

А.И. Рябинин, Ю.А. Мальченко, Л.В. Салтыкова,
С.А. Боброва, Л.И. Жук

Содержание микроэлементов в морских водах у побережья южного Крыма в 1991–2000 годах

Приведены данные о средних величинах содержания и о границах диапазонов изменения концентраций 27 микроэлементов в черноморских водах у побережья южного Крыма в 1991–2000 гг. Проанализированы основные типы направленности процессов изменения концентраций микроэлементов в рассматриваемый период. Показана связь концентраций некоторых микроэлементов с изменением солености вод.

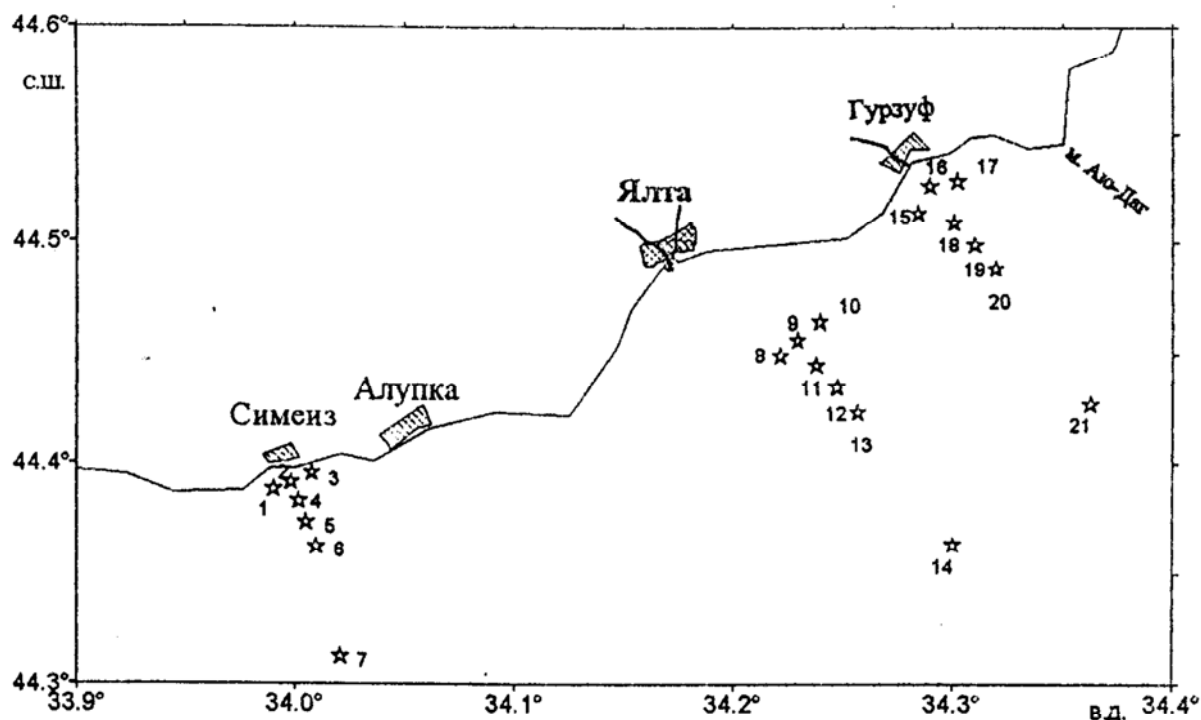
Качество вод Черного моря по химическим показателям в значительной мере зависит от их микрокомпонентного состава. Однако изученность этого состава, как следует из анализа литературных источников [1–5], к настоящему времени еще остается недостаточной, а исследование пространственно-временной изменчивости концентраций микроэлементов является актуальной задачей химической океанологии и экологии моря, в том числе и при изучении состояния загрязнения его вод.

В рамках указанных задач нами выполнено измерение содержания 27 микроэлементов в прибрежных водах южного Крыма (Ялтинского, Симеизского и Гурзуфского заливов) в 1991 – 2000 гг. Анализы были выполнены в лаборатории химии моря Морского отделения Украинского научно-исследовательского гидрометеорологического института (МО УкрНИГМИ, г. Севастополь) и лаборатории активационного анализа института ядерной физики (г. Ташкент) при финансировании производственным управлением водопроводно-коммунального хозяйства (ПУВКХ) г. Ялты (Я.Я. Шутко, С.М. Полянский). Всего за весь период исследований было отобрано и проанализировано более 400 проб в 14 экспедициях на 7 станциях в каждом районе. Схема расположения станций представлена на рис. 1. Станции (ст.) располагались над глубоководными выпусками сточных вод (ст. 2, 9, 16) и на различном удалении от них: 250 м по периметру (ст. 1, 3, 4, 8, 10, 11, 15, 17, 18); 500 м в море (ст. 5, 12, 19); 1000 м в море (ст. 6, 13, 20); 9000 м в море (ст. 7, 14, 21).

Пробы воды из поверхностного и придонного слоев отбирались винипластовым батометром и без предварительной фильтрации консервировались азотной кислотой (особой чистоты). Анализ проб выполнен экстракционно-нейтронно-активационным методом с применением в качестве реагента диэтилдитиокарбамината натрия и в качестве экстрагента – хлороформа. Методика анализа приведена в [6, 7] и аттестована в Севастопольском центре стандартизации, метрологии и сертификации, а также в Международном агентстве по атомной энергии (МАГАТЭ).

Анализ позволил определить валовое содержание 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, U.

© А.И. Рябинин, Ю.А. Мальченко, Л.В. Салтыкова, С.А. Боброва, Л.И. Жук, 2003



Р и с. 1. Схема расположения станций отбора проб

Нижний предел количественного определения ряда элементов составил (нМ): Sc — 0,002; Cr — 0,96; Mn — 0,18; Fe — 18; Ni — 5; Co — 0,17; Zn — 6; Se — 0,13; Ag — 0,09; Cd — 0,45; Sb — 0,04; Ba — 2; La — 0,005; Au — 0,0005; Hg — 0,012; U — 0,02 при величине суммарной ошибки с вероятностью 0,95 ($\pm\Delta$, нМ) для средних концентраций некоторых элементов: Cr (22 нМ) — $\pm 4,7$; Mn (3,4 нМ) — $\pm 0,6$; Fe (93 нМ) — ± 5 ; Co (42 нМ) — ± 11 ; Zn (92 нМ) — ± 8 ; As (27 нМ) — ± 6 ; Se (1,3 нМ) — $\pm 0,25$; Mo (1,0 нМ) — $\pm 0,2$; Ag (23 нМ) — $\pm 1,6$; Sb (4,1 нМ) — $\pm 0,08$; Au (0,01 нМ) — $\pm 0,001$; Hg (25 нМ) — $\pm 3,2$.

В табл. 1 по результатам анализа проб представлены данные о диапазонах изменения концентраций микроэлементов, значениях геохимических кларков и величинах предельно допустимых концентраций (ПДК). Видно, что из 27 изученных микроэлементов только 13 нормируются по величине ПДК [8].

Все изучаемые микроэлементы можно разделить на две группы, каждая из которых характеризуется своим отношением к критерию «современная техногенность» [9]. К первой группе относятся микроэлементы, техногенное происхождение которых в морских водах в настоящее время не вызывает сомнений, поскольку они нормируются по величине ПДК (например, тяжелые металлы). Во вторую группу входят малотехногенные микроэлементы (например, ненормируемые пока редкие и рассеянные элементы) [9]. Критерием техногенности в большинстве случаев может служить величина отношения концентрации элемента к предельно допустимой концентрации или к величине его геохимического кларка, если нормирование по ПДК отсутствует.

Из данных табл. 1 следует, что воды изученных акваторий обладают высокой пространственно-временной изменчивостью концентраций элементов обеих групп, достигающей величин одного — двух порядков. Материалы о содержании и распределении микроэлементов (Hg, As, Zn, Ni, Cu, Pb, Cr, Cd,

Диапазоны изменения концентраций микроэлементов, величины их кларков и предельно допустимые концентрации в поверхностном (1) и придонном (2) слоях

Элемент	Диапазоны изменения концентраций (min – max), нМ						Значение кларка, нМ [8,9]	ПДК, нМ [10]
	Симензский залив, ст.1 – 7		Ялтинский залив, ст.8 – 14		Гурзуфский залив, ст.15 – 21			
	1	2	1	2	1	2		
Sc	0,012 - 0,24	0,0022 - 0,22	0,011 - 0,2	0,0022 - 0,17	0,012 - 0,22	0,0024 - 0,18	0,013	-
Cr	1,9 - 88	1,9 - 67	1,9 - 81	1,9 - 63	1,9 - 92	0,96 - 77	5,8	19,2
Mn	4 - 153	7,2 - 244	3,6 - 109	4 - 215	4,1 - 129,3	5,1 - 225,8	3,6	182,1
Fe	17,9 - 924	17,9 - 1219	30,4 - 681	48,3 - 645	35,8 - 1360	28,6 - 924	35,8	896,1
Ni	8,5 - 167	15,3 - 160	6,8 - 159	13,6 - 129	11,2 - 164	15,3 - 213	29	170
Co	1,6 - 27,1	1,6 - 28,8	1,6 - 23,7	2,5 - 39	1,8 - 23,7	3,3 - 30,5	0,85	169,8
Cu	15,7 - 335	17 - 616	17,3 - 239	25,1 - 378	20,4 - 283	15,7 - 447	7,9	15,7
Zn	203 - 8501	131 - 9399	168 - 7630	162 - 9021	185 - 7769	207,9 - 9633	74,9	152,9
As	13,3 - 117	11,2 - 107	12 - 107	10,1 - 93	13,3 - 93	11,8 - 107	49,4	667,6
Se	5 - 27,8	1,8 - 39,2	3,7 - 103	1,5 - 154	5 - 127	1,6 - 139	2,5	-
Mo	10,4 - 198	10,4 - 160	10,4 - 94	10,4 - 125	10,4 - 111	10,4 - 188	104,3	-
Ag	0,46 - 5,4	0,46 - 4,6	0,46 - 5,4	0,46 - 4,6	0,46 - 10,3	0,46 - 7,1	0,37	-
Cd	0,88 - 8,8	0,88 - 13,3	0,88 - 8	0,88 - 8,4	0,88 - 9,7	0,88 - 8,8	0,9	44,5
Sn	0,0084 - 1,5	0,0084 - 1,6	0,0084 - 1,4	0,016 - 1,4	0 - 2,6	0,016 - 1,6	0,1	168,5
Sb	6,8 - 165	8,2 - 142	6,5 - 148	8,2 - 131	7 - 153	8,2 - 155	2	-
Ba	6,5 - 155	6,5 - 178	10,1 - 138	10,9 - 153	9,4 - 170	7,2 - 178	145,7	14567
La	0,006 - 0,064	0,007 - 0,051	0,006 - 0,044	0,007 - 0,057	0,007 - 0,064	0,007 - 0,053	0,022	-
Ce	0,0049 - 0,042	0,0049 - 0,042	0,0028 - 0,035	0,0035 - 0,039	0,0035 - 0,039	0,0035 - 0,049	0,0071	-
Sm	0 - 0,008	0 - 0,008	0,0001 - 0,007	0,00007 - 0,006	0 - 0,0088	0,00007 - 0,01	0,0003	-
Eu	0,0006 - 0,0098	0,0006 - 0,0092	0,0008 - 0,012	0,0008 - 0,0098	0,00072 - 0,011	0,00072 - 0,01	0,00053	-
Tb	0,0006 - 0,0075	0,0012 - 0,041	0,0006 - 0,011	0,00062 - 0,034	0,0044 - 0,011	0 - 0,035	0,039	-
Hf	0,011 - 0,043	0,014 - 0,051	0,016 - 0,033	0,011 - 0,047	0,019 - 0,039	0,012 - 0,05	0,02	-
Au	0,001 - 0,018	0,002 - 0,045	0,004 - 0,035	0,00081 - 0,025	0,0005 - 0,019	0,0022 - 0,045	0,15	-
Hg	0,024 - 0,4	0,023 - 0,47	0,024 - 0,4	0,0099 - 0,39	0 - 0,41	0 - 0,44	0,14	0,50
Pb	0,48 - 17,3	0,48 - 16,4	0,48 - 14,4	0,96 - 18,8	0,48 - 13,5	0,83 - 16,4	0,043	482,6
Th	0,0043 - 0,062	0,0043 - 0,072	0,0043 - 0,077	0,0043 - 0,075	0,0043 - 0,069	0,0043 - 0,073	12,6	-
U	4,6 - 47,4	3,2 - 44,5	4,2 - 41,5	2,5 - 37,3	5 - 48,7	2,6 - 43,6	0,013	-

Mn, Co, Fe) в различных акваториях Черного моря, включая и прибрежные районы Крыма в 1990–1992 гг., приведены в работе [5]. Сравнение данных, полученных авторами названной работы методом атомно-абсорбционной спектрофотометрии из нефилтрованных проб воды, и пересчитанных нами в наномоли, и наших данных приводится в табл. 2. Относительно близкие величины диапазонов изменчивости концентраций элементов свидетельствуют о стабильности показателей качества вод по микроэлементному составу.

Т а б л и ц а 2

Диапазоны изменения концентраций микроэлементов (нМ)
по данным [5] и табл.1

Элемент	[5]	Табл.1
Hg	0,05 – 0,8	0,0 – 0,47
As	13 – 93	1,6 – 117
Zn	15 – 2600	130 – 9700
Ni	7 – 100	7 – 212
Cu	19 – 2200	16 – 610
Pb	8 – 48	0,5 – 19
Cr	10 – 153	1 – 92
Cd	1,3 – 8	0,9 – 13
Mn	9 – 460	4 – 243
Co	16 – 16	1,7 – 38
Fe	200 – 5700	18 – 1360

В то же время в 27 рейсе НИС «Профессор Колесников» в прибрежных водах Крыма исследовано содержание растворенной формы Cu, Cd и Pb методом инверсионной вольтамперометрии [11]. Нами выполнен расчет их валового содержания, при этом за основу принято соотношение растворенной и нерастворенной форм элементов (среднее значение), приведенное в [12]. По нашим расчетам соотношение растворенной и нерастворенной форм приведенных элементов составляет соответственно 70; 90 и 15%. Следовательно, диапазоны изменения концентраций элементов таковы: 6 – 85 нМ для Cu; 0,6 – 3,5 нМ для Cd; 2,4 – 240 нМ для Pb. Сравнение этих данных с приведенными в табл. 2 показывает, что результаты определения диапазонов изменчивости содержания микроэлементов, полученные для одного и того же района, имеют также достаточно хорошую сходимость, хотя в последнем случае анализ выполнялся другим методом и, кроме того, при отсутствии полного пространственного совпадения станций отбора проб и различии временных интервалов проведения наблюдений.

В табл. 1 приведены также величины кларков элементов, которые взяты нами за основу при составлении сравнительных характеристик вод изучаемых акваторий. Применение кларков в качестве репрезентативных концентраций микроэлементов в прибрежных водах Черного моря, которые являются весьма специфичными по отношению к водам Мирового океана, позволяет

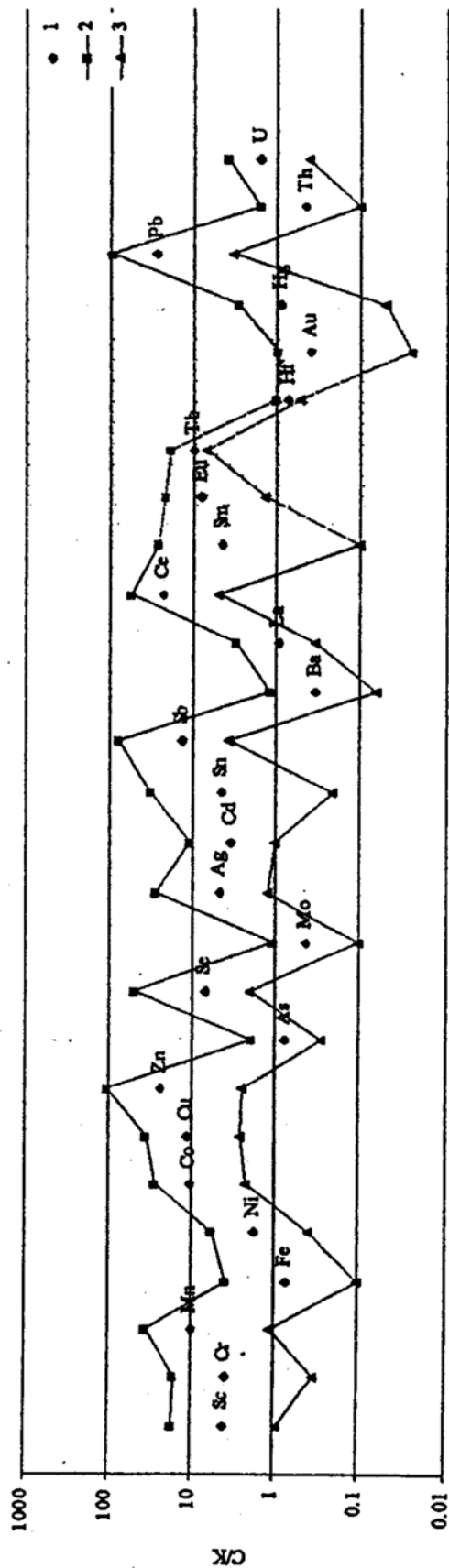
получить относительную характеристику. Эти данные можно использовать для расчета величин концентраций малотехногенных микроэлементов, характеризующих микроэлементный состав вод в данном районе моря, и сопоставить их с общепринятыми [10,11].

На рис. 2 – 4 представлены обобщенные данные о средних, максимальных и минимальных концентрациях микроэлементов, выраженных в долях кларка. Из этих рисунков следует, что средние концентрации целого ряда элементов в прибрежных водах Черного моря значительно отличаются от величин их кларков и, следовательно, значительно отличаются от концентраций в водах Мирового океана. Так, например, отношение $C/K > 1$ (где C – концентрация элемента в воде, K – величина геохимического кларка) в водах обоих слоев исследованных акваторий наблюдается для элементов: Sc, Cr, Mn, Ni, Co, Zn, Cu, Se, Ag, Cd, Sn, Sb, Ce, Sm, Eu, Tb, Pb, U. И наоборот, это отношение меньше или равно единице для Fe, As, Mo, Ba, La, Hf, Au, Hg, Th. При этом из нормируемых по ПДК токсичных микроэлементов только мышьяк, барий и ртуть по средним значениям концентраций не достигают величин их кларков.

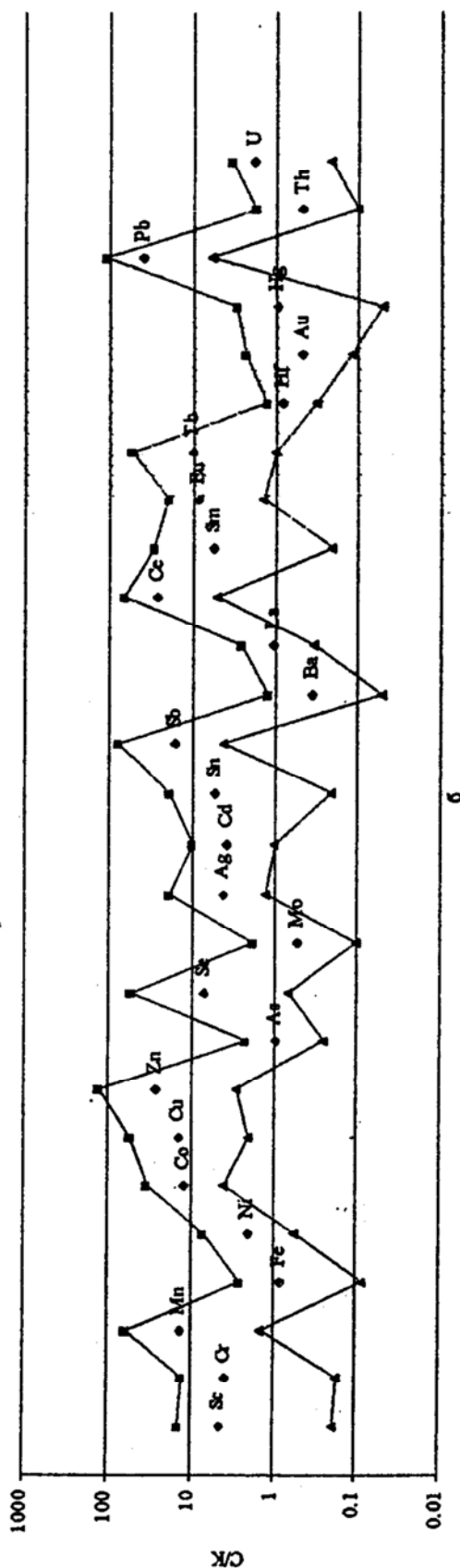
Сравнение данных в табл. 1 также свидетельствует о том, что воды всех трех исследуемых акваторий могут содержать высокие концентрации элементов, превышающие значения ПДК. К таким элементам относятся Cr, Fe, Ni, Cu, Zn. Верхняя граница диапазона изменения концентраций некоторых других, нормируемых по ПДК, элементов хотя и ни в одном из случаев не превышала ПДК, однако практически вплотную подходит к критическому уровню и, очевидно, при возникновении неблагоприятных условий может превысить ее. К таким элементам относятся Mn, Hg и Cd.

Временная изменчивость некоторых из перечисленных элементов и бария как представителя группы малотехногенных элементов показана на рис. 5 – 7. Представленные данные свидетельствуют о том, что в период исследований в 1991 – 2000 гг. концентрации элементов изменялись не монотонно, а по аналогии с характером изменения солёности вод соответствующих акваторий (рис. 8). Практически для всех исследованных элементов экстремумы концентраций приходятся на 1991 – 1992 и 1996 – 1997 гг., т.е. на годы, характеризовавшиеся наличием экстремальных значений солёности вод. Наличие таких связей в микро- и макрокомпонентном составе дает возможность предположить, что их изменчивость связана с переносом водных масс из восточных районов струей Основного Черноморского течения (ОЧТ) и сопряженными с ним волновихревыми образованиями [11]. Вероятно, эти воды имеют относительно более высокую степень загрязнения тяжелыми металлами и микроэлементами, обусловленную наличием периодически действующих источников загрязнения, расположенных, например, в восточном Крыму, и поступлением распресненных вод из Керченского пролива. Вполне возможно, что повышенное содержание микроэлементов частично связано также с геологическими процессами.

Характер пространственной изменчивости микроэлементного состава рассмотрен на примере нормируемых концентраций железа и бария в Ялтинском заливе (рис. 6). Как видно из данных этого рисунка, концентрация бария во все периоды исследований изменялась незначительно. В то же время изменчивость концентраций железа в заливе в те же периоды была достаточно

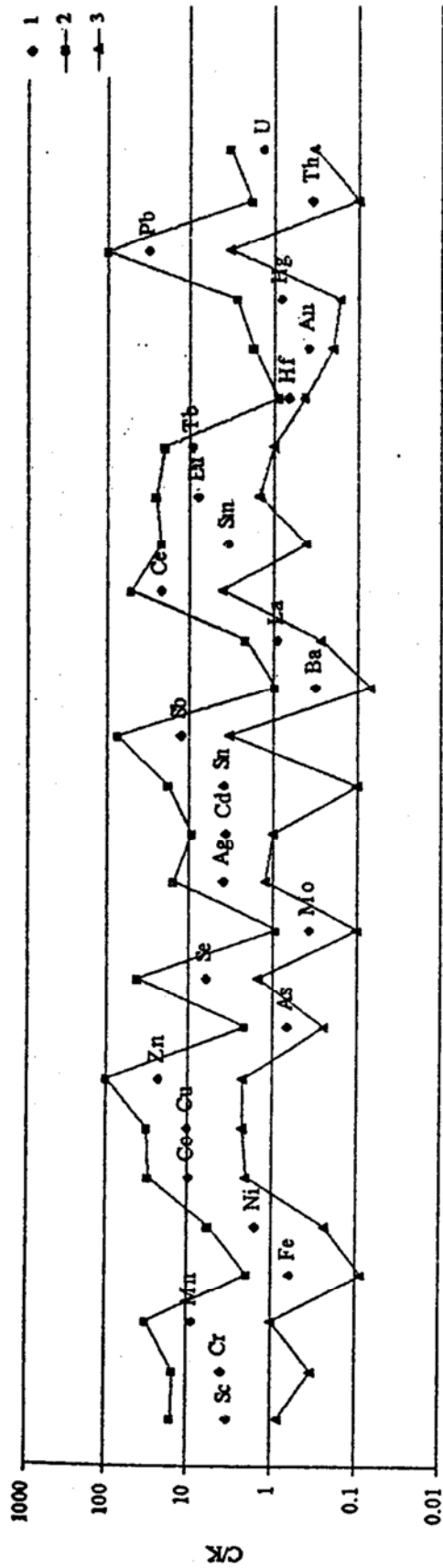


а

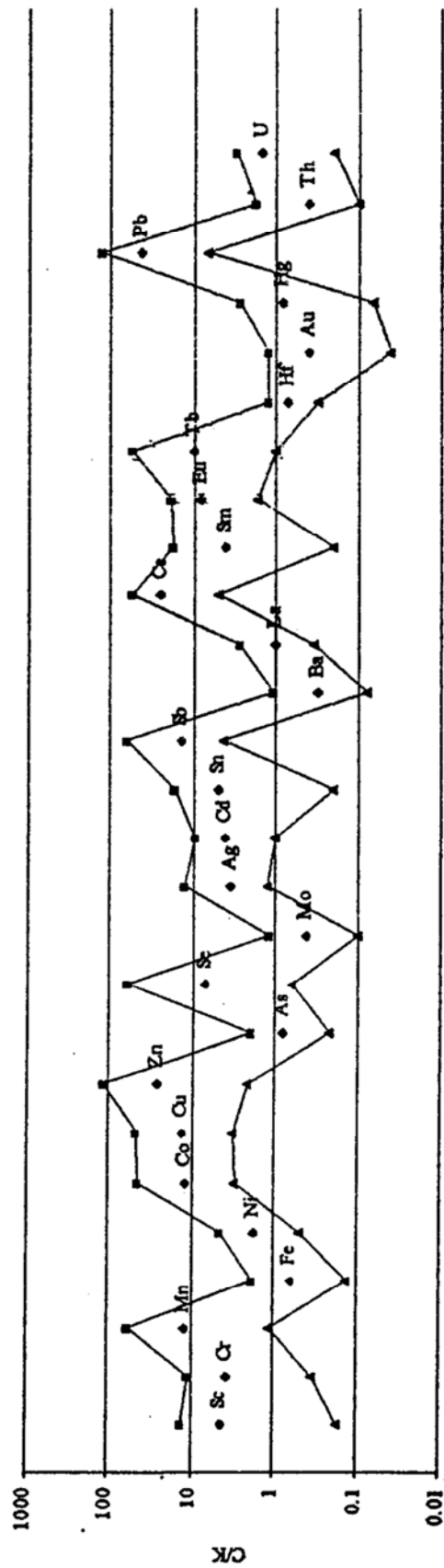


б

Р и с. 2. Средние (1), максимальные (2) и минимальные (3) концентрации микроэлементов (в долях кларка) в Симеизском заливе в 1991 – 2000 гг. (а – поверхностный, б – придонный слой)

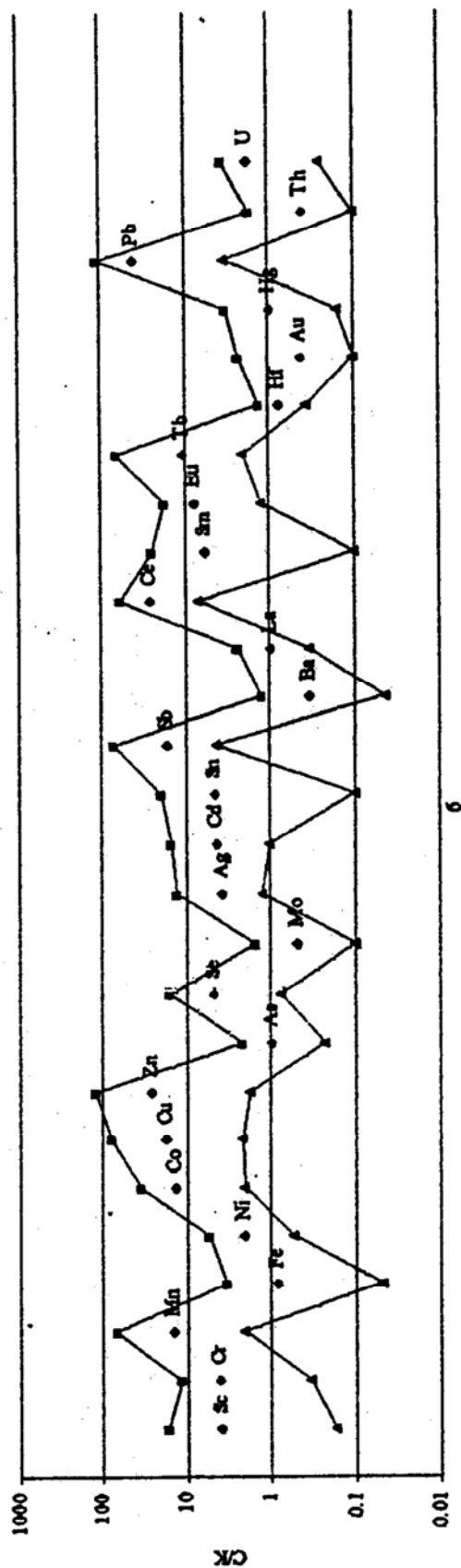
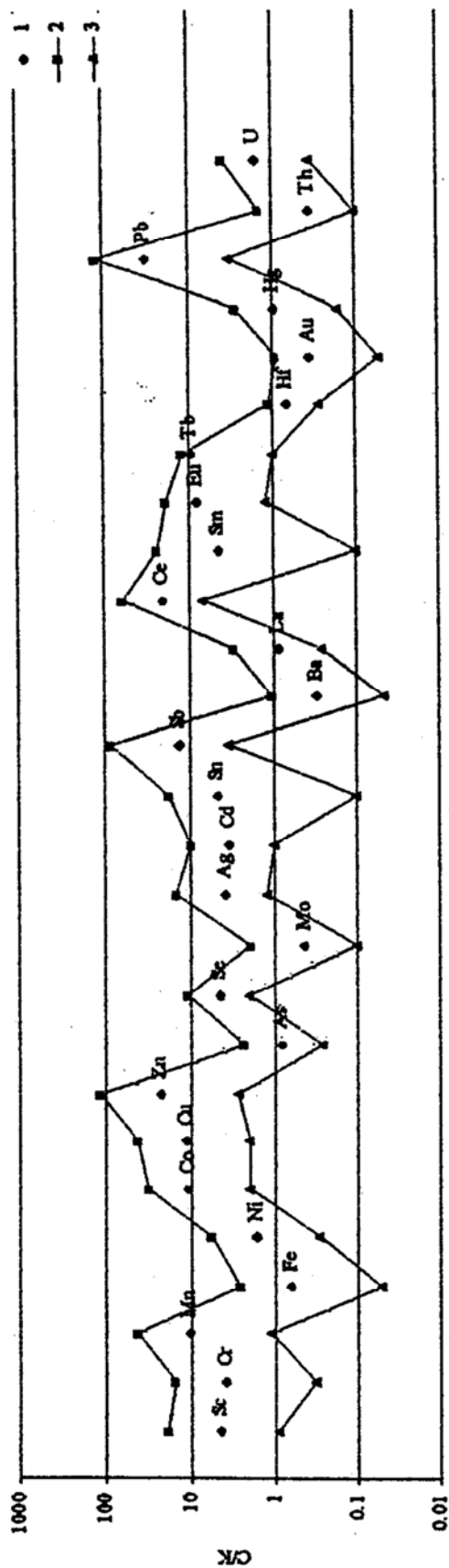


а

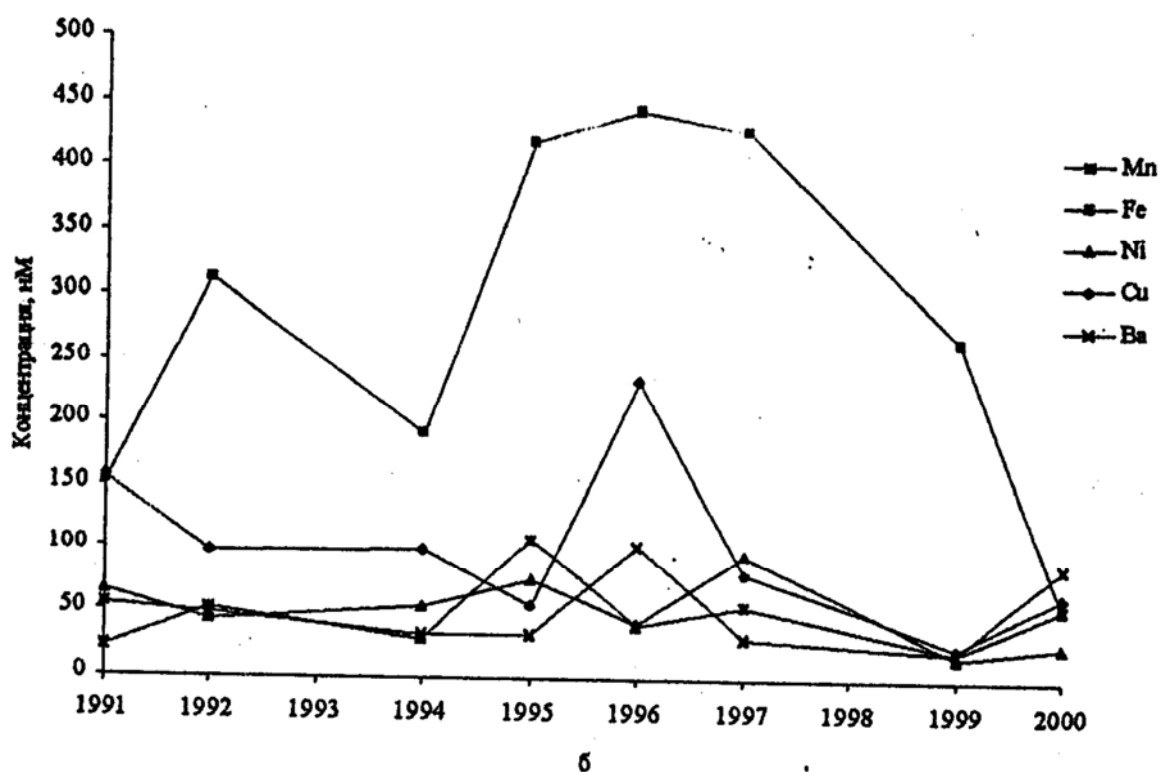
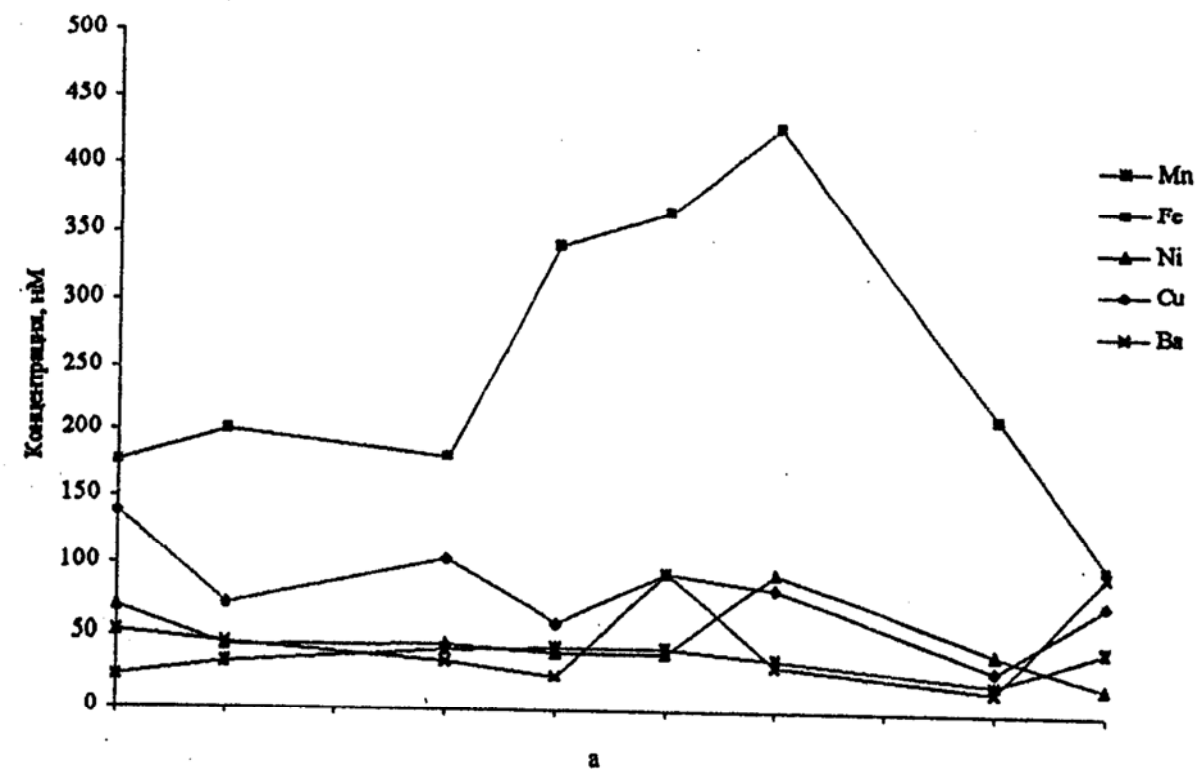


б

Р и с 3. Средние (1), максимальные (2) и минимальные (3) концентрации микроэлементов (в долях кларка) в Ялгинском заливе в 1991 – 2000 гг. (а – поверхностный, б – придонный слои)

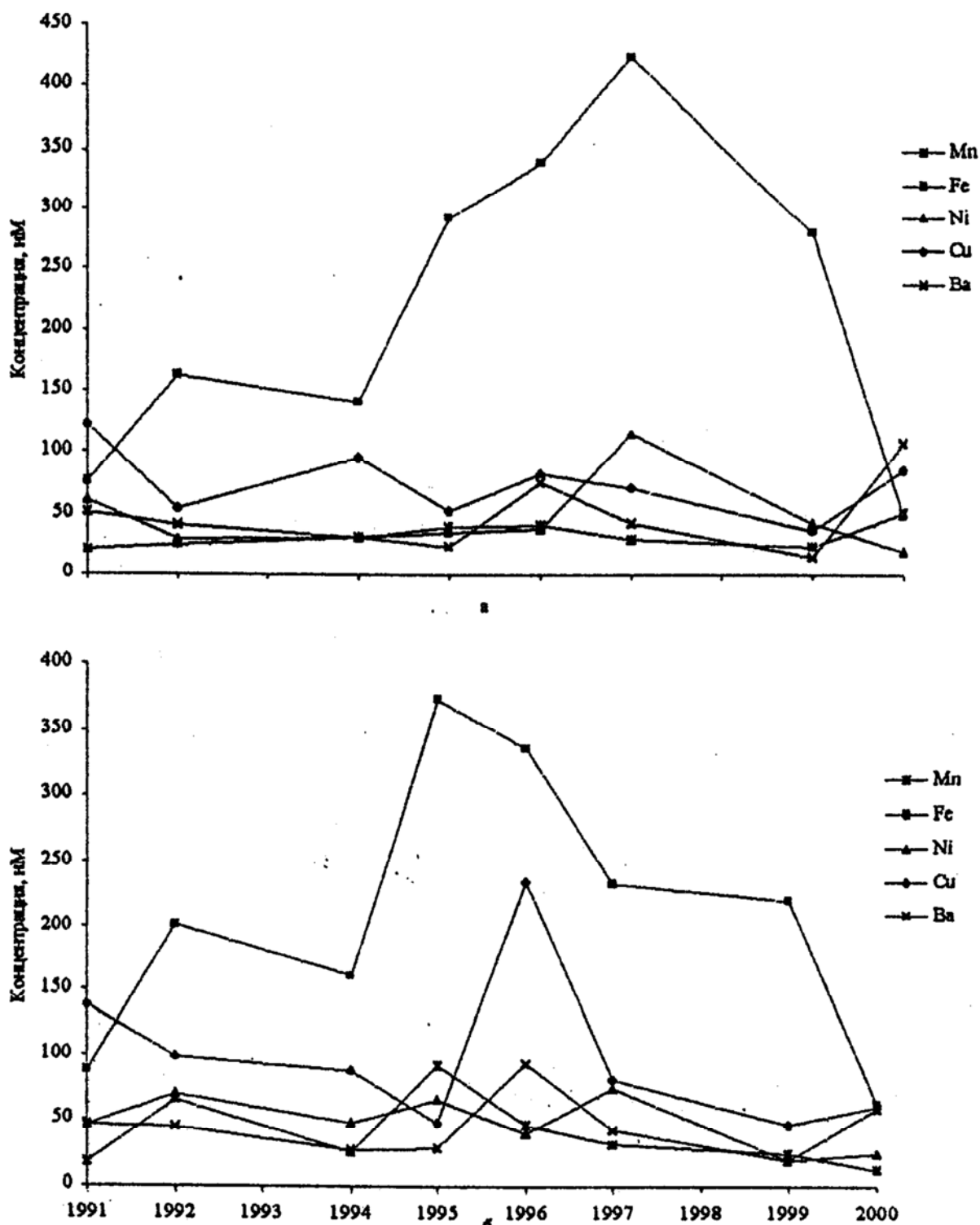


Р и с. 4. Средние (1), максимальные (2) и минимальные (3) концентрации микроэлементов (в долях кларка) в Гурзуфском заливе в 1991 – 2000 гг. (а – поверхностный, б – придонный слои)



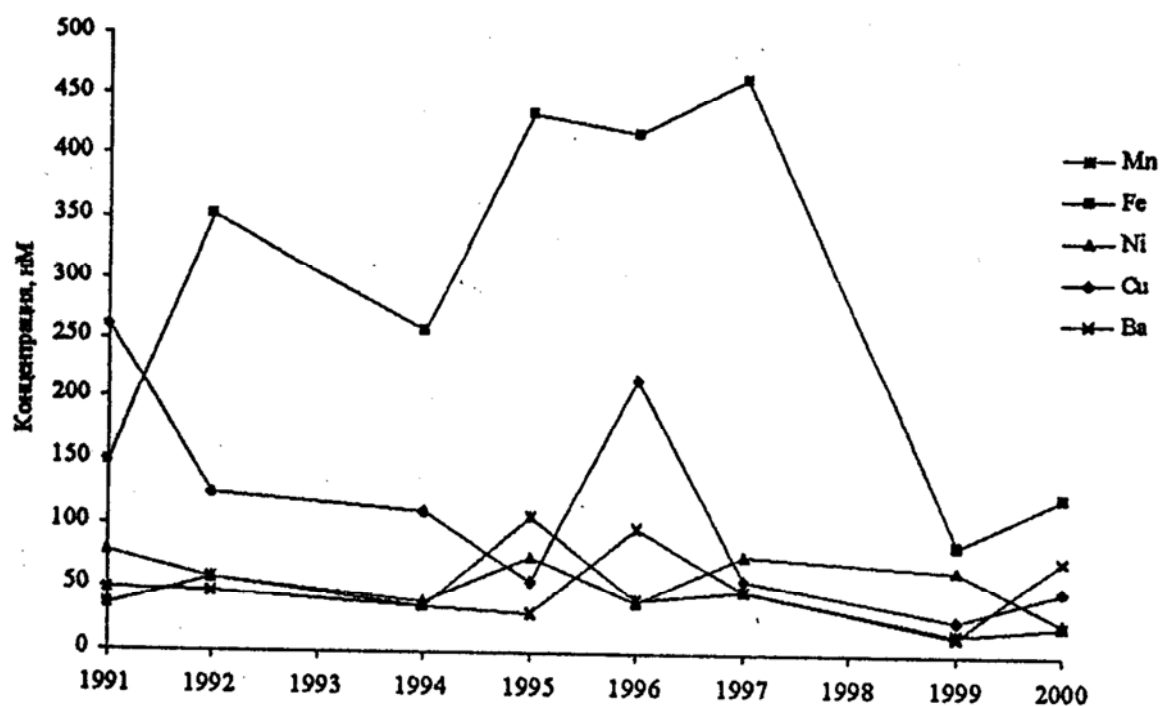
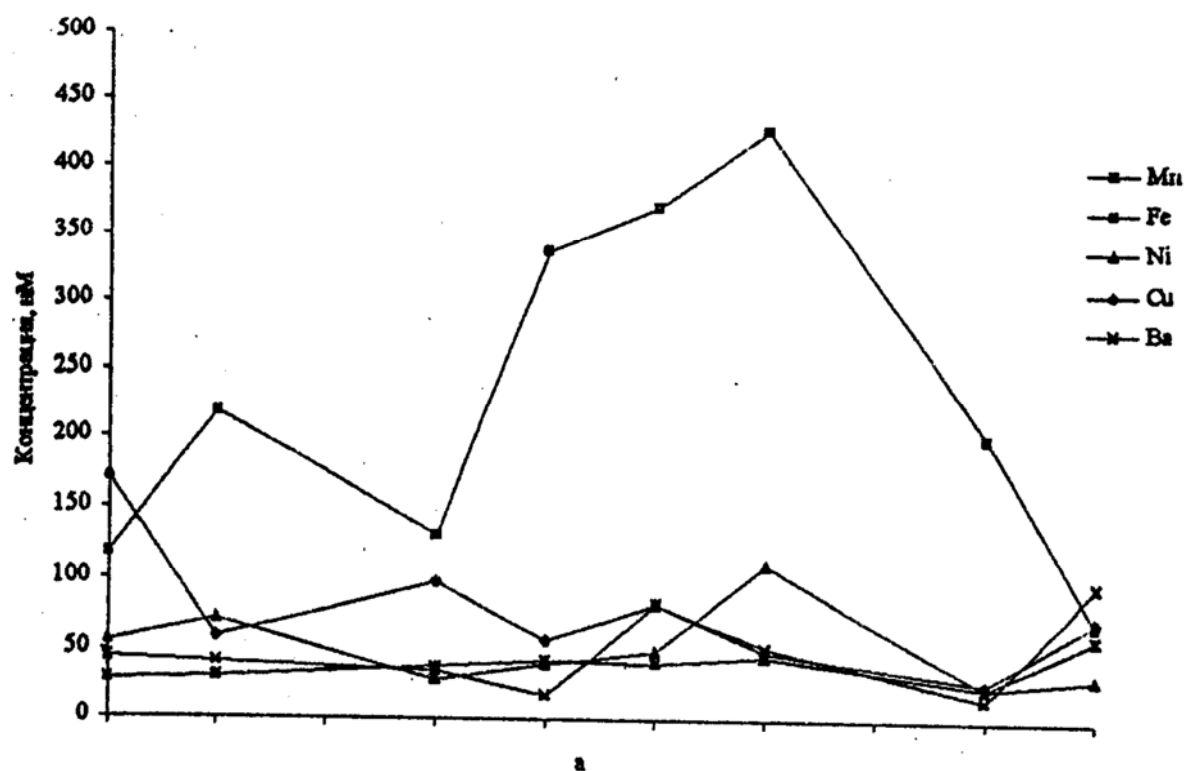
Р и с. 5. Динамика среднегодовых значений концентраций микроэлементов в Симеизском заливе (а – поверхностный, б – придонный слой)

велика. Несомненно, различие в поведении обоих микроэлементов при сравнительно близких их концентрациях (величины их концентраций лежат в пределах одного порядка) следует отнести на счет различия их техногенной природы: в условиях Черного моря барий является малотехногенным микроэлементом, а железо – техногенный элемент, интенсивно поступающий в воды Ялтинского залива со сточными водами и с речным стоком.



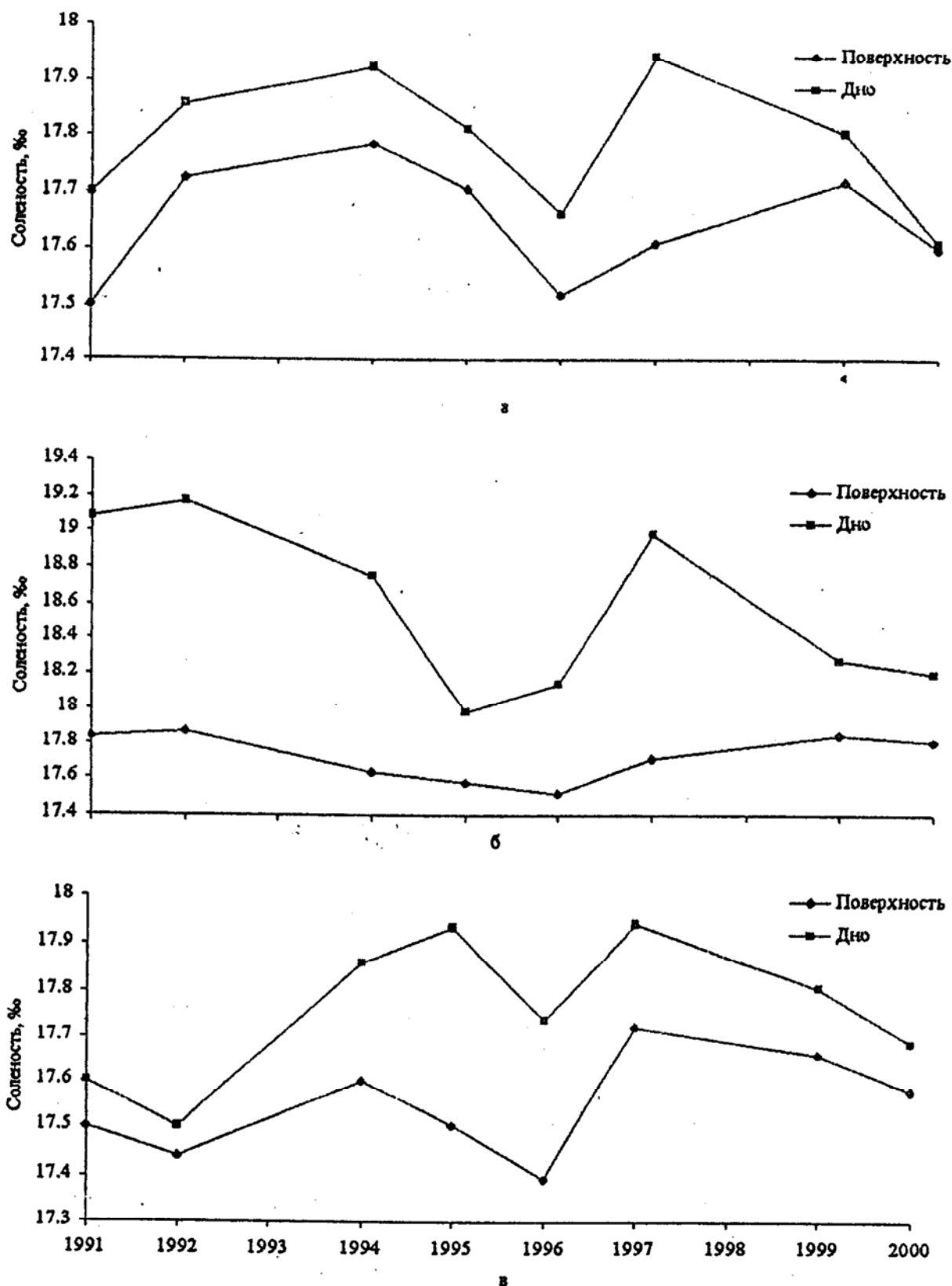
Р и с. 6. Динамика среднегодовых значений концентраций микроэлементов в Ялтинском заливе (а – поверхностный, б – придонный слой)

Безусловно, рассматриваемый период является слишком малым для выявления каких-либо глобальных тенденций в характере пространственно-временной динамики. Тем не менее представляет определенный интерес рассмотрение общих закономерностей, существовавших в 1991 – 2000 гг. В табл. 3 приведены значения коэффициентов линейных трендов, рассчитанные по полученным нами данным мониторинга. Представленные результаты свидетельствуют о том, что значимые тенденции роста концентраций в прибрежных водах южного Крыма наблюдаются только у Cr, Mn, Fe, Co, As, Mo, Sn, Sb, Ba, La и Hg. У остальных элементов этот показатель либо незначим



Р и с. 7. Динамика среднегодовых значений концентраций микроэлементов в районе Гурзуфского залива (а – поверхностный, б – придонный слой)

(как, например, у Cd), либо характеризуется достаточно высокими отрицательными величинами (Cu, Zn, Se, Ag, Pb). Видно, что к последней из перечисленных групп относятся также и тяжелые металлы, причем темпы снижения концентраций, например, цинка достигали величин порядка 10 – 20 % в год, этот показатель был выше только у селена, большинство значений коэффициентов линейных трендов которого превышали 20 %-ную отметку.



Р и с. 8. Динамика среднегодовых значений солёности в Симеизском (а), Ялтинском (б) и Гурзуфском (в) заливах в 1991 – 2000 гг.

Ухудшение показателей качества вод, проявляющееся в увеличении содержания таких элементов, как Cr, Fe, As, Sn, Sb Hg, Mn, Co, Mo и Ba требует со стороны исследователей пристального внимания, так как для большинства из перечисленных элементов величины угловых коэффициентов линейных трендов растут по мере удаления от источников техногенной нагрузки. Вместе с тем

Т а б л и ц а 3
Угловые коэффициенты в уравнении линейной регрессии концентрации микроэлементов (нМ/год) в прибрежных водах
Южного Крыма в поверхностном (1) и придонном (2) слоях

Элемент	Симферопольский залив				Ялтинский залив				Гурзуфский залив			
	Станция 1 - 4		Станция 7		Станция 8 - 11		Станция 14		Станция 15 - 18		Станция 21	
	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2
Sc	-0,0006	-0,0045	0,0018	-0,0072	-0,0013	-0,0046	-0,0035	-0,0036	-0,0027	-0,0050	-0,0062	-0,0006
Cr	0,62	-0,40	1,39	1,13	0,96	-0,11	-0,01	1,47	0,67	-0,93	2,30	-1,85
Mn	1,59	1,28	1,50	10,26	2,95	0,34	2,03	0,98	3,74	-1,15	-0,57	-0,02
Fe	2,12	10,46	3,415	12,61	20,94	11,08	21,23	16,92	5,37	1,48	15,52	9,11
Ni	-3,47	-3,98	-3,37	-5,27	0,35	-2,32	-3,8	-1,62	-1,22	-3,41	-2,03	-4,49
Co	0,94	0,63	0,15	0,57	0,53	0,78	0,21	0,9	0,78	-0,07	0,10	0,40
Cu	-5,8	-7,3	-12,9	-10,8	-5,2	-4,2	-5,1	-4,2	-14,0	-23,6	-8,8	-17,5
Zn	-251	-233	-297	-204	-195	-236	-287	-285	-252	-296	-186	-310
As	3,59	2,32	3,46	6,53	2,07	3,6	0,84	0,69	3,42	2,26	0,98	-0,51
Se	-2,92	-3,41	-2,87	-4,81	-3,33	-3,74	-2,44	-6,12	0,07	-0,08	0,35	-0,10
Sr	-634	-1050	-1,7	-1693	-680	-895	-537	-1281	-616	-802	-367	-1126
Mo	1,12	0,85	-0,75	1,27	1,6	2,97	0,25	2,62	1,28	1,18	-5,97	2,20
Ag	-0,10	-0,08	-0,009	0,17	-0,24	-0,16	0,17	-0,04	-0,18	-0,11	-0,06	-0,18
Cd	-0,13	0,02	-0,17	0,06	0,08	0,2	0,09	-0,08	-0,12	-0,40	0,09	-0,18
Sn	0	-0,02	-0,009	-0,05	0,024	0,007	0,01	-0,01	0,04	0,02	-0,01	0,02
Sb	0,74	1,79	1,76	1,85	1,23	1,12	0,32	1,16	1,06	1,84	0,24	0,84
Ba	1,39	0,99	2,02	2,42	3,3	1,4	0,71	-0,15	2,75	1,84	4,05	0,50
La	0,00155	0,00029	0,00092	-0,00040	0,00079	0,00003	0,00122	0,00005	0,00228	0,00038	0,00065	0,00090
Ce	-0,0055	-0,0125	0,010	-0,019	-0,0007	-0,0085	-0,0003	-0,0038	0,0015	-0,0014	-0,0074	-0,0068
Sm	-0,000039	-0,000120	-0,00023	-0,00026	-0,000088	-0,000016	-0,00028	-0,000204	-0,000157	-0,000277	-0,000327	-0,000524
Eu	0,000117	0,000081	0,000078	0,00026	0,000029	0,0001	-0,000019	-0,000148	0,000158	0,000031	0,000039	0,000195
Tb	-0,000033	-0,000082	-0,000033	-0,0014	-0,00017	-0,00019	-0,00021	-0,00094	0,000004	-0,00017	-0,000056	-0,00028
Hf	-0,00037	-0,00088	-0,00039	-0,0013	-0,000123	-0,00042	-0,0001	-0,00052	-0,00021	-0,00031	0,00091	0,00096
Au	-0,000333	-0,000814	-0,00024	-0,00029	-0,000296	-0,000647	0,000957	0,000449	-0,000254	-0,000295	0,000509	0,000268
Hg	0,006	0,007	0,003	0,010	0,017	0,001	0,004	0,004	-0,001	-0,004	0,008	-0,003
Pb	-0,302	-0,123	-0,119	-0,009	-0,352	-0,05	-0,255	0,209	-0,479	-0,164	-0,198	0,454
Th	-0,0014	-0,0004	-0,0017	-0,0032	-0,0011	-0,0013	-0,003	-0,0021	-0,0013	-0,0013	-0,0032	-0,0010
U	0,48	-0,30	-0,065	0,037	-0,09	0,35	-0,37	-0,32	0,52	0,72	-1,21	-1,27

Таблица 4
Средние концентрации микроэлементов (нМ) в прибрежных водах южного Крыма

Элемент	Поверхностный слой					Придонный слой				
	Прибрежные районы южного Крыма, 1991-2000 гг.		Прибрежные районы Крыма, 1990 - 1992 гг. [5]		Открытые районы моря, 1990 - 2000 гг. [5]			Прибрежные районы южного Крыма, 1991-2000 гг.		
					центральный	восточный	западный			
Cr	22,4	30,0	24,0	26,0	20,0	22,0	40,0	28,0	20,0	44,0
Mn	35,5	52,9	11,2	32,5	21,4	48,4	114	2344	386	840
Fe	235	1110	1450	1164	860	268	985	1719	1468	1647
Ni	48	33,3	32,0	28,5	40,5	55,2	38,8	34,6	25,3	40,2
Co	8,8	16,0	<10	<10	<10	10,7	16,0	<10	<10	<10
Cu	86,6	341	82,3	123	102	117	131	68,2	92,0	200
Zn	1706	349	577	178	197	1995	202	311	205	287
As	37,2	30,4	43,4	40,0	40,0	43,7	41,2	35,6	31,8	66,8
Cd	3,2	4,6	10,9	1,5	2,3	3,6	3,1	1,6	1,6	3,7
Hg	0,13	0,2	0,2	0,2	0,16	0,13	0,18	0,17	0,24	0,17
Pb	4,3	17,2	25,9	18,9	13,7	6,0	18	24,1	18,7	80

наблюдающийся на протяжении всего периода исследований рост таких малотехногенных элементов, как La и лантаниды, позволяет предположить, что этот рост обусловлен процессами, протекающими в верхних слоях литосферы.

В табл. 4 представлены рассчитанные нами и полученные авторами [5] среднеарифметические величины концентраций (нМ) (11) микроэлементов, отнесенных выше к первой группе. Сравнение результатов показывает близость данных по Cr, Mn, Ni, Co, As и Cd, тогда как по другим элементам имеются достаточно заметные различия. Вместе с тем считаем, что все данные имеют равную объективность по отношению к исследуемым микроэлементам и районам, а их различие определяется высокой пространственно-временной изменчивостью концентраций (табл.1).

Среднеарифметические концентрации (нМ) элементов, которые не изучались в 1991 – 2000 гг. другими исследователями, имели следующие значения для всей толщины акватории: Sc — 0,054; Se — 15; Mo — 46; Ag — 1,5; Sn — 0,4; Sb — 28; Ba — 47; La — 0,020; Ce — 0,017; Sm — 0,0015, Eu — 0,0043; Tb — 0,0062; Hf — 0,028; Au — 0,008; Th — 0,017; U — 20. Представленные данные не только более полно учитывают геохимические и гидрофизические особенности прибрежных районов южного Крыма, но и могут быть использованы при оценках предельно допустимых техногенных нагрузок этих акваторий. Кроме того, сравнение средних концентраций микроэлементов с величинами их геохимических кларков показывает, что воды Черного моря более существенно обогащены редкоземельными элементами по сравнению с водами океана.

Выводы

1. Результаты многолетних наблюдений за содержанием микроэлементов в акватории у берегов южного Крыма показали наличие существенных колебаний их концентраций, при этом концентрации Cr, Fe, Ni, Cu, Zn периодически повышали ПДК, а концентрации Mn, Hg и Cd вплотную приближались к ней, хотя случаев превышения ПДК по этим элементам отмечено не было.

2. Изменение концентраций элементов в рассматриваемый период носит немонотонный характер. На графиках, иллюстрирующих процесс изменения концентраций элементов во времени, отмечается наличие локального максимума концентраций Fe, Cu и Ba в 1995 – 1997 гг., при этом концентрации Mn и Ni были ниже, чем в предыдущий период. Характер изменения солёности вод в сопоставимые периоды наблюдений имеет прямую связь с изменением концентрации Mn и Ni и обратную – с концентрацией Fe, Cu и Ba.

3. В результате проведенного анализа данных натурных наблюдений выявлено существование разнонаправленных тенденций в изменчивости концентраций различных элементов, проявляющейся в большом разбросе значений угловых коэффициентов линейных трендов. Общая тенденция к росту концентраций наблюдалась у Cr, Mn, Fe, Co, As, Mo, Sn, Sb, Ba, La и Hg. Для остальных элементов этот показатель был либо незначим, либо имел довольно высокое отрицательное значение (Cu, Zn, Se, Ag, Pb).

4. Сопоставление значений концентраций изученных нами элементов с величинами их кларков, характеризующее различие микроэлементного состава черноморских вод и вод Мирового океана, показывает более высокое содержа-

ние в водах последнего Fe, As, Mo, Ba, La, Hf, Au, Hg, Th и более высокие концентрации Sc, Cr, Mn, Ni, Co, Zn, Cu, Se, Ag, Cd, Sn, Sb, Ce, Sm, Eu, Tb, Pb, U в водах Черного моря.

5. Сравнение наших данных с данными, полученными другими авторами, проводившими изучение отдельных компонентов микроэлементного состава вод Черного моря, включая воды прибрежных акваторий Крымского п-ова, показало достаточно хорошую их сходимость по Cr, Mn, Ni, Co, As и Cd. Для других элементов, данные о которых приводятся в литературных источниках, средние значения концентраций несколько отличаются от полученных нами, что, вероятно, объясняется высокой пространственной и временной изменчивостью концентраций элементов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Митропольский А.Ю., Безбородов А.А., Овсяный Е.И. Геохимия Черного моря. – Киев: Наук. думка, 1982. – 143 с.
2. Гидрология и гидрохимия морей. Т.IV. Черное море. Вып.2. Гидрохимические условия и океанологические основы формирования биологической продуктивности// Под ред. А.И. Симонова, А.И. Рябинина, Д.Е. Гершановича. – СПб.: Гидрометеиздат, 1992. – 220 с.
3. Гидрология и гидрохимия морей. Т.IV. Черное море. Вып.3. Современное состояние загрязнения вод Черного моря// Под ред. А.И.Симонова, А.И.Рябинина. – Севастополь: ЭКОСИ-Гидрофизика, 1996. – 230 с.
4. Еремеева Л.В., Овсяный Е.И., Кондратьев С.И. Растворенные микроэлементы (тяжелые металлы) в придунайском участке Черного моря осенью 1997 г.// Морской гидрофизический журнал. – 1999. – №2. – С. 61-73.
5. Мединец В.И., Колосов А.А., Колосов В.А. Токсичные металлы в морской среде// Исследование экосистемы Черного моря. – Одесса: ИРЭН-ПОЛИГРАФ, 1994. – С. 47-53.
6. Самонов А.М., Сильнов А.Ф., Ряховский А.В. Нейтронно-активационный анализ морской воды// Ядерно-физические методы и установки. – М.: Наука, 1986. – С. 78-83.
7. Рябинин А.И., Салтыкова Л.В., Коноваленко Н.А. Современные проблемы, возможности и рекомендации по активационному анализу морских и океанических вод с применением тепловых нейтронов. – Севастополь, 1988. – 171 с. – (Деп. ВИНТИ, 1988, №5957-B88/ НАН Украины. СО ГОИН).
8. Перельман А.И. Геохимия. – М.: Высшая школа, 1979. – 423 с.
9. Кист А.А. Феноменология биогеохимии и бионеорганической химии. – Ташкент: Фан, 1987. – 236 с.
10. 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.
11. Ястреб В.П., Никитин А.В. Распределение микроколичеств тяжелых металлов в шельфовой зоне моря// Экологическая безопасность прибрежной и шельфовой зон и комплексное использование ресурсов шельфа. – Севастополь: МГИ НАН Украины, 2000. – С. 209-216.
12. Рябинин А.И., Лазарева Е.А. Исследование геохимических полей меди, свинца и кадмия в водах Черного моря в слое 0 – 100 м// Геохимия. – 1984. – №2. – С.254-261.

Морское отделение
Украинского научно-исследовательского
гидрометеорологического института,
Севастополь

Материал поступил
в редакцию 09.08.01
после доработки 22.04.02

ABSTRACT Data on mean values of content and ranges of concentration variations of 27 microelements in the Black Sea waters nearby the Southern Crimea coast in 1991 – 2000 are presented. Basic types of variations of microelement concentrations in the period under consideration are analyzed. Correlation between the concentrations of some microelements and variations of water salinity is shown.