

УДК911

## ОСОБЛИВОСТІ ЧАСОВОЇ МІНЛИВОСТІ СПІВВІДНОШЕНЬ МІЖ КОНЦЕНТРАЦІЯМИ Rb ТА K У ФРАКЦІЯХ АЕРОЗОЛЮ НА УЗБЕРЕЖЖІ ЧОРНОГО МОРЯ (НА ПРИКЛАДІ М. СЕВСТОПОЛЬ)

*Холопцев О. В., Зуділова Л. А.*

*Севастопольський національний технічний університет*

Визначено особливості часової мінливості співвідношень між концентраціями Rb та K у нерозчинній та розчинній фракціях аерозолію на узбережжі Чорного моря. Показано, що перша з них утворена часинками, які мають переважно теригенне походження, у той час як друга складається з частинок водних аерозолів, які утворилися під час руйнування повітряних бульбашок у скін-шарі прибережних акваторій Чорного моря.

**Ключові слова:** рубідій; калій; аерозоль; нерозчинна фракція; Чорне море.

Вступ. Варіації мікроелементного складу атмосферних опадів, що надходять на земну поверхню в різних регіонах планети, є одним з істотних факторів мінливості їх геохімічного фону, а також розвитку їх біоценозів і ґрунтів. Тому виявлення їх особливостей, що виявляються в тому чи іншому її регіоні, є актуальною проблемою фізичної географії та геохімії ландшафтів.

Найбільший інтерес при розв'язанні даної проблеми являє з'ясування компонентів мікроелементного складу атмосферних опадів, які є найбільш поширеними. До їх числа належать рубідій і калій (далі Rb і K). Rb - елементи головної підгрупи першої групи, п'ятого і четвертого періодів періодичної системи хімічних елементів Д. І. Менделєєва, з атомними номерами 37 і 19.

Rb був відкритий 1861 року Р. В. Бунзеном і Г. Р. Кірхгофом. Його вміст в земній корі складає 7,8 до 10-3%, що приблизно дорівнює змісту Ni, Cu, Zn. За поширеністю в ній Rb знаходиться на 20-му місці серед усіх хімічних елементів, входячи до складу багатьох гірських порід і мінералів, разом з іншими лужними елементами. У природі Rb знаходиться в розсіяному стані й не утворює власних мінералів [1 - 4].

Значення кларкового числа Rb для земної кори, за оцінками різних авторів істотно відрізняються. Згідно з оцінками О. С. Ферсмана [5], воно становить 0.008%, згідно з даними В. М. Гольдшмідта - 0.028% [6], А. П. Віноградов вважав, що воно складає 0.015% [7], С. Р. Тайлор оцінював його як 0.009% [8]. Середнє значення цих оцінок - 0.015%.

Rb у більшості мінералів завжди супроводжує K.

K використовується людьми з найдавніших часів, але в чистому вигляді він був уперше отриманий в 1807 р. Деві. У вільному стані в природі він не зустрічається, але як елемент, що утворює гірські породи, входить до складу слюд, польових шпатів, сільвіну KCl, сільвініту KCl·NaCl, карналіту KCl·MgCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, каїніту KCl·MgSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O, наявний у попелі деяких рослин у вигляді карбонату K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (поташ).

Оцінки значень кларку K для земної кори, що даються різними авторами, досить близькі (від 2.09 % за С. Р. Тейлору [8] до 2.6 % по А. П. Віноградовим [7]). Їх середнє значення становить 2,4 %.

K - п'ятий за поширеністю метал, сьомий за вмістом у корі хімічний елемент. Концентрація K у морській воді становить 380 мг / л [9].

Rb і K містяться в кислих вивержених породах (гранітоїдах), особливо в пегматитах. В ультраосновних і основних породах їх мало. Солі даних елементів розчинні у воді.

K - один з компонентів постійного складу морської води. У водах Світового океану його концентрація становить 380 мг/л. Незважаючи на це, концентрація Rb у природних водах у середньому становить лише 100 мкг/л. Зокрема, у водах морів і океанів аналізований елемент міститься в концентраціях від 1,0·10<sup>-5</sup> до 2,1·10<sup>-5</sup>%.

В окремих випадках вміст Rb у морській воді вище. Так, у Куяльницько-му лимані (Чорне море) він досягає 670 мкг/л, а у Каспійському морі - 5700 мкг/л. З морської води K і Rb переходять у калійні відкладення, головно, у карналіт. У страсфуртських і солікамських карналітах вміст Rb в межах від 0,037 до 0,15 %.

З морської води Rb і K переходять також в організми водних рослин і бентосу, накопичуючись в їх м'яких тканинах (коефіцієнт накопичення 8-26).

Найбільше значення коефіцієнта накопичення Rb (2600) має ряска Lemna polyrrhiza, а серед прісноводних безхребетних - молюск Galba palustris (370). У наземних рослинах міститься в середньому близько 0,00064% Rb, що приблизно в 2 рази більше, ніж у рослинах водних.

В організмі дорослої людини міститься близько 1 г Rb, який концентрується в головному мозку, кісткових тканинах, яєчниках, легенях. У незначних кількостях він присутній у м'яких тканинах. Його роль у фізіологічних процесах досі вивчена мало. Вважається, що Rb здатний активувати деякі ферменти, а також володіє антигістамінними властивостями. Його добова потреба становить 1 - 2 мг.

К міститься в організмі людини в основному в клітинах, де його в 40 разів більше, ніж у міжклітинному просторі. Він бере участь у регуляції обміну речовин в організмі, його кислотно-лужного та водного балансу, м'язового тону.

До організму людини Rb і K надходять через травну систему.

У природі існують два ізотопи Rb: стабільний Rb85 і бета-радіоактивний Rb87 (його період напіврозпаду дорівнює 4,923 о 1010 років). Штучним шляхом отримано ще 30 радіоактивних ізотопів рубідію (в діапазоні масових чисел від 71 до 102), не враховуючи 16 збуджених ізомерних станів.

Радіоактивний ізотоп рубідію Rb87 виявлений в 1930 році Л. В. Мисовським і Р. А. Ейхельбергером [3]. При в-розпаді Rb87 утворюється стабільний Sr87. Визначення вмісту Sr87 і Rb87 в гірських породах і мінералах (стронцієвий метод) дає можливість надійно встановити їх геологічний вік.

К складається з трьох ізотопів. Два з них стабільні: K39 (ізотопна поширеність 93,258%) і K41 (6,730%). Третій ізотоп K40 (0,0117%) є бета-радіоактивним з періодом напіврозпаду 1,251 о 109 років.

Як і інші мікроелементи, що містяться в морській воді, Rb і K входять до складу частинок водних аерозолів, які значною мірою визначають склад аерозолу над морськими узбережжями. При цьому вони присутні як в їх розчинній фракції, так і в нерозчинній (у складі різних зважених часток як біологічного, так і не біологічного походження) [4]. Значна доля частинок аерозолу над морськими узбережжями, що містять Rb і K, мають теригенне походження. Це частинки ґрунту, гірських порід, спори і пилок наземних рослин, грибів і лишайників.

Для визначення концентрацій Rb і K у водному середовищі запропоновані різні методи фізико-хімічного аналізу.

Безперервна довга низка результатів моніторингу змін концентрацій Rb і K у складі частинок аерозолу, що осаджується на земну поверхню, що придатна для вивчення особливостей їх часової мінливості, вперше була отримана в період 2004-2009 рр., у Морському відділенні УкрНДГМІ. Однак раніше вивчення часової мінливості співвідношень між концентраціями Rb і K в їх розчинній і нерозчинній фракціях не проводилося, що не дозволяє адекватно оцінити внески процесів їх геохімічної міграції через атмосферу з різних джерел на земну поверхню. Тому вивчення її особливостей являє значний теоретичний і практичний інтерес.

Об'єктом дослідження в даній роботі є зміни концентрацій Rb і K у розчинній і нерозчинній

фракціях аерозолів, що осаджуються на земну поверхню на узбережжі Чорного моря.

Предмет дослідження - особливості часової мінливості співвідношень між концентраціями Rb і K у розчинній і нерозчинній фракціях аерозолу на узбережжі Чорного моря (на прикладі м. Севастополь).

Мета дослідження - виявлення і зіставлення особливостей часової мінливості співвідношень між концентраціями Rb і K у розчинній і нерозчинній фракціях аерозолу на узбережжі Чорного моря (на прикладі м. Севастополь).

Фактичний матеріал і методика досліджень. Для досягнення зазначеної мети розглядалися часові ряди концентрацій Rb і K в розчинній і нерозчинній фракціях аерозолу, що осаджувався на земну поверхню у м. Севастополь у період з 2004 - 2009 рр.

Концентрації даних речовин оцінювалися в пробах, що відбиралися в заповнених водою, відкритих вимірювальних ємностях, які уловлюють осідаючі на них частинки аерозолу. Час експозиції кожної проби становив 1 місяць. Спад води з ємності, у результаті випаровування, компенсувався шляхом додавання в неї відповідної кількості бідистилляту.

Поділ відібраних проб на розчинну і нерозчинну фракції проводився шляхом їх фільтрації. Концентрації Rb і K у цих фракціях визначалися з використанням методу нейтронно-активаційного аналізу. Ці дослідження проводилися на атомному реакторі інституту ядерної фізики Узбецької Академії наук (с. Улугбек). У результаті для кожного місяця в період з січня 2004 по грудень 2009 р. отримані оцінки концентрацій Rb і K у розчинній і нерозчинній фракціях аерозолу. За їх допомоги для кожного місяця обчислені відношення концентрацій Rb і K в розчинній (Rb / Kp) і нерозчинній (Rb / Kn) фракціях. Також розраховані середні значення кожного відношення в тому чи іншому місяці за 2004-2009 рр.

Результати та їх аналіз. З використанням описаної методики оцінені середні значення відношень Rb / Kp і Rb / Kn для проб, які відповідали певному місяцю. Отримані при цьому результати наведені в табл.

З табл. 1 випливає, що для розчинної у воді фракції проб дана закономірність не характерна. Значення відношення концентрацій Rb і K у даній фракції проб, відібраних у різні місяці, змінюються більш ніж на два порядки.

Це дозволяє припустити, що частинки, які утворюють розчинну фракцію аерозолу, переважно утворилися шляхом випаровування води з водних аерозолів, джерелом яких є скін-шар прибережних акваторій Чорного моря.

## Середні значення відношень концентрацій рубідію до калію, наявні в не-розчинних і розчинних фракціях проб

Місяць	Rb/K <sub>n</sub> Ч10 <sup>2</sup>	Rb/K <sub>p</sub> Ч10 <sup>2</sup>
Січень	0.1702	1.5384
Лютий	0.2179	0.8136
Березень	0.1232	0.7827
Квітень	0.1102	0.9235
Травень	0.0901	0.9386
Червень	0.1645	2.0859
Липень	0.1957	0.8150
Серпень	0.1632	0.3814
Вересень	0.1540	0.0613
Жовтень	0.1137	0.0157
Листопад	0.1671	0.1081
Грудень	0.1716	0.0262
Рік	0.1534	0.7075
кларк Rb/ кларк К	0.62	

Відомо, що в скін-шарі на різні йони, що його утворюють, діють не тільки сили тяжіння (пропорційні їх масі), але і сили поверхневого натягу (залежні від їх заряду). Цей фактор може впливати на вертикальний розподіл концентрацій Rb і К у скін-шарі, а також приводити до того, що їх відношення на різних від-станях від водної поверхні будуть відчутно різнитися. Бульбашки, що беруть участь в утворенні частинок водних аерозолів, як правило, мають неонакові ді-аметри. Внаслідок цього перед руйнуванням їх оточують прошарки скін-шару, які розташовуються на різних відстанях до поверхні. Як результат, сформовані при руйнуванні таких бульбашок частинки водних аерозолів можуть містити воду, в якій відношення концентрацій розглянутих речовин значно відрізняються.

Ще однією ймовірною причиною відмінностей розглянутих характеристик розчинної фракції досліджуваного аерозолу може бути горизонтальні мік-ронеоднорідності скін-шару, що взаємодіють безпосередньо з верхнім квазіод-норідним шаром, в якому безперервно відбувається конвективний рух води, що породжує мікротурбулентність. Оскільки характеристики процесів утворення теригенних, а також водних аерозолів на різних ділянках узбережжя Чорного моря в цілому аналогічні, результат, отриманий для міста Севастополя, може бути узагальнений і на інші ділянки його узбережжя.

Висновки. Таким чином, на прикладі встановлено, що особливості часо-вої мінливості відносин концентрацій Rb і К в розчинній і нерозчинній фракці-ях аерозолу над узбережжям Чорного моря значно відрізняються. Нерозчинна фракція аерозолу, наявного на узбережжі Чорного моря,

здебільшого має тери-генне походження, внаслідок чого значення відношення концентрацій у ній Rb і К, як і у всій земній корі, є постійними. Його розчинна фракція утворюється шляхом випаро-вування частинок переважно водного аерозолу, що сформувався з речовини різних ділянок скін-шару прибережних акваторій Чорного моря, де значення відношень концентрацій Rb і К можуть відрізнятися у десятки ра-зів.

## Список літератури

1. Иванов А. Введение в океанографию/ под ред. Ю.Е. Очаковского и К. С. Шифрина// М. - Мир. -1978. -574с.
2. Ферсман, А. Е. Геохимия, тт. I-IV. Природа и техника. ОНТИ, 1933, 1934, 1937 и 1939.
3. Рипан Р., Четяну И. Неорганическая химия. Химия металлов. - М.: Мир, 1971. - Т. 1. - 561 с.
4. Перельман. Ф. М. Рубидий и цезий. М.: АН УССР, 1960. 140 с.
5. Виноградов, А. П.: Средние содержания химических элементов в глав-ных типах изверженных горных пород земной коры. Геохимия, 1962, № 7, с. 555-571.
6. Плюшев В. Е., Степин Б. Д. Химия и технология соединений лития, ру-бидия и цезия. - М.-Л.: Химия, 1970.- 407 с.
7. Исидоров В.А. Экологическая химия / Исидоров В.А. - СПб. : Химиз-дат, 2001. - 300 с.
8. Taylor, S.R. (1964). Abundance of chemical elements in the continental crust; a new table. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 28(8): 1,273-1,285. doi: 10.1016/0016-7037(64)90129-2.
9. Goldschmidt, V.M.: "Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente, IX. Die Mengenverhdlnisse der Elemente und Atomarten". *Skifter Norske Videnskaps-Akad. Oslo, I. Mat.-naturw. C1. No.4, 1937 (1938).*

**Холопцев А. В., Зудилова Л. А. Особенности временной изменчивости соотношений между концентрациями Rb и K во фракциях аэрозоля на побережье Черного моря (на примере г. Севастополь).** Определены особенности временной изменчивости соотношений между концентрациями Rb и K в нерастворимой и растворимой фракциях аэрозоля на побережье Черного моря. Показано, что первая образована частицами преимущественно терригенного происхождения, вторая представлена частицами водных аэрозолей, образовавшихся при разрушении воздушных пузырьков в скин-слое прибрежных акваторий Черного моря.

**Ключевые слова:** рубидий; калий; аэрозоль; нерастворимая фракция; Черное море.

**Kholoptsev O.V., Zudilova L.A. Features of temporal variability of the relations between concentrations Rb and K in fractions of aerosol on the coast of the Black sea (by an example of the c. Sevastopol).** These features of temporal variability of the relations between concentrations Rb and K in insoluble and soluble fractions of aerosol on the coast of the Black sea show the first one is formed principally by the particles of terrigenous origin. The second one represented by the particles of water aerosol, which formed by the destruction of air bubbles in the skin-layer of the coastal water-area of the Black sea.

**Key words:** rubidium; potassium; aerosol; insoluble fraction; Black sea.