32,0±13,1	24,8±9,4	37,3±4,3	49±7,5
Fe	540±360	380±160	240±60	300±110	290±100	270±100	260±30	280±30
Co	5,8±2,4	5,3±1,9	6,1±2,4	5,8±2,2	5,6±2,3	5,0±2,1	8,9±0,8	10,4±0,9
Ni	31±11	57±33	32±10	46±20	34±12	40±15	51±6	56±7
Cu	63±18	468±843	64±20	63±20	63±22	65±25	92±9	110±16
Zn	1100±400	1300±500	900±400	1100±400	1000±400	1200±500	1800±300	2100±300
As	25±10	28±11	26±10	30±13	35±14	30±14	38±4	45±4
Se	7,3±3,2	7,8±3,4	8,9±3,7	8,1±3,3	7,7±3,2	8,5±3,6	17,4±3,7	17,7±4,3
Mo	23±10	20±9	23±10	21±10	26±12	20±9	43±4	51±6
Ag	1,2±0,5	1,2±0,4	1,1±0,4	1,5±0,7	1,0±0,3	1,2±0,4	1,7±0,3	1,6±0,2
Cd	2,4±0,9	2,6±0,8	1,6±0,7	2,2±0,7	1,9±0,8	1,7±0,7	3,1±0,3	3,4±0,4
Sn	0,39±0,11	0,42±0,07	0,36±0,04	0,30±0,07	0,36±0,06	0,39±0,05	0,38±0,06	0,43±0,06
Sb	14,6±6,0	15,5±6,9	15,1±6,9	14,2±6,5	17,3±7,4	19,2±9,6	27±4	32±4
Ba	34±17	29±12	33±14	34±16	31±14	32±13	48±6	50±6
La	0,16±0,04	0,12±0,04	0,14±0,05	0,13±0,04	0,15±0,05	0,15±0,05	0,2±0,02	0,22±0,02
Ce	0,13±0,05	0,12±0,04	0,10±0,03	0,08±0,03	0,09±0,03	0,10±0,03	0,15±0,02	0,05±0,01
Nd	0,036±0,004	0,035±0,001	0,036±0,002	0,034±0,002	0,024±0,017	0,024±0,017	–	–
Sm	0,0014±0,0007	0,0008±0,0003	0,0011±0,0004	0,0010±0,0004	0,0010±0,0003	0,0008±0,0003	0,0015±0,0003	0,0018±0,0003
Eu	0,0026±0,0009	0,0030±0,0010	0,0026±0,001	0,0034±0,0011	0,0026±0,0007	0,0028±0,001	0,0043±0,0004	0,0046±0,0004
Tb	0,0058±0,0006	0,0059±0,0009	0,0066±0,001	0,0062±0,0007	0,0065±0,0006	0,0059±0,0009	0,0061±0,0002	0,0065±0,0006
Yb	0,0022±0,0048	0,0022±0,0048	0,0021±0,0048	0,0021±0,0048	0,0021±0,0048	0,0021±0,0048	–	–
Lu	0,0024±0,0017	0,0015±0,0013	0,0018±0,002	0,0013±0,0017	0,0013±0,0011	0,0015±0,0014	–	–
Hf	0,0196±0,0074	0,0192±0,0068	0,0164±0,0063	0,0182±0,0068	0,018±0,0066	0,018±0,0068	0,0274±0,0009	0,0309±0,0012
Au	0,0049±0,0014	0,0050±0,0016	0,0050±0,0014	0,0050±0,0015	0,0051±0,0012	0,0085±0,0052	0,0078±0,0006	0,0091±0,001
Hg	0,14±0,03	0,13±0,02	0,12±0,03	0,15±0,03	0,13±0,04	0,13±0,05	0,13±0,02	0,14±0,02
Pb	3,0±0,9	4,7±1	3,2±0,9	4,7±0,8	3,2±1	5,1±1,8	4,3±0,6	5,8±0,6
Th	0,010±0,004	0,011±0,004	0,011±0,004	0,010±0,004	0,012±0,005	0,011±0,004	0,019±0,002	0,02±0,002
U	10,8±4,5	9,3±4	12,5±5,6	11±4,7	11,6±5	11,9±4,9	20±1,5	21,8±1,9
Sr	20600±5300	19600±4800	19600±6000	18800±5900	18200±5600	22200±5700	29000±1400	30400±1500
Sc-U	1872	2395	1440	1716	1616	1717	2417	2834
Sc-U		Σ 4267		Σ 3156		Σ 3333		Σ 5251

Из данных следует, что в водах Гурзуфского полигона величины средних концентраций 16 элементов (Co, Cu, Ag, Cd, Sn, Ba, La, Ce, Nd, Sm, Eu, Tb, Hf, Hg, Th и U) совпадают или практически близки на поверхности и у дна. Среди этих элементов находятся все исследованные лантаниды и актиниды, а также ряд тяжелых металлов (Co, Cu, Cd, Hg). Величины концентраций элементов Sc, Cr, Ni, Zn, Se, Sb, Au, Pb и Sr выше на придонном горизонте, концентрации Mn, Fe, As, Mo имеют более высокие значения в поверхностных водах.

В водах Ялтинского полигона на обоих горизонтах близкими по значениям являются средние концентрации 13 элементов (Sc, Co, Se, Ag, Cd, Sn, Sb, Ce, Tb, Hf, Au, Hg, Th); концентрации лантанидов La, Sm, Eu, а также U и Cu не совпадают по величине с их содержанием на Гурзуфском полигоне. В водах поверхностного горизонта Ялтинского полигона отмечаются более высокие концентрации Mn, Fe, Mo, Ba, La, Sm, Eu, U и Sr по сравнению с придонным горизонтом. Концентрации остальных элементов на этом полигоне выше на придонном горизонте.

В водах Симеизского полигона на обоих горизонтах наблюдаются близкие по величине средние концентрации 16 элементов (Sc, Cr, Co, Mo, Sn, Sb, Ba, La, Ce, Nd, Sm, Tb, Yb, Au, Th и Sr); концентрации некоторых элементов не совпадают с аналогичными в водах Ялтинского (Cr, Cu, Mo, Ba, La, Nd, Sm, Yb, Hg, U) и Гурзуфского (Sc, Cr, Mo, Sb, Eu, Tb, Lu, Hg, U и Sr) полигонов. На придонном горизонте отмечаются более высокие концентрации Mn, Fe, Ni, Zn, As, Cd.

Таким образом, пространственная изменчивость концентраций элементов по глубине на каждом полигоне имеет свои особенности.

Из табл. 1 также следует, что описанные выше различия в гидрохимических характеристиках вод полигонов отражаются в величинах суммы концентраций всех элементов; подчеркнем также, что на придонном горизонте эти величины выше, чем на поверхностном. На Ялтинском полигоне отмечена максимальная $\sum Sc - U$ (4267 нМ), а на Симеизском – минимальная (3156 нМ), что свидетельствует о значительной пространственно-временной изменчивости концентраций элементов.

Для сравнения в табл. 1 приведены по Симеизскому полигону аналогичные данные за 1991 – 2002 гг., сопоставление с которыми показывает отсутствие общих точек между областями доверительных интервалов концентраций Sc, Cr, Zn, Se, Mo, Sb, Eu, Hf, Au, Th, U и Sr. Близость средних значений концентраций этих элементов в водах всех изученных полигонов указывает на то, что для Ялтинского и Гурзуфского полигонов статистические характеристики также имеют близкие значения.

По Симеизскому полигону в период мониторинга 1991 – 2002 гг. суммарные значения концентраций микроэлементов на обоих горизонтах были выше (5251 нМ), чем в 2000, 2002 – 2007 гг. (3156 нМ). Такое изменение произошло в связи со снижением средних концентраций Mn, Fe, Ni, Co, Cu, Mo, Cd, Sb, Ba, Pb и U. За тот же период времени снизилась и средняя концентрация Sr (с 29000 ± 1400 до 19600 ± 6000 нМ в поверхностных водах и с 30400 ± 1500 до 18800 ± 5900 нМ на придонном горизонте).

Различия в межгодовой изменчивости концентраций элементов в оба периода мониторинга прослеживаются при сравнении величин диапазонов из-

менчивости их концентраций (табл. 2). Так, из представленных данных видно, что эти величины для Sn, Sm и Tb в 2000, 2002 – 2007 гг. были меньше, чем в период мониторинга 1991 – 2002 гг. В то же время диапазоны изменчивости концентраций Ni, Cu, La, Au и Pb были больше. Концентрации остальных элементов изменялись неоднозначно. Таким образом, оценка характера изменчивости концентраций элементов в 1991 – 2002 гг. не позволяет утверждать, что границы диапазонов изменчивости концентраций элементов, представленные в табл. 2, являются уже постоянными. Этот вывод подтверждается особенно на примере изменчивости концентраций тяжелых металлов (Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn и Hg), нормированных по величинам предельно допустимых концентраций тяжелых металлов в морской воде (ПДК) [8]. В период 2000, 2002 – 2007 гг. загрязнение вод указанными тяжелыми металлами увеличилось по сравнению с предыдущим периодом мониторинга, так как возросли концентрации некоторых загрязняющих металлов (Mn и Cu).

Т а б л и ц а 2

**Диапазоны изменчивости концентраций элементов (нМ)
в водах у Южного берега Крыма
в периоды мониторинга 2000, 2002 – 2007 и 1991 – 2002 гг.
и значения ПДК (нМ) для морских вод**

Элемент	2000, 2002 – 2007 гг.	1991 – 2002 гг.	ПДК [8]
Sc	0,00011 – 0,167	0,0022 – 0,24	–
Cr	0,36 – 48,1	0,96 – 92	19,2
Mn	0,4 – 178	3,6 – 244	910,7
Fe	36 – 2770	17,9 – 1360	896,1
Co	0,014 – 17,0	1,6 – 39	85,0
Ni	0,85 – 281	6,8 – 213	170,3
Cu	0,008 – 8551	15,7 – 616	78,7
Zn	1,0 – 4820	131 – 9633	764,0
As	0,007 – 107	10,1 – 117	133,5
Se	0,006 – 21,5	1,5 – 154	–
Mo	0,009 – 78	10,7 – 198	–
Ag	0,005 – 7,1	0,46 – 10,3	–
Cd	0,044 – 7,1	0,88 – 13,3	89,0
Sn	0,042 – 0,80	0,0 – 2,6	–
Cb	0,0004 – 74	6,5 – 168	–
Ba	0,036 – 124	6,5 – 168	14567
La	0,00036 – 0,34	0,006 – 0,064	–
Ce	0,0036 – 0,36	0,0028 – 0,049	–
Sm	0,0000 – 0,0033	0,00 – 0,01	–
Eu	0,00033 – 0,0092	0,0006 – 0,012	–
Tb	0,0025 – 0,0098	0,000 – 0,041	–
Hf	0,00028 – 0,00740	0,011 – 0,051	–
Au	0,00003 – 0,046	0,0005 – 0,045	–
Hg	0,002 – 0,499	0,00 – 0,47	0,50
Pb	0,29 – 20,3	0,48 – 18,8	48,3
Th	0,0002 – 0,025	0,0043 – 0,077	–
U	0,002 – 37,8	2,50 – 48,7	–
Sr	1000 – 39200	–	114155

В качестве примера результаты межгодовой пространственно-временной изменчивости концентраций микроэлементов представлены на диаграммах (рис. 2 – 4) для Ялтинского полигона. Эти диаграммы содержания 27 элементов и Sr свидетельствуют о сложной изменчивости химического состава вод Ялтинского залива. Аналогичный характер изменчивости наблюдается и для вод Гурзуфского и Симеизского заливов, что, в частности, можно проследить по данным табл. 1.

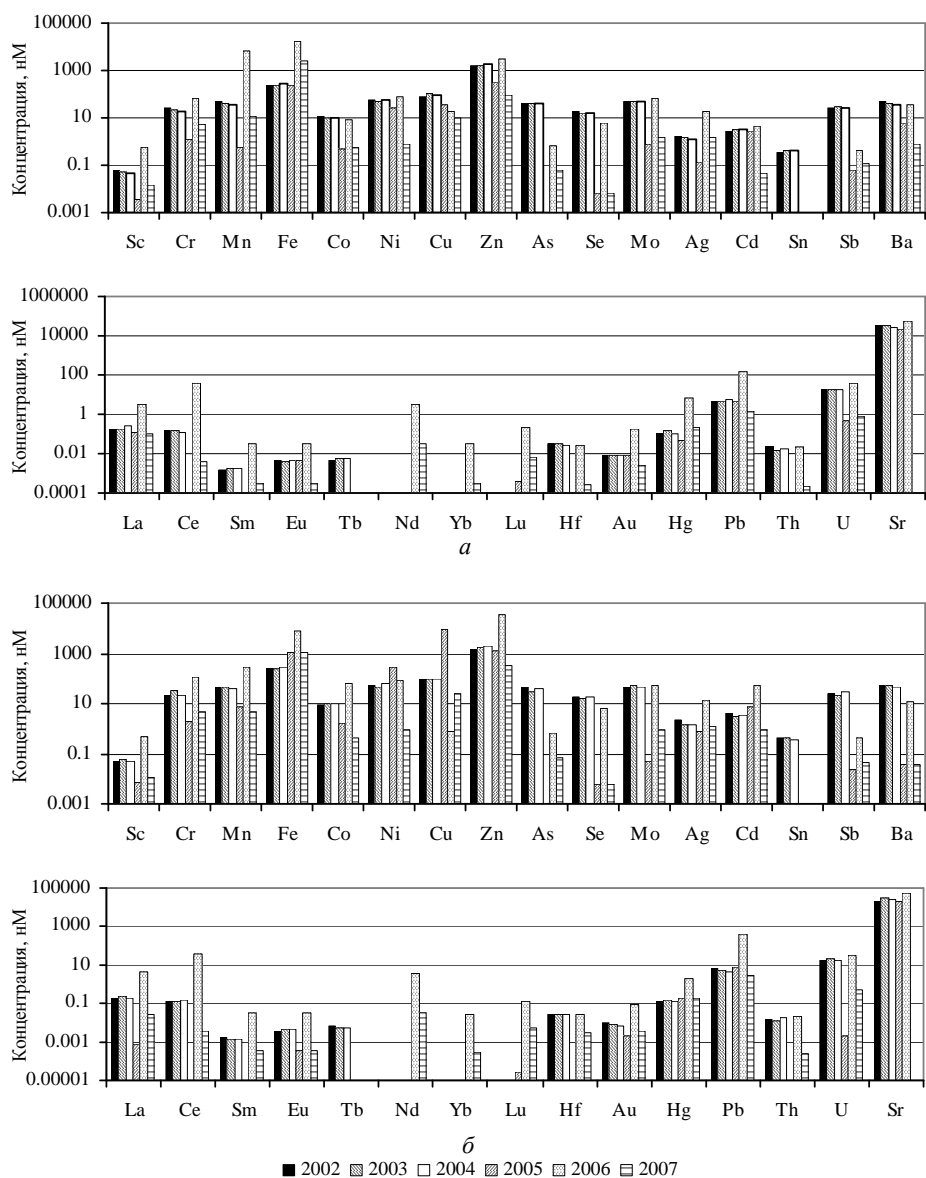
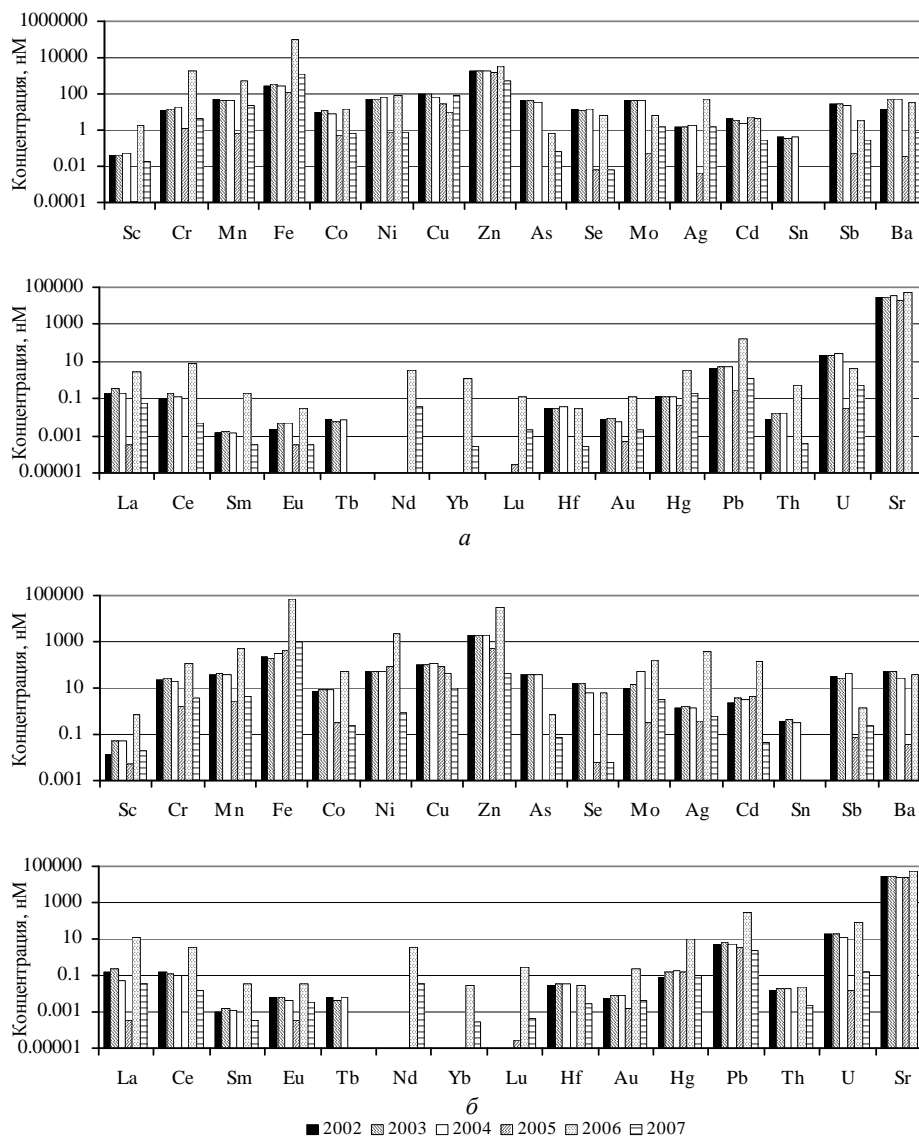


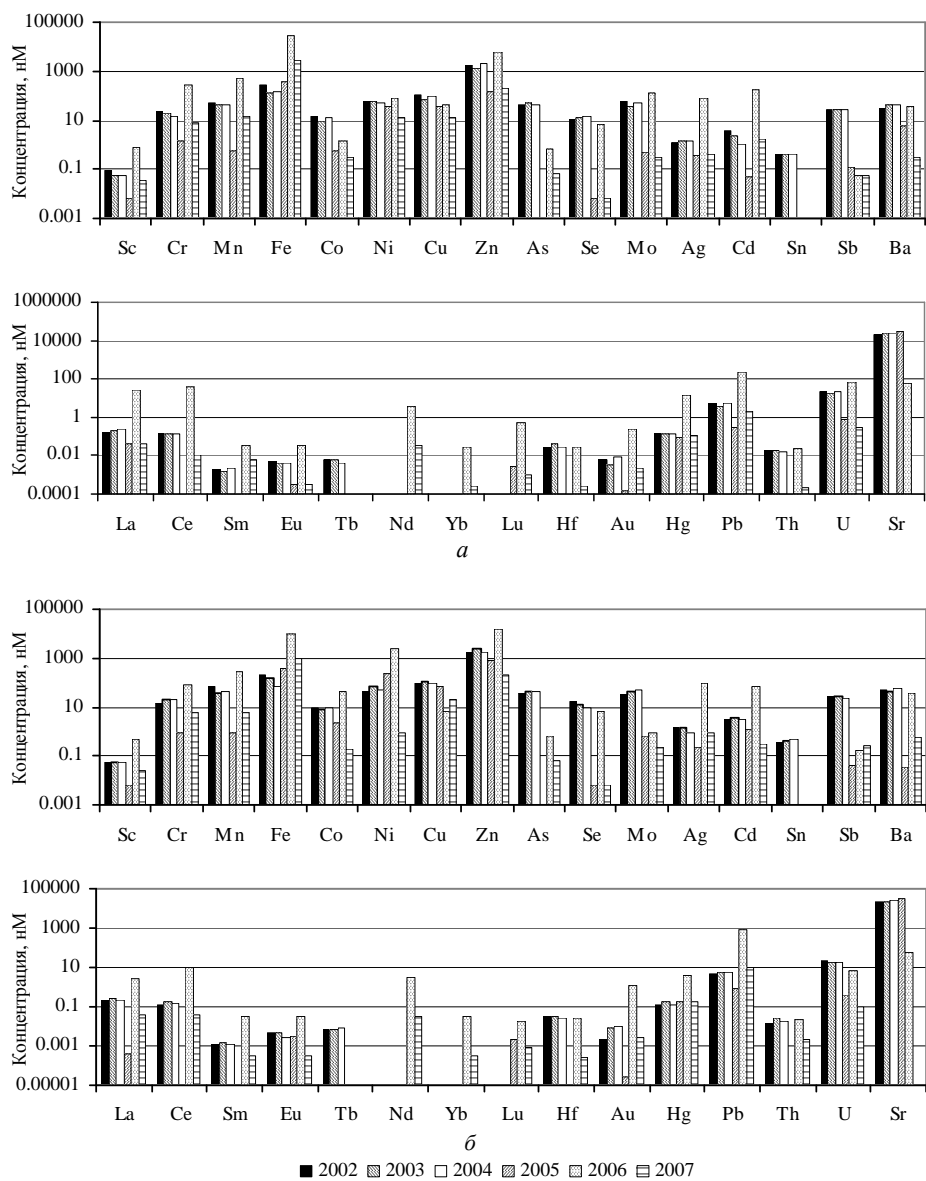
Рис. 2. Диаграмма концентраций микроэлементов (нМ) на станции мониторинга сточных вод на Ялтинском полигоне: *a* – поверхностный горизонт, *б* – придонный



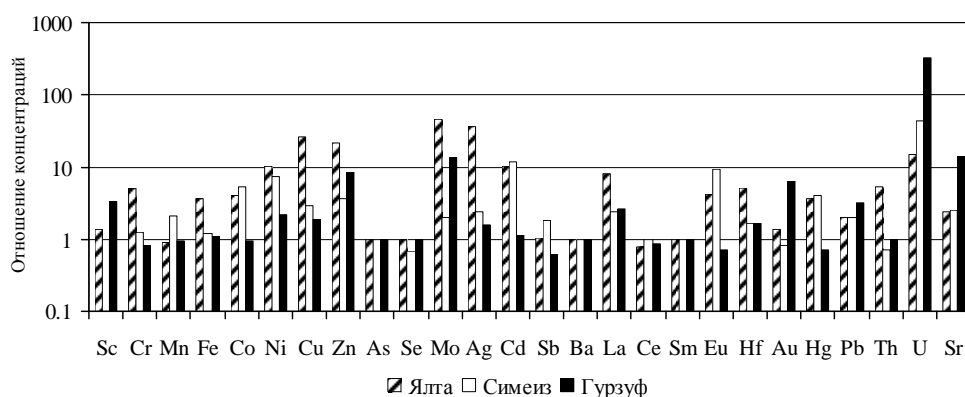
Р и с. 3. Диаграмма концентраций микроэлементов (нМ) на удалении 250 м от глубоководного выпуска на Ялтинском полигоне: *a* – поверхностный горизонт, *б* – придонный

О влиянии сточных вод на пространственно-временную изменчивость полей концентраций элементов в период 2005 – 2007 гг. можно судить по диаграмме величин отношений концентраций элементов в морских водах у оголовков глубоководных выпусков и в сточных водах, подаваемых на выпуск в море после их прохождения через очистные сооружения (рис. 5). Из этих данных следует, что сточные воды, поступающие в Ялтинский залив, практически не повышают концентрации изученных элементов в его водах,

за исключением Се. В то же время воды Симеизского полигона загрязняются попадающими из сточных вод Se, Th, а также Au; в сточных водах, поступающих в Гурзуфский залив, наблюдаются более высокие концентрации Cr, Sb, Hg, Се и Eu по сравнению с морскими водами.



Р и с. 4. Диаграмма концентраций микроэлементов (нМ) на удалении 9000 м от глубоководного выпуска (фоновая станция) на Ялтинском полигоне: *a* – поверхностный горизонт, *б* – придонный



Р и с. 5. Средние величины отношений концентраций элементов в морской воде на ст. № 1 и в сточных водах, подаваемых на выпуск после очистки, в период мониторинга 2005 – 2007 гг.

В сточных водах, поступающих на канализационно-очистные сооружения, отмечаются более высокие концентрации исследуемых элементов, в том числе и тяжелых металлов. Об этом свидетельствуют и результаты анализа проб осадков сточных вод, образующихся в процессе отстоя этих вод до поступления в глубоководные выпуски. Данные о концентрации 35 элементов в этих осадках представлены в табл. 3, из которой следует, что наиболее эффективно в результате очистки из сточных вод удаляются Cu, Mn, U, As, Se, Hg, Cs, Rb, Zn, Fe и Pb, а сами осадки, по-видимому, могут быть использованы для переработки с целью получения ценных элементов.

Т а б л и ц а 3

Содержание (диапазоны изменчивости) элементов (%) в сухих осадках сточных вод канализационно-очистных станций Ялты, Гурзуфа и Симеиза в 2006 и 2007 гг.

Элемент	Содержание	Элемент	Содержание
Na	$6,8 \cdot 10^{-2} - 1,09$	Ba	$1,8 \cdot 10^{-2} - 4,4 \cdot 10^{-2}$
K	$1,7 \cdot 10^{-1} - 1,06$	La	$5,71 \cdot 10^{-4} - 2,12 \cdot 10^{-3}$
Ca	$7,0 \cdot 10^{-1} - 6,08$	Ce	$7,06 \cdot 10^{-4} - 4,17 \cdot 10^{-3}$
Sc	$1,27 \cdot 10^{-4} - 8,6 \cdot 10^{-4}$	Nd	$5,3 \cdot 10^{-4} - 8,02 \cdot 10^{-4}$
Cr	$5,55 \cdot 10^{-4} - 8,22 \cdot 10^{-3}$	Sm	$3,9 \cdot 10^{-5} - 2,36 \cdot 10^{-4}$
Mn	$8,6 \cdot 10^{-3} - 2,63 \cdot 10^{-2}$	Eu	$1,8 \cdot 10^{-5} - 7,7 \cdot 10^{-5}$
Fe	$9,0 \cdot 10^{-1} - 2,8$	Tb	$<1,0 \cdot 10^{-5} - 3,1 \cdot 10^{-5}$
Co	$2,2 \cdot 10^{-4} - 9,2 \cdot 10^{-4}$	Yb	$1,0 \cdot 10^{-6} - 1,21 \cdot 10^{-4}$
Cu	$8,4 \cdot 10^{-3} - 2,74 \cdot 10^{-2}$	Lu	$2,3 \cdot 10^{-6} - 1,5 \cdot 10^{-5}$
Zn	$4,0 \cdot 10^{-2} - 1,32 \cdot 10^{-1}$	Hf	$1,05 \cdot 10^{-4} - 3,6 \cdot 10^{-4}$
As	$<1,0 \cdot 10^{-5} - 4,3 \cdot 10^{-4}$	Ta	$5,0 \cdot 10^{-6} - 4,1 \cdot 10^{-5}$
Se	$<1,0 \cdot 10^{-5} - 1,44 \cdot 10^{-4}$	Au	$2,8 \cdot 10^{-5} - 7,4 \cdot 10^{-5}$
Br	$3,14 \cdot 10^{-4} - 2,57 \cdot 10^{-3}$	Hg	$1,0 \cdot 10^{-5} - 1,87 \cdot 10^{-4}$
Rb	$9,15 \cdot 10^{-4} - 6,4 \cdot 10^{-3}$	Pb	$4,5 \cdot 10^{-4} - 4,45 \cdot 10^{-3}$
Mo	$1,9 \cdot 10^{-4} - 5,08 \cdot 10^{-4}$	Th	$9,9 \cdot 10^{-5} - 7,5 \cdot 10^{-4}$
Ag	$4,0 \cdot 10^{-5} - 1,84 \cdot 10^{-3}$	U	$0,4 \cdot 10^{-4} - 2,03 \cdot 10^{-4}$
Sb	$2,5 \cdot 10^{-4} - 9,3 \cdot 10^{-4}$	Sr	$<1,0 \cdot 10^{-3} - 3,16 \cdot 10^{-2}$
Cs	$7,8 \cdot 10^{-5} - 5,28 \cdot 10^{-4}$		

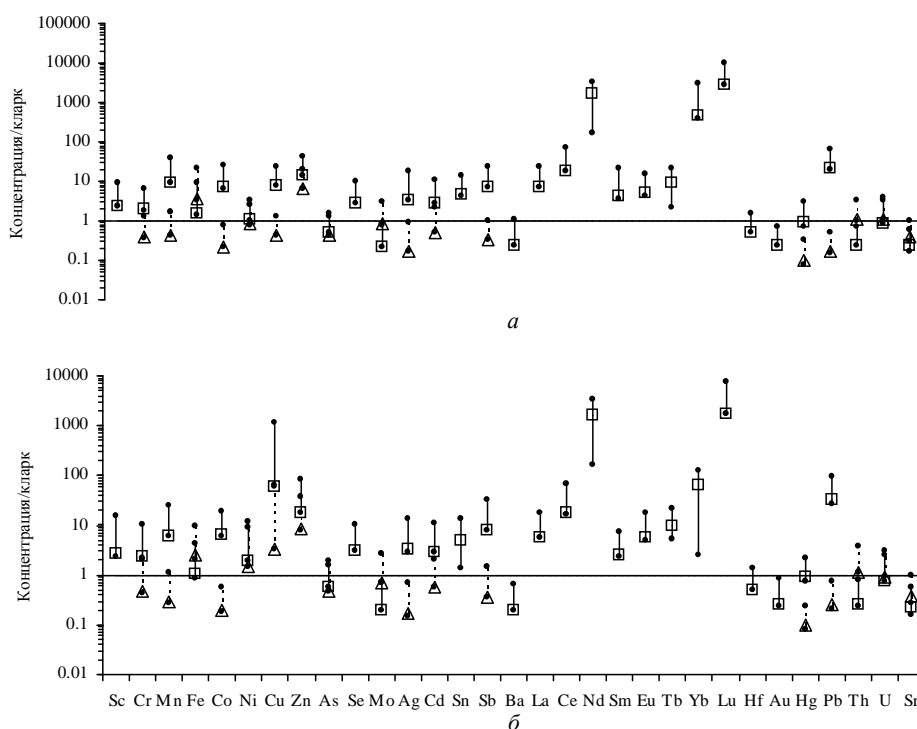
Содержание микроэлементов в водах р. Быстрой (впадает в море в районе Ялтинского порта), впервые изученное в августе 2007 г., представлено данными в табл. 4. Первая проба речной воды была отобрана во время длительного засушливого периода, а вторая – на следующий день после выпадения ливневых осадков. Данные табл. 4 свидетельствуют, что в водах реки до ливня наблюдались более высокие концентрации Fe, Sc, Cu, As, Mn, Se, Mo, Ba, Ce, Sm, Eu, Hg, Th и U по сравнению с водами после ливневых дождей, но в послеливневых речных водах отмечались более высокие концентрации Co, Ni, Zn, Ag, Cd, La, Lu, Au, Pb. Таким образом, воды этой реки загрязняли море Sc, Sb, La, Hf, Au, Hg, U в оба периода, а в сухой период – Cu, As, Se, Ba, Ce, Eu, Th и Sr. В период после дождя происходило загрязнение морских вод Co, Ni, Zn, Ag, Cd, La, Pb, которые поступали в сток реки в результате промывания атмосферы и суши.

Т а б л и ц а 4

Содержание микроэлементов в воде р. Быстрой (Ялта) и в водах поверхностного горизонта Ялтинского полигона (ст. № 1) в 2007 г.

Элемент	Концентрация, нМ		
	Речная вода до дождя, 25.05.2007 г.	Речная вода после дождя, 02.08.2007 г.	Морская вода, 25.07.2007 г.
Sc	0,0889	0,0105	0,0334
Cr	3,589	4,769	8,48
Mn	10,02	1,617	13,83
Fe	564,5	557,3	2722
Co	0,165	3,22	0,305
Ni	<1,7	3952	13,3
Cu	94,49	6,929	13,85
Zn	35,63	6147	197,2
As	0,7076	0,1335	<0,1335
Se	0,2152	0,0126	<0,0126
Mo	0,5224	0,2325	<0,625
Ag	0,1149	2,37	0,448
Cd	<0,089	5,13	1,69
Sb	0,3055	2,349	0,058
Ba	0,8740	<0,0728	0,327
La	0,095	0,223	0,039
Ce	1,513	0,015	<0,023
Sm	0,0015	0,0008	0,006
Eu	0,0052	0,0009	<0,0009
Hf	0,138	0,0269	<0,0006
Au	0,0035	0,0042	0,0023
Hg	0,648	0,648	0,115
Pb	1,35	2,1	1,93
Th	0,0121	<0,0004	0,0004
U	0,218	0,049	0,029

Данные об изменчивости микроэлементного состава вод, характеризующейся величинами отношений концентраций каждого элемента к его кларку в Мировом океане ($C/\text{кларк}$) и Черном море ($C/\text{кларк-ч}$), для вод Ялтинского залива представлены в виде диаграмм на рис. 6. Физический смысл величин $C/\text{кларк}$ и $C/\text{кларк-ч}$ (C – средняя концентрация элемента, кларк – кларк элемента в Мировом океане, кларк-ч – кларк элемента в Черном море [3]) такой же, как и коэффициента концентрации (КК), часто используемого в литературе (например, в работах [6 – 8]).



Р и с. 6. Диаграмма отношений величин концентраций элементов на Ялтинском полигоне к их кларкам в Мировом океане ($C/\text{кларк}$ – сплошная линия) и Черном море ($C/\text{кларк-ч}$ – штриховая): *а* – поверхностный горизонт, *б* – придонный (● – максимальные и минимальные значения $C/\text{кларк}$ и $C/\text{кларк-ч}$, □ – средние значения $C/\text{кларк}$, Δ – средние значения $C/\text{кларк-ч}$)

Согласно диаграммам (рис. 6) на поверхностном и придонном горизонтах значения $C/\text{кларк} > 1$ свойственны 17 элементам (Sc, Cr, Mn, Co, Cu, Zn, Se, Ag, Cd, Sn, Sb, La, Ce, Sm, Eu, Tb, Pb). Для Fe и Ni значения $C/\text{кларк} > 1$ наблюдались на поверхностном горизонте, а на придонном горизонте – $C/\text{кларк} = 1$.

Значения $C/\text{кларк-ч} > 1$ (рис. 6) отмечались на обоих горизонтах только для Fe, Ni, Zn из 17 элементов, для Cu – на придонном горизонте, а для Mo, Th и U на этом же горизонте $C/\text{кларк-ч} = 1$. Для вод Гурзуфского и Симеизского полигонов $C/\text{кларк} > 1$ уже для 20 элементов (Sc, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Se, Ag, Cd, Sn, Sb, La, Ce, Sm, Eu, Tb, Pb, U).

Результаты мониторинга содержания Lu в морских водах представлены в табл. 5, а в сточных водах – в табл. 3. Yb количественно определен в 2 пробах (2006 г., Симеизский и Ялтинский полигоны, поверхностный горизонт, ст. № 1), концентрации в которых составляли 0,046 нМ в каждой, а в остальных пробах морских вод его содержание было < 0,00029 нМ.

Т а б л и ц а 5

Содержание Lu в водах Гурзуфского, Ялтинского и Симеизского полигонов в 2005 – 2007 гг.

Станции мониторинга	Годы	Горизонт	Концентрация, нМ		
			Гурзуфский полигон	Ялтинский полигон	Симеизский полигон
Глубоководный выпуск	2005	0	0,00020	<0,00001	0,00015
		д	0,00080	<0,00001	<0,00001
	2006	0	<0,00001	0,00024	0,00064
		д	0,00034	0,00055	<0,00001
	2007	0	<0,00001	0,00039	<0,00001
		д	0,00001	0,00007	0,00018
250 м от глубоководного выпуска	2005	0	0,00040	0,00007	<0,00001
		д	0,00020	<0,00001	<0,00001
	2006	0	0,00062	0,00035	0,00060
		д	0,00073	0,00022	0,00066
	2007	0	<0,00001	0,00110	0,00130
		д	<0,00001	0,00089	<0,00001
Фоновая	2005	0	0,00020	0,00046	0,00010
		д	< 0,00001	0,00040	<0,00001
	2006	0	0,00034	0,00099	<0,00001
		д	0,00026	0,00003	0,00110
	2007	0	<0,00001	0,00020	<0,00001
		д	<0,00001	0,00014	0,00014

Примечание: 0 – поверхностный горизонт, д – придонный.

Nd количественно определен в одной пробе (2006 г., Симеизский полигон, придонный горизонт, ст. № 2 и 2') – 0,294 нМ, а в остальных пробах его содержание было < 0,003 нМ.

Содержание Nd и Yb в сухих осадках сточных вод представлено в табл. 3.

Из данных табл. 5 следует, что в морской воде содержание Lu по сравнению с другими элементами – минимально, но значительна его пространственно-временная изменчивость. По сравнению с Yb и Nd определение Lu в морской воде более точное, что объясняется различием в величинах сечения захвата тепловых нейтронов ядрами атомов в процессе реакций (n, γ) при их облучении в ядерном реакторе и различием изотопного состава этих элементов в природе. Ядра обоих природных изотопов Lu (175 и 176), имея большие величины сечения захвата тепловых нейтронов – 35 и 4000 барн, практически полностью участвуют в реакции (n, γ). Yb (174 и 176), имея сечение захвата

тепловых нейтронов 60 и 5,5 барн, в ядерной реакции (n, γ) участвует менее чем на 50%. Ядра изотопов Nd (146, 148 и 150) при сечениях захвата 1 – 3,7 барн участвуют в реакции (n, γ) всего на 28%. И, что особенно важно, при столь малой распространенности этих элементов пространственно-временная изменчивость их концентраций в исследованных средах выявлена и является значимой.

Выводы. Пространственная изменчивость средних концентраций элементов по глубине в водах исследованных полигонов различается по своему характеру. Для некоторых элементов (Co, Mo, La, Nd, Sm) наблюдались более высокие концентрации на поверхностном горизонте, для других (Cr, Sc, Ni, Zn, Eu, Au, Pb) – на придонном, для третьего ряда элементов (Sn, Ba, Ce, Tb, Hf, Hg, Th, U, Yb, Sr) изменчивость их средних концентраций практически отсутствовала, а значения средних концентраций Mn, Fe, Cu, As, Ag, Cd, Sb, Se и Lu колебались для поверхностного и придонного горизонтов от полигона к полигону. Таким образом, воды полигонов по содержанию данных элементов имеют различные гидрохимические характеристики, что подтверждено различиями в величинах сумм концентраций микроэлементов ($\sum Sc - U$).

В период мониторинга наблюдалось загрязнение морских вод тяжелыми металлами (Fe, Cr, Mn, Ni, Cu, Zn и Hg), содержание которых достигало и превышало их предельно допустимые концентрации.

В водах Черного моря у Южного берега Крыма впервые определено содержание Nd и Yb (в 36 пробах воды) и Lu (в 54 пробах воды), которое соответственно изменялось в пределах: $< 0,003 - 0,294$ нМ; $< 0,00029 - 0,046$ нМ; $< 0,00003 - 0,00740$ нМ.

В водах у Южного берега Крыма средние концентрации Sc, Cr, Mo, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Se, Ag, Cd, Sn, Sb, La, Ce, Sm, Eu, Tb, Hg, Pb, U превышают кларки этих элементов в водах Мирового океана; средние концентрации Fe, Ni, Cu и Zn превышают их кларки в водах Черного моря; средние концентрации Mo, Th и U соответствуют кларкам этих элементов в водах Черного моря.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Рябинин А.И., Мальченко Ю.А., Салтыкова Л.В. и др.* Содержание микроэлементов в морских водах у побережья Южного Крыма в 1991 – 2000 годах // Морской гидрофизический журнал. – 2003. – № 5. – С. 47 – 63.
2. *Ryabinin A.Y., Mal'chenko U.A., Saltykova L.V. et al.* Concentration of microelements in seawater near the South Coast of the Crimea in 1991 – 2000 // J. Phys. Oceanogr. – New York: Springer. – 2004. – 13, № 5. – P. 284 – 298.
3. *Рябинин А.И., Мальченко Ю.А., Салтыкова Л.В.* Поля концентраций микроэлементов в прибрежных водах Черного моря у западного и южного побережий Крыма в 1990 – 2002 годах // Морской гидрофизический журнал. – 2008. – № 6. – С. 38 – 52.
4. *Жидкова Л.Б., Мальченко Ю.А., Рябинин А.И., Боброва С.А.* Техногенная составляющая в формировании микроэлементного состава прибрежных вод Южного Крыма // Сб. научных трудов Севастопольского национального университета ядерной энергии и промышленности. – Севастополь: СНУЯЭиП. – 2002. – № 6. – С. 79 – 84.
5. *Мальченко Ю.А., Жидкова Л.Б., Рябинин А.И.* Особенности формирования полей концентраций некоторых микроэлементов в прибрежных водах ЮБК // Там же. – С. 89 – 92.

6. *Холопцев А.В., Рябинин А.И., Драгомироцкий А.В.* Особенности концентрирования микроэлементов в водах Черного моря у Южного берега Крыма (по результатам мониторинга в период 1991 – 2000 гг.) // Там же. – 2004. – № 10. – С. 145 – 149.
7. *Холопцев А.В., Рябинин А.И., Орлова Т.Н.* Гидрохимические особенности водной миграции микроэлементов в водах придонного слоя Черного моря у Южного берега Крыма (в период 1991 – 2003 гг.) // Там же. – 2006. – № 14. – С. 156 – 160.
8. *Обобщенный перечень предельно допустимых концентраций (ПДК) и ориентировочно безопасных уровней воздействия (ОБУВ) вредных веществ для вод рыбохозяйственных водоемов.* – М.: Минрыбхоз СССР – Главрыбвод, 1990. – 46 с.

* Морское отделение Украинского научно-исследовательского
гидрометеорологического института,
Севастополь

Материал поступил
в редакцию 24.07.09
После доработки 19.11.09

** Институт ядерной физики АН Республики Узбекистан,
пос. Улугбек

АНОТАЦІЯ Вивчена просторово-часова мінливість концентрації 27 мікроелементів (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) і Sr в морських, річкових і стічних водах Південного берега Криму в 2002 – 2007 рр. Разом з вивченими раніше елементами, вперше представлені дані дослідження вмісту рідкоземельних елементів – Lu, Nd і Yb, концентрації яких у більшості проаналізованих проб морської води були нижчими за межу кількісного визначення. Показані діапазони мінливості концентрацій елементів, а також проведено їх порівняння з даними попереднього періоду моніторингу.

Ключові слова: нейтронно-активаційний аналіз, концентрація мікроелементів.

ABSTRACT Spatial-temporal concentration variability of 27 micro-elements (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 Sr in marine, river and sewage waters of the Crimean Southern coast in 2002 – 2007 is studied. Alongside with the previously studied elements, for the first time presented are the investigational data on content of the rare earth elements Lu, Nd and Yb whose concentrations in the majority of the analyzed seawater samples are lower than their quantification limit. The ranges of variability of the elements' concentrations are shown. They are also compared with the data of the preceding monitoring period.

Keywords: neutron-activation analysis, micro-element concentration.