

ИЗУЧЕНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ПРОСТРАНСТВЕННОЙ ВАРИАЦИИ И ФАЗОВОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ В ВОДЕ РЕКИ ЗЕРАВШАН

Аннотация. Рассмотрены некоторые закономерности пространственной вариации и фазового распределения микроэлементов в воде р. Зеравшан. Определены сосуществующие формы микроэлементов в речной воде. Выявлены токсичные микроэлементы, концентрация которых находится на уровне ПДК или выше.

Ключевые слова: нейтронно-активационный анализ, γ-спектрометрическая информация, пространственно-фазовое распределение, стандартные образцы, коэффициент обогащения, геохимическая структура, форм миграции элементов.

¹M.Xoshimxo'jaev,

²S.Mamajonov

¹Namangan davlat texnika universiteti

²Namangan davlat universiteti

ZARAFSHON DARYO SUVIDAGI MIKROELEMENTLARINING FAROVIIY O'ZGARISH VA FAZOVIIY TARQALISH QONUNIYATLARINI O'RGANISH.

Annotatsiya. Zarafshon daryosi suvidagi mikroelementlarning fazoviy o'zgarishi va fazaviy taqsimlanishining ayrim qonuniyatlari ko'rib chiqilgan. Zaravshan daryosi suvida mikroelementlarning birga bo'lish shakllari aniqlangan. Konsentratsiyasi PDK darajasida yoki undan yuqori bo'lgan zaharli mikroelementlar aniqlangan

Kalit so'zlar: neytron faollashuvi tahlili, g-spektrometrik ma'lumotlar, fazoviy-faza taqsimoti, standart namunalar, boyitish omili, geokimyoviy struktura, elementlar migratsiya shakllari.

¹M.Khoshimkhuzhaev,

²S.Mamazhanov

¹Namangan State Technical University

²Namangan State University

STUDY OF REGULARITIES OF SPATIAL VARIATION AND PHASE DISTRIBUTION OF TRACE ELEMENTS IN THE WATER OF THE ZERAFSHAN RIVER

Abstract. Some regularities of spatial variation and phase distribution of microelements in the water of the river Zeraвшan are considered. Coexisting forms

of microelements in the river water are determined. Toxic microelements, the concentration of which is at the MPC level or higher, are revealed.

Keywords: *neutron activation analysis, γ -spectrometric data, spatial-phase distribution, standard samples, enrichment factor, geochemical structure, element migration patterns.*

Введение. Река Зеравшан – главная водная артерия Зеравшанской долины; берет начало из ледника, расположенного на стыке Туркестанского и Зеравшанского хребтов. Среднемноголетний сток реки $5,3 \text{ км}^3$, длина 781 км. Река Зеравшан является главным источником водоснабжения населения, сельского хозяйства, промышленности и других отраслей народного хозяйства данного региона.

Сбросы сточных вод различного типа и происхождения привели к повышению содержания загрязняющих веществ в воде р. Зеравшан, изменению их физико-химических и биологических свойств. Причем состав речной воды резко различается по физико-химическому составу от вод других зон. Если по макрокомпонентам и ядохимикатам ведется контроль качества вод, то по большинству микроэлементов (МЭ) и их соединений данные об их распределении и миграции в воде р. Зеравшан практически отсутствуют.

Цель данной работы – выявление пространственных закономерностей распределения содержания и форм миграции микроэлементов в воде р. Зеравшан в условиях прогрессирующих антропогенных факторов.

Материалы и методы.

В качестве метода изучения элементного состава был выбран нейтронно-активационный анализ (НАА), которое имеет низкий предел обнаружения, удовлетворительной воспроизводимости и правильности, что благоприятствует применению метода в контроле качества различных геофизических сред.

Пробы для анализа отбирались по течению реки, станции отбора образцов приведены на рис.1. Сразу же после отбора пробы воды фильтровались последовательно через мембранные фильтры с размером пор $\sim 0,45$ и $\sim 0,23$ мкм и жидкую фазу сразу же подкисляли до $\text{pH}=2$ перегнанной HNO_3 . Образцы вод, предназначенные для изучения сосуществующих форм МЭ, не подкислялись. Анализу подвергалась отдельно каждая фракция

исследуемых вод. Накопления и обработка γ -спектрометрической информации производились на установке, содержащий два спектрометрических тракта с Ge (Li) детекторами объемом 80 см³ и мини-ЭВМ ИСКРА-226 с помощью программы СОСНАА [1].

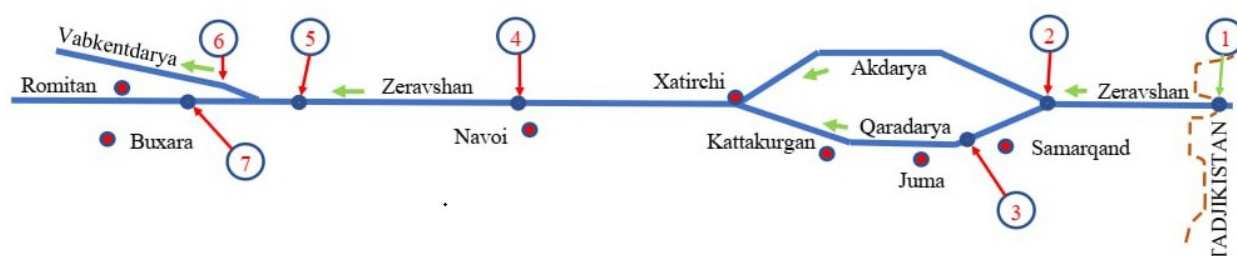


Рис.1. Схема пунктов отбора проб воды реки Зеравшан.

Правильность анализа контролировали путем параллельного облучения и сравнения стандартных образцов воды (COB1-COB5) и международных стандартных образцов (EOP, ENO) [2]. Стандартная ошибка при элементно-определении составила 5-20% для различных элементов [3].

Результаты и обсуждения.

Пространственно-фазовое распределение концентраций элементов в речной воде изменяется в пределах одного - двух порядков. Концентрация большинства элементов увеличивается в среднем и нижнем течениях рек, что обусловлено антропогенными факторами. Причем, содержание элементов сравнительно высокое во фракции взвеси вод с размером ≥ 0.45 мкм по отношению к фракции взвеси $0.23 \leq 0.45$ мкм. Крупные фракции взвеси вод в основном, по-видимому, имеют местное терригенное (почвенное) происхождение. Здесь немаловажную роль играет геохимическая структура и состав почв и пород данной местности.

По течению реки незначительно варьирует содержание Th, Sc, Zn, и Sb, что свидетельствует о сравнительно меньшем вкладе для этих элементов антропогенных источников. Река Зеравшан в нижнем течении значительно загрязнена Hg, Mo, U, Cd, Se и другими МЭ.

Повышенное содержание большинства элементов в среднем и нижнем течениях реки возможно связано с непосредственными сбросами сельскохозяйственных и промышленных сточных вод. На наш взгляд, в загрязнении реки микроэлементами основную роль играет вклад

сельскохозяйственных и коллекторных сточных вод.

По литературным данным [4], на поливные земли республики вносится в среднем 300-450 кг/га минеральных удобрений. Лишь некоторая часть МЭ, содержащихся в удобрениях, усваивается растениями, остальная часть с поливными водами и осадками поступает в речные воды.

Следовательно, можно предположить, что повышенные концентрации МЭ, в частности, U, Th, Cd, Mo и некоторых редкоземельных элементов (РЗЭ) в среднем и нижнем течении рек, связаны со смывом из почвенной среды МЭ, вносимых с минеральными удобрениями. В частности, в фосфорных удобрениях содержатся повышенные концентрации различных МЭ [4]. Вопрос загрязнения поверхностных вод МЭ через почву имеет важное экологическое значения и требует специального изучения. Кроме того, в загрязнении МЭ воды реки немаловажную роль играют геохимическая структура и состав почв и пород данной местности.

Данные среднего фазового распределения некоторых экологически наиболее важных МЭ по всем изученным гидростворам представлены на рис.2. Приоритетные токсичные МЭ, такие как Hg, U, Cd, Se и Sb в речной воде в основном (более 50%) мигрирует в растворенной фазе, что необходимо учитывать при оценке загрязненности и миграции МЭ. Для остальных МЭ характерна миграция во взвешенной форме.

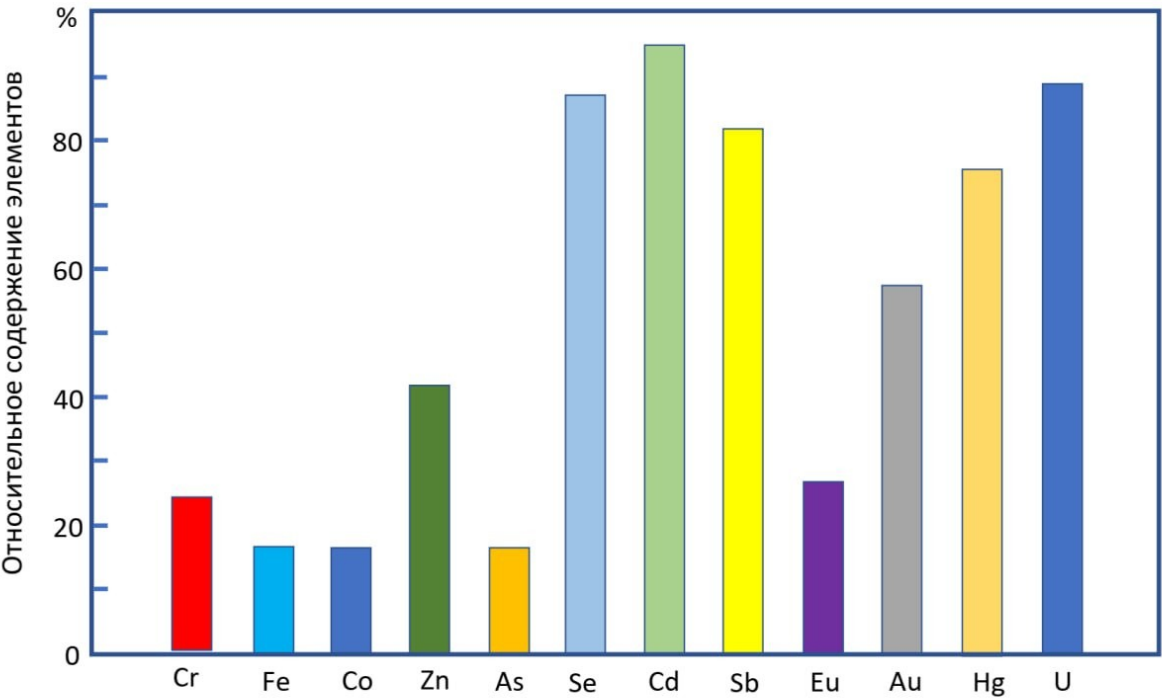


Рис.2. Относительное содержание элементов в растворенном состоянии в воде реки

Зеравшан.

Сопоставление степени накопления МЭ во взвеси речных вод в сравнении со средним содержанием соответствующих МЭ в земной коре (выражается коэффициентом обогащения (КО)) было проведено для двух фракций взвеси путем нормирования по Sc – наиболее характерному элементу почвы по следующей формуле:

$$КО = \frac{C_x / C_{Sc}}{C_x / C_{Sc}}$$

где, C_x, C_{Sc} - концентрации исследуемого элемента и скандия в речных водах, мкг/л; C_x, C_{Sc} – концентрации исследуемого элемента и скандия в земной коре, мг/кг.

Как следует из данных табл.1, мелкая фракция взвеси вод ($\geq 0.23 \leq 0.45$ мкм) обогащена по сравнению с крупной фракцией различными элементами. Причем, значения коэффициентов обогащения (КО) во взвеси вод реки в нижнем течении сравнительно выше, чем в верхнем, что связано, как отмечалось выше, с антропогенными факторами. Для ряда элементов, таких как Sm, Mo, Au, Se, Th, Cr, Zn, Co и Sb, даже в нижнем течении реки наблюдались относительно высокие значения КО во фракции ≥ 0.45 мкм, что, по-видимому, обусловлено сбросами сельскохозяйственных и других сточных вод, содержащих эти элементы.

Таблица 1.

Коэффициенты обогащения элементов во взвешенной фазе воды

р. Зеравшан

Элемент	Пункты пробоотбора				Элемент	Пункты пробоотбора			
	1-майская плотина		Выше г.Ромитан			1-майская плотина		Выше г.Ромитан	
	≥0.45	≥0.23	≥0.45	≥0.23		≥0.45	≥0.23 з	≥0.45	≥0.23
Cr	6.2	7.6	17	5.3	Sb	6.0	110	920	500
Ee	3.0	0.4	7.2	0.2	La	3.0	0.4	7.2	0.2
Co	4.6	0.8	7.3	0.8	Sm	0.9	1.0	2.5	0.3
Zn	18	19	110	98	Eu	5.5	3.3	10	3.0
As	8.3	28	7.2	35	Au	170	640	1000	640
Se	400	550	4000	1500	Hg	120	350	390	2800
Mo	180	750	1900	500	Th	2.5	0.5	13	0.5

Cd	360	4200	670	4300	U	7.5	4.4	170	260
----	-----	------	-----	------	---	-----	-----	-----	-----

Результаты статистической обработки экспериментальных данных представлены в табл. 2. Как видно концентрация МЭ варьирует в широких пределах. Наибольший разброс максимальных (С_{макс.}) и минимальных (С_{мин.}) концентраций характерен для взвешенных форм U, As, Se, Hg, Zn; растворенных форм Mo, Cd, La, что обусловлено, по-видимому, изменением гидрохимического и гидрологического режима исследуемой реки.

Таблица 2.

Распределение элементов в воде р. Зеравшан, мкг/л

Элемент	Взвешенная фаза			Растворенная фаза		
	С _{ср}	С _{макс}	С _{мин}	С _{ср}	С _{макс}	С _{мин}
Na	45.5	79	15	4330	7820	1070
Sc	0.87	2.8	0.02	0.02	0.05	0.004
Cr	7.2	13	2.2	2.4	3.3	0.5
Fe	1180	2700	280	156	255	105
Co	0.9	1.5	0.45	0.2	0.6	0.04
Zn	43	132	6.5	17	22	10
As	0.09	0.14	0.07	0.02	0.03	0.01
Se	0.46	1.0	0.01	2.9	7.7	0.9
Mo	6.0	11	1.1	17	67	1.7
Cd	0.45	0.6	0.4	20	47	2.6
Sb	1.1	2.2	0.03	5.0	6.0	4.0
La	1.7	3.0	0.7	1.9	5.0	0.25
Sm	0.55	1.3	0.02	1.6	4.4	0.1
Eu	0.06	0.12	0.03	0.02	0.04	0.01
Au	0.01	0.02	0.001	0.01	0.02	0.003
Hg	0.2	0.5	0.05	1.6	7.0	0.1
Th	0.4	0.9	0.1	0.03	0.04	0.01
U	1.3	2.8	0.08	8.5	13	3.0

Рассмотрим корреляционные связи между парами МЭ в нерастворенной и растворенной фазах в верховьях реки, где антропогенный вклад незначителен. Как в растворенной, так и в нерастворенной фазах группы МЭ, такие, как Mo, U, Th, Fe, и РЗЭ, имеют между собой тесные корреляционные связи ($r \geq 0.7$). По-видимому, для этих элементов в речной воде преобладает вклад как природных, так и антропогенных источников. Парные корреляционные связи нарушены для As, Cd (в нерастворенной фазе) и для Sb (в растворенной фазе) с другими МЭ. Для этих МЭ в речной воде, по-

видимому, преобладает вклад антропогенных источников с водосборной площади.

Таким образом, наличие высокой положительной значимой ($r \geq 0.7$) корреляционной связи между концентрациями Mo, U, Hg, Fe и РЗЭ в воде р. Зеравшан, по-видимому, свидетельствует о совместном поступлении и миграции этих элементов в речную воду.

Данные по содержанию элементов в донных отложениях реки представлены в табл.3, из которой следует, что концентрации Zn, As, Br, Sb и Eu несколько повышены по сравнению с кларком, что, по-видимому, обусловлено выщелачиванием из горных пород в верховьях рассмотренных рек, где расположены ареалы полиметаллических рудных тел и биогеохимические аномалии с высокими содержаниями некоторых элементов [5].

Таблица 3.

Результаты анализа проб донных отложений р. Зеравшан. мкг/г

Эл емент	C _{ср}	C _{макс}	C _{мин}	Эл емент	C _{ср}	C _{макс}	C _{мин}
Sc	11	19	3	Sr	150	770	80
Cr	32	44	7	Sb	2.4	4.0	0.6
Fe	10100	16600	2900	La	12	21	1.4
Co	9	17	2.0	Sm	2.7	4.0	0.5
Zn	160	500	22	Eu	2.8	4.5	0.9
As	8.0	30	5.6	Ce	112	163	33
Br	4.7	38	3.7	Th	5.9	11	0.8

Сравнение концентраций МЭ в речной воде со значениями предельно-допустимых концентрация (ПДК) показывает превышение значений ПДК для: Mo, Cd, Hg, Fe, особенно в водах среднего и нижнего течений рек.

Для очистки воды важное значение имеет знание соотношения главных сосуществующих форм, состава, в растворе соединений устойчивости, знака заряда и степени дисперсности образующихся в растворе соединений.

Как отмечалось [6], для рек аридной зоны, в том числе р. Зеравшан, характерно невысокое, по сравнению с другими регионами страны, содержание растворенных органических веществ и высокое содержание

неорганических компонентов (табл.4) Mg^{2+} , Ca^{2+} , HCO_3^{-} , SO_4^{2-} , Cl^{-} и т.д. В связи с этим поведение и механизм миграции элементов в воде р. Зеравшан должны существенно отличаться по сравнению с другими районами страны.

Элементы в исследуемых водах мигрируют в совокупности взвешенных, коллоидных и нейтральных, анионных и катионных форм. В исследованных водах преобладающая катионная форма миграции характерна для Sm, Cd, Na, La, Th, Sc, Zn, Co, Eu. Возможными катионными формами Th, Cr и редкоземельных элементов (РЗЭ) являются, в основном, гидроксокомплексы типа $Me(OH)_n^{+}$. Для остальных катионных форм элементов возможно преобладают ионы типа $Me(H_2O)_n^{+}$ [6]. Значительная доля Fe и Sb мигрирует в коллоидных и нейтральных формах. По-видимому, сравнительно повышенные концентрации минеральных компонентов в речной воде (табл.4) благоприятны для образования коллоидных и нейтральных форм типа $Me(OH)_n^0$ для этих элементов. Слабощелочная среда исследованных вод способствует интенсивной миграции в анионной форме Mo, Au, U, Se, Hg, Cr и Sb. Анионными формами этих элементов могут являться, соответственно, MoO_4^{2-} , $AuCl_4^{-}$, $[UO_2(CO_3)_3]^{4-}$, CrO_4^{2-} , SeO_4^{2-} , SeO_3^{2-} , $HgCl_n^{-}$, $Sb(OH)_6^{-}$. Вероятно, также окислительная среда речных вод аридных районов обуславливает миграцию элементов в высших валентных состояниях: Fe^{3+} , U^{6+} , Cr^{6+} , Co^{2+} , Se^{6-} и т.д.

Таблица 4.

Содержание макрокомпонентов в воде р. Зеравшан

Макрокомпоненты	Место отбора пробы			
	1- майская плотина	Аккарадарьи н- ская вододелит .	Коллекто р Сиаб	Коллектор Талигуляна
рН, мг/л	8.25	8.2	8.05	8.05
Ca^{2+} , мг/л	49.4	50.6	72.1	72
Mg^{2+} , мг/л	23.8	22	42.5	32.1
HCO_3^{-} , мг/л	114	133	21	188
NH_4^{+} , мг/л	0.01	0.13	0.03	0.65
SO_4^{2-} , мг/л	108	119.5	140	132
Cl^{-} , мг/л	14.2	13.1	48.6	48.6
NO_3^{-} , мг/л	5.23	4.97	5.54	7.22
NO_2^{-} , мг/л	0.023	0.06	0.01	0.016

Сумма ионов, мг/л	319	317	539	508
Фосфат, мг/л	-	0.001	0.15	0.002
Кремний, мг/л	2.1	2.7	3.2	5.2

На основании полученных данных можно высказать некоторые прогнозы по поведению МЭ в системе “природные воды – почва”. Для эффективного удаления Fe, Sc, Th и РЗЭ достаточно со осаждение методом коагуляции и отстаивание. Указанные элементы в речной воде мигрируют в основном в составе взвеси и их дальнейшая интенсивная миграция в системе “поверхностные воды – почва” слабая.

Для Hg, Se, Sb, U и Cr, мигрирующих в анионной форме, должны предъявляться повышенные требования, т.к. они мало сорбируются взвесью (донными осадками, почвами и т.д.) и могут распространяться с водными массами на далекие расстояния и обширные участки.

Выводы. Впервые установлены некоторые закономерности пространственной вариации фазового распределения Hg, Zn, Cd, Cr, Sb, Se, U, Mo, As, Fe и некоторых РЗЭ в воде р. Зеравшан. Показано, что токсичные МЭ (Hg, U, Sb, Cd, Se, Au) в основном мигрируют в растворенной форме. Для Fe, Co, Cr, As и РЗЭ характерна миграция в составе взвешенных частиц. Дана оценка качества речной воды бассейна р. Зеравшан.

Впервые установлены сосуществующие формы МЭ в речной воде. Установлено, что, в отличии от гумидных территорий, в миграции МЭ в речной воде главенствующую роль играют процессы комплексообразования с неорганическими лигандами ($\text{OH}^{-\text{I}}, \text{SO}_4^{2-\text{II}}, \text{Cl}^{-\text{II}}$).

Полученные данные о формах нахождения МЭ в речной воде могут быть использованы для очистки вод от Hg, Cd, Cr, U, Fe и других МЭ.

Выявлены приоритетные МЭ: Hg, Mo, Cd, Fe концентрация которых находятся на уровне или выше ПДК. Установлено, что условия засушливого климата, повышенное содержание минеральных компонентов в водах, а также слабощелочная среда почв, пород и речных вод способствуют сравнительно интенсивной миграции в воде р. Зеравшан Hg, U, Se, Sb, Cd, Au и других МЭ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Тиллаев Т., Чуров М.В., Чупринин М.В. Автоматизированные гамма-спектрометры на базе многоканальных анализаторов «в линии» с микро-ЭВМ //Тез. докл. 5 Всесоюз. сов. по активац. анал. и др. радиоанал. методам. - Ташкент. 1987. -1. -С.92.

2. Лончих С.В., Петров Л.Л. Стандартные образцы состава природных сред. –Новосибирск: Наука, 1988. -277с.

3. Хошимхужаев М.М., Мамажанов С.Б. Оптимизация методики инструментального нейтронно-активационного анализа (ИНАА) природных объектов //Научный вестник НамГУ. -2023. N12. -С. 84-89.

4. Технология выращивания органической продукции /сост. У.Н.Норкулов, Ж.С.Эшонкулов. Научное издание, “Агробанк” АТБ. - Ташкент: Издательство “ТАСВИР”, 2021. -52с.

5. Щербаков Д.И. Избранные труды. Металлогения и геохимия Средней Азии. -М.: Наука, 1969. 1. -320с.

6. Изучение закономерностей миграции микроэлементов в природных водах аридной зоны с разработкой и применением комплекса радиоаналитических методов //Исаматов Э.Е., Кулматов Р.А., Кист А.А. и др. //Водные ресурсы. -1988. -N4. -С.1210-1222.