

Розподіл важких металів і радіонуклідів у донних відкладах малих річок території Національного природного парку «Зачарований край» (Закарпаття) за їх течією

О.І. Симканич, О.Ю. Сухарева, С.М. Сухарев

Державний вищий навчальний заклад «Ужгородський національний університет»,
88000, м. Ужгород, вул. Підгірна, 46; e-mail: ssukharev@ukr.net

Надійшла: 27 листопада 2014 г / Прийнята до друку: 19 січня 2015 г.

Встановлені закономірності розподілу, міграції та акумуляції важких металів (Hg, Cd, Pb, Zn, Cu) і природних гамма-активних нуклідів ^{40}K , рядів урану ^{238}U (^{214}Pb , ^{214}Bi , ^{226}Ra) і торію ^{232}Th (^{212}Pb , ^{212}Bi , ^{228}Ac , ^{208}Tl), а також техногенного ^{137}Cs у донних відкладах малих річок Національного природного парку «Зачарований край» за їх течією. Показано, що вміст цих інгредієнтів у донних відкладах є відносно стабільним і може розглядатись як фоновий, він пропорційний рівню замулювання малих річок і в значній мірі залежить від їх морфології. Валовий вміст Zn у донних відкладах досліджуваних річок складає 1.64-3.73 мг/кг, Cu – 0.82-1.16 мг/кг, Pb – 0.109-0.139 мг/кг, Cd – 0.012-0.022 мг/кг, Hg – 0.007-0.013 мг/кг, а сумарна питома активність природних гамма-активних радіонуклідів (без урахування ^{40}K) у донних відкладах коливається у межах 126-184 Бк/кг. Встановлені коефіцієнти міграції різних важких металів у системі «донні відклади – вода річок» складають 0.001-0.018, що свідчить про малорухомі форми важких металів у донних відкладах. Виявлені ділянки акумуляції важких металів і радіонуклідів у донних відкладах малих річок, обґрунтовано ймовірні причини цього явища. Усереднені дані вмісту важких металів і питомої активності радіонуклідів у донних відкладах малих річок використані для картографування даної заповідної території і прогнозування міграційних процесів, а також для ідентифікації досліджуваних ділянок річок з урахуванням геохімічних особливостей регіону.

O.I. SYMRANYCH, O.Yu. SUKHAREVA, S.M. SUKHAREV. DISTRIBUTION OF HEAVY METALS AND RADIONUCLIDES IN THE BOTTOM SEDIMENTS OF THE SMALL RIVERS OF NATIONAL NATURAL PARK «ZACHAROVANY KRAY» (TRANSCARPATIA, UKRAINE) DOWN STREAM. Set conformities of distribution, migration and accumulation of heavy metals (Hg, Cd, Pb, Zn, Cu), natural gamma-active nuclides (^{40}K), elements of uranium ^{238}U rows (^{214}Pb , ^{214}Bi , ^{226}Ra), elements of thorium ^{232}Th rows (^{212}Pb , ^{212}Bi , ^{228}Ac , ^{208}Tl), and technogenic ^{137}Cs in the bottom sediments of the small rivers of the National natural park «Zacharovannij kraj» (Transcarpathia, Ukraine) down stream. It is shown that content of these elements in the bottom sediments is relatively stable and can be examined as base-line, it is proportional to the siltation level of the small rivers and largely depends on their morphology. The total content of Zn in the bottom sediments of the investigated rivers is 1.64-3.73 ppm, Cu – 0.82-1.16 ppm, Pb – 0.109-0.139 ppm, Cd – 0.012-0.022 ppm, Hg – 0.007-0.013 ppm, and total specific activity of natural gamma-active nuclides (without taking into account ^{40}K) in the bottom sedimentations it is in the limits of 126-184 Bq/kg. The set coefficients of migration of different heavy metals in the system «bottom sediments – water of the rivers» are 0.001-0.018 that testifies to the not mobile forms of heavy metals in the bottom sediments. Educued areas of accumulation of heavy metals and radionuclides in the bottom sediments of the small rivers, credible reasons of this phenomenon are explained. Averaged data of content of heavy metals and specific activity of radionuclides in the bottom sediments of the small rivers are used for mapping of this protected territory and for the prediction of migration, also for identification of the investigated areas of the rivers taking into account the geochemical features of the region.

Ключові слова: малі річки, донні відклади, Hg, Cd, Pb, Zn, Cu, ряди ^{238}U і ^{232}Th , ^{40}K , ^{137}Cs , атомно-абсорбційна спектроскопія, гамма-спектрометрія, картографування

Keywords: small rivers, bottom sediments, Hg, Cd, Pb, Zn, Cu, series ^{238}U and ^{232}Th , ^{40}K , ^{137}Cs , atomic-absorption spectroscopy, gamma-spectrometry, mapping

Одноєю із пріоритетних проблем сьогодення є забруднення об'єктів довкілля. Внаслідок техногенного впливу на біосферу та її складові, значна кількість важких металів і радіонуклідів опиняється у довкіллі, а інтенсифікація міграційних процесів цих сполук в екосистемах зумовлює актуальність контролю їх вмісту в об'єктах навколишнього природного середовища. Джерелами надходження важких металів (ВМ) і гамма-активних нуклідів (ГАН) у об'єкти довкілля, в т.ч. водойми, є як природні, так і антропогенні фактори. З огляду на екологічну значимість річок і широкому їх застосуванню у господарській діяльності людини, важливим є організація моніторингових досліджень їх стану, зокрема і за параметрами вмісту ВМ і питомої активності ГАН.

Особливої уваги заслуговує вивчення стану донних відкладів річок, адже вони здатні акумулювати забруднювальні речовини, серед яких важливу роль відіграють ВМ і ГАН. Вивчення донних відкладів широко використовується для оцінки ступеня забруднення басейнів водойм ВМ і ГАН, причому стан цих донних відкладів відображає екологічну обстановку території басейну в цілому [1-6]. Це зумовлено здатністю донних відкладів акумулювати екополютанти, такі як ВМ і ГАН, із водного розчину, а здатність донних відкладів зберігати свій хімічний склад можна розглядати як критерій асимілюючої ємності екосистеми водойм [7, 8]. Дослідження річок передбачає порівняльний аналіз стану донних відкладів окремих ділянок водойми, що дозволяє оцінити міграційні процеси у межах річки, а також оцінити можливий вплив екополютантів на гідробіотів [9-11]. Актуальність досліджень донних відкладів річок заповідних територій зумовлена тим, що навіть за відсутності зовнішніх джерел забруднення, ВМ і ГАН здатні до міграції у системі «донні відклади – вода», що може зумовлювати проблему вторинного забруднення водойм [12-14].

Закарпатська область відноситься до одного з найбільш обводнених регіонів України [15, 16], причому більшість річок області мають виток і водозабір у межах природно-заповідних територій, що можна використати для проведення фонових моніторингу. Це є актуальним з огляду на геоморфологічне і геохімічне зонування області, адже перепад висот у межах Закарпатської області сягає до 2000 м.

Дана робота відноситься до вивчення закономірностей розподілу, міграції та акумуляції ВМ і ГАН у донних відкладах малих річок, басейни яких охоплюють територію Національного природного парку «Зачарований край» за їх течією. Вибір досліджуваної території обумовлений тим, що це є унікальна природно-заповідна територія з наявністю букових пралісів, де передгірський ландшафт переходить у низинний. Крім того, статусу Національного природного парку об'єкт

набув лише у 2009 році [17], тому є практично не дослідженим. Поєднання таких критеріїв стану донних відкладів малих річок як ВМ і ГАН дозволяє комплексно підійти до питання оцінки екологічного стану досліджуваної території, а також використати закономірності розподілу і міграції даних інгредієнтів у донних відкладах для прогнозування майбутнього стану цих річок.

Експериментальна частина

Для вирішення поставлених завдань, у роботі використані два основних методи аналізу: для визначення ВМ – метод атомно-абсорбційної спектроскопії, а для визначення питомої активності ГАН – метод гамма-спектрометрії. Обрані методи характеризуються задовільними метрологічними характеристиками, які дозволяють вирішувати моніторингові завдання по визначенню вказаних інгредієнтів.

Організація досліджень, відбір проб донних відкладів малих річок і підготовка їх до аналізу проводилась за стандартною методикою згідно [18, 19]. Досліджували річки Синявка, Ільничка, Іршава і Боржава (середня течія) за схемою, що передбачає пробовідбір за течією річок з кроком 5-10 км. Відбір проб донних відкладів малих річок проводили у стаціонарних точках з глибини 2-15 см, висушували намули при 110 °С (вологість контролювалась гравіметрично), а підготовлені зразки зберігали в ексикаторі. Перед радіологічними дослідженнями підготовлені зразки донних відкладів поміщали у герметичні ємності на три тижні, для забезпечення умов рівноваги радіонуклідів рядів ^{238}U і ^{232}Th .

Досліджувані річки мають низьку замулюваність русла і для річок Синявка, Ільничка та Іршава рівень мулу складає 3-10 см, а для річки Боржава – до 15 см. Відбір проб донних відкладів проводили з глибини 2-15 см (до материнської породи), а поверхневий шар цих відкладів (0-2 см) з огляду на його хімічну нестабільність не досліджувався. Вивчення середнього і нижнього шарів донних відкладів дозволяє урахувати вплив як довготривалих геохімічних процесів, так і вплив зовнішніх факторів, таких як водна ерозія, життєдіяльність гідробіотів, тощо.

Вимірювання питомої активності ГАН у висушених зразках донних відкладів проводили без додаткової пробопідготовки, а визначення валового вмісту ВМ проводили з використанням пробопідготовки за [20].

Схема ділянок дослідження донних відкладів малих річок, басейни яких охоплюють територію Національного природного парку (НПП) «Зачарований край» представлено на рис. 1. Видно, що досліджувані ділянки охоплюють верхню, середню і нижню течії малих річок (Синявка, Ільничка, Іршава) та середню течію річки Боржава, яка прилегла до території НПП «Зачарований край».

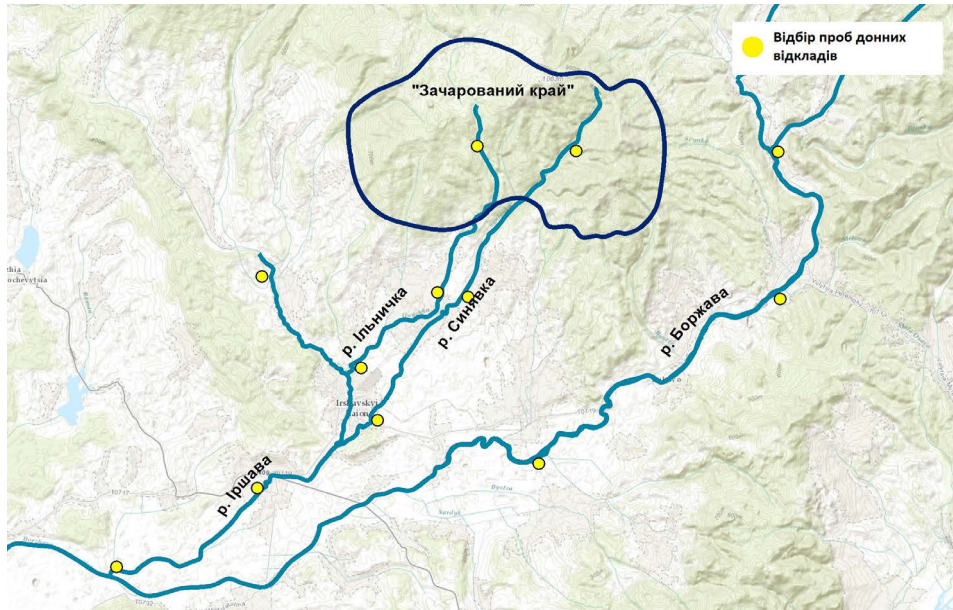


Рис. 1. Ділянки відбору проб донних відкладів малих річок (●) в межах НПП «Зачарований край».

Визначення ВМ (Cu, Zn, Pb, Cd) проводили методом електротермічної атомно-абсорбційної спектроскопії на комплексі КАС-120-1 (спектрометр «С-115М» і приставка «Графіт-2»). Вимірювання проводили у режимі «газ-стоп» з включеним коректором фону (дейтерієва лампа), звичайних графітових кювет і високочистого аргону, як захисного газу. Джерелом світла слугували лампи порожнистого катоду. Об'єм дозованої проби 10-20 мкл. Визначення ВМ проводили за таких умов (довжина хвилі, нм / ширина щілини, нм): Cu – (324,8/0,4); Cd – (228,8/0,7); Pb – (283,3/0,4); Zn – (213,9/0,7). Температура атомізації при визначенні Cd – 2300 °С, при визначенні Cu, Pb і Zn – 2400 °С.

Визначення Hg проводили методом атомно-абсорбційної спектроскопії «холодної пари» на спектрометрі «С-115М» з приставкою «Юлія», з використанням індуктивної лампи, а вимірювання поглинання проводили при довжині хвилі 253,7 нм.

В роботі використовували стандартні зразки розчинів металів, зокрема, ДСЗУ 022.47-96: (Cu/1,00 фон – HNO₃), ДСЗУ 022.63-96: (Zn/1,00 фон – HNO₃), ДСТУ 022.54-96: (Pb/1,00 фон – HNO₃), ДСТУ 022.42-96: (Cd/1,00 фон – HNO₃), ДСТУ 022.7-96: (Hg/1,00 фон – HNO₃).

Вимірювання питомої активності ГАН у донних відкладах проводили на гамма-спектрометричному комплексі «SBS-40» з коаксіальним напівпровідниковим Ge(Li)-детектором (ефективний об'єм 100 см³) згідно методик [21-23] з часом вимірювання 5000 с.

Калібрування гамма-спектрометричного комплексу «SBS-40» проводили за еталонним джерелом (KOHNC), який являє собою посудину Марінееллі заповнену стандартним зразком (¹⁵²Eu та комбінованих зразків ⁴⁰K–¹³⁷Cs) і точковим стандартним джерелом ⁶⁰Co.

Картографування територій басейнів річок за

даними розподілу ВМ і ГАН у донних відкладах проводили за допомогою комп'ютерної програми «ArcGIS 10.2.1» з прив'язкою до GPS-координат [24, 25].

Результати дослідження та їх обговорення

Донні відклади малих річок території НПП «Зачарований край» досліджували щомісячно протягом двох років (кожна ділянка досліджувалась 24 рази) і дослідження показали, що сезонні коливання вмісту ВМ і питомої активності ГАН для зразків донних відкладів кожної окремої ділянки дослідження складають ±20-23% від середніх значень. Схема пробовідбору донних відкладів річок (рис. 1) дозволяє оцінити міграційні процеси ВМ і ГАН у межах річок, що є важливим аспектом прогнозування стану донних відкладів, а відтак і водойм в цілому, за цими показниками. Крім того, розташування ділянок дослідження донних відкладів дозволяє виявити можливі геохімічні аномалії та зони акумуляції екоотоксикантів, адже антропогенний вплив на річки у межах досліджуваних територій практично відсутній.

Представлення усього масиву первинних даних дослідження є складним з огляду на їх кількість, тому у табл. 1 наведені усереднені результати визначення валового вмісту ВМ у донних відкладах досліджуваних річок.

Аналіз даних табл. 1 показує, що розподіл ВМ у донних відкладах малих річок носить рівномірно-дисперсний характер, як між річками, так і за течією річок, що свідчить про стабільність геохімічної обстановки у басейнах цих річок. Валовий вміст ВМ у донних відкладах досліджуваних річок є фоновим і пропорційний рівню їх замулювання (найвищий – річка Боржава, найнижчий – річка Синявка), що можна використати при оцінці стану донних відкладів інших річок регіону.

Таблиця 1. Усереднені результати визначення валового вмісту важких металів у донних відкладах малих річок території НПП «Зачарований край»

Ділянки річок	Вміст ВМ ($\bar{X} \pm \Delta X$), мг/кг сухого мулу				
	Zn	Cu	Pb	Cd	Hg
Річка Синявка					
№ 1	1.83 ± 0.31	1.11 ± 0.16	0.125 ± 0.022	0.012 ± 0.002	0.008 ± 0.002
№ 2	1.78 ± 0.36	0.82 ± 0.15	0.117 ± 0.019	0.014 ± 0.002	0.007 ± 0.001
№ 3	1.64 ± 0.29	0.93 ± 0.18	0.109 ± 0.021	0.015 ± 0.003	0.009 ± 0.002
Річка Ільничка					
№ 1	2.04 ± 0.33	1.10 ± 0.14	0.118 ± 0.015	0.020 ± 0.003	0.008 ± 0.001
№ 2	2.17 ± 0.29	0.91 ± 0.11	0.114 ± 0.019	0.019 ± 0.005	0.009 ± 0.002
№ 3	2.36 ± 0.37	0.86 ± 0.13	0.112 ± 0.016	0.017 ± 0.004	0.006 ± 0.001
Річка Іршава					
№ 1	2.19 ± 0.42	0.92 ± 0.14	0.109 ± 0.017	0.015 ± 0.004	0.007 ± 0.001
№ 2	2.84 ± 0.41	0.87 ± 0.12	0.117 ± 0.016	0.017 ± 0.003	0.012 ± 0.002
№ 3	3.11 ± 0.35	1.06 ± 0.16	0.122 ± 0.019	0.019 ± 0.004	0.010 ± 0.002
Річка Боржава					
№ 1	3.52 ± 0.53	1.14 ± 0.17	0.126 ± 0.021	0.020 ± 0.005	0.012 ± 0.002
№ 2	3.73 ± 0.49	1.13 ± 0.21	0.139 ± 0.018	0.022 ± 0.004	0.013 ± 0.002
№ 3	3.42 ± 0.57	1.16 ± 0.18	0.127 ± 0.023	0.019 ± 0.005	0.010 ± 0.002

Примітка. Δ – діапазон сезонних коливань значень вмісту ВМ у донних відкладах; № 1-№ 3 – ділянки дослідження донних відкладів за течією річок (відстань між ділянками 5-10 км).

Дані табл. 1 свідчать, що найвищий валовий вміст серед ВМ у донних відкладах малих річок спостерігається для Купруму (0.82-1.16 мг/кг) і Цинку (1.64-3.73 мг/кг), що може бути зумовлено наявністю сполук цих елементів у гірських породах Карпатських гір з можливою їх міграцією у системі «грунт – донні відклади» [23], так і використанням сполук цих металів як фунгіцидів [26] на Закарпатті.

В цілому, валовий вміст ВМ у донних відкладах малих річок території НПП «Зачарований край» є значно нижчим, ніж відповідні Кларки цих хімічних елементів та фоновий їх вміст у ґрунтах Закарпаття [27]. Це може бути зумовлено фракційно-морфологічним складом досліджуваних донних відкладів (наявність уламкових матеріалів хімічно інертних гірських порід, невисокий вміст органічної складової, тощо), морфологією річок і геохімічними особливостями території.

Згідно даних [28] вміст ВМ у воді досліджуваних річок є значно нижчим, ніж у їх донних відкладах, що свідчить про знаходження цих інгредієнтів у донних відкладах у малорухомій формі. Порівняння результатів роботи [28] з даними табл. 1, дозволило розрахувати коефіцієнти міграції ВМ у системі «донні відклади – річкова вода», які відповідно складають:

- *річка Синявка:* для Zn – 0,002; для Cu – 0,009; для Pb – 0,007; для Cd – 0,001; для Hg – 0,001;

- *річка Ільничка:* для Zn – 0,002; для Cu – 0,007; для Pb – 0,009; для Cd – 0,001; для Hg – 0,001;

- *річка Іршава:* для Zn – 0,003; для Cu – 0,012; для Pb – 0,011; для Cd – 0,002; для Hg – 0,001;

- *річка Боржава:* для Zn – 0,003; для Cu – 0,018; для Pb – 0,016; для Cd – 0,004; для Hg – 0,003.

Значення розрахованих нами коефіцієнтів міграції ВМ у системі «донні відклади – річкова вода» підтверджують наявність малорухомих форм ВМ у донних відкладах. Ці коефіцієнти пропорційні рівню замулювання річок. Відомо, що донні відклади можуть містити органічні кислоти, зокрема гумінові, що сприяє міграції ВМ із замулу у водне середовище [29-31].

На основі даних про вміст ВМ у донних відкладах малих річок території НПП «Зачарований край» нами побудована карта розподілу сумарного вмісту ВМ у басейнах досліджуваних річок, яка представлена на рис. 2.

Аналіз даних рис. 2 показує, що розподіл суми ВМ у басейнах досліджуваних річок є нерівномірним і можна виділити дві відмінні ділянки. Перша, зона акумуляції ВМ у басейні річки Боржава, що зумовлено морфологією річки, зокрема різким зменшенням швидкості її течії на цій ділянці, що сприяє замулюванню русла і накопиченню ВМ. Друга, зона найменшого вмісту ВМ, яка знаходиться на території НПП «Зачарований край», що зумовлено мінімальним замулюванням річок цієї ділянки як внаслідок значної лісистості даної території з мінімальним ступенем ерозії ґрунтів, так і передгірським характером ландшафту.

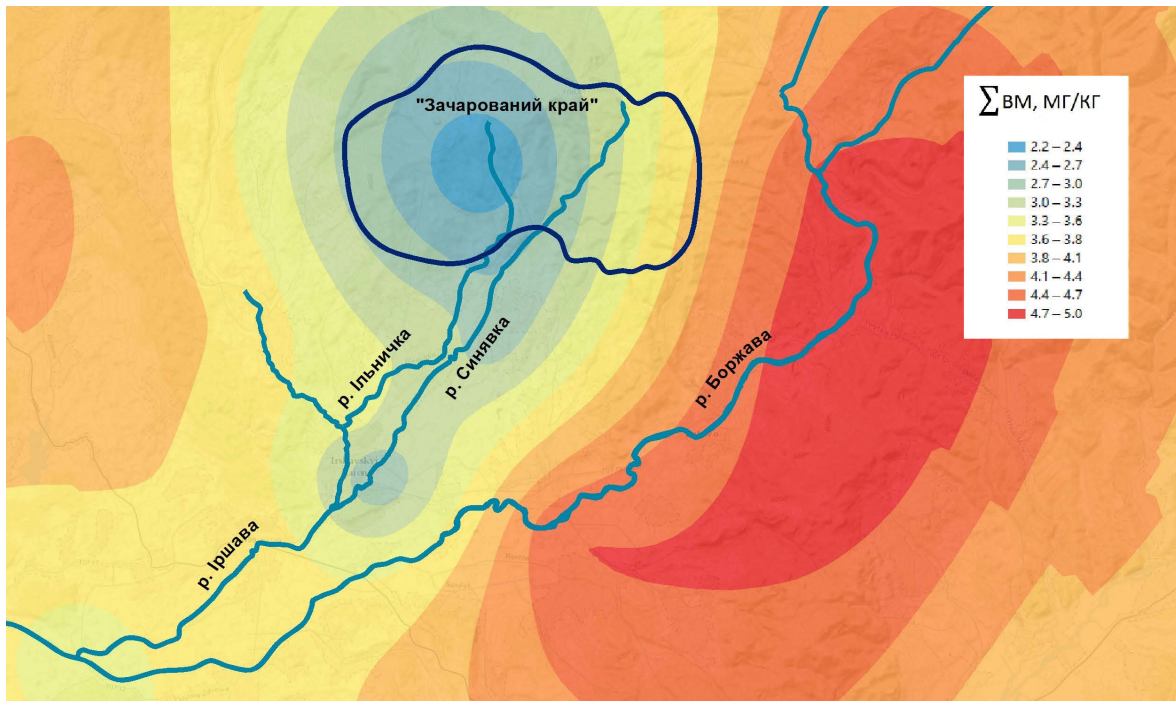


Рис. 2. Карта розподілу суми ВМ у басейнах малих річок території НПП «Зачарований край» за даними стану їх донних відкладів.

В цілому, у донних відкладах річок Синявка, Ільничка та Іршава ВМ поступово мігрують за течією, тоді як у річці Боржава зона акумуляції ВМ знаходиться у середній течії, що дозволяє прогнозувати майбутній стан досліджуваних річок.

Для забезпечення комплексності оцінки річок за станом їх донних відкладів доцільно поєднувати такі значимі параметри їх стану як вміст ВМ і питома активність ГАН. Усереднені результати визначення питомої активності ГАН у донних відкладах малих річок території НПП «Зачарований край» представлені у табл. 2.

Аналіз даних табл. 2 показує, що в межах окремих річок радіологічні показники є відносно сталими і, як і очікувалось, основний внесок у питому активність донних відкладів робить ^{40}K , вміст якого пропорційний рівню замулювання річок, що в свою чергу залежить від морфології річки та інтенсивності ерозійних процесів.

Детальний аналіз даних табл. 2 дозволяє виділити наступні тенденції:

- питома активність ^{137}Cs у донних відкладах річок змінюється за течією стрибкоподібно і, як правило, пропорційно рівню замулювання річок;

- питома активність окремих природних ГАН рядів ^{238}U і ^{232}Th у донних відкладах досліджуваних річок є відносно стабільною у межах однієї річки, тоді як загальна питома активність суми природних ГАН (без урахування ^{40}K) зростає при переході від річки Синявка до Ільнички та Боржави;

- відношення сумарної активності природних ГАН ряду ^{232}Th до ряду ^{238}U у річках суттєво відрізняється і найбільше значення цього показника

характерно для річки Синявка, а найменше – для Боржави.

Такі закономірності розподілу ГАН у донних відкладах досліджуваних малих річок зумовлені як геоморфологією територій, так і її геохімічними особливостями.

В цілому, питома активність природних ГАН у донних відкладах досліджуваних малих річок може бути прийнята як фонове значення, а низька питома активність техногенного ^{137}Cs свідчить про відсутність джерел його надходження.

Як зазначено у [21], радіологічні дослідження по розподілу природних ГАН у об'єктах довкілля доцільно проводити за радіологічними мітками, зокрема природний ізотоп ^{214}Bi (для ряду ^{238}U) та ^{212}Pb (для ряду ^{232}Th). Питому активність цих радіологічних міток у донних відкладах малих річок можна використати для ідентифікації окремих досліджуваних ділянок. Для знаходження кореляції щодо накопичення окремих ГАН (радіологічних міток) донними відкладами за течією річки нами використаний кластерний аналіз, результати якого представлено на рис. 3.

Дані рис. 3 показують, що існує виражений територіальний розподіл радіологічних міток (^{214}Bi та ^{212}Pb) у донних відкладах, причому найбільш виражена кореляція спостерігається для седиментів р. Боржава (найбільший ступінь замулювання), а найменш виражена – для р. Синявка (найменший ступінь замулювання). Крім того, суттєво відрізняється площа басейнів досліджуваних річок і геоморфологічні особливості їх басейну, що впливає на розподіл ГАН за течією цих річок.

Таблиця 2. Усереднені дані радіологічних досліджень донних відкладів малих річок, басейни яких пов'язані з НПП «Зачарований край»

Ділянки річок	Питома активність ГАН ($\bar{X} \pm \Delta X$), Бк/кг								ΣA , Бк/кг ($\bar{X} \pm \Delta X$)	$\Sigma^{232}\text{Th}$ / $\Sigma^{238}\text{U}$
	^{137}Cs	^{40}K	ряд ^{238}U			ряд ^{232}Th				
			^{214}Pb	^{214}Bi	^{228}Ac	^{212}Pb	^{212}Bi	^{208}Tl		
Річка Синявка										
№ 1	2.1 ± 0.5	325 ± 42	19.5 ± 2.7	22.4 ± 3.1	27.4 ± 2.9	26.5 ± 2.9	28.1 ± 4.9	9.7 ± 1.4	134 ± 19	2.2
№ 2	2.4 ± 0.5	314 ± 44	22.1 ± 2.7	22.3 ± 3.3	21.6 ± 2.5	24.6 ± 3.1	26.7 ± 5.2	8.4 ± 1.4	126 ± 18	1.8
№ 3	6.8 ± 0.9	296 ± 40	22.1 ± 2.9	27.5 ± 3.0	26.2 ± 3.2	25.3 ± 3.3	28.5 ± 5.9	10.7 ± 1.7	140 ± 24	1.8
Річка Ільничка										
№ 1	2.7 ± 0.6	318 ± 41	27.3 ± 3.4	30.1 ± 4.6	19.4 ± 2.9	24.8 ± 2.8	29.5 ± 4.1	8.1 ± 1.3	139 ± 21	1.4
№ 2	8.5 ± 1.3	422 ± 53	24.1 ± 3.1	32.8 ± 5.1	34.9 ± 4.4	36.9 ± 4.9	39.2 ± 6.2	12.9 ± 2.1	181 ± 26	2.2
№ 3	7.2 ± 1.0	368 ± 44	22.1 ± 3.2	27.9 ± 3.1	32.3 ± 4.9	28.1 ± 3.6	34.2 ± 4.9	10.8 ± 2.1	155 ± 24	2.1
Річка Боржава										
№ 1	6.2 ± 1.0	415 ± 48	34.2 ± 4.8	38.1 ± 6.7	24.8 ± 3.9	28.9 ± 5.1	31.5 ± 5.2	9.6 ± 1.5	167 ± 24	1.3
№ 2	8.2 ± 1.7	434 ± 48	36.5 ± 5.8	38.0 ± 6.9	32.8 ± 5.7	31.0 ± 5.7	34.8 ± 5.7	10.4 ± 1.8	184 ± 21	1.5
№ 3	7.1 ± 1.5	392 ± 42	27.5 ± 4.2	31.2 ± 5.3	26.3 ± 4.3	25.8 ± 3.9	27.9 ± 4.4	7.5 ± 1.3	146 ± 24	1.5

Примітка. ΣA – сумарна питома активність всіх ідентифікованих природних ГАН без урахування ^{40}K ; Δ – діапазон сезонних коливань значень питомої активності ГАН у донних відкладах; № 1-№ 3 – ділянки дослідження донних відкладів за течією річок (крок 5-10 км); $\Sigma^{232}\text{Th}$ – сума питомої активності ГАН ряду ^{232}Th ; $\Sigma^{238}\text{U}$ – сума питомої активності ГАН ряду ^{238}U .

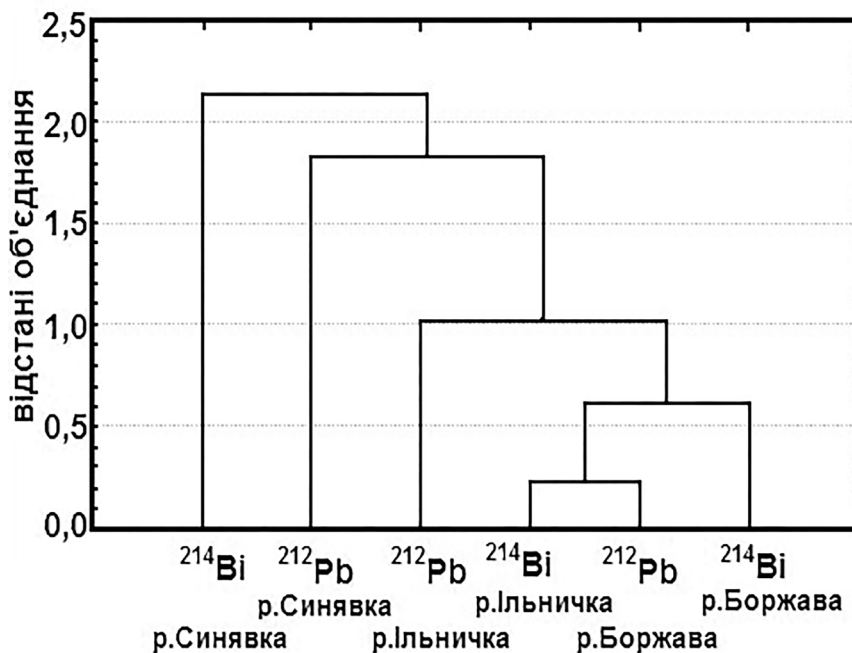


Рис. 3. Результати кластерного аналізу донних відкладів річок Синявка, Ільничка і Боржава за даними питомої активності радіологічних міток ^{214}Bi та ^{212}Pb .

На основі даних питомої активності ГАН у донних відкладах малих річок території НПП «Зачарований край» нами побудована карта розподілу сумарної питомої активності природних ГАН (без урахування ^{40}K) у басейнах досліджуваних річок, яка представлена на рис. 4.

Аналіз даних рис. 4 показує, що можна виділити дві ділянки акумуляції природних ГАН (середня

течія річки Боржава, як і у випадку ВМ, і середня течія річки Ільничка), а також ділянка мінімуму питомої активності природних ГАН (басейн річки Синявка). Такі тенденції зумовлені, очевидно, особливістю морфології досліджуваних річок і геохімічних умов їх басейнів, що відмічалось нами раніше.

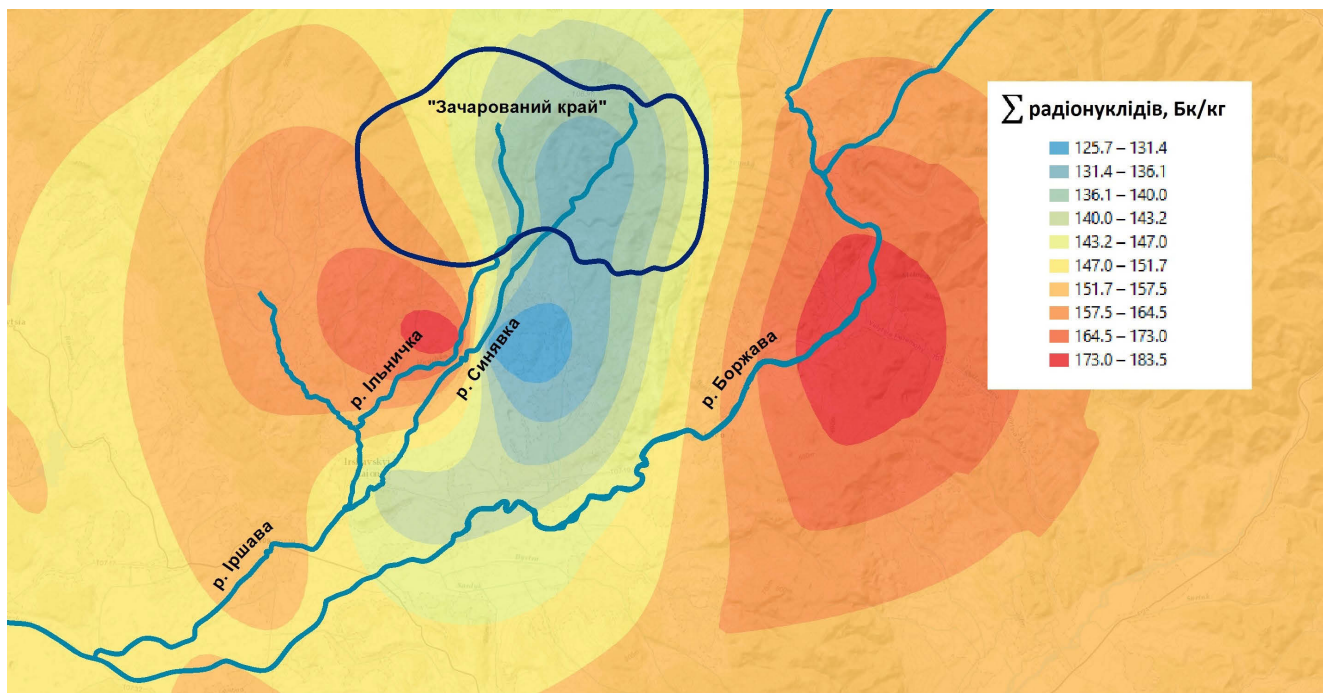


Рис. 4. Карта розподілу сумарної питомої активності природних ГАН без урахування ^{40}K басейнів малих річок за станом їх донних відкладів.

Висновки

Таким чином, на основі визначення вмісту важких металів і питомої активності гамма-активних радіонуклідів у донних відкладах малих річок, басейни яких охоплюють територію НПП «Зачарований край», встановлено закономірності розподілу, міграції і акумуляції цих компонентів за течією річок. Методом картографування встановленні ділянки акумуляції ВМ і ГАН у річках, а також ділянки з найменшим вмістом цих

інгредієнтів, що дозволяє прогнозувати майбутній стан досліджуваних територій. На основі кластерного аналізу встановлено кореляційні залежності щодо накопичення радіологічних міток донними відкладами малих річок, яка пропорційна рівню їх замулювання. Запропоновано використання питомої активності радіологічних міток (^{214}Bi та ^{212}Pb) у донних відкладах малих річок, як критеріїв ідентифікації окремих ділянок досліджуваних територій.

Література

- Xiangdong Li, Zhenguo Shen, Onyx W.H Wai, Yok-Sheung Li. Chemical Forms of Pb, Zn and Cu in the Sediment Profiles of the Pearl River Estuary. *Marine Pollution Bulletin*. 2001, 42(3), 215-223.
- Taghinia Hejabi A., Basavarajappa H.T., Qaid Saeed A.M. Heavy Metal Pollution in Kabini River Sediments. *Int. J. Environ. Res*. 2010., 4, 629-636.
- Алехина Т.Н., Бобко А.А., Малахов И.Н. Тяжелые металлы в донных осадках рек промышленных регионов. *Довкілля і здоров'я*. 2007, 3, 9-13.
- Zare M.R., Mostajaboddavati M., Kamali M., Abdi M.R., Mortazavi M.S. ^{235}U , ^{238}U , ^{232}Th , ^{40}K and ^{137}Cs activity concentrations in marine sediments along the northern coast of Oman Sea using high-resolution gamma-ray spectrometry. *Marine Pollution Bulletin*. 2012, 64(9), 1956-1961.
- Al.-Zamel A.Z., Bou-Rabee F., Olszewski M., Bem H. Natural radionuclides and ^{137}Cs activity concentration in the bottom sediment cores from Kuwait Bay. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. 2005, 266(2), 269-276.
- Serpil Aközcan, Aysun Uğur Görgün, Ayhan Yüksel. Seasonal variation of the concentrations of ^{137}Cs in sediment, sea water, and some organisms collected from Izmir Bay and Didim. *Toxicological & Environmental Chemistry*. 2014, 94(2), 183-191.
- Альохіна Т.М., Бобко А.О., Малахов І.М. Вміст важких металів у воді та донних відкладах річки Інгулець *Гідробіологічний журнал*. 2008, 44(3), 114-120.
- Povinec P.P., Pham M.K., Sanchez-Cabeza J.A., Barci-Funel G., Bojanowski R., Boshkova T., Burnett W.C., Carvalho F., Chapeyron B., Cunha I.L., Henning Dahlgard, Galabov N., Fifield L.K., Gastaud J., Geering J.-J., Gomez I.F., Green N., Hamilton T., Ibanez F.L., M. Ibn Majah, John M., Kanisch G., Kenna T.C., Kloster M., Korun M., Kwong L.L.W., Rosa J.L., Lee S.-H., Levy-Palomo I., Malatova M., Maruo Y., Mitchell P., Murciano I.V., Nelson R., Nouredine A., Oh J.-S., Oregioni B., Petit G.L., Pettersson H.B.L.,

- Reineking A., Smedley P.A., Suckow A., T.D.B. van der Struijs, Voors P.I., Yoshimizu K., Wyse E. Reference material for radionuclides in sediment IAEA-384 (Fangataufa Lagoon sediment). *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. 2007, 273(2), 383-393.
9. Mustafa Canli, Gülüzar Atli. The relationships between heavy metal (Cd, Cr, Cu, Fe, Pb, Zn) levels and the size of six Mediterranean fish species. *Environmental Pollution*. 2003, 121(1), 129-136.
10. Пинкина Т.В. Влияние тяжелых металлов на биологические характеристики прудовика озерного (*Lymnaea stagnalis* L.) из водоемов с различным уровнем радионуклидного загрязнения. *Гидробиологический журнал*. 2010, 46(1), С 107-116.
11. Болсуновский А.Я., Муратова Е.Н., Суковатый А.Г., Пименов А.В., Санжараева Е.А., Зотина Т.А., Седельникова Т.С., Паньков Е.В., Корнилова М.Г. Радиоэкологический мониторинг реки Енисей и цитогенетические характеристики водного растения *Elodea Canadensis*. *Радиационная биология. Радиэкология*. 2007, 47(1), С. 63-73.
12. Линник П.Н. Донные отложения водоемов как потенциальный источник вторичного загрязнения водной среды соединениями тяжелых металлов. *Гидробиологический журнал*. 1999, 35(2), С. 97-109.
13. Beg K.R., Ali S. Chemical Contaminants and Toxicity of Ganga River Sediment from Up and Down Stream Area at Kanpur. *American Journal of Environmental Sciences*. 2008, 4, 362-366.
14. Гузієнко А.І., Осадча Н.М. Оцінка основних джерел надходження важких металів в донні відклади водосховищ. *Геополітика і екогеодинаміка регіонів*. 2014, 10(1), 484-489.
15. Екологічний паспорт Закарпатської області. Ужгород: Департамент екології та природних ресурсів Закарпатської обласної державної адміністрації, 2014. С. 126.
16. Осадчий В.І., Набиванець Б.Й., Осадча Н.М., Набиванець Ю.Б. Гідрохімічний довідник. К.: Ніка-Центр, 2008. С. 656.
17. Указ Президента України № 343/2009 від 21.05.09 року. О создании национального природного парка «Зачарованный край».
18. 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. С. 43.
19. 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. С 6.
20. 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 спектроскопии: ПНД Ф 16.1:2.2:2.3:3.36-02. [Утвержден ФГУ Центр экологического контроля и анализа, 06.08.2002]. М., 2002. С. 21.
21. Симканич О.І., Сухарев С.М., Маслюк В.Т. Оптимізація параметрів вимірювання та оцінка точності визначення гамма-активних радіонуклідів методом гамма-спектроскопії. *Методи і об'єкти хімічного аналізу*. 2014, 9(2), 88-94.
22. Парлаг О.О., Маслюк В.Т., Бузаш В.М., Чундак С.Ю., Потокі І.С. Вміст гамма-активних радіоізоотопів в донних відкладеннях малих річок гірських районів Закарпаття. *Науковий вісник Ужгородського університету. Серія Хімія*. 2006, 13-14, 180-185.
23. Парлаг О.О., Симканич Н.І., Маслюк В.Т. Методологія радіоекологічного моніторингу за донними відкладеннями рік Закарпаття. *Вісник Львівського університету. Серія Фізика*. 2009, 44, 206-211.
24. Lisichenko R. Getting to Know ArcGIS Desktop (Review). *Journal of Stem Teacher Education*. 2011, 48(3), 93-99.
25. Childs C. Interpolating Surface in ArcGIS Spatial Analyst. *ArcUser*. 2004, 3, 32-35.
26. Богдан М.М., Гуляєва Г.Б. Вплив сумісної дії комплексного добрива та фунгіциду на фотосинтетичний апарат і зернову продуктивність рослин пшениці м'якої. «БІОЛОГІЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ – 2014»: Збірник наукових праць V Всеукраїнської науково-практичної конференції молодих учених і студентів. Житомир, 2014. С. 23-26
27. Фононий вміст мікроелементів у ґрунтах України. За редакцією А.І. Фатєєва, Я.В. Пашенко. Харків: ННЦ «Інститут ґрунтознавства та агрохімії ім. О.Н. Соколовського», 2003. С. 117.
28. Сухарев С.Н. Сорбционно-атомно-абсорбционное определение тяжелых металлов в природных водах. *Химия и технология воды*. 2012, 34(4), 320-328.
29. Зубко О.В., Линник П.М. Вплив різних чинників на міграцію Zn та Pb в системі «донні відклади – вода». *Наук. праці УкрНДГМІ*. 2004, 253, 205-218.
30. Папина Т.С. Транспорт и особенности распределения тяжелых металлов в ряду: вода–взвешенное вещество–донные отложения речных экосистем. Аналит. обзор. Новосибирск: Изд-во ГПНТБ СО РАН, 2001. С. 58.
31. Гуменюк Г.Б., Федорчак Ю.Т., Кужда І.І. Розподіл важких металів у системі вода-донні відкладення річки Дністер у зимовий період. *Агроекологічний журнал*. 2008, 4, 62-65.