

УДК 504.054:543.054:543.421

О.І. Симканич¹, С.М. Сухарев¹, С.В. Делеган-Кокайко¹, В.Т. Маслюк²,
Н.І. Сватюк²

¹Ужгородський національний університет, вул. Волошина, 54, Ужгород, 88000
e-mail: sumkanuch@mail.ru

²Інститут електронної фізики НАН України, вул. Університетська, 21, Ужгород, 88017

РОЗПОДІЛ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ ТА РАДІОНУКЛІДІВ В ОБ'ЄКТАХ ЗАПОВІДНИХ ТЕРИТОРІЙ ЗАКАРПАТТЯ

Представлені результати дослідження важких металів і гамма-активності в ґрунтах Національних природних парків Закарпаття та донних відкладах малих річок, басейни яких охоплюють території Національних природних парків Закарпатської області, з урахуванням ландшафтів досліджуваних об'єктів, що засвідчили чутливість екосистеми Карпат до факторів життєдіяльності людини. Показані особливості розподілу вмісту найбільш поширених радіонуклідів та вмісту сполук важких металів у досліджуваних об'єктах. Показано вплив вмісту гумусу в ґрунтах на коефіцієнт міграції важких металів у системі «ґрунт→донні відклади» для досліджених Національних природних парків. Проведено картографування досліджуваних заповідних територій, що дозволяє моделювати процеси міграції гамма-активних нуклідів і важких металів у довкіллі, а також прогнозувати майбутній стан природно-заповідних об'єктів.

Ключові слова: радіонукліди, важкі метали, акумуляція, розподіл, міграція

Протягом останнього часу все більша увага дослідників направлена на вивчення процесу розподілу та акумуляційних властивостей сполук радіонуклідів та важких металів (ВМ) в навколишньому середовищі [1-3]. В залежності від форм перебування радіонуклідів та ВМ у довкіллі визначається їхня рухливість, а отже, потенційний вплив на живі організми [4]. Харчові ланцюги – це ряд послідовних етапів по яким відбувається трансформація речовини та енергії в екосистемі. Всі живі організми пов'язані між собою, оскільки вони є об'єктами харчування один одного. При забрудненні радіоактивними речовинами відбувається міграція та послідовна акумуляція радіонуклідів та ВМ в інших елементах трофічного ланцюга. Тому вивчення процесів перерозподілу та інтенсивності міграції даних сполук в навколишньому природному середовищі є вкрай важливим завданням моніторингу.

Особливо важливим є проведення фоновому моніторингу природно-заповідних територій. Адже саме результати фоновому моніторингу є базою

для встановлення нормативів стану об'єктів навколишнього природного середовища, що дозволяє врахувати особливості геології та геохімії досліджуваних територій, впливу кліматичних та інших умов на формування природного фону. Організація екологічного моніторингу на фоновому рівні є найбільш складним завданням моніторингових досліджень [5], що зумовлено кількома чинниками. По-перше, необхідна наявність достатніх за площею природно-заповідних об'єктів, які зазнали і зазнають мінімального антропогенного впливу. Таким вимогам відповідають біосферні заповідники, територія яких віддалена від джерел антропогенного впливу, а також окремі природні заповідники і національні природні парки (НПП). По-друге, раціональний вибір критеріїв фоновому моніторингу, який б враховував як значимість цих параметрів для біоти, так і поширеність окремих речовин у природі, їх міграцію у довкіллі та наявність потенційних джерел антропогенного їх надходження. По-третє, проведення фоновому моніторингу ставить

високі вимоги до методів контролю параметрів стану об'єктів довкілля. Тому загальній методології проведення моніторингових досліджень присвячено ряд робіт [6-8].

Дана робота направлена на вивчення міграції та акумуляції важких металів і радіонуклідів у найбільш значимих заповідних територіях Закарпатської області, якими є Національні природні парки (НПП), зокрема «Синевир», «Ужанський» і «Зачарований край». Дані НПП характеризуються достатньою площею, різними геохімічними та кліматичними особливостями, що є вкрай важливим, а одержані результати дозволять проводити прогнозування майбутнього стану природного середовища.

Експериментальна частина

Об'єктом дослідження був вміст гамма-активних нуклідів (ГАН) в зразках ґрунтів і намулів рік гірських районів Карпат та вміст сполук важких металів (Cu, Cd, Pb, Zn, Hg). Досліджувався питомий вміст ГАН природних рядів урану ^{238}U (^{214}Pb , ^{214}Bi , ^{226}Ra), торію ^{232}Th (^{212}Pb , ^{212}Bi , ^{228}Ac , ^{208}Tl), а також природного ^{40}K та техногенного ^{137}Cs .

Відбір проб ґрунтів здійснювався одноразово у весняно-осінній період, адже ґрунти є відносно інертними об'єктами довкілля. Методологія відбору проб ґрунтів, підготовка їх до аналізу, транспортування і зберігання здійснювали у відповідності з [9-13].

Проби ґрунту відбирались за «правилом конверту» на вершинах гір, на схилах і на низинах за допомогою керну (циліндричний пробовідбірник), очищали від органічних решток, висушували при кімнатній температурі до «повітряно-сухого стану» і просіювали крізь сита, з мінімальним розміром отворів 1,0 мм. Ґрунти зберігали в ексікаторі, а всі визначення проводили при відносній вологості до 60%. Підготовлені зразки ґрунту перед радіологічними дослідженнями поміщали в герметичні контейнери на три тижні для забезпечення

умов рівноваги радіонуклідів рядів ^{238}U та ^{232}Th .

При визначенні валового вмісту ВМ підготовку проб здійснювали у відповідності з [14], а при визначенні кислоторозчинних форм – [15].

Відбір проб донних відкладів малих річок проводили щоквартально (протягом 2008-2013 років) за схемою, яка забезпечувала ділянки верхньої, середньої і нижньої течії річки (відстань між ділянками пробовідбору 5-10 км) згідно [16]. Донні відклади відбирались згідно [17] у стаціонарних точках з глибини 2-15 см з використанням драг, очищались від органічних решток, висушувались при 110°C (вологість контролювалась гравіметрично), а підготовлені зразки донних відкладів зберігали в ексікаторі.

Визначення вмісту ВМ у ґрунтах, донних відкладах проводили методом атомно-абсорбційної спектроскопії (ААС). Для визначення Cu, Zn, Pb і Cd використовували метод електротермічної ААС із застосуванням атомно-абсорбційного комплексу КАС-120.1 (спектрометр С-115М та атомізатора «Графіт-2» з комп'ютерною реєстрацією аналітичного сигналу). Програмне забезпечення – ліцензована програма КАС (АТ «Селмі»). Визначення Hg проводили методом ААС «холодної пари» на атомно-абсорбційному спектрометрі «С-115М» з використанням приставки «Юлія».

Вимірювання абсолютної активності ГАН проводили в низькофонових умовах на гамма-спектрометричному комплексі «SBS-40» (свідоцтво про метрологічну перевірку №48/2033-13) з охолоджувальним 100 см^3 та 175 см^3 HPGe коаксіальним напівпровідниковим Ge(Li)-детектором. Вимірювання проводили за рекомендаціями [18].

Результати та їх обговорення

Усереднені результати визначення вмісту ГАН ряду ^{238}U та ^{232}Th (без урахування ^{40}K) у ґрунтах і донних відкладах малих річок території НПП «Синевир», «Ужанський», «Зачарований край» представлені на рис. 1.

Аналіз даних, представлених на рис.1, показує, що:

- загальна питома активність природних ГАН (без урахування ^{40}K) ґрунтів гумусового горизонту зростає при переході від низинного (НПП «Зачарований край») до передгірського (НПП «Ужанський») і гірського (НПП «Синеvir») ландшафту, що зумовлено геоморфологічними, тектонічними і геохімічними особливостями територій. В гірській і передгірській місцевості може виділятися Радон (^{222}Rn і ^{220}Rn), який при розкладі утворює ГАН рядів ^{238}U і ^{232}Th , що формують природний радіологічний фон (рис. 1.а);

- відношення $\Sigma ^{232}\text{Th} / \Sigma ^{238}\text{U}$ у ґрунтах різних ландшафтів суттєво відрізняється (рис. 1.б), причому у гірській місцевості ГАН ряду ^{238}U мають домінуючий вплив, тоді як у низинній і передгірській – ГАН ряду ^{232}Th .

Встановлені закономірності можуть бути використані у системі екологічного нормування, для картографування і паспортизації природно-заповідних територій. Крім того, вони дозволяють прогнозувати поведінку радіонуклідів у довкіллі Закарпатської області з урахуванням ландшафтного зонування території.

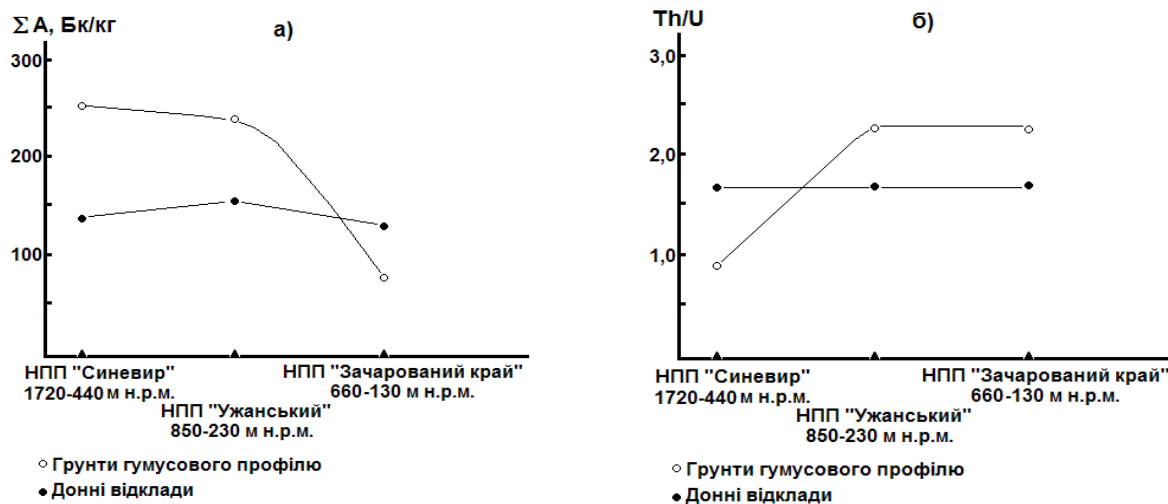


Рис. 1. Дані сумарної питомої активності природних ГАН (без урахування ^{40}K) у ґрунтах і донних відкладах малих річок в залежності від досліджуваної території (а), а також відношення $\Sigma ^{232}\text{Th} / \Sigma ^{238}\text{U}$ (б) для цих об'єктів.

Результати визначення вмісту сполук ВМ (Zn, Cu, Pb, Cd, Hg) у ґрунтах НПП «Ужанський», «Зачарований край» і «Синеvir» представлені на рис.2.

Аналіз даних рис.2, показує, що валовий вміст ВМ у ґрунтах НПП «Синеvir» є меншим, ніж у ґрунтах НПП «Ужанський», а в останніх – ніж у ґрунтах НПП «Зачарований край», що є свідченням процесу «геохімічного зносу» ВМ. При цьому, у ґрунтах НПП «Синеvir» виявлений вміст Hg є найвищим серед ґрунтів інших досліджуваних територій, що, очевидно, зумовлено геохімічними аномаліями даної території, яка є найбільш сейсмічно активною серед досліджених НПП. Дані закономірності

щодо розподілу важких металів у ґрунтах протилежний розподілу радіонуклідів у них.

Розрахунок коефіцієнтів міграції ВМ у системі «ґрунт → донні відклади» показав, що міграція ВМ є незначною, рис. 3.

В цілому, міграція ВМ у системі «ґрунт → донні відклади → вода малих річок» у межах території НПП «Зачарований край», «Ужанський» і «Синеvir» є подібною, що свідчить про подібність геохімічних факторів, які впливають на ці процеси у межах природно-заповідних територій, чому може сприяти висока лісистість досліджуваних територій НПП.

З огляду на загальні закономірності міграції ВМ у системі «ґрунт → донні

відклади» для всіх досліджених територій НПП Закарпатської області, донні відклади малих річок практично не акумулюють ВМ (достатньо високі коефіцієнти міграції характерні лише для Cu і Hg), тому геохімічний стан цих донних відкладів за вмістом ВМ не відображає геохімічний стан ґрунтів гумусового профілю.

На основі даних вмісту важких металів та вмісту радіонуклідів у ґрунтах

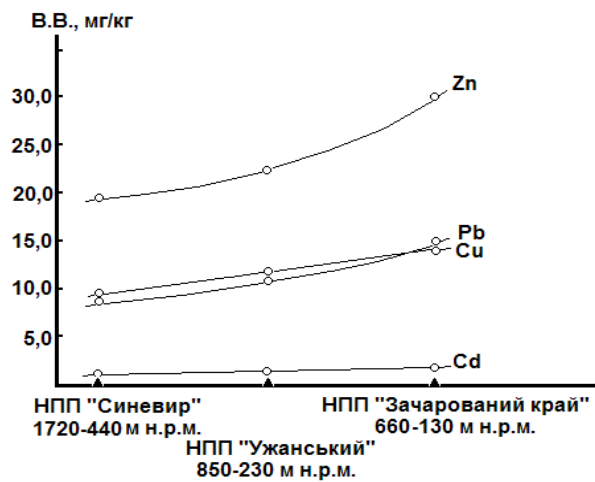


Рис. 2. Розподіл середнього валового вмісту ВМ у ґрунтах гумусового профілю НПП Закарпатської області, території яких мають різну висоту над рівнем моря.

території НПП нами побудовані карти розподілу сумарного валового вмісту ВМ та радіонуклідів. Картографування використано як для унаочнення даних моніторингових досліджень, так і виявлення територіальних аномалій розподілу ВМ і ГАН, а також прогнозування майбутнього стану досліджуваних об'єктів і прилеглих територій.

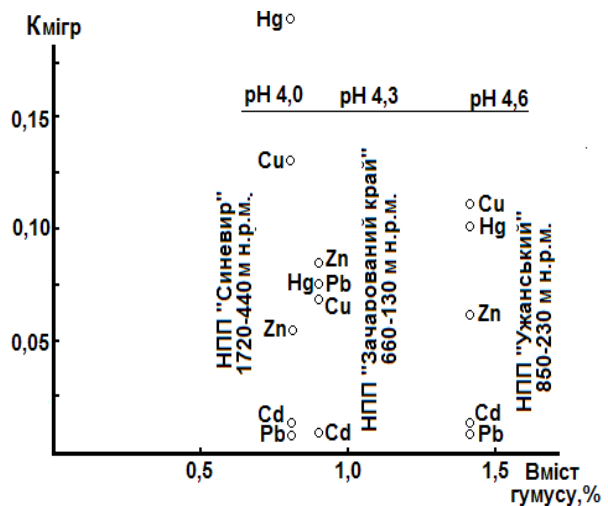


Рис. 3. Вплив вмісту гумусу в ґрунтах на коефіцієнт міграції ($K_{мігр}$) важких металів у системі «ґрунт→донні відклади» для досліджених НПП.

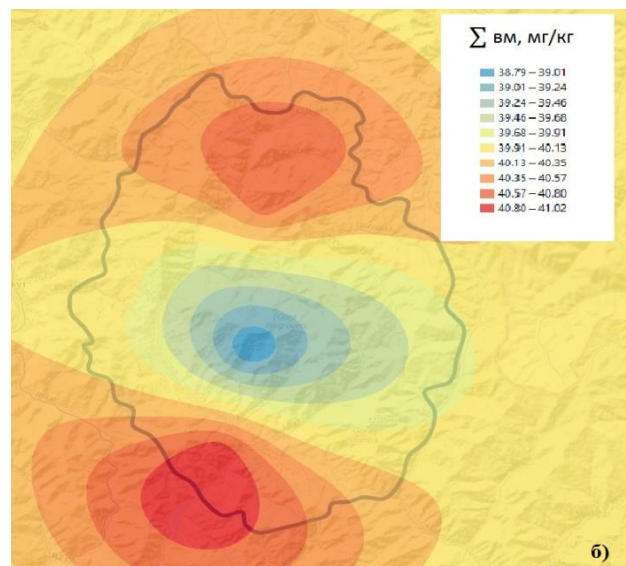
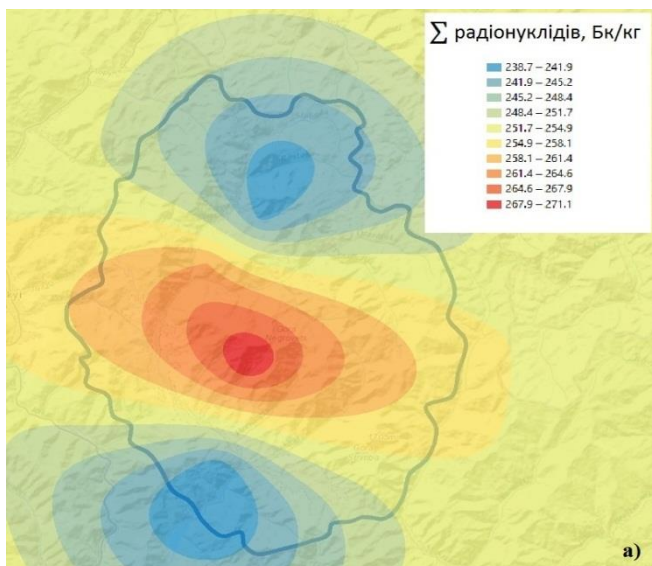


Рис. 4. Карта ґрунтів гумусового профілю НПП «Синеvir» за сумарною питомою активністю природних ГАН (а) і сумою валового вмісту ВМ (б).

Як приклад, на рис. 4. представлені карти розподілу сумарного валового вмісту ВМ та радіонуклідів в ґрунтах для НПП «Синеvir». Порівнюючи дані рис. 4 видно, що розподіл природних ГАН і ВМ у

ґрунтах гірського ландшафту (із значною градацією висот) носить протилежний характер, який є більш вираженим, ніж для територій передгірського і низинного ландшафту. Чим вище висота місцевості

над рівнем моря, тим більша сумарна питома активність природних ГАН у ґрунтах і тим менший вміст ВМ. Така закономірність пояснюється наступними причинами. По-перше, гори Карпати є молодими і сейсмічно активними, а висотні гірські ділянки зазнають найбільших геологічних деформацій. Це зумовлює виділення Радону (^{222}Rn і ^{220}Rn), який при розкладі утворює такі ГАН як ^{214}Bi , ^{214}Pb , ^{212}Bi і ^{212}Pb , що формують природну радіоактивність досліджуваних ґрунтів, а також виділення у поверхневі шари материнської ґрунтоутворюючої породи радіонукліду ^{226}Ra (ряд ^{238}U). По-друге, спостерігається «геохімічний знос» ВМ, який залежить від ерозійних та інших факторів. Як правило, при переході від гірського ландшафту до низинного зростає потужність ґрунтового шару і вмісту мікроелементів, в т.ч. ВМ, у ньому. Дані картографування дозволяють прогнозувати майбутній стан цих територій, що є важливим аспектом у системі екологічної безпеки, а також у системі моделювання процесів у довкіллі.

Висновки

Встановлено закономірності розподілу, міграції та акумуляції гамма-активних радіонуклідів та важких металів у об'єктах природно-заповідного фонду. Показовим для ґрунтів є відношення $\Sigma ^{232}\text{Th} / \Sigma ^{238}\text{U}$, яке характеризує питомий внесок у природний радіологічний фон ГАН різних рядів, причому в гірській місцевості ГАН ряду ^{238}U мають домінуючий вплив, тоді як у низинній і передгірській місцевості домінують ГАН ряду ^{232}Th .

На основі порівняння вмісту важких металів у гумусовому ґрунтового профілі і донних відкладах малих річок НПП «Синевир», «Ужанський» і «Зачарований край» встановлено, що в межах гірський → передгірський → низинний ландшафти відбувається «геохімічний знос» ВМ, що сприяє підвищенню їх вмісту в низинних регіонах області.

На основі проведених досліджень і узагальнення закономірностей розподілу, міграції та акумуляції ГАН і ВМ у межах Національних природних парків Закарпаття проведено картографування досліджуваних заповідних територій.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Стеценко Д.О., Долін В.В.. Важкі метали в ґрунтах радіоактивно забруднених лісових екосистем // Пошукова та екологічна геохімія. – 2009. – № 1 – С. 42-47.
2. Грабовський В.А., Трофімук А.В.. Радіологічне забруднення ґрунтів Карпат // Вісник Львів. ун-ту. Серія фізична. – 2008. – Вип. 42. – С. 182-187.
3. Парлаг О.О., Маслюк В.Т., Бузаш В.М., Чундак С.Ю., Потокі І.С.. Вміст гамма-активних радіоізотопів в донних відкладеннях малих річок гірських районів Закарпаття // Науковий вісник Ужгородського ун-ту. Серія Хімія. – 2005. – Вип. 13-14. – С. 180-185.
4. Гончарук В., Пшинко Г. Роль хімічних форм радіонуклідів у прогнозуванні їхньої поведінки в довкіллі // Вісник НАН України. – 2011. – № 10. – С. 3-17.
5. Погребенник В.Д.. Фоновий екологічний моніторинг України: програма, структура та принципи організації // Нетрадиційні енергоресурси та екологія України. – К.: Манускрипт, 1996. – С. 126-131.
6. Золотов Ю.А. Об общей методологии аналитического контроля объектов окружающей среды // Журн. аналит. химии. – 2010. – т. 65, № 3. – С. 227-228.
7. Сталинский Д.В.. Неопределенность измерений химического состава объектов окружающей природной среды. Методы выражения и оценивания / Д.В. Сталинский, С.В. Спирина, В.Ю. Спирин. // Экология и промышленность. – 2009. – № 2. – С. 76-84.

8. Майстренко В.Н.. Аналитический контроль объектов окружающей среды в Российской Федерации / В.Н. Майстренко, В.И. Сафарова. // Журн. аналит. химии. – 2011. – т. 66, № 11. – С. 1218-1227.
9. Охрана природы. Почвы. Общие требования к отбору проб: ГОСТ 17.4.3.01-83. [Введ. 01.07.84]. – М.: Госкомитет СССР по стандартам, 1983. – 4 с.
10. Охрана природы. Почвы. Методы отбора и подготовки проб для химического, бактериологического, гельминтологического анализа: ГОСТ 17.4.4.02-84. [Введ. 01.01.86]. – М.: Госкомитет СССР по стандартам, 1984. – 9 с.
11. Грунты. Отбор, упаковка, транспортирование и хранение образцов: ГОСТ 12071-2000. [Введ. 01.07.2001]. – М.: МНТКС, 2001. – 20 с.
12. Якість ґрунту. Відбір проб: ДСТУ 4287:2004 [Чинний з 01.07.2005.]. – К., Держспоживстандарт України, 2005. – 10 с.
13. Якість ґрунту. Відбір проб: ДСТУ ISO 10381-1 – 10381-4:2004. [Чинний з 01.04.2006 та 01.09.2007]. К., Держспоживстандарт України, 2006. – 10 с.
14. Количественный химический анализ почв. Методика выполнения измерений валового содержания меди, кадмия, цинка, свинца, никеля, марганца, кадмия и хрома в почвах, донных отложениях, осадках сточных вод и отходах методом пламенной атомно - абсорбционной спектрометрии: ПНД Ф 16.1:2.2:2.3:3.36-02. [Утвержден ФГУ Центр экологического контроля и анализа, 06.08.2002] – М.: 2002. – 21 с.
15. Методика выполнения измерений массовой доли кислоторастворимых форм металлов (меди, свинца, цинка, никеля и кадмия) в пробах почвы атомно-абсорбционным анализом: РД 52.18.191-89. – [Введен 01.01.91]. – М.: Госкомитет СССР по гидрометеорологии, 1990. – 31 с.
16. Организация и проведение наблюдений за содержанием загрязняющих веществ в донных отложениях водных объектов: РД 52.24.609-2013. [Введ. 02.09.2013]. – Ростов-на-Дону: Росгидромет, 2013. – 43 с.
17. Охрана природы. Гидросфера. Общие требования к отбору проб донных отложений водных объектов для анализа на загрязненность: ГОСТ 17.1.5.01-80 [Введ. 01.01.81]. – М.: Госкомитет СССР по стандартам, 1981. – 6 с.
18. Спектрометр гамма-излучения СЕГ-40 Ge-1К. Инструкция по эксплуатации. – К.: НПК “Спектр”, 1999. – 58 с.

Стаття надійшла до редакції 19.07.2015.

O.I. Symkanych¹, S.M. Suharev¹, S.V. Delegan-Kokayko¹, V.T.Maslyuk², N.I. Svatyuk²

¹Uzhgorod National University, Voloshyna str. 54, Uzhhorod, 88000

²Institute of Electron Physics, Ukr.Nat.Acad.Sci., University Str., 21, Uzhhorod, 88017

THE DISTRIBUTION OF HEAVY METALS AND RADIONUCLIDES IN THE OBJECTS OF THE PROTECTED AREAS OF TRANSCARPATHIA

The results of the study of heavy metals and soil gamma activity in the soils of the National parks of Transcarpathia are demonstrated as well as of the bottom sediments of small rivers with basins which cover the territory of National natural parks of the Transcarpathian region, taking into account the landscape of the objects under the study which demonstrated the sensitivity of the ecosystem of the

Carpathians to the factors of human activity. The peculiarities of the content distribution of the most common radionuclides and heavy metals content in the objects under the study are represented. The influence of humus content in the soil on a factor of migration of heavy metals in the "soil→bottom sediments" for the National natural parks under the study is shown. A mapping of the studied protected areas is conducted, which allows to simulate the processes of migration of gamma-active nuclides and heavy metals in the environment and predict the future state of the nature conservation facilities.

Keywords: radionuclides, heavy metals, accumulation, distribution, migration.

О.И. Симканич¹, С.М. Сухарев¹, С.В.Делеган-Кокайко¹, В.Т.Маслюк²,
Н.И. Сватюк²

¹Ужгородский национальный университет, ул. Волошина 54, Ужгород, 88000

²Институт электронной физики НАН Украины, ул. Университетская, 21, Ужгород, 88017

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ И РАДИОНУКЛИДОВ В ОБЪЕКТАХ ЗАПОВЕДНЫХ ТЕРРИТОРИЙ ЗАКАРПАТЬЯ

Представлены результаты исследования тяжелых металлов и гамма-активности почв Национальных природных парков Закарпатья и донных отложений малых рек, бассейны которых охватывают территории Национальных природных парков Закарпатской области, с учетом ландшафтов исследуемых объектов, показали чувствительность экосистемы Карпат к факторам жизнедеятельности человека. Показаны особенности распределения содержания наиболее распространенных радионуклидов и содержания соединений тяжелых металлов в исследуемых объектах. Показано влияние содержания гумуса в почвах на коэффициент миграции тяжелых металлов в системе «грунт-донных отложения» для исследованных Национальных природных парков. Проведено картографирование исследуемых заповедных территорий, позволяющее моделировать процессы миграции гамма-активных радионуклидов и тяжелых металлов в окружающей среде, а также прогнозировать будущее состояние природно-заповедных объектов.

Ключевые слова: радионуклиды, тяжелые металлы, аккумуляция, распределение, миграция.