



УДК 551.557.550.424

**А. И. Рябинин**<sup>1</sup>, к.х.н, зав. лаб., **С. А. Боброва**<sup>1</sup>, м.н.с., **Е. А. Данилова**<sup>2</sup>, к.х.н., зав. лаб.,  
**В. Ю. Еркушов**<sup>1</sup>, м.н.с., **Ю. А. Мальченко**<sup>1</sup>, н.с.

<sup>1</sup> Федеральное государственное бюджетное учреждение "Государственный океанографический институт имени Н.Н. Зубова" Севастопольское отделение (СО ФГБУ "ГОИН")

<sup>2</sup> Институт ядерной физики академии наук Узбекистана, п. Улугбек, Узбекистан

### ХИМИКО-РАДИАЦИОННОЕ СОСТОЯНИЕ АТМОСФЕРНЫХ ВЫПАДЕНИЙ И АЭРОЗОЛЕЙ В РЕГИОНЕ СЕВАСТОПОЛЯ В ПЕРИОД 2008 – 2011 гг.

В 2008 и 2009 гг. изучена временная изменчивость концентраций химических элементов (Na, K, Rb, Cs, Cu, Ag, Au, Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd, Hg, Sc, La, Ce, Nd, Sm, Eu, Tb, Yb, Lu, Th, U, Hf, Ta, As, Sb, Cr, Se, Mo, W, Mn, Br, I, Fe, Co, Ni), суммы бета-радионуклидов и химических веществ (анионных синтетических поверхностно-активных веществ, ионов  $H^{3+}O$ ) в атмосферных выпадениях г. Севастополя, в отдельные периоды 2010 и 2011 гг. – химический состав аэрозолей г. Севастополя (Na, K, Rb, Cs, Cu, Ag, Au, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd, Hg, Al, Sc, La, Ce, Sm, Eu, Tb, Th, U, Pb, Hf, Ta, P, As, Sb, Cr, Mo, W, Mn, Cl, Br, Fe, Co, Ni) и суммы бета-радионуклидов. В период мониторинга концентрации всех химических элементов и веществ, а также радиационный состав изменялись во времени немонотонно и являлись значимыми источниками загрязнения в регионе г. Севастополя.

**Ключевые слова:** атмосферные осадки, аэрозоли, сумма бета-радионуклидов, микроэлементы, Севастополь.

Атмосферные осадки (выпадения) и аэрозоли в настоящее время являются значимыми источниками загрязнения в районе г. Севастополя комплексом тяжелых металлов и других микро- и макроэлементов, целый ряд из которых обладает токсическими свойствами. Этот вывод основывается на результатах многолетних исследований (практически с 1975 г.) в СО ФГБУ "ГОИН", выполненных с применением ядерно-физических, атомно-абсорбционного и спектрального методов определения химических элементов в атмосфере, поверхностных водах и фитообразцах [1-3, 6-7, 9]. В этот период в потоках атмосферных выпадений на водную поверхность и в аэрозолях было определено нейтронно-активационным и рентгенорадиометрическим методами 42 элемента (Na, K, Rb, Cs, Cu, Ag, Au, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd, Hg, Sc, La, Ce, Nd, Sm, Eu, Tb, Yb, Lu, Th, U, Pb, Hf, Ta, Ti, Zr, V, As, Sb, Cr, Se, Mo, W, Mn, Cl, Br, Fe, Co, Ni), концентрации которых в процессе мониторинга изменялись во времени немонотонно в широком интервале величин. В фитообразцах (листья розы) спектральным анализом были определены 28 элементов: Na, Si, Ca, Fe, Al, Mg, P, Ba, Ti, Cu, Zn,

Mn, Zr, Nb, La, I, Sb, B, Co, Ni, Cr, V, Sn, Be, Ga, Yb, Ag, Hg. В процессе этих исследований установлено также, что атмосферные выпадения содержат патогенную микробиоту, грибы, лишайники [1, 5, 12]. Впервые выявлена временная изменчивость физико-химических свойств атмосферных выпадений (их растворимость в воде, цвет осадков и растворов) [3].

Цель данной работы: изучить временную изменчивость (внутригодовую и межгодовую) концентраций химических элементов и соединений, сумм бета-радионуклидов, поступающих с атмосферными выпадениями на поверхность г. Севастополя с применением ядерно-физических и физико-химических методов анализа.

**Материал и методы.** Пробы атмосферных выпадений с экспозицией, равной календарному месяцу, отбирали в 2008 – 2011 гг. ежемесячно на МГ «Севастополь» пробоотборником, состоящим из пластиковой ёмкости диаметром 55 см и содержащим не менее 1 л дистиллированной воды при отсутствии дождевых вод.

Каждую пробу, состоящую из растворимой (Р) и нерастворимой (Н) форм, фильтровали через

ядерный фильтр с диаметром пор 0.41 – 0.46 мкм. Раствор (Р) выпаривали досуха, а осадок (Н) на фильтре высушивали при температуре  $\leq 105$  °С. Данные пробы анализировали в Институте ядерной физики АН Узбекистана многоэлементным нейтронно-актива-ционным методом [10] на содержание 38 элементов (Na, K, Rb, Cs, Cu, Ag, Au, Mg, Ca, Ba, Zn, Cd, Hg, Sc, La, Ce, Nd, Sm, Eu, Tb, Yb, Lu, Th, U, Hf, Ta, As, Sb, Cr, Se, Mo, W, Mn, Br, I, Fe, Co, Ni) и рентгенорадиометрическим методом – Sr.

Для определения суммы бета-радионуклидов пробы атмосферных выпадений и аэрозолей отбирали на МГ «Севастополь» её специалисты на планшетный пробоотборник с тканью Петрянова, радиометрический анализ выполняли сотрудники Центральной геофизической обсерватории Украины [8].

Определение величин рН и концентраций АСПАВ проводилось в дождевых осадках, пробы которых отбирали также на МГ «Севастополь» и определение которых осуществлялось физико-химическими методами [4].

Пробы аэрозолей отобраны на фильтры АФА-2ФП-3 по методике [5] пробоотборником, расположенным на высоте 106 м над уровнем моря (центр г. Севастополя). При этом во время отбора проб аэрозолей пробоотборник был направлен в сторону моря и преимущественно против направления ветра с целью отбора в основном проб морских аэрозолей. Определение элементов на фильтрах в пробах аэрозолей проводили, аналогично пробам атмосферных выпадений, нейтронно-активационным, Al и Pb – атомно-абсорбционным [8], а фосфор и АСПАВ – фотометрически [11].

**Результаты и обсуждение.** Атмосферные выпадения (табл. 1, 2; рис. 1, 2). Величины концентраций сумм растворимой и нерастворимой форм (Р+Н) всех элементов не превышали пределов  $4.1 \cdot 10^7$  (у Na) –  $7.0 \cdot 10^{-2}$  (у Au) нМ·м<sup>-2</sup>·мес.

Табл. 1 Диапазон изменчивости концентрации сумм нерастворимой и растворимой фаз элементов и их средние величины в пробах атмосферных выпадений в периоды мониторинга 2008 г. (I – XII – мес.)  
Table 1 The range of variability of the concentration Amounts of soluble and insoluble phases elements and their average values of samples atmospheric deposition in the monitoring periods in 2008 (I - XII - months)

Элементы	Концентрация, нМ·м <sup>-2</sup> ·мес.		Элементы	Концентрация, нМ·м <sup>-2</sup> ·мес.	
	Диапазон изменчивости	Средняя		Диапазон изменчивости	Средняя
Na	$2.0 \cdot 10^5$ [XI] – $7.8 \cdot 10^6$ [V]	$2.8 \cdot 10^6$	Tb	$3.5 \cdot 10^{-1}$ [III] – 12 [X]	3.1
K	$2.9 \cdot 10^5$ [XI] – $1.6 \cdot 10^6$ [VI]	$8.9 \cdot 10^5$	Yb	$7.4 \cdot 10^{-1}$ [III] – 22 [VIII]	8.0
Rb	$1.1 \cdot 10^2$ [III] – $1.2 \cdot 10^3$ [VII]	$6.4 \cdot 10^2$	Lu	$4.8 \cdot 10^{-1}$ [III] – 4.0 [IV]	1.5
Cs	$6.6 \cdot 10^{-1}$ [III] – 47 [IV]	21	Th	$1.0 \cdot 10^1$ [I] – 72 [III]	36
Cu	$5.0 \cdot 10^3$ [I] – $4.3 \cdot 10^4$ [V]	$1.6 \cdot 10^4$	U	$3.7 \cdot 10^{-1}$ [VII] – 18 [IX]	5.5
Ag	5.4 [V] – $4.4 \cdot 10^2$ [III]	$1.0 \cdot 10^2$	Hf	$7.2 \cdot 10^{-1}$ [III] – 47 [IV]	21
Au	$7.0 \cdot 10^{-2}$ [IV] – 1.2 [VIII]	$5.4 \cdot 10^{-1}$	Ta	$5.3 \cdot 10^{-1}$ [IX] – 11 [IV]	3.5
Ca	$1.6 \cdot 10^3$ [III] – $1.7 \cdot 10^4$ [VIII]	$5.6 \cdot 10^3$	As	12 [VII] – $2.6 \cdot 10^2$ [I]	60
Sr	$8.6 \cdot 10^2$ [IV] – $3.1 \cdot 10^4$ [VIII]	$1.1 \cdot 10^4$	Sb	$6.6 \cdot 10^2$ [I] – $2.0 \cdot 10^5$ [III]	$2.1 \cdot 10^4$
Ba	$9.8 \cdot 10^2$ [III] – $1.3 \cdot 10^4$ [XII]	$6.1 \cdot 10^3$	Cr	$4.0 \cdot 10^3$ [V] – $1.9 \cdot 10^4$ [XII]	$9.5 \cdot 10^3$
Zn	$1.2 \cdot 10^4$ [I] – $1.6 \cdot 10^5$ [VIII]	$4.8 \cdot 10^4$	Mo	$1.0 \cdot 10^1$ [IX] – $8.3 \cdot 10^2$ [XI]	$1.1 \cdot 10^2$
Cd	3.3 [X] – 19 [I]	10	W	$2.5 \cdot 10^1$ [VII] – $1.0 \cdot 10^2$ [II]	43
Hg	$3.7 \cdot 10^{-1}$ [IV] – 15 [VIII]	4.8	Se	1.6 [IV] – $4.6 \cdot 10^2$ [IX]	60
Sc	67 [V] – $3.9 \cdot 10^2$ [III]	$1.9 \cdot 10^2$	Mn	$1.1 \cdot 10^4$ [X] – $1.2 \cdot 10^5$ [II]	$3.3 \cdot 10^4$
La	79 [X] – $7.4 \cdot 10^2$ [III]	$2.4 \cdot 10^2$	Br	$7.1 \cdot 10^2$ [IX] – $9.0 \cdot 10^3$ [V]	$4.3 \cdot 10^3$
Ce	$1.2 \cdot 10^2$ [V] – $5.6 \cdot 10^2$ [III]	$3.1 \cdot 10^2$	Fe	$3.6 \cdot 10^5$ [V] – $2.0 \cdot 10^6$ [VIII]	$1.1 \cdot 10^6$
Nd	6.2 [VII] – $1.2 \cdot 10^2$ [II]	24	Co	$1.2 \cdot 10^2$ [I] – $4.3 \cdot 10^2$ [XI]	$2.4 \cdot 10^2$
Sm	7.9 [I] – $1.2 \cdot 10^2$ [III]	29	Ni	$1.3 \cdot 10^3$ [IV] – $1.1 \cdot 10^4$ [XII]	$5.8 \cdot 10^3$
Eu	$3.7 \cdot 10^{-1}$ [III] – 9.0 [IV]	4.9			

Табл. 2 Диапазон изменчивости концентрации сумм нерастворимой и растворимой фаз элементов и их средние величины в пробах атмосферных выпадений в периоды мониторинга 2009 г. (I – XII – мес.)  
 Table 2 The range of variability of the concentration Amounts of soluble and insoluble phases elements and their average values of samples atmospheric deposition in the monitoring periods in 2009 (I - XII - months)

Элементы	Концентрация, нМ·м <sup>-2</sup> ·мес.		Элементы	Концентрация, нМ·м <sup>-2</sup> ·мес.	
	Диапазон изменчивости	Средняя		Диапазон изменчивости	Средняя
Na	7.1·10 <sup>5</sup> [III] – 4.1·10 <sup>7</sup> [VI]	1.9·10 <sup>7</sup>	Eu	6.6·10 <sup>-1</sup> [I] – 33 [XI]	10
K	9.0·10 <sup>4</sup> [I] – 3.7·10 <sup>6</sup> [VIII]	1.6·10 <sup>6</sup>	Tb	2.1·10 <sup>-1</sup> [I] – 2.3 [II]	1.1
Rb	6.3·10 <sup>1</sup> [I] – 2.6·10 <sup>3</sup> [VIII]	1.2·10 <sup>3</sup>	Yb	9.4·10 <sup>-1</sup> [I] – 9.4 [II]	4.5
Cs	2.7 [I] – 64 [VIII]	31	Lu	9.0·10 <sup>-2</sup> [I] – 27 [XI]	4.4
Cu	1.7·10 <sup>3</sup> [III] – 1.7·10 <sup>5</sup> [IX]	7.1·10 <sup>4</sup>	Th	5.2 [I] – 92 [VIII]	41
Ag	6.0 [I] – 2.4·10 <sup>2</sup> [XII]	84	U	9.0·10 <sup>-1</sup> [I] – 27 [XI]	14
Au	1.4·10 <sup>-1</sup> [I] – 2.6 [XII]	7.6·10 <sup>-1</sup>	Hf	1.5 [I] – 67 [VIII]	32
Mg	43 [XI] – 1.7·10 <sup>3</sup> [VIII]	8.7·10 <sup>2</sup>	Ta	5.3·10 <sup>-1</sup> [I] – 2.5 [II]	1.3
Ca	9.0·10 <sup>2</sup> [III] – 2.2·10 <sup>4</sup> [X]	7.1·10 <sup>3</sup>	Sb	38 [VI] – 2.0·10 <sup>3</sup> [XI]	5.1·10 <sup>2</sup>
Sr	1.6·10 <sup>3</sup> [III] – 9.8·10 <sup>4</sup> [XI]	4.3·10 <sup>4</sup>	Cr	1.3·10 <sup>3</sup> [VI] – 2.3·10 <sup>4</sup> [II]	1.0·10 <sup>4</sup>
Ba	1.3·10 <sup>3</sup> [III] – 1.2·10 <sup>5</sup> [VII]	2.2·10 <sup>4</sup>	Mo	5.6 [II] – 3.9·10 <sup>2</sup> [XI]	1.8·10 <sup>2</sup>
Zn	5.3·10 <sup>3</sup> [I] – 1.4·10 <sup>5</sup> [VIII]	4.8·10 <sup>4</sup>	Se	11 [II] – 1.4·10 <sup>2</sup> [VII]	59
Cd	1.5 [III] – 4.8 [II]	3.8	Mn	3.7·10 <sup>3</sup> [I] – 3.7·10 <sup>4</sup> [XII]	1.6·10 <sup>4</sup>
Hg	5.5·10 <sup>-1</sup> [I] – 9.4 [XII]	3.7	I	1.3 [XI] – 23 [VII]	12
Sc	22 [I] – 4.1·10 <sup>2</sup> [VIII]	2.1·10 <sup>2</sup>	Br	2.9·10 <sup>2</sup> [III] – 4.0·10 <sup>4</sup> [VIII]	2.0·10 <sup>4</sup>
La	14 [I] – 4.8·10 <sup>2</sup> [VIII]	2.1·10 <sup>2</sup>	Fe	1.6·10 <sup>5</sup> [I] – 1.7·10 <sup>6</sup> [XII]	8.8·10 <sup>5</sup>
Ce	25 [I] – 7.8·10 <sup>2</sup> [VIII]	3.9·10 <sup>2</sup>	Co	42 [I] – 6.9·10 <sup>2</sup> [XII]	3.2·10 <sup>2</sup>
Nd	24 [VI] – 4.2·10 <sup>3</sup> [XI]	7.8·10 <sup>2</sup>	Ni	1.2·10 <sup>3</sup> [I] – 4.6·10 <sup>4</sup> [IX]	2.2·10 <sup>4</sup>
Sm	1.5 [I] – 49 [VIII]	23			

Концентрации всех элементов в течение 24 мес. непрерывного мониторинга, как и ранее [1-3, 6, 7, 9], изменялись немонотонно во времени (рис. 1 и 2). Так, концентрации Na изменялись в пределах  $2.0 \cdot 10^5 - 4.1 \cdot 10^7$ , Au – в пределах  $7.0 \cdot 10^{-2} - 2.6$  нМ·м<sup>-2</sup>·мес. Для нерастворимой формы элементов максимальные величины средних концентраций ( $\geq 5000$  нМ·м<sup>-2</sup>·год) наблюдались у Na, K, Cu, Sb, Ba, Zn, Cr, Mn, Fe, Ni в течение всего периода мониторинга, а в 2008 г., также у Ca, Sr. В период всего мониторинга для растворимой формы элементов максимальные концентрации были свойственны Na, K, Cu, Sb, Zn, Br, Fe, Ni, а в 2009 г. – только Ca, Ba, в 2008-м – только Mn. Минимальные средние концентрации ( $\leq 5.0 \cdot 10^{-2}$  нМ·м<sup>-2</sup>·год) наблюдались у нерастворимой формы Au, Hg, Eu, Tb, Lu постоянно, а у Cd, U, Ta – только в 2008 г. В том же году аналогичные минимальные величины были у растворимой формы Tb.

Следовательно, данные табл. 1 и 2 позволяют, как и в предыдущих исследованиях

[7], считать, что в период загрязнения поверхности атмосферными выпадениями изменяются не только величины концентраций элементов, то также и значения их взаимных относительных концентраций. Так, экстремальные величины концентраций всех элементов меняются во времени и по своим числовым значениям и в различные периоды времени в каждом году. Впервые такая изменчивость количественно оценена на примере 11 пар химических элементов-аналогов Периодической системы Д.И. Менделеева в атмосферных выпадениях Na:K, K:Rb, Rb:Cs, Cu:Ag, Ag:Au, Ca:Sr, Sr:Ba, Zn:Cd, Cd:Hg, Fe:Co, Co:Ni [7], в которых изменчивость достигала значительных величин. При этом у пар Na:K и Sr:Ba в 2004 – 2008 гг. в отдельные годы наблюдались «аномальные» значения ( $<1$ ), а для пары As:Sb за весь период это значение составляло  $<1$ . Подобные «аномалии» были свойственны и для ряда элементов-аналогов и элементов 4f и 5f (табл. 1 и 2).

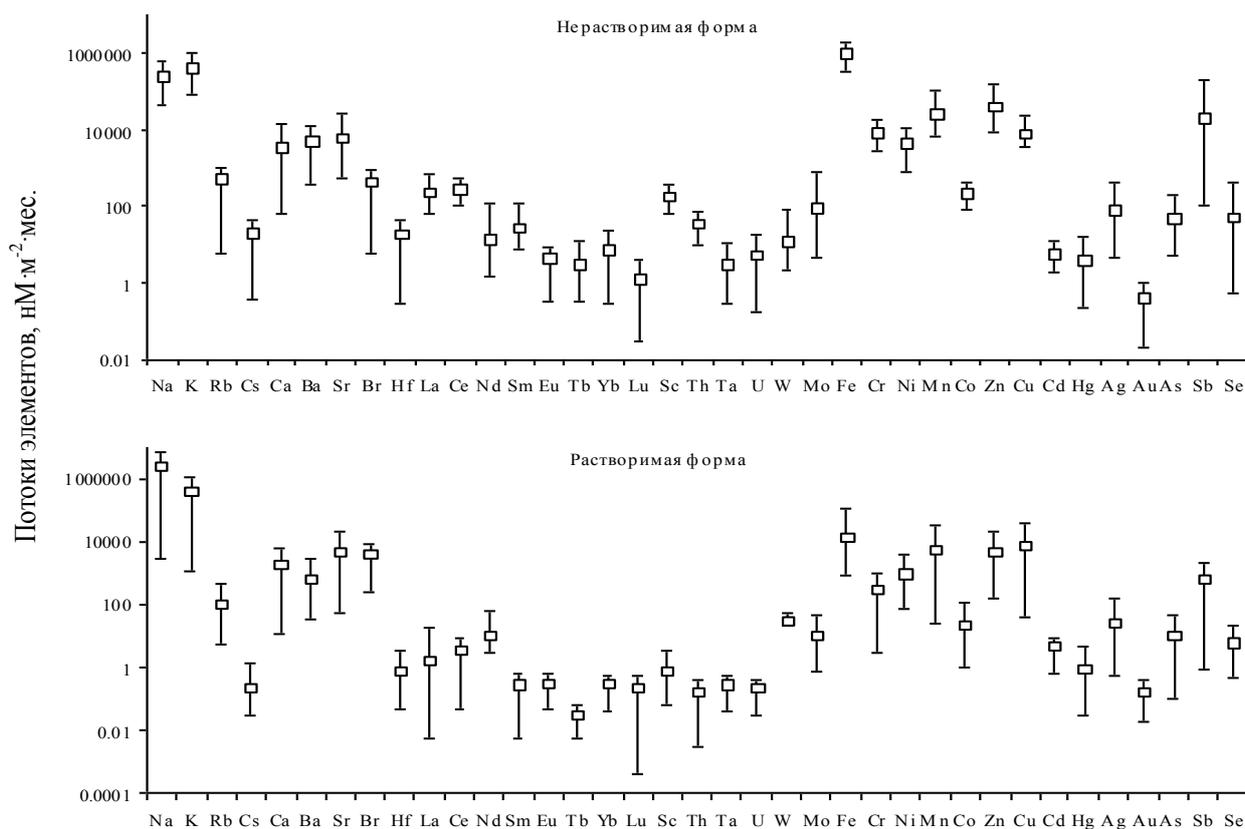


Рис. 1 Средние и экстремальные величины потоков элементов в нерастворимой и растворимой форме в 2008 г.  
 Fig. 1 Average and extreme values of concentrations of elements in the insoluble and soluble form in 2008

Выявлены «аномалии» величин соотношений средних концентраций обеих форм элементов (P+H) в подгруппах химических аналогов Периодической системы химических элементов Д.И. Менделеева. Так, в 2008 г. в подгруппе щелочных металлов средние концентрации нерастворимой формы  $Na < K$ , в подгруппе щелочноземельных металлов в обеих формах (P+H) концентрации  $Ca < Sr$ , и только в 2008-м средняя концентрация микроэлемента Ba (P) примерно в 3 раза меньше таковой макроэлемента Ca (P), но его средняя концентрация в нерастворимой форме в 2009 г. практически в 20 раз выше соответствующей концентрации Ca (H) (16700 и 850 нМ·м<sup>-2</sup>·год). У лантанидов также отмечается «сдвиг» элементов: в растворимой форме средние концентрации Nd и Lu значительно превышали соответствующие концентрации других исследованных лантанидов, и такое же положение наблюдалось у Nd (H) в 2009 г. В том же году содержание раство-

римого U превышало таковое Th в 3 раза, а нерастворимого U было в 4 раза меньше, чем нерастворимого Th. У аналогов (Sb и As) величина отношения средних концентраций  $Sb/As$  наблюдалась в пределах ~16 – 522. Эти данные позволяют утверждать, что в атмосферных выпадениях региона в определённые периоды времени интенсивнее проходит миграция более тяжёлых химических аналогов по сравнению с их лёгкими аналогами, а для пары элементов  $Sb > As$  такое состояние постоянно с 2004 г. На диаграммах (рис. 1 и 2) выявляются высокие концентрации ~5000 нМ·м<sup>-2</sup>·мес. (или  $\geq 3 \cdot 10^{18}$  атомов·м<sup>-2</sup>·мес.) тяжёлых металлов и токсичных элементов: Cu, Sr, Ba, Zn, Sb, Cr, Mn, Fe, Ni.

Состояние временной изменчивости соотношений концентраций (H)/(P) в каждом периоде времени является значимым для качества окружающей среды, поскольку элементы в растворимом состоянии интенсивнее взаимодействуют с живым веществом.

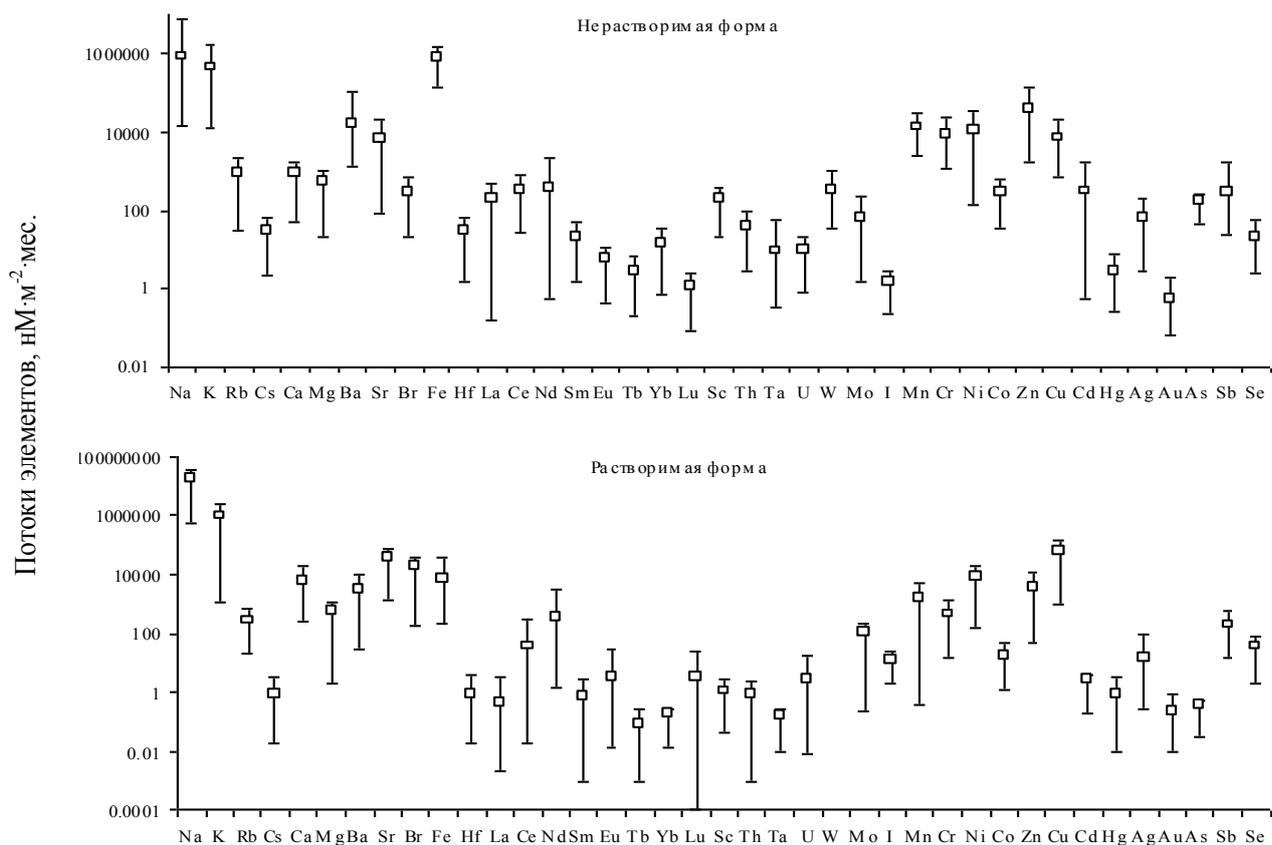


Рис. 2 Средние и экстремальные величины потоков элементов в нерастворимой и растворимой форме в 2009 г.  
Fig. 2 Average and extreme values of concentrations of elements in the insoluble and soluble form in 2009

Из процентных соотношений нерастворимого и растворимого состояний элементов в период мониторинга (рис. 3) следует, что в нерастворимой форме преимущественно (на 60 % и более) в атмосферных выпадениях находилось 30 элементов (Rb, Cs, Ag, Au, Ca, Sr, Ba, Zn, Hg, Sc, La, Ce, Sm, Eu, Tb, Yb, Lu, Th, U, Hf, Ta, As, Sb, Cr, Se, Mo, Mn, Fe, Co, Ni) в 2008 г., а в 2009 г. количество таких элементов составило 24 и уменьшилось на Ca, Sb, Lu, Mo и Se. В растворимом состоянии (более 80 % каждого элемента) в 2008 г. в этих выпадениях находились только Na и Br, а в 2009 г. в таком состоянии уже были Na, Cu, Ca, Sr, Cd, Br.

В процессе мониторинга наблюдалась также временная изменчивость физико-химических свойств соединений исследованных элементов в атмосферных выпадениях. В частности, временная изменчивость величин – отношения концентраций элементов (Н)/(Р)

представлена на примере отношений величин суммы всех 37 элементов на диаграммах (рис. 4). Из данных следует, что временная изменчивость этих величин различна в 2008 и 2009 гг. Следовательно, состояние загрязнения объекта атмосферными выпадениями меняется также вследствие изменчивости такого физико-химического параметра, как растворимость в воде.

Другим физико-химическим параметром, свойственным атмосферным выпадениям, является цветовая окраска [3, 11], в том числе красного цвета («красные осадки») с токсичными свойствами. Полная цветовая характеристика атмосферных выпадений (Н) в 2008 и 2009 гг. представлена на диаграмме (рис. 5), из которой следует, что цвет выпадающих веществ изменяется во времени: серый, жёлтый, зелёный, красный и коричневый.

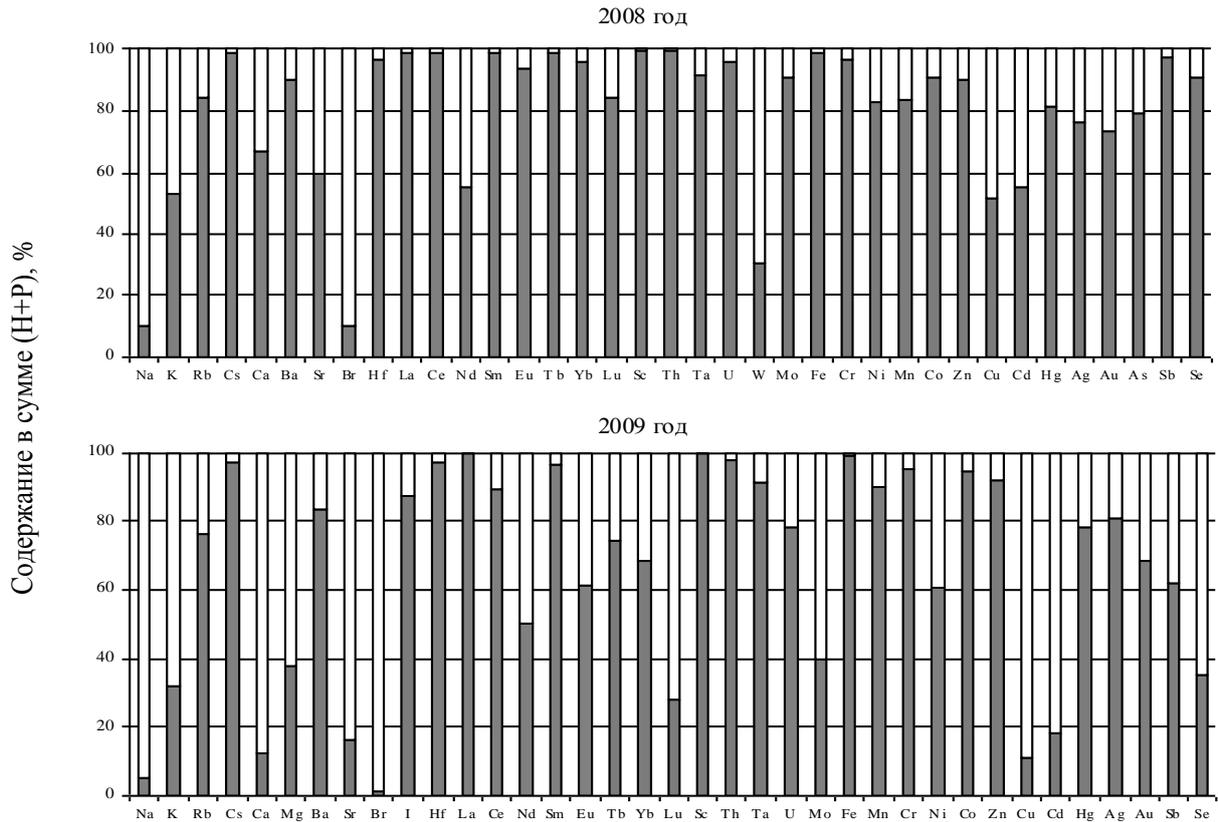


Рис. 3 Относительное содержание нерастворимой (Н, ≡) и растворимой (Р, □) форм элементов (%) в атмосферных выпадениях (Н+Р) в 2008 и 2009 гг. в г. Севастополе

Fig. 3 The relative content of insoluble (H, ≡) and soluble (P, □) forms of elements (%) in atmospheric precipitation (H + P) in 2008 and 2009 in Sevastopol

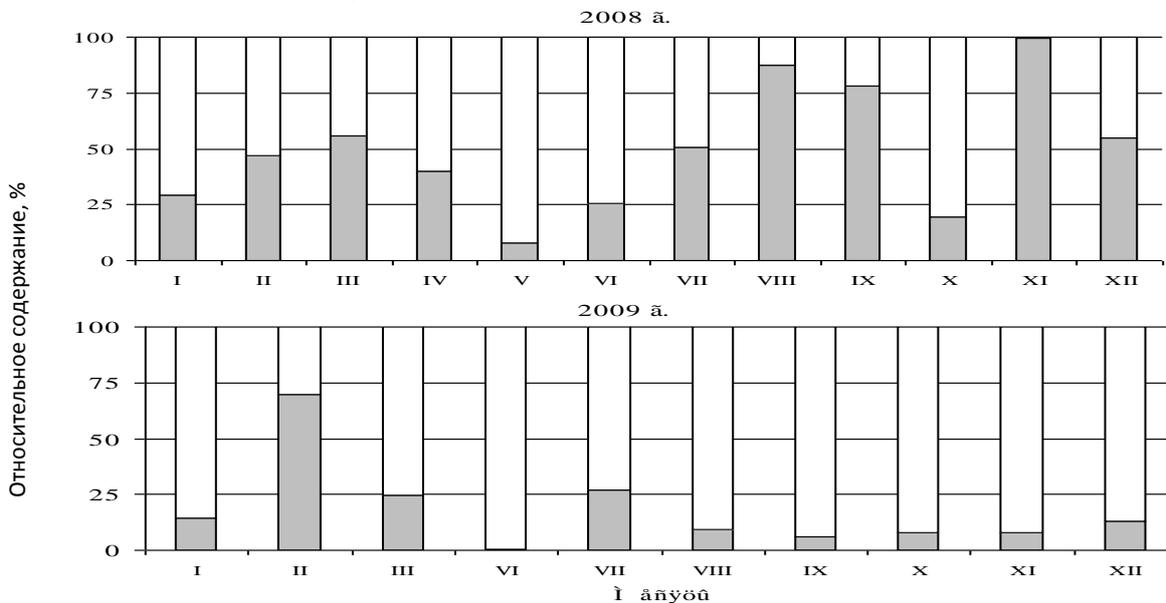


Рис. 4 Временная изменчивость относительного содержания нерастворимой (Н, ≡) и растворимой (Р, □) форм суммы элементов в атмосферных выпадениях в 2008 и 2009 гг. в г. Севастополе

Fig. 4 Temporal variability of values of the relative content (%) insoluble (H, ≡) and soluble (P, □) forms the sum of elements in atmospheric precipitation in 2008 and 2009 in Sevastopol

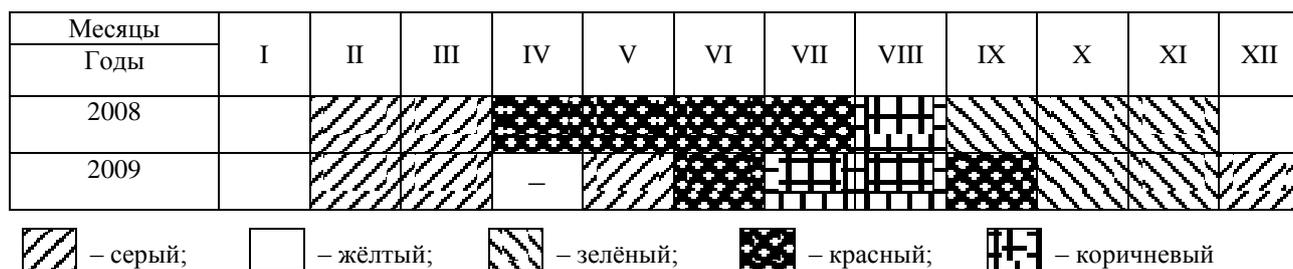


Рис. 5 Цвета проб нерастворимых (Н) атмосферных выпадений  
 Fig. 5 Color samples insoluble (H) of atmospheric deposition

Растворимые выпадения в 2009 г. имели цвета: тёмно-коричневый (в июле – августе), красноватый (сентябрь), зелёный и светло-зелёный (в октябре и ноябре соответственно) и бледно-жёлтый (в декабре). При этом в оба года исследований (апрель – октябрь) в атмосферных выпадениях содержались максимальные концентрации элементов: Fe, Rb, Ca, Ba, Hf, Sb, Cr, Cu, Au и Br. Наряду с физико-химической изменчивостью во времени свойств исследуемых атмосферных выпадений, по данным [6], на состояние их цветовой гаммы влияла временная изменчивость состава живого вещества, присутствовавшего в атмосферных выпадениях, в котором находились лишайники, содержащие фотобионт (аэрофильную водоросль *Trentepohlia* оранжевого цвета), пигмента зелёной водоросли [11]. Физико-химические характеристики вещества атмосферных выпадений проявляются и в изменчивости взаимного влияния элементов, оцениваемого величинами парной частной корреляции элементов [11].

Ежемесячные и средние радиационные потоки атмосферных выпадений (сумма бета-радионуклидов, Бк·м<sup>-2</sup>·мес.) и их временная изменчивость представлены в табл. 3, в которой

также приведены сравнительные данные о внутригодовой изменчивости концентраций (АСПАВ и Н<sub>3</sub><sup>+</sup>О). Из этих данных следует, что характер изменчивости величин суммарной бета-активности является немонотонным во времени и, соответственно, изменяется уровень радиационного загрязнения. Из данных табл. 3 также следует, что территория региона постоянно загрязняется АСПАВ из атмосферы, а ионы Н<sub>3</sub><sup>+</sup>О (кислотность) поступают из неё периодически.

Загрязнение поверхностных вод Севастопольской бухты. Годовые показатели загрязнения вод бухты комплексом 39 химических элементов и суммой бета-радионуклидов, рассчитанные по данным табл. 1 и 2 (табл. 4), показывают, что воды бухты загрязнялись всеми изученными веществами в значимых количествах, имевших межгодовую изменчивость. Величина годовых суммарных потоков 37 химических элементов в 2008 г. составила 38 т, в 2009-м – 68 т. Годовые потоки суммы бета-радионуклидов изменяются, а их состав формируется при значительном влиянии естественных долгоживущих радионуклидов (<sup>40</sup>K, <sup>232</sup>Th, <sup>238</sup>U, <sup>235</sup>U) (табл. 5).

Табл. 5 Величины радиоактивности, продуцированных радионуклидами  
 Table 5 The values of radioactivity produced by radionuclide

Атмосферные выпадения, 2008 г.			
Элементы	Концентрация элементов, нМ·м <sup>-2</sup> ·мес.	Концентрация бета-радионуклида, Бк·м <sup>-2</sup> ·мес	
		Экспериментальная	Рассчитанная
K( <sup>40</sup> K)	1.3·10 <sup>6</sup> / июль	59.1 / июль	39.1 / июль
Th	59 / март	62.2 / март	0.111 / март
U	15 / сентябрь	55.5 / сентябрь	0.086 / сентябрь

Табл. 3 Временная изменчивость потоков суммы бета-радионуклидов и химических веществ из атмосферы на поверхность МГ «Севастополь» в 2008 и 2009 гг.

Table 3 Temporal variability of the flow amount of beta radionuclides and chemicals from the atmosphere to the surface of MG «Sevastopol» in 2008 and 2009

Время выпадения осадков	Потоки суммы радионуклидов		Потоки суммы 37 элементов (Na-Ni) (табл. 1, 2)				Потоки химических веществ в дождевых водах в 2009 г.		
	2008 г., Бк·м <sup>-2</sup>	2009 г., Бк·м <sup>-2</sup>	Нерастворённые в воде элементы		Растворённые в воде элементы		АСПАВ, мг·м <sup>-2</sup>	Ионы Н <sub>3</sub> <sup>+</sup> О, мкМ·м <sup>-2</sup>	Объём воды и рН в нём, (дм <sup>3</sup> ·м <sup>-2</sup> ) и ед.рН
			2008 г., нМ·м <sup>-2</sup>	2009 г., нМ·м <sup>-2</sup>	2008 г., нМ·м <sup>-2</sup>	2009 г., нМ·м <sup>-2</sup>			
Январь	61.5	56.2	2.2·10 <sup>6</sup>	2.1·10 <sup>5</sup>	5.2·10 <sup>6</sup>	1.2·10 <sup>6</sup>	0.20	33	2.39 и 5.70
Февраль	55.7	50.2	1.5·10 <sup>6</sup>	1.6·10 <sup>6</sup>	1.7·10 <sup>6</sup>	7.2·10 <sup>5</sup>	0.40	6.6	1.95 и 6.40
Март	62.2	56.7	2.1·10 <sup>6</sup>	6.5·10 <sup>5</sup>	1.7·10 <sup>6</sup>	2.0·10 <sup>6</sup>	1.20	4.7	3.89 и 6.85
Апрель	61.9	50.1	2.0·10 <sup>6</sup>	–	3.0·10 <sup>6</sup>	–	–	–	–
Май	58.9	44.7	7.8·10 <sup>5</sup>	5.7·10 <sup>5</sup>	9.0·10 <sup>6</sup>	–	1.55	2.34	1.44 и 6.70
Июнь	53.7	40.5	1.8·10 <sup>6</sup>	2.8·10 <sup>5</sup>	5.4·10 <sup>6</sup>	4.1·10 <sup>7</sup>	–	–	–
Июль	59.1	39.8	2.9·10 <sup>6</sup>	1.1·10 <sup>7</sup>	2.8·10 <sup>6</sup>	2.9·10 <sup>7</sup>	0.12	2.13	1.44 и 6.75
Август	66.8	58.6	3.4·10 <sup>6</sup>	2.9·10 <sup>6</sup>	4.9·10 <sup>5</sup>	2.8·10 <sup>7</sup>	–	–	–
Сентябрь	55.5	45.0	2.4·10 <sup>6</sup>	2.3·10 <sup>6</sup>	6.7·10 <sup>5</sup>	3.7·10 <sup>7</sup>	–	0	0.10 и 7.20
Октябрь	67.2	38.1	9.9·10 <sup>5</sup>	2.1·10 <sup>6</sup>	4.1·10 <sup>6</sup>	2.4·10 <sup>7</sup>	0.30	0.73	0.73 и 6.90

Табл. 4 Величины годовых потоков элементов (т), суммы бета-радионуклидов (СБР), Н<sub>3</sub><sup>+</sup>О с атмосферными выпадениями в Севастопольскую бухту (площадь зеркала 7,96 км<sup>2</sup>) в 2008 и 2009 гг.

Table 4 The values of annual fluxes of elements (t), the amount of beta radionuclides (SBR), Н<sub>3</sub><sup>+</sup>О with atmospheric fallout in Sevastopol Bay (surface area 7.96 km<sup>2</sup>) in 2008 and 2009

Показатель	2008 г.	2009 г.	Показатель	2008 г.	2009 г.	Показатель	2008 г.	2009 г.
Na	6.0	35	Sc	8.3·10 <sup>-4</sup>	7.5·10 <sup>-4</sup>	As	3.2·10 <sup>-4</sup>	–
K	3.3	4.9	La	3.2·10 <sup>-3</sup>	2.3·10 <sup>-3</sup>	Sb	2.5·10 <sup>-1</sup>	5.0·10 <sup>-3</sup>
Rb	5.3·10 <sup>-3</sup>	8.0·10 <sup>-3</sup>	Ce	4.2·10 <sup>-3</sup>	4.4·10 <sup>-3</sup>	Cr	4.7·10 <sup>-2</sup>	4.3·10 <sup>-2</sup>
Cs	2.7·10 <sup>-4</sup>	3.3·10 <sup>-4</sup>	Nd	3.4·10 <sup>-4</sup>	8.9·10 <sup>-3</sup>	Mo	9.7·10 <sup>-4</sup>	1.4·10 <sup>-3</sup>
Cu	9.8·10 <sup>-2</sup>	3.6·10 <sup>-1</sup>	Sm	4.2·10 <sup>-4</sup>	2.8·10 <sup>-4</sup>	W	5.7·10 <sup>-4</sup>	–
Ag	1.1·10 <sup>-3</sup>	7.3·10 <sup>-4</sup>	Eu	7.1·10 <sup>-5</sup>	1.2·10 <sup>-4</sup>	Se	4.6·10 <sup>-4</sup>	3.7·10 <sup>-4</sup>
Au	1.0·10 <sup>-5</sup>	1.2·10 <sup>-5</sup>	Tb	4.7·10 <sup>-5</sup>	5.4·10 <sup>-6</sup>	Mn	1.7·10 <sup>-1</sup>	7.2·10 <sup>-2</sup>
Ca	2.1·10 <sup>1</sup>	2.3·10 <sup>1</sup>	Yb	1.3·10 <sup>-4</sup>	2.5·10 <sup>-5</sup>	Br	3.2·10 <sup>-2</sup>	1.3·10 <sup>-1</sup>
Sr	9.4·10 <sup>-2</sup>	3.0·10 <sup>-1</sup>	Lu	2.5·10 <sup>-5</sup>	6.1·10 <sup>-5</sup>	Fe	5.8	3.9
Ba	8.1·10 <sup>-2</sup>	2.4·10 <sup>-1</sup>	Th	8.1·10 <sup>-4</sup>	7.6·10 <sup>-4</sup>	Co	1.4·10 <sup>-3</sup>	1.5·10 <sup>-3</sup>
Zn	3.0·10 <sup>-1</sup>	2.5·10 <sup>-1</sup>	U	1.2·10 <sup>-4</sup>	2.6·10 <sup>-4</sup>	Ni	3.3·10 <sup>-2</sup>	1.0·10 <sup>-1</sup>
Cd	1.1·10 <sup>-4</sup>	1.4·10 <sup>-5</sup>	Hf	3.6·10 <sup>-4</sup>	4.5·10 <sup>-4</sup>	Н <sub>3</sub> <sup>+</sup> О	–	5.7·10 <sup>-4</sup>
Hg	9.1·10 <sup>-5</sup>	5.8·10 <sup>-5</sup>	Ta	6.1·10 <sup>-5</sup>	7.5·10 <sup>-6</sup>	СБР, Бк	5.7·10 <sup>9</sup>	4.4·10 <sup>9</sup>

Табл. 6 Химические элементы, АСПАВ и сумма бета-радионуклидов (СБР) аэрозолей в г. Севастополе  
 Table 6 Chemical elements, SPP and the amount of beta radionuclides (RRF) aerosols in Sevastopol

№ п/п	Элемент	Концентрация элемента, нМ·м <sup>-3</sup>		№ п/п	Элемент	Концентрация элемента, нМ·м <sup>-3</sup>		№ п/п	Элемент, показатель	Концентрация элемента, нМ·м <sup>-3</sup> , АСПАВ (мкг/фильтр), и СБР (10 <sup>-5</sup> Бк·м <sup>-3</sup> )	
		2010 г.	2011 г.			2010 г.	2011 г.			2010 г.	2011 г.
1	Na	15–78	12–103	16	Sc	0.002–0.007	0.002–0.01	31	<sup>1690</sup> Sb	0.009–0.05	–
2	K	9–35	0.7–3.8	17	La	0.002–0.009	0.0004–0.02	32	Cr	0.06–0.5	0.02–0.3
3	Rb	<0.0007–0.04	<0.007–0.06	18	Ce	<0.0004–0.01	<0.0004–0.03	33	Mo	<0.003–0.3	<0.007–0.1
4	Cs	<0.00005–0.002	0.0002–0.002	19	Sm	<0.00004–0.001	0.0000–0.002	34	W	<0.0006–0.02	–
5	Cu	<0.1–1.5	<0.1–0.9	20	Eu	<0.00004–0.0006	<0.00004–0.0004	35	Se	<0.0008–0.02	<0.001–0.01
6	Ag	<0.0004–0.006	<0.0006–0.001	21	Tb	<0.00004–0.0003	<0.00004–0.0003	36	Mn	0.1–0.9	0.02–1.2
7	Au	0.00004–0.0006	0.00003–0.0005	22	Yb	–	<0.00004–0.0005	37	Cl	1440–10225	0–370
8	Mg	–	<2.6	23	Lu	<0.00002–0.00006	<0.00004–0.00007	38	Br	0.2–9.5	2.2
9	Ca	67–361	12–508	24	Th	0.0004–0.002	0.0003–0.004	39	I	–	0.05
10	Sr	<0.07–0.4	<0.07–1.5	25	U	<0.0002–0.0007	<0.0003–0.001	40	Fe	8.5–39	3.1–67
11	Ba	<0.04–0.5	0.05–1.6	26	Pb	0.008–0.04	–	41	Co	0.002–0.02	<0.001–0.02
12	Zn	0.41–2.01	0.1–7.4	27	Hf	0.0003–0.001	–	42	Ni	0.2–1.2	0.3–0.8
13	Cd	<0.0004–0.008	<0.006–0.01	28	Ta	<0.000006–0.0003	<0.00003–0.0003	43	P	–	0.8–2.1
14	Hg	0.002–0.02	0.007–0.02	29	As	<0.005–0.03	<0.0008–0.02	44	АСПАВ	–	0–6.7
15	Al	15–42	–	30	<sup>564</sup> Sb	0.008–0.05	0.02	45	СБР	10–44	5–83

Аэрозоли. Результаты анализов, представленные в табл. 6, показывают, что аэрозоли по своему химическому качественному составу соответствуют аналогичному составу атмосферных выпадений (табл. 1 и 2). Это позволило выявить в аэрозолях, находящихся на высоте более 100 м над уровнем моря, 41 химический элемент, в том числе тяжёлые металлы и естественные радионуклиды, а также – АСПАВ, на фоне сумм бета-радионуклидов. Временная немонотонная изменчивость концентраций химических элементов, на примере фосфора представлена на рис. 6, из которого видно, что в период 25 марта – 23 сентября 2011 г. наблюдалось 5 максимумов, величины которых лежали в пределах ~1.5 – ~2.0 нМ·м<sup>-3</sup>.

Следовательно, можно полагать, что загрязнение атмосферы осуществляющими в г. Севастополе золями, содержащими определённые элементы и вещества, является наряду с атмосферными выпадениями, экологически небезопасным, поскольку качественно они идентичны. Также следует считать, что идентичны и источники происхождения загрязняющих веществ в г. Севастополе.

Аэрозоли, содержащие <sup>40</sup>K, Th и U, являются также носителями бета-радиоактивности по аналогии с этими радионуклидами атмосферных выпадений. Для примера в табл. 7 представлены рассчитанные величины концентраций бета-радионуклидов, производимых указанными элементами, содержащимися в одной пробе аэрозоля.

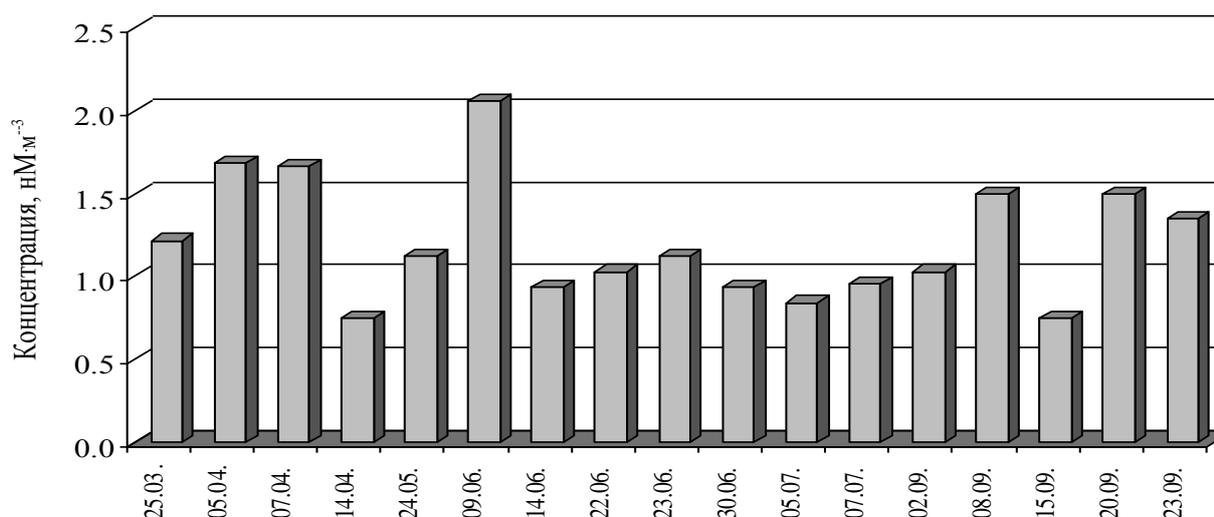


Рис. 6 Содержание фосфора фосфатного в аэрозолях г. Севастополя в 2011 г.

Fig. 6 Phosphate phosphorus content in aerosols of Sevastopol in 2011

Табл. 7 Величины радиоактивности, продуцируемой в пробе аэрозоля

Table 7 Radioactivity values produced by the sample aerosol

Аэрозоли, 31 марта 2010 г., с 9 до 12 ч, Бк·м <sup>-2</sup>			
Элементы	Концентрация элемента, мкг/16 м <sup>3</sup>	Концентрация бета-радионуклида, Бк·м <sup>-2</sup>	
		Экспериментальная	Рассчитанная
K( <sup>40</sup> K)	21.7		0.1·10 <sup>-8</sup>
Th	0.006	11·10 <sup>-5*</sup>	0.3·10 <sup>-5</sup>
U	0.001		0.16·10 <sup>-5</sup>

Примечание: \* - сумма бета-радионуклидов

**Выводы. 1.** Атмосферные выпадения в период их исследования содержали химические соединения 39 элементов в растворимой и нерастворимой в воде формах: Na, K, Rb, Cs, Cu, Ag, Au, Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd, Hg, Sc, La, Ce, Nd, Sm, Eu, Tb, Yb, Lu, Th, U, Hf, Ta, As, Sb, Cr, Se, Mo, W, Mn, Br, I, Fe, Co, Ni, концентрации которых определены ядерно-физическими методами (нейтронно-активационным и рентгено-радиометрическим). Величины концентраций этих элементов в период мониторинга изменялись во времени немонотонно. Также немонотонно изменялись во времени в дождевых водах концентрации АСПАВ и H<sub>3</sub><sup>+</sup>O (5.7 – 7.2 ед. рН). **2.** Аэрозоли в период их исследования в 2010 и 2011 гг. содержали соединения 43 химического элемента: Na, K, Rb, Cs, Cu, Ag, Au, Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd, Hg, Al, Sc, La, Ce, Nd, Sm, Eu, Tb, Yb, Lu, Th, U, Pb, Hf, Ta, P, As, Sb, Cr, Se, Mo, W, Mn, Cl, Br, I, Fe, Co, Ni, а также АСПАВ,

величины концентраций которых изменялись во времени немонотонно. **3.** Потоки сумм бета-радионуклидов с атмосферными выпадениями и аэрозолями немонотонно изменялись во времени. Вклад естественных бета-радионуклидов (<sup>40</sup>K, <sup>232</sup>Th, <sup>238</sup>U, <sup>235</sup>U) в суммарную бета-радиоактивность атмосферных выпадений и аэрозолей составил соответственно ~66 и ~4.2 %. **4.** Величины потоков сумм 37 химических элементов (от Na до Ni) на водную поверхность Севастопольской бухты, также изменялись немонотонно во времени, загрязнение наиболее значительно в летние сезоны 2008 и 2009 гг. Годовые загрязнения этими элементами составили 38 т в 2008 г. и 68 т в 2009-м.

**Благодарности.** Авторы выражают глубокую благодарность за активное участие в экспериментальных работах Е. В. Катужиной по анализу проб атмосферных выпадений и аэрозолей на содержание АСПАВ и H<sub>3</sub><sup>+</sup>O и В. В. Богославец по анализу проб аэрозолей, отобранных в 2011 г., на содержание химических элементов.

1. *Атлас охраны природы* Черного и Азовского морей / Под ред. Л.И. Митина. – С.-Пб., 2006. – 432 с.
2. *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. – 230 с.
3. Ильин Ю. П., Рябинин А. И., Мальченко Ю. А. Состояние загрязнения атмосферных осадков г. Севастополя в 1997 – 2006 годах // Тр. УкрНИГМИ. – 2006. – № 255. – С. 165 – 183.
4. Катунина Е. В., Митюкова И. В., Рябинин А. И. Временная изменчивость качества дождевых вод в г. Севастополе по концентрациям ионов водорода (рН) и синтетических поверхностно-активных веществ (СПАВ) в 2009 и 2010 гг. // X научн. конф. «Ломоносовские чтения» (Севастополь, 26 – 28 апреля 2011 г.). – Севастополь: Филиал МГУ им. М.В. Ломоносова, 2011. – С. 31 – 32.
5. Лапшин В. Б., Матвеева И. С., Яблоков М. Ю. Токсичность морских аэрозолей как новая геоэкологическая и медико-географическая проблема // Труды ГОИН. – 2005. – Вып. 209. – С. 407 – 421.
6. Рябинин А. И., Боброва С. А., Еркушов В. Ю. Мониторинг миграции тория, урана и редкоземельных элементов с атмосферными осадками на водную поверхность в районах г. Севастополя и Южного берега Крыма в 2004–2008 гг. // Системы контроля окружающей среды. Средства, информационные технологии и мониторинг. – 2009. – С. 347 – 351.
7. Рябинин А. И., Боброва С. А., Салтыкова Л. В. Поступление химических элементов с атмосферными выпадениями в приморских районах Крыма в 2004 – 2008 гг. // Морск. гидрофиз. журн. – 2011. – № 5. – С. 30 – 39.
8. Рябинин А.И., Еркушов В.Ю., Шibaева С.А. Пространственно-временная изменчивость атмосферных выпадений бета-радионуклидов из атмосферы в приморских районах юго-восточного Крыма в 2002 – 2009 гг. // Системы контроля окружающей среды. Средства, информационные технологии и мониторинг. – 2010. – Вып. 13. – С. 203 – 207.
9. Рябинин А.И., Салтыкова Л.В., Мартемьянов И.Н. Применение нейтронно-активационного и рентгенометрического методов анализа в системе мониторинга загрязнения среды Черного моря и других морей СССР // Ядерно-физические методы анализа в контроле окружающей среды: Тр. I Всесоюзн. сов. – Л.: Гидрометеоздат, 1980. – С. 97 – 104.
10. Рябинин А.И., Шibaева С.А., Катунина Е.В. Методики физико-химической подготовки проб для определения микроэлементов многоэлементным нейтронно-активационным методом в морских, атмосферных, хозяйственно-питьевых и сточных водах // Системы контроля окружающей среды. Средства, информационные технологии и мониторинг. – 2008. – С. 378 – 383.
11. Rindi, F., & Guiry, M.D. Diversity, life history, and ecology of *Trentepohlia* and *Printzina* (Trentepohliales, Chlorophyta) in urban habitats in western Ireland // J. Phycology. – 2002. – 38. – P. 39 – 54.
12. Smyrnova L. L., Andreeva N. A., Riabinin A. I. The migration of microorganisms with atmospheric aerosol // Environmental Micropaleontology, Microbiology and Meiobenthology: Proc. 6th Intern. Conf. – Russia. Moscow: PIN PAS. – 2011. – P. 261 – 264.

Поступила 22 мая 2012 г.

В окончательном виде 14 октября 2014 г.

**Хіміко-радіаційний стан атмосферних випадань та аерозолів у регіоні Севастополя в 2008 – 2011 рр. А. І. Рябінін, С. А. Боброва, Е. А. Данилова, В. Ю. Еркушов, Ю. А. Мальченко.** В 2008 і 2009 рр. вивчена тимчасова мінливість концентрацій хімічних елементів (Na, K, Rb, Cs, Cu, Ag, Au, Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd, Hg, Sc, La, Ce, Nd, Sm, Eu, Tb, Yb, Lu, Th, U, Hf, Ta, As, Sb, Cr, Se, Mo, W, Mn, Br, I, Fe, Co, Ni), суми бета-радіонуклідів і хімічних речовин (аніонних синтетичних поверхнево-активних речовин, іонів  $H^{3+}O$ ) в атмосферних випаданнях м. Севастополя, в окремі періоди 2010 і 2011 рр. – хімічний склад аерозолів м. Севастополя (Al, Na, K, Rb, Cs, Cu, Ag, Au, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd, Hg, Sc, La, Ce, Sm, Eu, Tb, Th, U, Hf, Ta, As, Sb, Cr, Mo, W, Mn, Cl, Br, Fe, Co, Ni, Pb, P) і суми бета-радіонуклідів. В період моніторингу концентрації всіх хімічних елементів і речовин, а також радіаційний склад змінювалися в часі немонотонно і були значущими джерелами забруднення в регіоні м. Севастополя.

**Ключові слова:** атмосферні випадіння, аерозолі, сума бета-радіонуклідів, мікроелементи, Севастополь.

**Chemical radiation condition of atmospheric fallout and aerosol in region Sevastopol in 2008 – 2011 A. Ryabinin, S. Bobrova, E. Danilova, V. Erkushov, Y. Malchenko.** The temporal variability of concentrations of the chemical elements (Na, K, Rb, Cs, Cu, Ag, Au, Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd, Hg, Sc, La, Ce, Nd, Sm, Eu, Tb, Yb, Lu, Th, U, Hf, Ta, As, Sb, Cr, Se, Mo, W, Mn, Br, I, Fe, Co, Ni), the amount of beta radionuclides and chemicals (anionic synthetic surfactants, ion  $H^{3+}O$ ) in atmospheric precipitation of Sevastopol are studied in 2008 and 2009. The chemical composition of aerosols Sevastopol (Al, Na, K, Rb, Cs, Cu, Ag, Au, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd, Hg, Sc, La, Ce, Sm, Eu, Tb, Th, U, Hf, Ta, As, Sb, Cr, Mo, W, Mn, Cl, Br, Fe, Co, Ni, Pb, P) and the amount of beta radionuclides are studied in certain periods of 2010 and 2011. During the period of monitoring the concentrations of all chemical elements and compounds, as well as the composition of the radiation changed in time monotonically and is a significant source of pollution in the region of Sevastopol.

**Keywords:** atmospheric deposition, aerosols, amount of beta radionuclides, trace elements, Sevastopol.