

УДК 504.064.3+504.4.054

**МЕТОД МОНІТОРИНГУ ХІМІЧНОГО ЗАБРУДНЕННЯ ВОД  
ПРИРОДНИХ БАСЕЙНІВ ЗА ХІМІЧНИМ СКЛАДОМ РІЧНИХ ЗОН  
НАРОСТАННЯ ЛУСКИ РИБ**

**Ю.Р. Дацюк, С.С. Крижевич**

*Львівський національний університет імені Івана Франка  
7900, м. Львів, вул. Грушевського, 4  
E-mail: yudat@ukr.net*

Розглянуто вміст 13 хімічних елементів у річних зонах наростання луски шестирічного коропа з р. Верещиця. Вміст елементів визначено рентгеноспектральним мікрозондовим аналізом. Запропоновано використання таких даних для моніторингу забруднення природних водойм шкідливими хімічними домішками.

*Ключові слова:* метод моніторингу, хімічне забруднення вод, поверхневі водойми, луска риб, річні зони наростання.

Постійне погіршення стану природного середовища людини потребує застосування та розробки щораз нових методів його моніторингу. Ми пропонуємо новий метод моніторингу стану хімічного забруднення природних водойм за визначенням вмісту вибіркового хімічного елементів у складі луски риб, які постійно проживають у водоймі. Нерівномірне сезонне наростання луски веде до утворення зональної будови з річними кільцями. Засвоєння організмом риб хімічних елементів з води дає змогу виявити подію потрапляння у воду певних, у тому числі й шкідливих, хімічних елементів і визначити рік, коли це відбулося. Ми вивчали луску дикого коропа з р. Верещиця, який мав масу 2 кг. Його вік за підрахунком річних кілець – шість років.

Для якісного та кількісного аналізу ділянок поверхні риб'ячої луски застосовано електронний зонд, який нині широко використовують для неруйнівної форми аналізу [1, 2]. Обраний метод мікрорентгеноспектрометрії ґрунтується на якісному та кількісному аналізі спектрів рентгенівського випромінювання речовини унаслідок її бомбардування електронним променем зонда. Для наведення електронного зонда на мішень використовують електронний сканувальний мікроскоп. Під час дослідження електронним зондом записують спектри характеристичного та гальмівного рентгенівського випромінювання. Для кількісного визначення елементного складу металів переважно застосовують метод трьох поправок, який потребує використання близьких за хімічним складом еталонів. Специфікою дослідження біологічної речовини є складність у підборі еталонів. Тому для визначення елементного складу органіки використовують метод кількісного співвідношення пік/фон. За основу методу взято факт, що співвідношення інтенсивності піка характеристичного випромінювання і значення фону (для

заданої енергії) пропорційне до масовості цього елемента у зразку. Метод співвідношення пік/фон потребує значних розрахунків, пов'язаних з апроксимацією функції піка характеристичного випромінювання та функції гальмівного випромінювання, що останнім часом успішно вирішують завдяки зростанню потужностей обчислювальних систем.

Дослідження виконано на геологічному факультеті Львівського національного університету імені Івана Франка на сканувальному електронному мікроскопі JEOL JSM-T220A. Спостереження вели зі збільшенням 100 і напругою прискорення 20 кВ. Рентгенівський спектр отримували за допомогою енергодисперсійного аналізатора фірми LINK-analitical. Цей прилад дає змогу отримати рентгенівські спектри хімічних елементів від Na до U. Завдяки застосуванню стандартної методики кількісного аналізу чутливість визначення елементів становить близько 0,3 %, що недостатнє для виявлення більшості хімічних елементів, які містяться в органічній речовині. Тому для підвищення чутливості аналізу ми використали метод багаторазового записування спектрів з однієї ділянки з наступним усередненням та цифровою фільтрацією, що в підсумку допомогло позбутися шумів на спектрі і виявити корисні піки хімічних елементів [3]. Інтенсивність характеристичного рентгенівського випромінювання під час записування спектрів становила 2000 імп./с. Для контролю за наведенням променя зонда застосовували візуальне спостереження на екрані сканувального електронного мікроскопа. За еталонні зразки брали кристали ангідриту ( $\text{CaSO}_4$ ) та кальциту ( $\text{CaCO}_3$ ). Згадані мінерали були еталонами для Ca і S. Еталонами для мікроелементів, концентрація яких не перевищує 1 %, слугували чисті елементи Al, Mn, Fe, Cu, Se, Pb. Проміжні елементи отримано шляхом інтерполяції перелічених вище елементів.

За зонами пігментації та порядком їх наростання у лусці виявлено шість річних кілець. Вміст елементів наведено в таблиці. Вікове положення пунктів визначення по річних кільцях таке: кільце 1 – 2005 р., 2 – 2004, 3 – 2003, 4 – 2002, 5 – 2001, 6 – 2000 р.

Зазначимо, що в деяких випадках (переважно це ділянки трьох найстарших за віком зон росту) не вдалося виявити вмісту домішкових елементів, бо не вдалося задати значний час експозиції. Тоді під дією електронного променя зонда верхня луска починала плавитися і випаровуватися. У таблиці такі факти позначені ризикою.

За результатами аналізу можна виділити дві групи елементів. До першої належать P, Ca, вміст яких найбільший. Вони є вагомими складниками білкової маси речовини-матриці луски. Вміст кальцію з роками закономірно і виразно збільшується. Подібна тенденція, але з певними відхиленнями, простежена для фосфору. Вірогідно, що фосфор міститься у двох формах – первинній та вторинній. Вторинна пов'язана з сорбцією елемента з водного, забрудненого фосфатом, середовища.

До другої групи елементів належать Al, Si, S, Cl, K, Mn, Fe, Ni, Zn, Se, Rb. Серед них найцікавішим є цинк. Він наявний у більшості річних зон наростання у різній кількості (3,09–0,64). На наш погляд, флуктуації вмісту цинку в різних річних зонах росту луски пов'язані з коливанням його вмісту у водному середовищі.

Вміст хімічних елементів у річних кільцях луски коропа і кількість експозицій (у дужках)

Елемент	Кільце 1 (16)	Кільце 2 (16)	Кільце 3 (12)	Кільце 4 (3)	Кільце 5 (4)	Кільце 6 (2)
Al	0	0,40	0,35	-	-	-
Si	0	0,10	0,18	-	-	-
P	16,0	8,80	11,0	6,50	6,40	10,0
S	0	0,09	0,09	-	-	-
Cl	0,08	0,11	0,11	-	-	-
K	0	0,50	0,50	-	-	-
Ca	29,0	19,0	15,0	17,0	16,0	15,0
Mn	0,10	0,04	0,04	-	-	-
Fe	0,03	0,16	0,16	-	-	-
Ni	0,05	0,06	0,06	-	-	-
Zn	0,38	3,09	3,09	0,64	1,3	-
Se	-	1,20	1,51	-	-	-
Rb	-	1,80	1,61	-	-	-
Разом	46	35	34	24	24	25

Наведені вище дані отримані під час розробки нового типу моніторингу хімічного стану води для поверхневих водойм. Відомо, що організми, які постійно проживають у певних водоймах, дуже чутливі до змін у стані водного середовища за вмістом небезпечних елементів, які можуть надходити короткочасно й у великих кількостях. Це веде до масової загибелі флори і фауни, яка мешкає у водоймі. Однак є ще один не менш небезпечний тип псування води – систематичне чи одноразове надходження у водний басейн шкідливих елементів у порівняно невеликій кількості, яка не спричинює миттєвого отруєння водних організмів, але згодом така подія може стати причиною масового захворювання чи генетичних змін.

Індикаторами надходження невластивих середовищу елементів є їхній підвищений вміст і суттєва варіація вмісту у зонах річного наростання луски. На цій стадії вивчення до таких елементів-індикаторів можна зачислити цинк і, можливо, фосфор. Забруднення вод Верещиці цинком відбувалося у 2003, 2004 рр. У подальших дослідженнях список елементів може бути збільшено. Ще одною важливою проблемою є вдосконалення методу зондування з уникненням ефекту руйнування поверхні луски під час декількох експозицій.

1. Гоулдштейн Дж., Ньюбери Д., Эчлин П. и др. Растровая электронная микроскопия и рентгеновский микроанализ. В 2 кн. Кн. 2 / Пер. с англ. М.: Мир, 1984. 348 с.
2. Количественный электронно-зондовый анализ / Пер. с англ. Под ред. В. Скотта, Г. Лава. М.: Мир, 1986. 352 с.
3. Datsiuk Yu., Furman V. Fitting the background curve on the spectra of X-ray microanalysis of minerals // International conference. Miskolc, Hungary, 9–10 March 2006. Miskolc, 2006. P. 23.

**METHOD OF MONITORING OF THE CHEMICAL WATER POLLUTION  
IN NATURAL BASINS ACCORDING TO YEARLY CHEMICAL COMPOSITION  
ZONES OF THE FISH SCALES ACCRETION**

**Yu.R. Datsiuk, S.S. Kryzhevych**

*Ivan Franko National University of Lviv, Hrushevskij Str. 4, UA –79005 Lviv*

*E-mai: [geomin@franko.lviv.ua](mailto:geomin@franko.lviv.ua)*

Content of 13 chemical elements in the yearly zones of scales accretion of the six-years carp from Vereshchytsia riv. was considered. Elements content was determined with a help of roentgeno-spectral and microprobe anylysis Received data use can be proposed for monitoring of the natural reservoirs by unhealthy chemical admixtures.

*Key words:* monitoring method, chemical pollution of water, surface reservoirs, fish scales, yearly accretion zones.

Стаття надійшла до редколегії 15.08.2008

Прийнята до друку 03.12.2008