

*Абдушукуров Д.А., Кобулиев З.В., Мамадалиев Б.Н.*

**ЭЛЕМЕНТНЫЙ СОСТАВ ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ И ПРИЛЕГАЮЩИХ ПОЧВ НА РЕКЕ СЫРДАРЬЯ В ПРЕДЕЛАХ ТАДЖИКИСТАНА**

*D.A. Abdushukurov, Z.V. Kobuliev, B.N. Mamadaliev*

**ELEMENTAL COMPOSITION OF BOTTOM SEDIMENTS AND ADJACENT SOILS ON THE SYR DARYA WITHIN TAJIKISTAN**

УДК: 550.4

*Приведены результаты обработки и интерпретации данных по геохимии донных отложений и прилегающих почв на реке Сырдарья в пределах Таджикистана. Сырдарья для Таджикистана является транзитной рекой, и точки отбора образцов были выбраны на границах с Узбекистаном. В составе образцов были проанализированы 38 элементов. Показано, что в образцах донных осадков с избытком над кларком содержатся сурьма (до 10 раз) и мышьяк (до 6 раз), в тоже время наблюдается дефицит биогенных элементов.*

**Ключевые слова:** геохимия, гидрохимия, донные отложения, почвы, макро- и микроэлементы.

*The results of processing and interpretation of data base on geochemistry of the bottom sediments and adjacent soils in the Syr Darya River within Tajikistan was described. Syr Darya in Tajikistan is a transit river, and the point of sampling were chosen on the border with Uzbekistan. In the samples were analyzed composition of 38 elements. It is shown that in samples of bottom sediments with an excess abundance antimony (up to 10 times) and arsenic (up to 6 times), at the same time there is a lack of biogenic elements contains.*

**Key words:** geochemistry, hydrochemistry, bottom sediments, soils, macro- and trace-elements.

Донные отложения водных объектов несут информацию обо всех природных и антропогенных процессах в их бассейнах, в первую очередь – о геологическом и геохимическом строении территорий и техногенном воздействии на окружающую среду.

Начиная с сороковых годов прошлого века началось интенсивное освоение горнорудных ресурсов в бассейне р. Сырдарья. На территории Центрально-Азиатских республик были воздвигнуты целый ряд рудников, обогатительных фабрик и металлургических заводов. Действия этих предприятий привело к образованию многих отвалов и хвостохранилищ, содержащих большое количество токсичных металлов и химических реагентов. Тяжелые металлы в результате водной и ветровой эрозии могли попасть в реки.

Тяжелые металлы в реках подвергаются химическим и биохимическим воздействиям и в результате гидролиза, комплексообразования, сорбции, десорбции, осаждения и биопоглощения могут переходить из водной фракции во взвеси, осаждаются в виде труднорастворимых соединений и вновь переходить в водный раствор.

Ученые Таджикистана, Казахстана, Узбекистана и Кыргызстана в 1999-2009 гг. принимали участие в большом международном эксперименте «Навруз».

Эксперимент проводился под эгидой Сандийской национальной лаборатории США. Основной целью эксперимента являлось изучение чистоты трансграничных рек Центральной Азии и влияния атомной промышленности бывшего СССР на экологию речных бассейнов региона [1-5].

В ходе эксперимента осуществлялся отбор образцов почв, донных осадков, воды и водной растительности. Для измерения содержания металлов подготовленные образцы направлялись для проведения нейтронно-активационного и рентгенофлуоресцентного анализа. По условиям проекта, все пробы отправлялись для нейтронно-активационного анализа в Институт ядерной физики Республики Узбекистан (NAA-UZ), одна десятая часть в Институт ядерной физики Республики Казахстан (NAA-KZ). В ИЯФ АН РК производился также и рентгено-флуоресцентный анализ (XRF-KZ) образцов. Результаты анализов собирались в Сандийской национальной лаборатории США [1,2].

В Таджикистане не занимались обработкой данных по эксперименту «Навруз» в части геохимии. И только недавно Сандийская национальная лаборатория предоставила базу данных для ее обработки. В работе предоставлены результаты обработки и интерпретации данных по геохимии реки Сырдарья в пределах Таджикистана.

**Методика эксперимента**

На реке Сырдарья на протяжении пяти сезонов производился отбор образцов донных осадков и прилегающих почв в двух точках: Булок на входе в Кайракумское водохранилище и на западной границе Ходжента. Сырдарья для Таджикистана является транзитной рекой и выбор двух точек на границах с Узбекистаном позволял контролировать геохимическую обстановку и оценивать вклад Таджикистана в загрязнение Сырдарьи [3].

Нейтронно-активационный анализ является высокочувствительным методом и позволяет без предварительного обогащения измерять концентрации некоторых металлов с чувствительностью лучше, чем  $10^{-9}$  г/г.

Оба метода (NAA и XRF) дополняют друг друга и вместе позволяют анализировать 38 элементов. В эксперименте анализировались макроэлементы (в алфавитном порядке): Ca, Fe, K, Mn, Na, Ti и микроэлементы: As, Au, Ba, Br, Ce, Co, Cr, Cs, Cu, Eu, Ga, Hf, La, Lu, Mo, Nb, Nd, Ni, Rb, Sb, Se, Sr, Sc, Sm, Ta, Th, U, V, Y, Yb, Zn, Zr, из которых 14 (K, Ti,

Br, Cu, Ga, Mo, Nb, Nd, Ni, Se, Sr, V, Y, Zr) определяются только при помощи XRF-KZ, остальные - методом NAA или двумя методами одновременно. Элементы с концентрацией <1 мкг/г (ppm) могут быть определены только при помощи NAA.

В качестве примера на рисунках 1 и 2 приведены данные по содержанию макро- и микроэлементов в образцах почвы, отобранных в точке Ходжент.

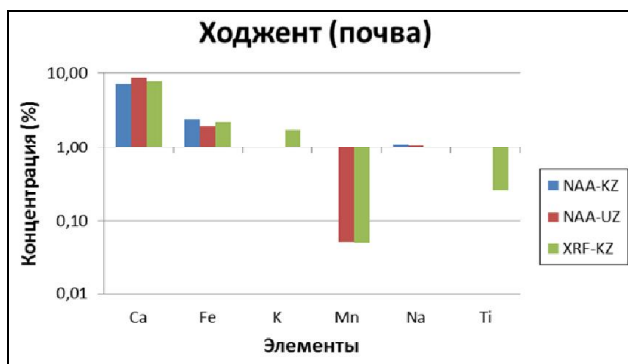


Рис. 1. Концентрация макроэлементов в образце почвы Ходжента по результатам измерений в трех лабораториях.

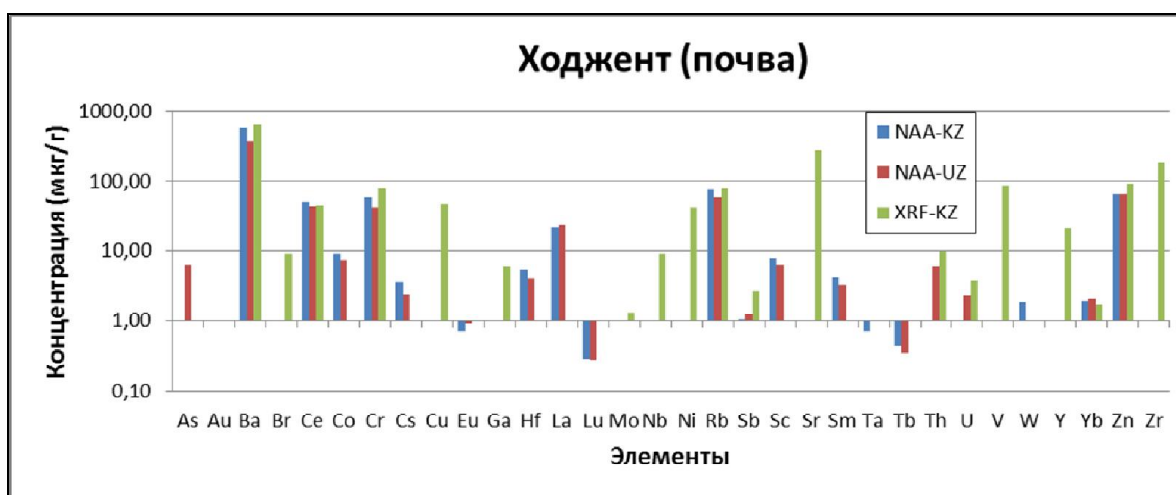


Рис. 2. Распределение микроэлементов в образце почвы Ходжента по данным трех лабораторий.

Учитывая, что разброс данных для трех методов анализа зачастую не превышает ошибок измерений ( $\pm 10\%$ ), в дальнейшем использовались усредненные данные, что позволило уменьшить ошибки измерений.

#### Результаты анализа

Деление элементов на макро- и микроэлементы является достаточно условным, и разные авторы по разному трактуют эти определения. В своих исследованиях мы придерживаемся опреде-

ления, что к макроэлементам относятся элементы, кларк которых в земной коре превышает 0,1%. Из рисунка 1 видно, что кальций, железо и марганец хорошо определяются обоими методами анализа. Натрий определяется только методом NAA, а калий и титан методом XRF. При практическом применении этих двух методов концентрация иско- мых элементов находится путем сравнения образцов с хорошо известными эталонами. Каждая лаборатория сама выбирает эталоны. Зачастую эталоны измеряются в разных лабораториях и разными методами.

Концентрация кальция при измерениях в NAA-UZ немного больше, чем при измерениях в NAA-KZ и XRF-KZ, в то же время концентрация железа меньше. Подобное различие носит систематический характер и прослеживается во всех образцах, хотя это различие не превышает  $\pm 15\%$ , что позволяет сделать вывод о том, что в этих институтах используются различные эталоны.

При анализе микроэлементов в образцах, видно, что данные по NAA-KZ и XRF-KZ совпадают гораздо лучше (рис.2).

Результаты анализа макроэлементов образцов почв и донных отложений в двух точках отбора представлены на рис. 3,4, а микроэлементов – на рис. 5, 6.

Концентрация микроэлементов в образцах почв и донных отложений отличаются друг от друга. Из рисунков видно, что концентрация всех микроэлементов, за исключением редкоземельных и тантала, превышает 1 мкг/г (1 ppm).

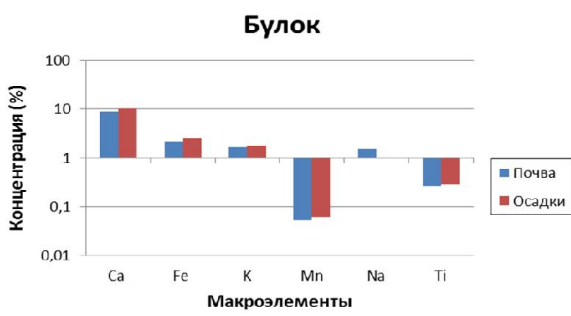


Рис. 3. Распределение макроэлементов в точке Булок.

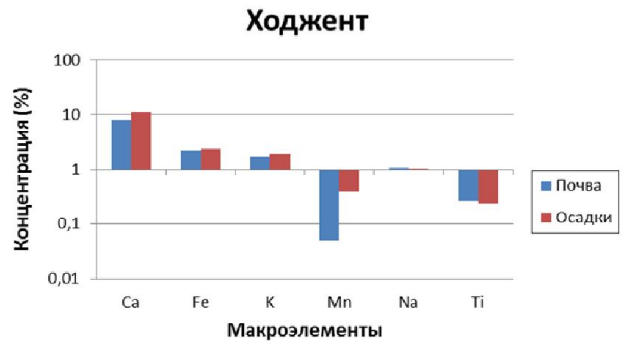


Рис. 4. Распределение макроэлементов в почве и донных осадках Ходжента.

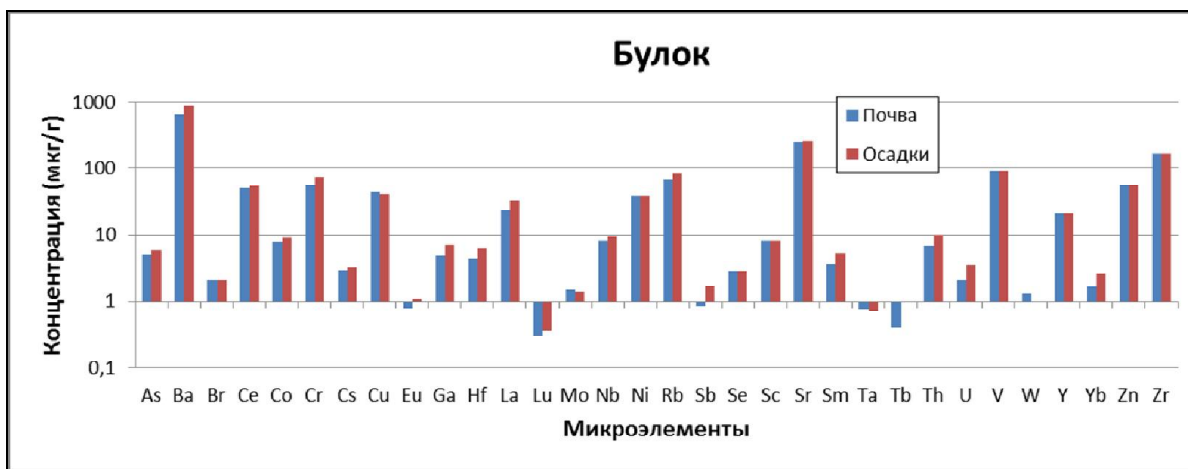


Рис. 5. Распределение микроэлементов в образцах в точке Булок.

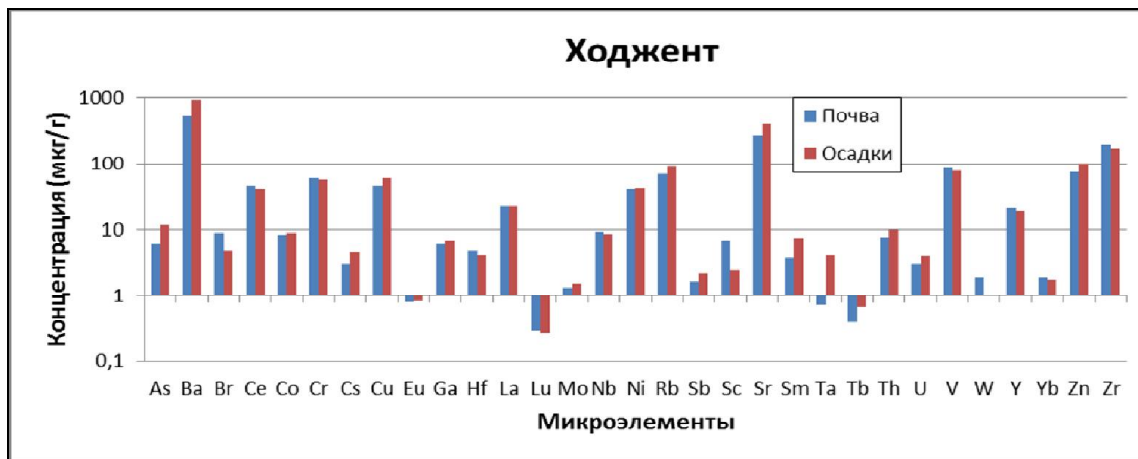


Рис. 6. Распределение микроэлементов в образцах Ходжента.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты по определению макроэлементов в проанализированных образцах почв и донных отложениях, и их ошибки измерения приведены в таблице.

Таблица 1

Макроэлементы в пробах Сырдарьи (в % к общему содержанию)

		Ca	Fe	K	Mn	Na	Ti
Булок	Почва	8,97±1,32	2,15±0,19	1,63±0,16	0,05±0,005	1,49±0,06	0,26±0,03
	Осадки	10,2±3,8	2,52±0,76	1,79±0,18	0,06±0,03	0,96±0,02	0,28±0,03
Ходжент	Почва	7,92±0,66	2,15±0,66	1,71±0,17	0,05±0,005	1,08±0,02	0,26±0,03
	Осадки	11±2,6	2,33±0,17	1,9±0,2	0,39±0,18	1,03±0,01	0,24±0,02
Кларк почвы		1,37	3,80	1,36	0,09	0,63	0,46
Кларк земной коры		4,15	5,63	2,09	0,09	2,36	0,57

Кларк элементов в почвах приведен по данным А.П.Виноградова [6], а в донных осадках - в соответствии с кларками элементов в земной коре по данным С.Р. Тейлора [7]. Рассчитанных кларковых значений для донных отложений не существует. Большинство авторов при анализе донных отложений используют кларк в земной коре, хотя эти кларки отличаются. Легко растворимые вещества не накапливаются в донных отложениях, в то же время труднорастворимые вещества концентрируются в отложениях.

В измеренных пробах наблюдается практически двукратное завышение концентрации кальция и двукратный дефицит железа над их кларком. Этот дисбаланс может быть объяснен окружающими почвами, представленными преимущественно гипсоносными сероземами обогащенными кальцием.

По степени распространения в почвах микроэлементы распределились следующим образом: Ba>Sr>Zr>V>Rb>Cr>Zn>Ce>Cu>Ni>La>Y>Nb>Sc>Co>Th>As>Ga>Hf>Sm>Cs>Se>U>Br>Yb>Mo>Sb>Eu>Ta>Lu.

В образцах донных отложений распределение микроэлементов в ряду после ниобия значительно отличается:

Ba>Sr>Zr>V>Rb>Cr>Zn>Ce>Cu>Ni>La>Y>Th>Nb>Co>Sc>Ga>Hf>As>Sm>U>Cs>Se>Yb>Br>Sb>Mo>Eu>Ta>Lu.

Проведен расчет отношений концентраций элементов к их кларковым значениям (КК). Подобные расчеты важны при геохимическом районировании, так как позволяют выявлять геохимические аномалии. Результаты расчетов показаны на рис. 7, 8.

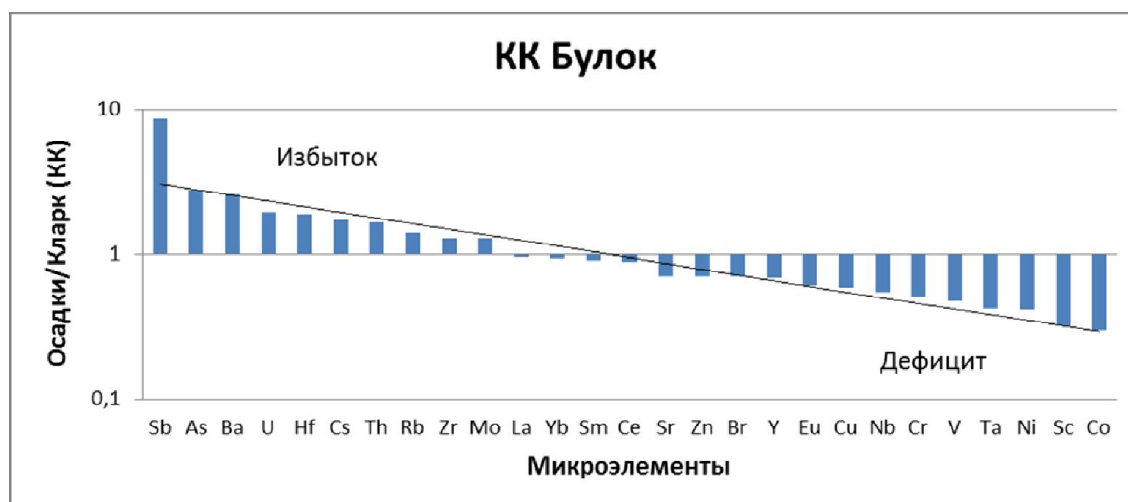


Рис. 7. Отношение концентрации элементов в образцах донных отложений к их кларку, о мере убывания, в точке Булок.

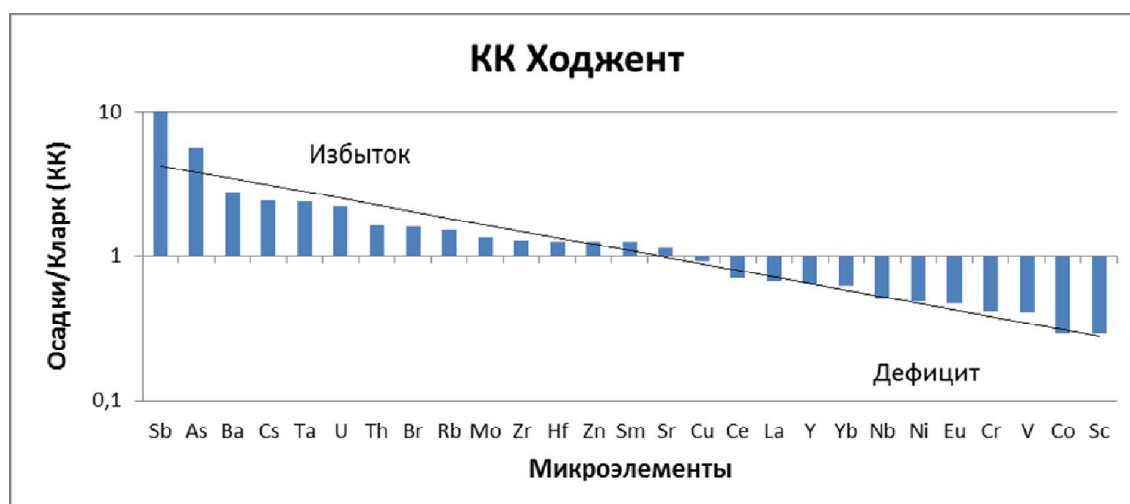


Рис. 8. Отношение концентрации элементов в образцах донных отложений к их кларку, по мере убывания, в точке Ходжент.

Со значительным превышением над кларком в донных отложениях встречаются Sb (до 10 раз) и As (до 6 раз). По нашему мнению, столь значительное завышение концентраций явно имеет антропогенное происхождение и связано в точке Булок с работой горнорудных предприятий Узбекистана и Кыргызстана (скорее всего Кадамжайского сурьмяного комбината), а в точке Ходжент с расположенными в Согде горнорудными хвостохранилищами.

С избытком концентраций над кларком ( $КК > 1$ ) в донных отложениях встречаются следующие элементы: Sb, As, Ba, Cs, U, Th, Rb, Zr, Mo, Hf, а с дефицитом ( $КК < 1$ ) - Sr, Zn, Br, Y, Eu, Cu, Nb, Cr, V, Ni, Sc, Co.

Токсичными элементами являются Sb, As, Cs, U, Th, Mo и Ni, а Sr, Zn, Br, Cu, Cr, V и Co – биогенными. Как видно из рис.7,8, в донных отложениях Сырдарьи преобладают токсичные металлы и наблюдается дефицит биогенных элементов.

Расчет математической корреляции содержания микроэлементов в образцах почв и донных осадков, а также растворенных микроэлементов и донных осадков приведены на рис 9,10.

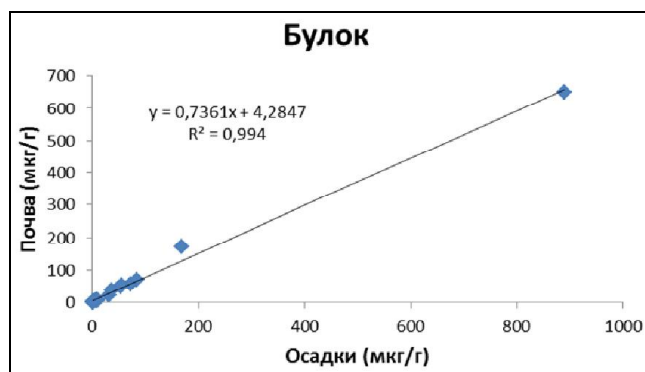


Рис. 9. Связь содержания микроэлементов в образцах почвы и в донных отложениях.

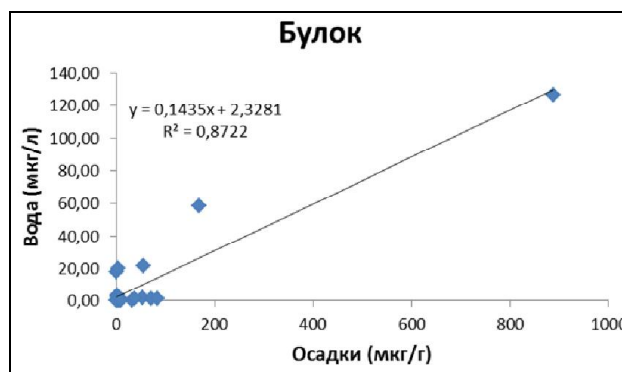


Рис. 10. Связь содержания микроэлементов, растворенных в воде, и в донных отложениях.

Наблюдается очень хорошая корреляция между концентрацией микроэлементов в образцах почв и донных осадках ( $R^2=0,994$ ). Скорее всего, почвы в точке отбора и донные отложения имеют одинаковое происхождение, в ранние времена точка отбора почвы наверно являлась дном реки и при изменении русла реки стала почвой.

Данные о концентрации растворенных в воде микроэлементов в точке отбора приведены в нашей ранней работе [8]. Корреляция между ними и донными отложениями (рис.10) менее тесная ( $R^2=0,8722$ ). Это может быть связано с тем, что в ранний период, до 70-х годов прошлого века, основную массу илов и воды (85%) в Сырдарью приносили два ее основных притока: Нарын и Карадарья. После запуска Токтогульской и Андижанской ГЭС накопления илов началось в их водохранилищах, вода в Сырдарье стала значительно чище. Основными поставщиками илов в Сырдарью стали ее малые притоки, а поставщиком воды - Токтогульское водохранилище и этим объясняется подобная корреляция данных.

В точке отбора проб Ходжент корреляция между концентрациями микроэлементов в почвах и

донных осадках довольно тесная ( $R^2=0,9682$ ), но хуже, чем в точке Булок. Берега Сырдарьи в точке отбора забетонированы более 40 лет назад, при этом нарушилась связь между прилегающими почвами и донными отложениями.

Несколько худшую корреляцию показали растворенные в воде микроэлементы с донными отложениями ( $R^2=0,9278$ ). Вода в точку отбора поступает из Кайракумского водохранилища, где она осветляется и значительной степени очищается [8]. Этот факт свидетельствует о том, что на донные отложения реки значительно влияют два притока Сырдарьи втекающие с левого и правого борта реки после Кайракумского водохранилища.

#### Заключение

Проведена обработка базы данных и интерпретация полученных результатов по геохимии донных отложений и почв в р. Сырдарья в пределах РТ. Сырдарья для Таджикистана является транзитной рекой, точки отбора расположены на границах с Узбекистаном, что позволило оценить геохимическую ситуацию на входе и выходе реки.

Проведен элементный анализ образцов нейтронно-активационным и рентгенно-флуоресцентным методами. Оба метода (NAA и XRF) дополняют друг друга и вместе позволяют анализировать 38 элементов.

В ходе интерпретации результатов были выявлены две геохимические аномалии. Со значительным превышением над кларками в донных отложениях встречаются Sb (до 10 раз) и As (до 6 раз). Столь значительное завышение концентраций имеет антропогенное происхождение и связано в точке Булок с работой скорее всего Кадамжайского сурьмяного комбината, а в точке Ходжент - с расположенными в Согде горнорудными хвостохранилищами.

С избытком концентраций над кларком в донных отложениях Sb, As, Ba, Cs, U, Th, Rb, Zr, Mo, Hf, а с дефицитом - Sr, Zn, Br, Y, Eu, Cu, Nb, Cr, V, Ni, Sc, Co.

В ходе исследования математической корреляции данных был сделан вывод о том, что на донные отложения реки после Кайракумского водохранилища, влияют малые притоки Сырдарьи на территории РТ.

В заключении авторы выражают благодарность сотрудникам Института ядерной физики АН Узбекистана и сотрудникам Института ядерной физики АН Казахстана за проведенный элементный анализ образцов.

#### Литература:

1. B.S. Yuldashev, U.S. Salikhbaev, A.A. Kist, [et al.], «Radioecological monitoring of Transboundary Rivers of the Central Asian Region», J. of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2005, V. 263, № 1, P. 219-228.
2. D.S. Barber, B.S. Yuldashev, K.R. Radyrkhanov, [et al.], Radioecological Situation in river Basins of Central Asia, Syrdaria and Amudaria According to the Results of the international project «NAVRUZ», NATO Science Series IV. – 2003. V. 33, P. 39 – 51.
3. А.А.Джураев, Д.А.Абдушукуров, Т.Давлатшоев, Ан.А.Джураев, Х. Пассель, Исследования, проведенные в рамках проектов «НАВРУЗ», в книге «Ядерная физика в Академии Наук Республики Таджикистан», ISBN: 978-999-47-988-5-8, под редакцией Д.А.Абдушукурова и И.Бободжанова, Душанбе, 2013, стр. 254-287.
4. D.A.Abdushukurov, «Geochemistry of the Kayrakum reservoir on Central Asia's Syr Darya»/D.A.Abdushukurov, H.D. Passell, T.T.Vandergraaf// ISBN: 978-3-659-61388-3, Academic Publishing "Lambert", FRG, 2014, p. 1-90.
5. Д.А.Абдушукуров, А.А.Джураев, Х.Пасселл, «Геохимические аспекты экологии Кайракумского водохранилища», ISBN: 978-3-659-59780-0, изд. Ламберт, ФРГ, 2014, стр. 1-105.
6. Средние содержания химических элементов в главных типах изверженных горных пород земной коры / Виноградов, А. П.// Геохимия, 1962, № 7, с. 555—571.
7. Abundance of chemical elements in the continental crust: a new table / Taylor S. R.// «Geochimica et Cosmochimica Acta», 1964, v. 28, p. 1273-1285.
8. Д.А. Абдушукуров, Х. Пасселл, З.Н. Салибаева, «Влияние Кайракумского водохранилища на физико-химические параметры воды в р. Сырдарье», Журнал Вода: химия и экология, № 8, М., август 2013, стр. 10-16.

Рецензент: д.т.н. Насыров Н.