На правах рукописи

Арынова

Арынова Шынар Жаныбековна

ЭЛЕМЕНТНЫЙ СОСТАВ СОЛЕВЫХ ОБРАЗОВАНИЙ ИЗ ПРИРОДНЫХ ПРЕСНЫХ ВОД КАК ИНДИКАТОР ЭКОЛОГИЧЕСКОЙ БЕЗОПАСНОСТИ ВОДОПОЛЬЗОВАНИЯ

Специальность 25.00.36 - Геоэкология (науки о Земле)

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата геолого-минералогических наук

Томск – 2017

Работа выполнена в федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» на кафедре геоэкологии и геохимии

Научный руководитель:

доктор геолого-минералогических наук, профессор
Рихванов Леонид Петрович

Официальные оппоненты:

Страховенко Вера Дмитриевна, доктор геолого-минералогических наук, профессор, ФГБУН Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева Сибирского отделения Российской академии наук (ИГМ СО РАН, г. Новосибирск), ведущий научный сотрудник лаборатории геохимии благородных и редких элементов и экогеохимии

Фархутдинов Исхак Мансурович, кандидат геолого-минералогических наук, доцент, ФГБОУ ВО «Башкирский государственный университет» (БашГУ, г. Уфа), и.о. заведующего кафедрой геологии и геоморфологии

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт водных и экологических проблем Сибирского отделения Российской академии наук (ИВЭП СО РАН, г. Барнаул)

Защита диссертации состоится «12» апреля 2017 года в 14 часов 30 минут на заседании диссертационного совета Д 212.269.07 при ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» по адресу: 634034, г. Томск, пр. Ленина, 2а, строение 5, 20-й корпус, ауд. 504.

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» (634050, г. Томск, ул. Белинского, 55) и на сайте http://portal.tpu.ru/council/914/worklist

Автореферат разослан « » февраля 2017 года

Ученый секретарь
диссертационного совета,
к.г.-м.н. Жорняк Лина Владимировна

Общая характеристика работы

Актуальность исследования. Вода одно из важных химических соединений, распространенных повсеместно, которое играет особую роль во всех природных процессах, в том числе происходящих в живом организме (Вернадский, 1933). Поскольку эта субстанция является поставщиком многих элементов, качество ее химического состава вызывает определенную обеспокоенность среди населения. Человек всегда должен быть уверен в экологической безопасности используемых водных ресурсов. Под «экологической безопасностью водопользования» понимается комплекс состояний отношений между населением, экосистемами, хозяйством и водными объектами, при котором выполняется ряд определенных требований (Алексеевский и др, 2011; Романова и др., 2011; Попов В.К. и др., 2002). Одно из которых, заключается в потребности населения воде в необходимом объеме и с приемлемым качеством. Основой для осуществления эффективной экологической безопасности водопользования является Водный кодекс и Водная стратегия в Российской Федерации и Концепция экологической безопасности Республики Казахстан.

Химический состав вод находится в рамках определенных закономерностей, подчиненных геологическому строению, тектонике, истории геологического развития планеты и отдельных геологических структур, рельефу, климату, гидрологическому режиму регионов (Кирюхин и др., 1993; Основы гидрогеологии…,1982 и др.) и антропогенному воздействию (Орлов, 1988; Зекцер, 2011; Романовская, 2005 и др.).

Употребление недоброкачественной питьевой воды ведет к ухудшению состояния здоровья человека (Боев и др. 1995, 1998; Большаков и др. 1999; Брукс, 1982; Давыдов, 1998; Маймулов и др. 1998; Рослый и др. 2000; Сидоренко, Кутепов, 1994 и др.). И, как следствие, приводит к снижению естественной сопротивляемости организма, а также ранними неблагоприятными функциональными изменениями в различных физиологических системах (Кабалова и др., 1995; Демин, 2000; Петин и др., 2006; Гусева и др., 2000; Муравьев, 2000 и др.).

При использовании воды в бытовых условиях и для питья, она подвергается неоднократному кипячению, при котором в результате происходящих сложных электрохимических процессов, кристаллизации, зависящей от комплекса факторов, приводит к накипеобразованию (Шаов и др., 2005). Прежде всего, этот процесс связан с распадом бикарбонатов кальция и магния при нагреве воды, которые превращаются в малорастворимые образования, т.е. когда растворимость таких веществ падает с увеличением температуры (карбонаты кальция, магния, железа, гидрооксид магния, оксид магния). В условиях, когда карбонатная жесткость, превышает определенные уровни в воде, то она склонна к накипеобразованию.

Существует много исследований, касающихся разработки способов избавления от накипи в промышленных и хозяйственно-бытовых условиях, (Gromoglasov, 1990; Присяжнюк, 2003; Дорошенко, 2005; Высоцкий, 2013),

изучения механизма кинетики и кристаллизации (Klepetsanis, 1999; Линников, 2012), однако есть и те, которые затрагивают применение данного объекта в контексте работ эколого-геохимического и прогнозно-металлогенического характера (Эколого-геохимические …, 2006; Язиков и др., 2002, 2004, 2007; Tapkhaevaetal., 2010; Монголина и др., 2011; Робертус и др, 2014; Соктоев и др., 2011, 2014). По раннее проведенным исследованиям известно, что накипь несет важную геохимическую информацию, которая отражает не только специфику ландшафтно-геохимических и геолого-металлогенических особенностей территории, но и взаимосвязь между уровнем заболеваемости населения и содержанием химических элементов в накипи. Накипь как объект изучения вызывает множества вопросов, затрагивающие процессы от самого механизма ее образования до методических подходов к интерпретации полученных результатов. Необходимы дополнительные исследования, касающейся использования его как вещества при определении качества воды и влияния на здоровье человека, что обуславливает актуальность данной работы.

Цель работы: изучить элементный состав солевых отложений из природных пресных вод (накипи) для определения медико-экологической безопасности водных ресурсов, используемых в хозяйственно-питьевых целях на примере Павлодарской области.

Для реализации поставленной цели необходимо выполнение следующих ***задач:***

1. Провести системное опробование солевых образований (накипи) в населенных пунктах Павлодарской области;
2. Оценить уровни накопления химических элементов солевых отложений природных пресных вод в различных административных районах Павлодарской области;
3. Определить уровень накопления урана в используемых питьевых водах и оценить их качество по этому показателю;
4. Сопоставить уровень накопления урана в накипи и питьевых водах региона;
5. Сравнить оценки средних содержаний химических элементов в солевых образованиях Павлодарского региона с таковыми для изученных по этим показателям районов;
6. Установить возможные причины формирования геохимической специализации солевых отложений из природных пресных вод региона;
7. Составить карты-схемы распределения химических элементов в солевых отложениях природных пресных вод и провести районирование территории по уровням их накопления в накипи;
8. Собрать материал по специфике нозологической структуры заболеваемости детского и взрослого населения по районам Павлодарской области за период 2010-2014 гг.;
9. Выполнить анализ взаимосвязи заболеваемости взрослого и детского населения с элементным составом накипи.

Фактический материал и методы исследования. Исследование было

проведено в период 2011-2015 годов, материалы, которых были отобраны лично автором.

На территории Павлодарской области (9 районов и 3 городских округа) отобрано 207 проб накипи и 147 проб питьевых вод. Для определения химических элементов в изучаемых природных и природно-техногенных образованиях использовались высокочувствительные современные аналитические методы.

Солевые отложения из природных пресных вод (накипь) анализировались методом инструментального нейтронно-активационного анализа (ИНАА) в лаборатории ядерно-геохимических исследований Международного инновационного научно-образовательного центра «Урановая геология» кафедры ГЭГХ ТПУ (аналитики Судыко А.Ф., Богутская Л.В.).

Лаборатория аккредитована (аттестат №РОСС RU.0001.518623 от 10.10.2011 г.). Анализы выполнялись по аттестованным методикам с проведением внутреннего и внешнего контроля. Количественно определялось 27 химических элементов (барий, бром, гафний, европий, железо, золото, иттербий, кальций, кобальт, лантан, лютеций, мышьяк, натрий, рубидий, самарий, серебро, скандий, стронций, сурьма, тантал, тербий, торий, уран, хром, цезий, церий, цинк). Качество выполняемых анализов определялось методом сопоставления с составом стандартных образцов сравнения МАГАТЭ (морской ил), и Института геохимии СО РАН (байкальский ил (БИЛ)) (таблица 1).

Таблица 1- Контроль достоверности результатов INAA с национальными и международными паспортными данными

Элемент	БИЛ – 1 (Россия)		SD-M2/TM (МАГАТЭ)		Элемент	БИЛ – 1 (Россия)		SD-M2/TM (МАГАТЭ)	
	п-рт	ЯГЛ	п-рт	ЯГЛ		п-рт	ЯГЛ	п-рт	ЯГЛ
Натрий	1,93	1,74	1,35	1,35	Церий	81,5	70	54,3	50,3
Кальций	1,86	6,76	11,2	7,9	Самарий	7,9	6,79	4,27	4,78
Скандий	13	16	10,3	10,5	Европий	1,65	1,96	0,85	0,92
Хром	67	69	77,2	79,0	Тербий	0,95	0,94	0,52	0,58
Железо	7,01	7,13	2,71	2,87	Иттербий	3	2,44	1,62	1,69
Кобальт	18,5	17	13,6	14,4	Лютеций	0,44	0,46	0,243	0,26
Рубидий	96	118	99,7	104	Тантал	0,9	0,9	0,84	0,95
Сурьма	1,5	1,52	0,99	1,19	Гафний	4,1	5,13	2,83	2,95
Цезий	5,9	6,7	8,05	8,3	Торий	12	12,5	8,15	8,2
Барий	670	864	252	247	Уран	12	10,7	2,49	2,76
Лантан	51	40	26,2	27,2					

Примечание: натрий, кальций, железо в %.

Питьевая вода, отобранная в пунктах сбора солевых образований, исследовалась на гидрогеохимические показатели при помощи ряда методов (потенциометрия, ионная хроматография, титриметрия, фотоколориметрия, кондуктометрия), элементный состав воды анализировался методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ICP-MS). Все анализы воды

выполнялись на базе научно-образовательного центра «Вода» кафедры ГИГЭ ТПУ (руководитель к.г.-м.н, доцент Хващевская А.А.), имеющей аккредитацию (аттестат №РОСС.RU.0001.511901 от 12.07.2011 г.) по аттестованным методикам.

При отборе проб воды в полевых условиях измерялись показатели pH и температура с использованием прибора «pH-200».

Кроме того, определение урана в питьевой воде (135 проб) осуществлялось с помощью люминесцентного метода на анализаторе жидкости «Флюорат-02-Панорама». Все аномальные концентрации урана в воде перепроверялись, а в отдельных случаях выполнялись другими аналитиками. Сопоставимость определения урана данным методом и методом ICP-MS была удовлетворительной.

Минеральный состав накипи определялся при помощи метода рентгеновской дифрактометрии на приборе «Bruker D2 Phaser» кафедры ГЭГХ (специалист – к.х.м. Путилин С.Н.).

В пробах с аномально высокой концентрацией химических элементов выполнялся качественный и количественный анализ вероятных форм их нахождения с использованием сканирующей электронной микроскопии на приборе («Hitachi S-3400N») кафедры ГЭГХ с энергодисперсионной приставкой («Bruker X Flash 4010») (аналитик лаборатории электронно-микроскопической диагностики Ильенок С.С.).

Статистическая обработка полученных данных осуществлялась с помощью пакета прикладных программ: Microsoft Excel, Statistika 6.0, 10.0. При построении карт и графических схем было использовано программное обеспечение Arc GIS.

Основные защищаемые положения:

1. Геохимическая специфика элементного состава солевых отложений из природных пресных вод на территории Павлодарской области проявляется в повышенных концентрациях Ta, Ag, U. Выявлена значимая положительная корреляционная связь между уровнем накопления урана в накипи и его концентрацией в воде. Содержание урана в воде превышает предельно-допустимые уровни, что представляет потенциальную экологическую опасность для здоровья человека, проживающего на определенных территориях.

2. Пространственный анализ уровня накопления редкоземельных элементов, их суммы и тория в накипи из природных пресных вод позволил выделить районы (Иртышский), в котором максимальное их содержание, обусловлено геолого-металлогеническими особенностями территории, развитием специализированных гранитоидных комплексов горных пород. Техногенная составляющая геохимической специфики солевых отложений, возможно, обусловлена поступлением Cr в Аксу-Павлодарской зоне, связанной с деятельностью ферросплавного комбината, и концентрированием в накипи Au, Ag, Zn – в районе разработки руд в Майкаин-Алпыском рудном узле.

3. Установлены некоторые взаимосвязи геохимических показателей солевых отложений из природных пресных вод с определенными нозологическими типами заболеваемости. Так, в районах с высоким содержанием в накипи редкоземельных элементов, особенно их суммы, отмечается

повышенная заболеваемость костно-мышечной, пищеварительной систем, пороков развития, систем кровообращения, количеством новообразований у взрослого населения. Обратная взаимосвязь наблюдается между содержанием кальция, брома в накипи с болезнями систем кровообращения и пищеварительной у взрослого населения.

***Научная новизна*:**

1. Впервые установлены особенности вещественного и элементного состава солевых отложений из природных пресных вод на территории Павлодарской области;

2. Выявлена взаимосвязь элемента в системе «вода-накипь» на примере урана, которая нашла свое подтверждение на территории Павлодарской области;

3. Выполнено районирование Павлодарской области по уровню накопления элементов в накипи из природных пресных вод и построены карты-схемы;

4. Сделана попытка теоретической интерпретации природы повышенных содержаний некоторых элементов в накипи;

5. Установлена взаимосвязь между содержанием химических элементов в накипи и некоторыми видами заболеваемости взрослого населения.

Практическая значимость.

Проведено ранжирование районов области по суммарному показателю накопления элементов в солевых отложениях из природных пресных вод Павлодарской области, отражающего общую экологическую безопасность используемых для водопользования источников.

Установлено, что районы, занимающие первые места в этом ряду, характеризуются максимально неблагоприятным уровнем развития заболеваемости.

Полученные данные могут быть использованы для проведения регулярных системных природоохранных мероприятий на территориях с аномально высоким содержанием химических элементов в накипи природных пресных вод.

В процессе проведения работы было доказано о перспективности использования накипи для оценки экологической безопасности источников водопользования и в медико-биологических целях, соответственно это может послужить основой для создания методической базы проведения комплексного экологического мониторинга состояния окружающей среды на территории Павлодарской области.

Аналитические данные и карты-схемы распространения элементов в накипи природных пресных вод используются Павлодарским областным территориальным управлением окружающей среды, Иртышским департаментом экологии в качестве дополнительного материала к ранее проведенным исследованиям по изучению снегового покрова, волос, листьев, овощных культур, почвы.

Данные по взаимосвязи элементного состава накипи и заболеваемости населения приняты к вниманию Медицинским информационно-аналитическим центром Павлодарской области.

Выделенные аномальные участки и зоны по концентрированию урана и ряда других элементов в накипи переданы в ОАО «Волковгеология» НАК «Казатомпром» для последующей геологической заверки.

Материалы диссертационной работы используются при чтении курсов «Геоэкология», «Геоэкологический мониторинг», «Геохимический мониторинг природных сред», «Медицинская геология».

Личный вклад автора заключается в непосредственном отборе проб, пробоподготовке, проведении статистического анализа результатов исследования и интерпретации полученной информации, составлении графиков и карт-схем, формулировке основных защищаемых положений.

Достоверность полученных результатов обеспечена представительным количеством проб, анализ, которых осуществлялся современными высокочувствительными методами, по аттестованным методикам на базе аккредитованных лабораторий и обоснована глубиной проработки фактического материала.

Апробации работы и публикации. Результаты работы докладывались на международной научно-практической конференции «Тяжелые металлы, радионуклиды и элементы-биофилы в окружающей среде» (г. Семипалатинск), XV, XVI, XVII Международном научном симпозиуме студентов и молодых ученых им. академика М.А. Усова (г. Томск), международной научно-практической конференции и тренинг-семинаре «Орхусская конвенция в свете концепции по переходу Республики Казахстан к «зеленой экономике» в секторе использования водных ресурсов Северного Казахстана» (г. Петропавловск), IX Международной биогеохимической школе «Биогеохимия техногенеза и современные проблемы геохимической экологии» (г. Барнаул), V международной конференции «Радиоактивность и радиоактивные элементы в среде обитания человека». По теме работы были опубликованы 18 статей и тезисов, в том числе в 2 журналах, рецензируемых ВАК России, в 2 журналах, включенных в перечень изданий ККСОН МОН Республики Казахстан, 2– на английском и казахском языках.

Структура и объем работы. Диссертационная работа объемом 151 страница машинописного текста, состоит из введения, глав и заключения со списком литературы в 156 наименований, иллюстрирована 17 таблицами и 95 рисунками.

Во введении обоснована актуальность исследования. Обозначены цели и задачи диссертационной работы. Определены основные защищаемые положения, отражена научная новизна и практическая значимость работы. ***В первой главе*** определяется возможность использования индикаторного значения солевых отложений природных пресных вод при определении качества природных вод, а также в контексте медико-географических исследований. ***Во второй главе*** описаны физико-географическая, геологическая, гидрологическая и геоэкологическая характеристика территории исследования. ***В третьей главе*** охарактеризованы методологические основы исследования, заключающейся в обоснованности отбора проб на территории области, описании пробоподготовки,

основных используемых методов, которое подкреплено внутренним контролем, проведением экспериментов, а также статистической и графической обработкой данных. ***В четвертой главе*** описана взаимосвязь химических элементов, содержащихся в накипи с общими гидрохимическими показателями, с элементным составом воды. Качество воды определялось по данным изучения урана на территории области. ***Пятая глава*** об элементном составе солевых отложениях природных пресных вод Павлодарской области, геохимической специфике, характере накопления, пространственного распространения химических элементов. ***В шестой главе*** определена взаимосвязь здоровья человека с элементным составом накипи природных пресных вод на территории исследования. ***В заключении*** представлены основные выводы по диссертационной работе.

Благодарности. Автор выражает огромную признательность учителю, наставнику, научному руководителю профессору, доктору геолого-минералогических наук Леонид Петровичу Рихванову за ценные советы, всестороннюю поддержку и помощь на всех этапах написания диссертационной работы.

Автор выражает благодарность за проведение лабораторных исследований, профессионализм и консультативную помощь аналитикам лаборатории ядерно-геохимических исследований А.Ф. Судыко, Л.В. Богутской. Автор признателен сотруднику лаборатории электронно-микроскопической диагностики С.С. Ильенку за помощь при анализе и обработке результатов исследования. Огромная благодарность за консультацию при проведении аналитических измерений Г.А. Бабченко, к.х.н. Н.А. Осиповой, к.г.-м. н. Е.А. Филимоненко. За обработку полученных результатов рентгеноструктурной дифрактометрии автор выражает благодарность специалисту фирмы «Bruker AXS GmbN» к.х.н. Путилину С.Н. Автор выражает благодарность за предоставленный статистический материал по уровню заболеваемости руководителю Медицинского информационно-аналитического центра Павлодарской области Черкасову А.Н. Автор безмерно благодарен за помощь, ценные советы, внимание к работе к.б.н. Н.П. Корогод и д.б.н. Н.В. Барановской. Автор выражает благодарность П.Г. Каюкову, бывшему главному экологу ОАО «Волковгеология» за обсуждение первых полученных результатов и высказанные ценные пожелания и замечания. Автор искренне благодарен преподавателям кафедры ГЭГХ и ГИГЭ за консультации и ценные замечания д.г.-м.н. Е.Г. Язикову, д.г.-м.н. С.И. Арбузову, д. г.-м.н. В.К. Попову, к. г.-м.н. И.С. Соболеву, к.г.-м.н.А.В. Таловской, к.г.-м.н. Д.В. Юсупову, к.г.-м. н. Б.Р. Соктоеву. Автор выражает признательность за веру, терпение, поддержку моим близким и родным.

ОБОСНОВАНИЕ ЗАЩИЩАЕМЫХ ПОЛОЖЕНИЙ

Положение 1. ***Геохимическая специфика элементного состава солевых отложений из природных пресных вод на территории Павлодарской области проявляется в повышенных концентрациях Ta, Ag, U. Выявлена значимая положительная корреляционная связь между уровнем накопления урана в***

накипи и его концентрацией в воде. Содержание урана в воде превышает предельно-допустимые уровни, что представляет потенциальную экологическую опасность для здоровья человека, проживающего на определенных территориях.

Геохимические характеристики солевых отложений из природных пресных вод (накипи) свидетельствуют о значительном содержании химических элементов, широком разбросе величин колебания уровней концентрации. Согласно данным коэффициента вариации выделяются следующие группы: с однородным распределением – Ca,Br, с дифференцированным – Sc, Cr, As, Ag, Ba, La, Ce, Nd, Lu, Rb, Sr, Th, U и сильно дифференцированным – Na, Fe, Co, Sb, Cs, Hf, Zn, Ta, Au, Sm, Eu, Yb, Tb.

Сравнительные данные химического состава накипи различных территорий (Томская область, Байкальский регион, Республика Алтай) позволило выделить элементы Hf, Ta, U, проявляющиеся в максимальных концентрациях на территории Павлодарской области (рисунок 1).

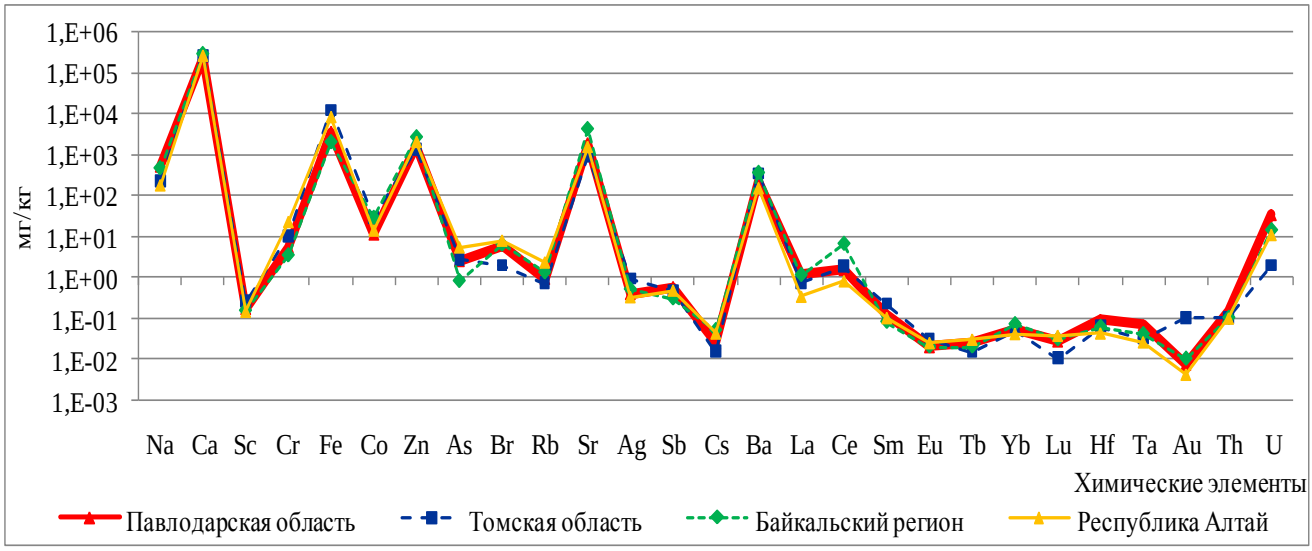


Рисунок 1 – Сравнительная характеристика элементного состава накипи различных территорий

Относительно содержания химических элементов солевых образований вод озера Байкал был расчитан коэффициент концентрации (КК), который выделил специфику территории исследования (таблица 2).

Таблица 2 – Геохимическая специфика по данным изучения накипи природных пресных вод на территории Павлодарской области

Районы	Коэффициент концентрации элементов		
	1-5	5-10	‹10
1	2	3	4
Иртышский (18/11)	$U_{4,1}$-$Ce_{2,8}$-$Th_{2,6}$-$La_{2,4}$-$Sm_{2,3}$-$Yb_{2,2}$-$Tb_{2,1}$-$Eu_{1,6}$	$Fe_{8,5}$-$Ba_{7,3}$-$Ag_{6,8}$	$Zn_{307,2}$-$Ta_{113,6}$-$Sb_{19,7}$-$Hf_{12,7}$-$Co_{10,6}$-$Sc_{10,2}$

1	2	3	4
Качирский (16/9)	$Ag_{4,9}$- $Sm_{4,7}$-$Tb_{2,9}$-$Co_{2,4}$-$Sr_{2,1}$-$Ce_{1,9}$-$Ba_{1,8}$-$Yb_{1,7}$-$Th_{1,2}$	Ta_{7}-$La_{6,7}$-$Sc_{6,2}$-$Fe_{5,6}$	$Zn_{32,1}$-$U_{27,8}$
г.а. Павлодар (15/6)	$Fe_{4,7}$- $Hf_{3,2}$-$Tb_{2,4}$- $Sc_{2,3}$- $Sb_{1,7}$-$Ba_{1,6}$- Co= $La_{1,5}$- $Sm_{1,3}$-$Sr_{1,4}$	$Ag_{8,6}$-$Ta_{6,3}$	$Zn_{108,4}$-$U_{10,2}$
г.а. Аксу (14/9)	$Sb_{4,6}$- $Hf_{3,8}$-$Sc_{2,8}$ -$Tb_{1,9}$-La=$Sr_{1,4}$-$Fe_{1,3}$	U_{10} - $Au_{7,1}$-$Ta_{6,9}$ -$Sm_{5,3}$	Zn_{83}- $Ag_{35,3}$
Железинский(13/5)	$Ag_{4,5}$-Sc_{4}-$Sb_{2,8}$-$Ce_{2,5}$-$Ta_{2,4}$-$Ba_{2,3}$-$Sr_{1,8}$-$Sm_{1,5}$-$Fe_{1,3}$-$La_{1,1}$	$U_{7,1}$	$Zn_{46,2}$
Успенский (13/5)	$Sc_{2,8}$- $La_{2,6}$-$Ba_{2,4}$-$Tb_{2,3}$-$Sr_{1,9}$-Fe=$Co_{1,2}$	$Ag_{6,9}$-$Sb_{5,6}$	$Zn_{44,5}$-$Ta_{16,3}$-$U_{10,7}$
Актогайский (11/5)	Sb=Fe_{2}-$Tb_{1,8}$-$Sr_{1,7}$-$Ce_{1,5}$-$Sc_{1,4}$	$U_{6,9}$-$Ag_{5,5}$-Ta_{4}	$Zn_{164,5}$
г.а. Экибастуз (11/3)	$U_{4,7}$- Sm=Tb=$Sb_{1,6}$- $Fe_{1,2}$-Lu=$Sc_{1,1}$	$Ag_{7,3}$-$Ta_{5,6}$	$Zn_{57,9}$
Баянаульский(10/4)	$Ag_{4,2}$-$Yb_{3,8}$-$Tb_{2,2}$-$Lu_{1,8}$-$Sc_{1,5}$-$Sr_{1,3}$-$Ta_{1,1}$	$U_{6,2}$	$Zn_{45,5}$
Лебяженский(9/3)	$Ag_{3,8}$-$Ba_{2,2}$-$Ta_{1,8}$-$Sc_{1,7}$-Sr=$Tb_{1,3}$	$U_{9,7}$	$Zn_{24,7}$
Майский(8/3)	$Ag_{3,9}$-$Lu_{1,7}$-Sr=$Ta_{1,2}$-$Sm_{1,1}$	$U_{8,5}$	$Zn_{27,2}$
Щарбактинский (8/3)	$Nd_{2,3}$-$Ba_{1,7}$-$Ta_{1,5}$-$Sc_{1,3}$-$Fe_{1,2}$	$U_{6,4}$-$Ag_{5,6}$	$Zn_{67,5}$
Павлодарская область(15/6)	$Sb_{3,3}$-$Sc_{2,8}$-$Fe_{2,7}$-$Hf_{2,3}$- $Tb_{1,9}$-$Sm_{1,8}$-$Ba_{1,7}$-Co=$La_{1,5}$-$Sr_{1,3}$	$Ag_{9,3}$-$U_{9,2}$	$Zn_{97,8}$-$Ta_{13,6}$

Примечание: цифры в скобках: в числителе – количество элементов с КК>1, в знаменателе - количество элементов с КК>3.

Геохимической спецификой солевых отложений из природных пресных вод Павлодарской области являются содержание следующих приоритетных элементов: тантал, серебро, уран. Следует отметить, что Zn является сквозным элементом для изучаемой минеральной матрицы региона, имеющим КК относительно воды озера Байкал практически во всех районах области >10, кроме того он характерен для солевых образований для всех ранее изученных территорий.

Среди всех 12 районов области отличается накипь Иртышского района, характеризующейся повышенным содержанием большинства редких и редкоземельных элементов. Этот район исследования выделяется своим специфичным набором химических элементов в накипи по данным коэффициента концентрации, и в связи структурообразующих элементов, редкоземельных и радиоактивных элементов, при отношении тяжелых к легким лантаноидам.

Еще одной из территорий, на которой в накипи встречаются элементы в аномально высоких концентрациях, является Качирский район, который также отличается максимальным содержанием урана (с. Первомайск - 479 мг/кг).

Для установления связи между содержанием урана в накипи и в воде, последняя проанализирована масс-спектрометрией с индуктивно связанной плазмой и лазерно-люминесцентным методом.

Полученный анализ содержания урана в воде населенных пунктов, измеренный лазерно-люминесцентным методом, показал, что в среднем его концентрация по 135 пробам составляет 17,7 мкг/л и колеблется от 7,7 до 51,4. Такие высокие показатели превышают установленные предельно допустимые концентрации в России (0,015 мг/дм^3) и США (0,032 мг/дм^3). Значит, что при содержании урана в воде 17,7 мкг/л его среднее концентрация в накипи колеблется в пределах 30-40 мг/кг. Связь между содержанием урана в накипи и в воде четко прослеживается, как по данным ICP-MS - $r_{\lambda=0,05}$= 0,7, так и лазерно-люминесцентного анализа - $r_{\lambda=0,05}$= 0,8 (рисунок 2).

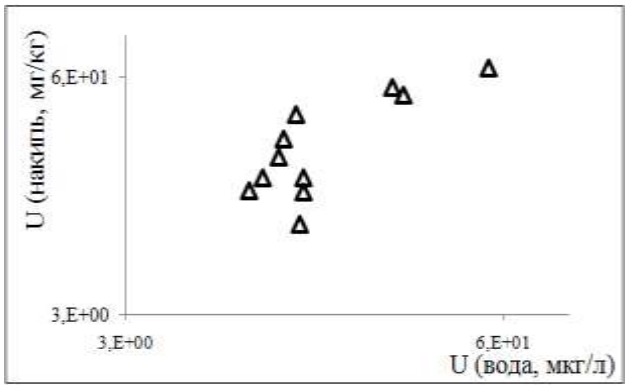


Рисунок 2 - Корреляционная связь между содержанием урана в воде и накипи

Установленная взаимосвязь указывает на тот факт, что даже в результате кипячения уран в воде будет все равно концентрироваться, а его содержание увеличиваться в разы, в конечном счете, попадая в организм человека, может представлять угрозу его здоровью.

Положение 2. ***Пространственный анализ уровня накопления редкоземельных элементов, их суммы и тория в накипи из природных пресных вод позволил выделить районы (Иртышский), в котором максимальное их содержание, обусловлено геолого-металлогеническими особенностями территории, развитием специализированных гранитоидных комплексов горных пород. Техногенная составляющая геохимической специфики солевых отложений, возможно, обусловлена поступлением Cr в Аксу-Павлодарской зоне, связанной с деятельностью ферросплавного комбината, и концентрированием в накипи Au, Ag, Zn – в районе разработки руд в Майкаин-Алпыском рудном узле.***

Пространственное распределение химических элементов в накипи получило свое отражение на построенных при помощи программного продукта ArcGis 29 картах, которые позволили определить схожесть местоположения распространения золота, серебра и ряда редкоземельных элементов. В центральной части области преимущественно в левобережье реки Иртыш

локализуется район с повышенной концентрацией в солевых отложениях Au, Ag, As, Zn (рисунок 3).

Этот ореол пространственно совпадает с известными месторождениями Майкаинского золоторудного поля и полиметаллических руд Алпыс.

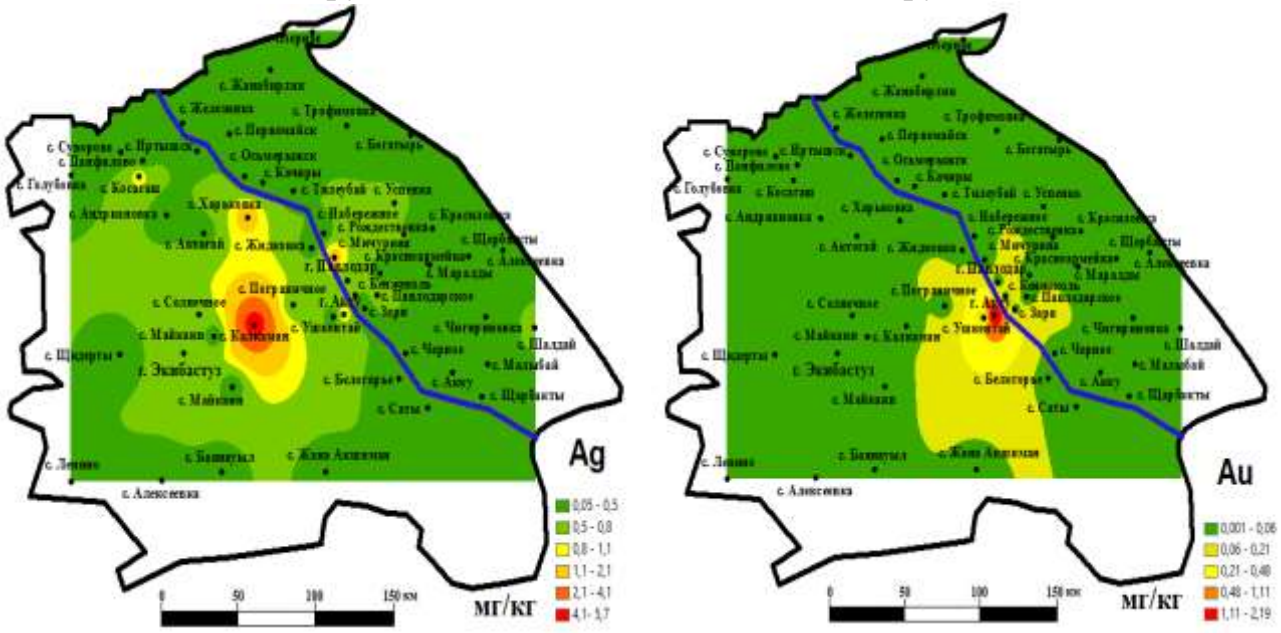


Рисунок 3 – Карты – схемы распределения серебра и золота в накипи из природных пресных вод, мг/кг

В северной и северо-западной части региона по уровню накопления изученных индивидуальных редких земель (за исключением Lu) и их суммы, гафния и тория в солевых отложениях из природных пресных вод дают основания предполагать, что в данном случае на глубинах формирования вод могут находиться редкометалльно-редкоземельные проявления в коре выветривания или распространения титан-циркониевых россыпей (рисунок 4).

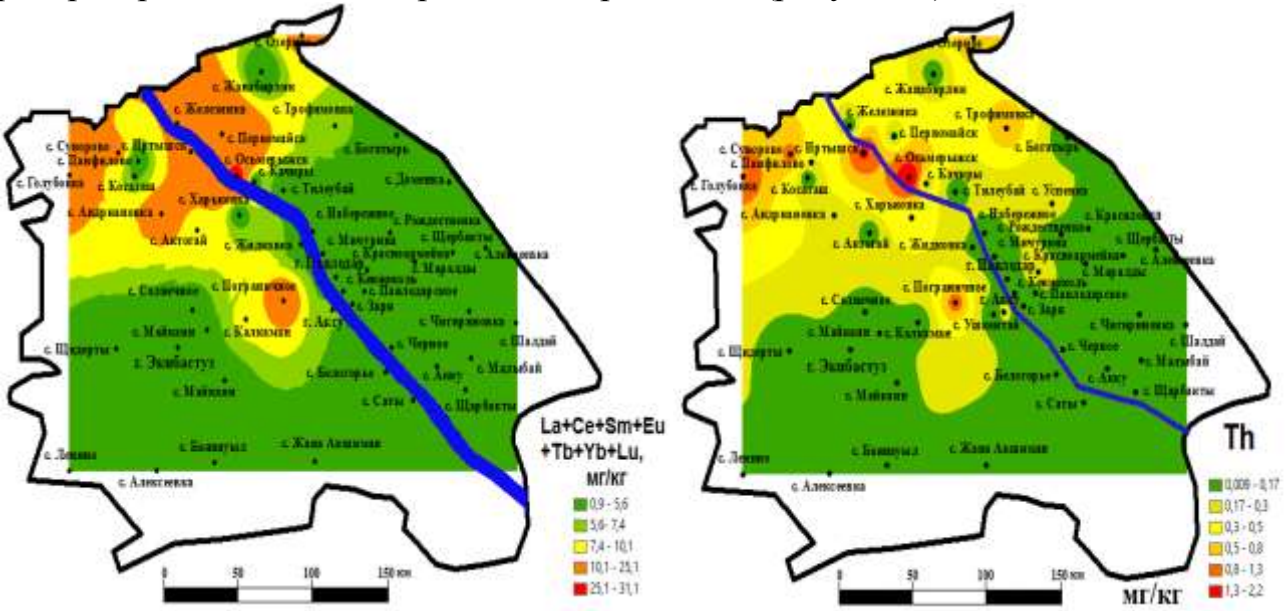


Рисунок 4 – Карты – схемы распределения суммы редкоземельных элементов и тория в накипи из природных пресных вод, мг/кг

Об этом косвенно могут свидетельствовать наличие значимых положительных связей тория с гафнием ($r_{\lambda=0,05}$= 0,7). В этом же районе наблюдается максимальные накопления в солевых отложениях тантала, бария, рубидия, цезия, что позволяет предполагать, что накипь отражает состав подземных вод, формирующихся в щелочных редкометальных гранитах.

Следует отметить, что в поле высоких содержаний редких земель, концентрируется Sb и Sc.

Кобальт и железо в накипи концентрируется также в северной и северо-западной части области. Отмечается их высокие концентрации в северной и северо-восточной части региона (населенный пункт Трофимовка, Качирский район).

Обращает нас себя внимание, что аномально высокое содержание Lu концентрируется преимущественно в юго-западной части региона, где развиты гранитоиды Баянаульского комплекса, кроме того, отмечаются цепочки локальных аномальных точек на левобережья реки Иртыш (рисунок 5).

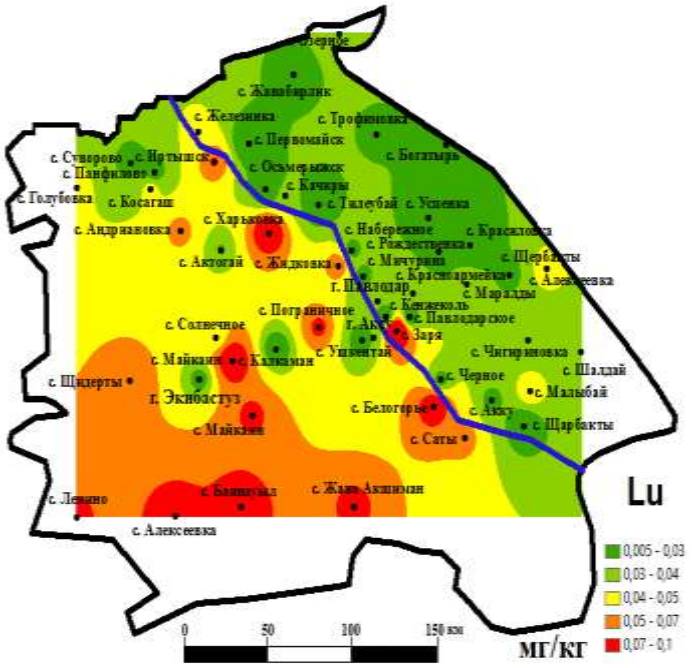


Рисунок 5 – Карта – схема распределения лютеция в накипи природных пресных вод, мг/кг

Природа повышенных концентраций Lu в солевых отложениях требует своего изучения. Либо эти природные концентрации связаны с полями развития гранитоидов. Но, обращает внимание, что Lu нет в северной и северо-западной части области, либо его происхождения имеет техногенный характер, обусловленный деятельностью бывшего Семипалатинского ядерного полигона.

Об этом косвенно может свидетельствовать присутствие Lu в листьях тополя черного Populus nigra (Абикеева, 2013). Ореолы его распространения пространственно совпадают.

Хром также имеет накопление в северной и северо-западной части региона, где его присутствие может объясниться развитием интрузий основного-ультраосновного состава.

Следует отметить его несколько повышенные концентрации Cr отмечаются в районе Аксу-Павлодарской зоны (рисунок 6). Возможно, предположить, что это связано с деятельностью ферросплавного завода, расположенного в г. Аксу.

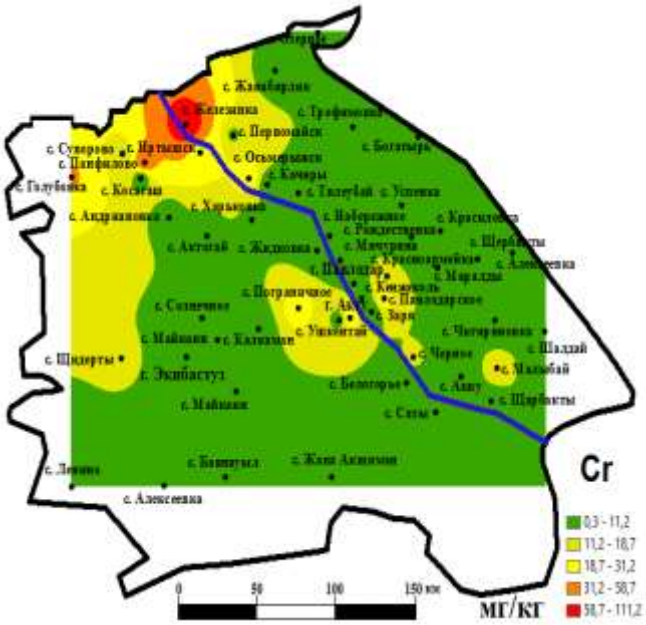


Рисунок 6 – Карта – схема распределения хрома в накипи природных пресных вод, мг/кг

В целом уран в накипи распределен по территории крайне неравномерно. Вдоль реки, начиная с Восточно-Казахстанской области, концентрация урана в накипи то повышается, то понижается, последнее наблюдается на участках г.а. Аксу и Актогайского района (рисунок 7).

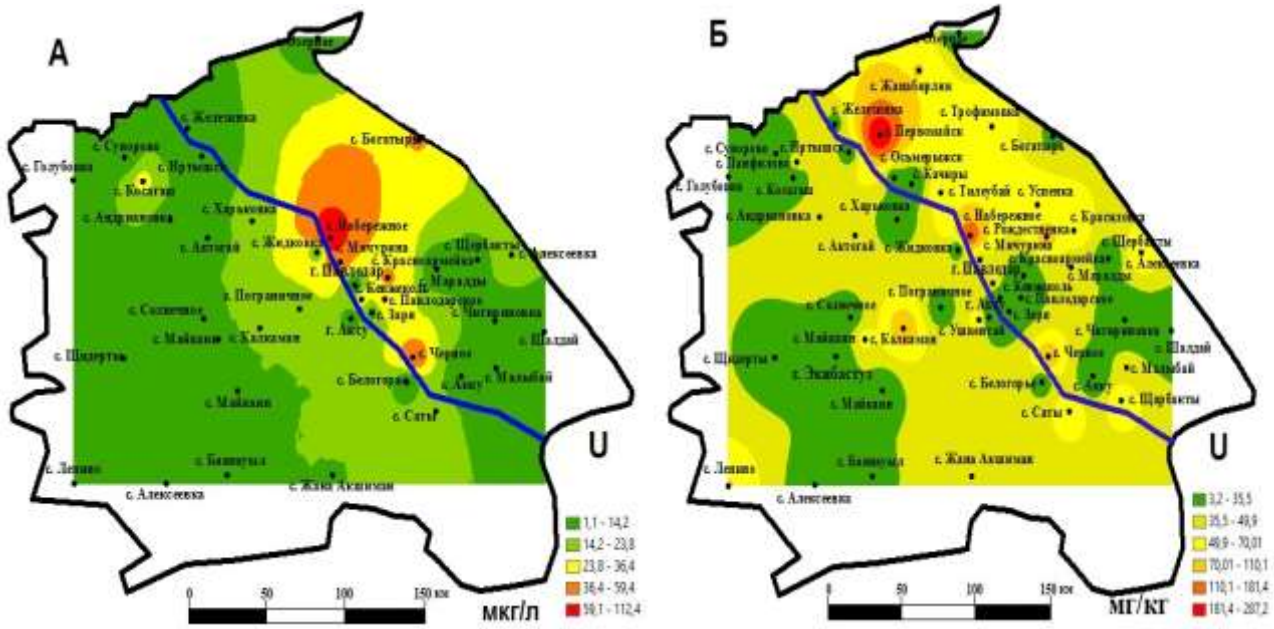


Рисунок 7 – Карты – схемы распределения урана в воде (А) и накипи (Б)

Необходимо помнить, что поверхностные воды Павлодарской области являются транзитной зоной для вод Восточно-Казахстанской области, в которые

также осуществляется сброс сточных вод ряда промышленных предприятий (свинцово-цинковый комбинат, Ульбинский металлургический завод, титано-магниевый комбинат).

Часть территории области была использована в рамках деятельности бывшего Семипалатинского ядерного полигона. Как раз таки на прилегающей к нему территории отмечается высокая концентрация урана не только по данным изучения накипи, но и листьев тополя черного (Абикеева, 2013).

В области существуют и природные источники урана.

На юге области располагаются буроугольные бассейны, озерные впадины с высокой концентрацией радионуклидов, урановые рудопроявления.

Положение 3. ***Установлены некоторые взаимосвязи геохимических показателей солевых отложений из природных пресных вод с определенными нозологическими типами заболеваемости. Так, в районах с высоким содержанием в накипи редкоземельных элементов, особенно их суммы, отмечается повышенная заболеваемость костно-мышечной, пищеварительной систем, пороков развития, систем кровообращения, количеством новообразований у взрослого населения. Обратная взаимосвязь наблюдается между содержанием кальция, брома в накипи с болезнями систем кровообращения и пищеварительной у взрослого населения.***

Согласно статистической информации, полученной с Медицинского информационно-аналитического центра Павлодарской области по уровню заболеваемости взрослого и детского населения за период 2010-2014 гг. структура сравнительно выдержанная.

Так, в 2014 год, среди всех нозологических форм заболеваний первое место занимают – болезни мочеполовой системы, на втором – болезни пищеварительной системы, на третьем – болезни системы кровообращения и болезни кожи и подкожной клетчатки.

Большинство болезней систем кровообращения, пищеварительной, костно-мышечной, врожденные аномалии, деформации, хромосомные нарушения, новообразования встречаются у жителей Иртышского района (таблица 3). Этот район занимает первое место в ряду по количеству элементов, находящихся в аномально высоких концентрациях в накипи.

Жители Актогайского района наиболее часто страдают от болезней нервной системы, кожи и подкожной клетчатки. Согласно данным обзора (Водные ресурсы...,2004) большая часть населения, употребляющего недоброкачественную питьевую воду приходятся, именно на Иртышский и Актогайский района. Население городских территорий, которое находится в условиях повышенной техногенной нагрузки, также подвержено заболеваниям целого ряда систем.

Такие районы, как Щарбактинский, Лебяженский, Качирский не характеризуются высокой встречаемостью заболеваний у населения. Первые 2 района по количеству аномально встречающихся элементов в накипи природных пресных вод занимают также одно из последних мест.

Ранжированный ряд административных районов Павлодарской области по максимальной встречаемости тех или иных видов заболеваемости: Иртышский – г.а. Экибастуза – Железинский– Актогайский – г.а. Павлодара – г.а. Аксу – Баянаульский – Майский – Успенский – Щарбактинский – Качирский – Лебяженский.

При анализе данных таблицы 3 прослеживаются следующие закономерности, которые группируют районы по характеру связи между уровнем накопления химических элементов в накипи и заболеваемостью:

✓ Первая группа районов объединяются по признаку максимальное содержание элементов в накипи и высокая заболеваемость взрослого населения (Иртышский, Актогайский, Железинский);

✓ Вторая группа районов объединены по принципу минимального содержания элементов в накипи и низкой заболеваемости взрослого населения (Щарбактинский, Лебяженский);

✓ Совокупность третьей группы районов зависит от сочетанного воздействия природных и техногенных факторов, которые позволяют предопределить развитие той или иной болезни. Здесь Майский (бывший СИЯП), Баянаульский (гранитоиды) районы – в случае с лютецием, г.а. Павлодара, Аксу, Экибастуза, Успенский.

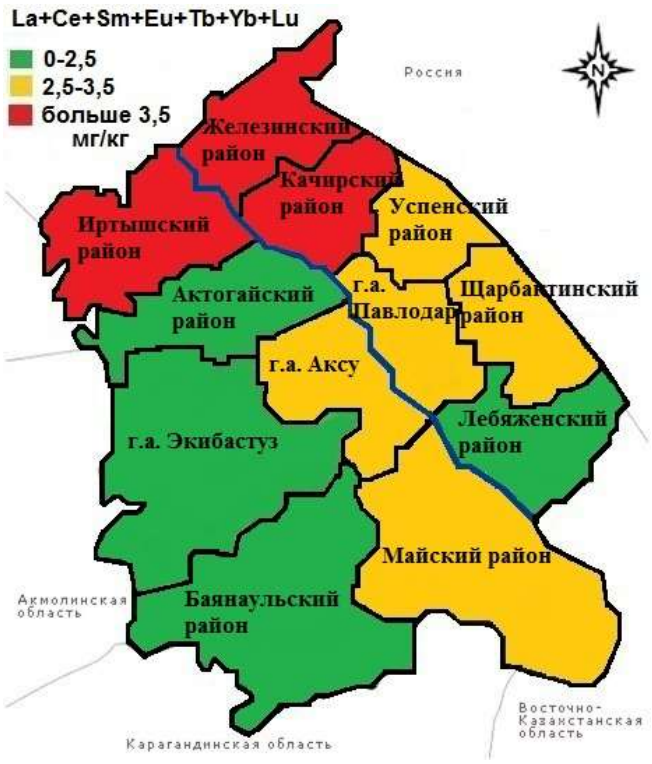
Таблица 3–Геохимическая специфика определенных классов заболеваемости взрослого населения в разрезе районов Павлодарской области

	Иртышский	г.а. Экибастуза	Железинский	Актогайский	г.а. Павлодара	г.а. Аксу	Баянаульский	Майский	Успенский	Щарбактинский	Качирский	Лебяженский
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Врожденные аномалии, деформации, хромосомные нарушения (ПР), болезни костно-мышечной системы и соединительной ткани (БКМС), болезни пищеварительной системы (БПС)(кроме Yb, Co), болезни системы кровообращения, новообразования, болезни мочеполовой системы (только для Sm), болезни нервной системы (только для Lu)												
Европий												
Самарий												
Иттербий												
Лютеций												
Кобальт												
ПР												
Гафний												
ПР, БПС												
Торий												
ПР, БКМС												
Церий												

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Железо												
Болезни кожи и подкожной клетчатки (БКиПК), ПР (только для Rb)												
Рубидий												
Цинк												
Бром												
Стронций												
Эндокринные болезни, расстройства питания и обмена веществ												
Серебро												
Тантал												
Сурьма												
Болезни крови, кроветворных органов и отдельные нарушения с вовлечение иммунного механизма												
Золото												

Примечание: районы, выделенные красным цветом, занимают 1 место по уровню заболеваемости, желтым – 2, зеленым -3.

Ниже представлены ассоциации химических элементов, встречающихся в солевых отложениях из природных пресных вод в максимальных количествах, с которыми наблюдается положительная взаимосвязь с заболеваемостью (рисунок 8). Обратная связь характерна для содержания брома и кальция в накипи и болезнями систем кровообращения и пищеварительной.



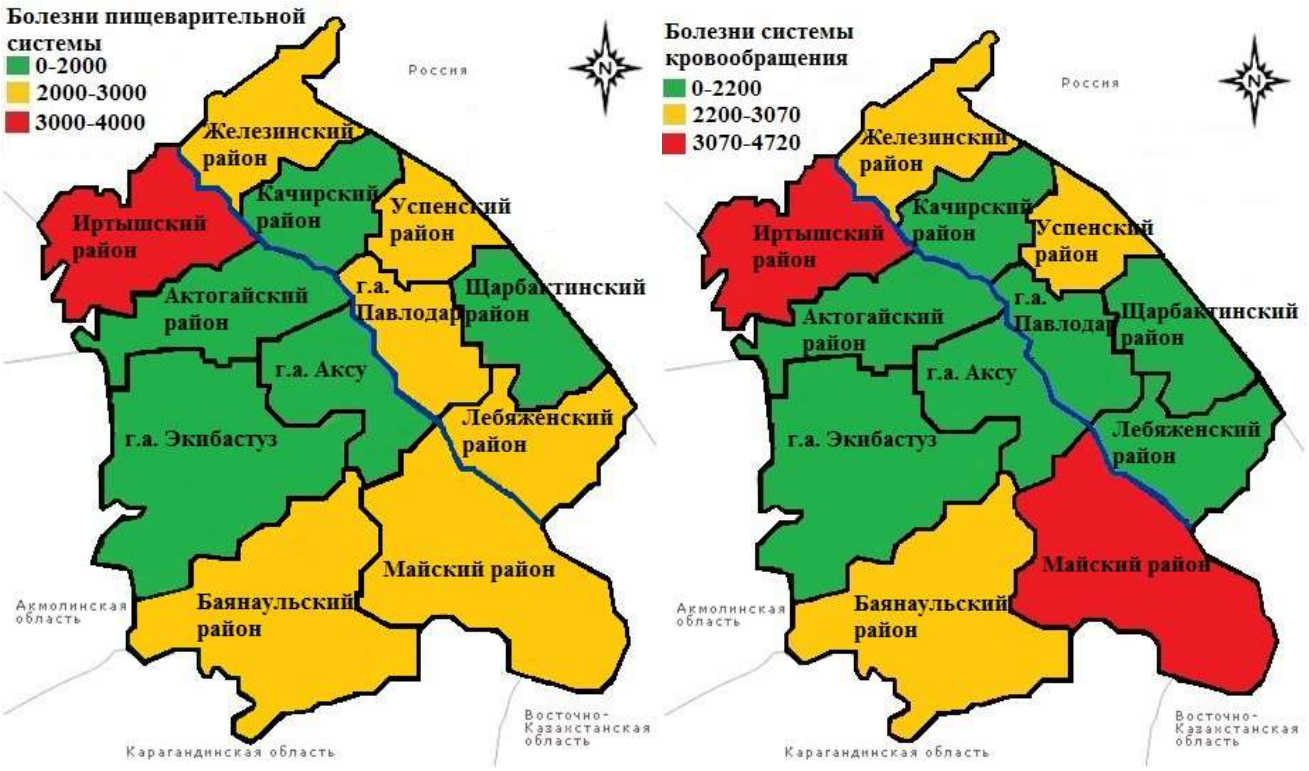


Рисунок 8– Карты-схемы взаимосвязи частоты встречаемости заболеваемости взрослого населения от уровня накопления химических элементов в накипи

Для болезней кожи взрослого населения отмечается значимая связь с уровнем накопления в накипи Zn, Rb, Sr, Br (рисунок 9). Обращает на себя внимание, что максимальное распространение этой нозологической формы заболевания отмечается в Актогайском административном районе.

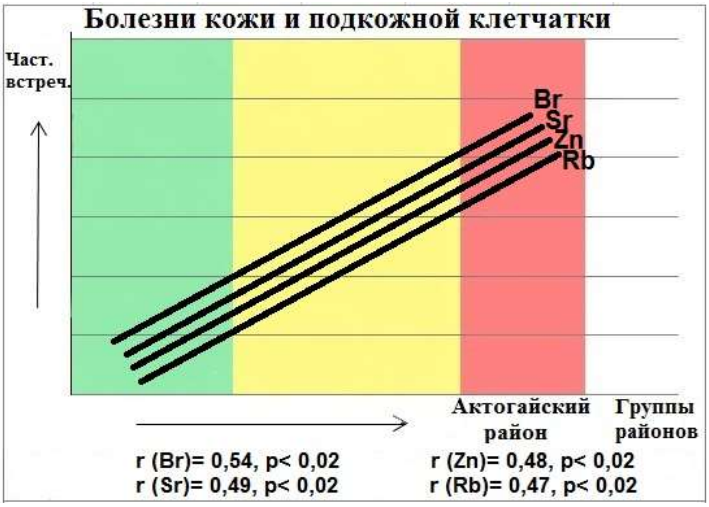


Рисунок 9 – Генерализованная схема взаимосвязи частоты встречаемости болезней кожи и подкожной клетчатки взрослого населения Павлодарской области от уровня накопления Zn, Rb, Sr, Br в накипи

И это достаточно хорошо просматривается при пространственном анализе распространения заболеваемости кожи и подкожной клетчатки и геохимических особенностей стронция (рисунок 10).

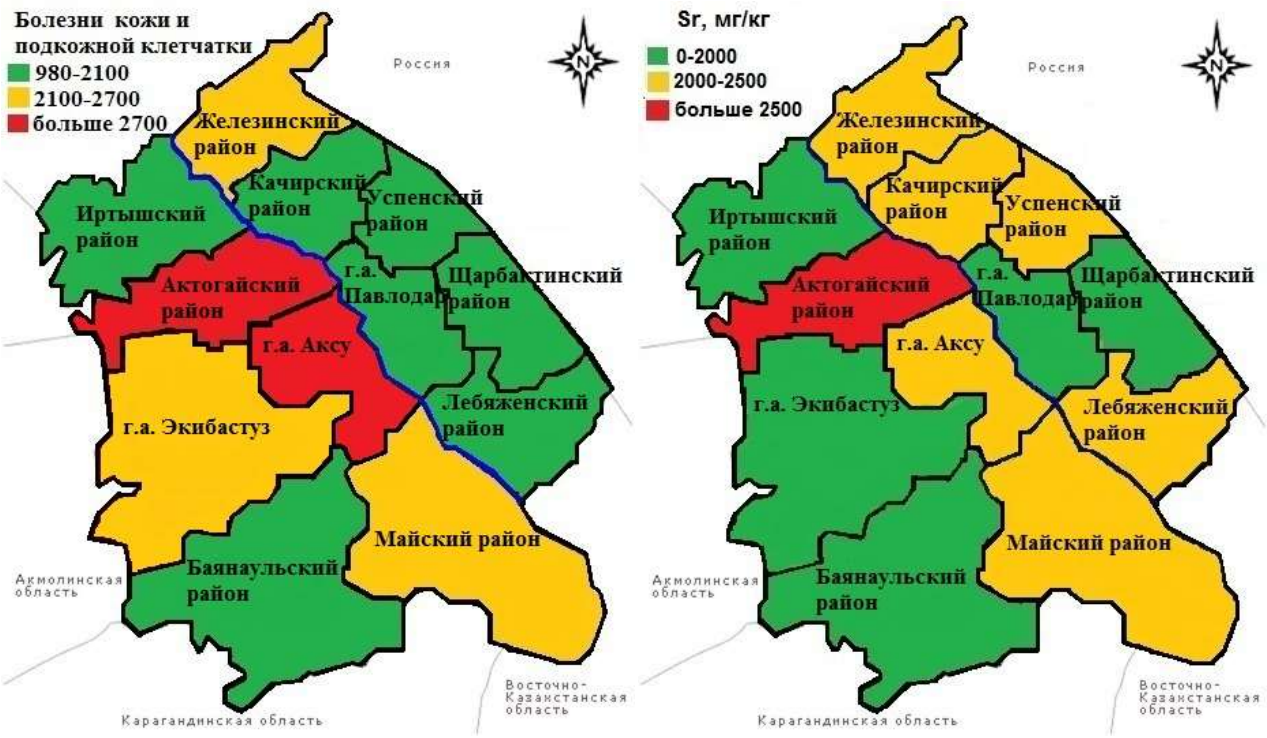


Рисунок 10 – Карты-схемы пространственного распределения стронция в накипи и количеством болезней кожи и подкожной клетчатки

Установлено, что высокое содержание в солевых отложениях из природных пресных вод редкоземельных элементов, тория отличается в тех районах, где зафиксирована максимальная заболеваемость костно-мышечной, пищеварительной систем, новообразований и врожденных аномалий, деформаций и хромосомных нарушений (Иртышский район), тогда как у урана и стронция наблюдается обратные зависимости (рисунок 11).

1) 2)

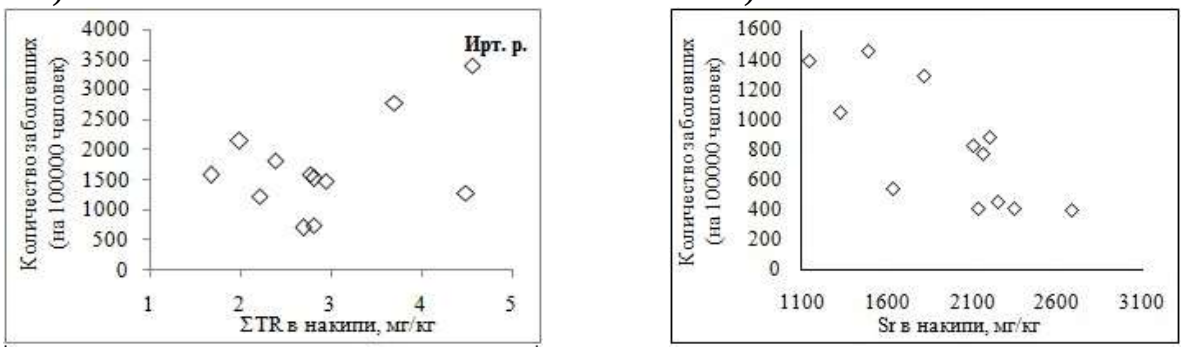


Рисунок 11 – Взаимосвязь уровня накопления суммы редкоземельных элементов, стронция в накипи и частотой встречаемости болезней костно-мышечной системы и соединительной ткани (1) и новообразованиями (2)

Для болезней системы кровообращения и костно-мышечной системы и соединительной ткани детского населения характерна положительная связь с хромом. Известно, что хром нарушает регуляцию сердечной деятельности и сосудистого тонуса, кроме этого по данным Соктоева, хром имеет тенденцию к увеличению содержания в накипи даже после кипячения воды (Соктоев, 2013).

Большинство редкоземельных элементов, торий, уран, стронций, бром, хром, серебро, содержащихся в накипи природных пресных вод имеют значимую связь с изученными нозологическими видами заболеваемости.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования позволяют сделать следующие **выводы**:

1. Солевые отложения природных пресных вод на территории области позволили выявить общерегиональную специфику в виде 3 элементов: урана, серебра, тантала. Каждый район Павлодарской области отличается определенным набором химических элементов, содержащихся в накипи, что объясняется влиянием факторов природного и техногенного происхождения.

2. Установлена зависимость содержания урана в воде и накипи. При содержании в воде урана 17,7 мкг/л его средняя концентрация в накипи колеблется в пределах 30-40 мг/кг. Это может быть тем лимитирующим уровнем содержания в накипи, при котором его концентрация в воде превышает нормативные требования, установленные в России и США.

3. Районы по аномальному накоплению элементов в накипи могут быть представлены следующим рядом в убывающей последовательности: Иртышский, Качирский, г.а. Павлодара, Аксу, Железинский, Успенский, Актогайский, г.а. Экибастуза, Баянаульский, Лебяженский, Майский, Щарбактинский.

4. Солевые отложения из природных пресных вод (накипь) Иртышского района выделяется максимальным содержанием редкоземельных элементов и тория. Этот же район занимает первое место по частоте встречаемости таких нозологических форм заболеваний, как систем костно-мышечной и соединительной ткани, пищеварительной, кровообращения, новообразований, врожденных аномалий, деформаций, хромосомных нарушений у взрослого населения.

Высокое содержание хрома в накипи способствует росту числа заболеваний систем кровообращения и костно-мышечной и соединительной ткани детей.

5. Выявленные связи с уровнем заболеваемости населения позволит спрогнозировать места распространения специфичных заболеваний определенных физиологических систем в зависимости от химического состава вод и сформированной из нее накипи.

6. Солевые отложения из природных пресных вод (накипь) являются долговременной депонирующей средой, которая может служить для оценки экологической безопасности источников питьевого водоснабжения.

Список основных опубликованных работ автора по теме диссертации

Статьи в журналах, включенных в Перечень рецензируемых научных изданий, рекомендованных ВАК

1. **Усенова (Арынова), Ш.Ж.**. Солевые образования питьевых вод как индикаторная среда в эколого-геохимических и металлогенических исследованиях/Б.Р. Соктоев, Л.П. Рихванов, Ш.Ж. Усенова (Арынова), Т.А.

Монголина, Н.В. Барановская // Вестник Иркутского государственного технического университета. – Иркутск: ИГТУ, 2014. – № 1(84). – С. 40-44.

2. **Арынова, Ш.Ж.** Эколого-геохимическая оценка территории Павлодарской области (Республика Казахстан) по данным изучения элементного состава солевых отложений питьевых вод / Ш.Ж. Арынова, Л.П. Рихванов // Вестник Забайкальского государственного университета. – Чита: Изд-во ЗабГУ, 2015. – № 12 (127). – С. 4-10.

Статьи, материалы конференции

3. **Arynova, S. Z.** Geochemical features of limescale as an indicator of drinking water quality and factor of influence on public health / B. R. Soktoev, L. P. Rikhvanov, N. V. Baranovskaya, S. Z. Arynova // MedGeo2015: Book of Abstracts of the 6th International Conference on Medical Geology. – Aveiro: UA Editora, 2015. – P. 108.

4. **Арынова, Ш.Ж.** Павлодар облысының ішетін суларының тұзды - тұнбаларының геохимиялық құрамы / Ш.Ж. Арынова, Л.П. Рихванов, Б.Х. Шаймарданова, Н.П. Корогод, Г.Е.Асылбекова // Вестник Евразийского Национального университета им. Л.Н. Гумилева. – 2015. – С. 137 – 148.

5. **Усенова (Арынова), Ш.Ж.** Оценка накопления химических элементов природными средами в условиях техногенного загрязнения урбосистемы г. Павлодара / Н.В.Барановская, Б.Х.Шаймарданова, Л.П. Рихванов, Н.П. Корогод, Г.Е. Асылбекова, Ш.Ж. Усенова (Арынова) // Известия Казахского национального университета им. аль-Фараби. –2014г. – № 1/1 (40). – С. 9-14.

6. **Усенова (Арынова), Ш.Ж.** Проявленность природно-техногенных факторов в геохимическом составе солевых отложений питьевых вод / Б.Р. Соктоев, Ш.Ж. Усенова (Арынова), Т.А. Монголина, Ю.В. Робертус // Современные проблемы геохимии: материалы конференции молодых ученых. – Иркутск: Изд–во Ин-та географии им. В.Б. Сочавы СО РАН, 2013 г.– Т. 1. – С.99-100.

7. **Арынова, Ш.Ж.** Связь состояния заболеваемости населения Павлодарской области и качества питьевой воды / Ш.Ж. Арынова, Л.П. Рихванов // «Орхусская конвенция в свете концепции по переходу Республики Казахстан к «зеленой экономике» в секторе использования водных ресурсов Северного Казахстана»: материалы международной научно- практической конференции.– Петропавловск: Изд-во СКГУ им. М. Козыбаева, 2014 г. – С. 31-34.

8. **Усенова (Арынова), Ш.Ж.** Минералого-геохимические особенности солевых отложений (накипи) из бытовой теплообменной аппаратуры / Б.Р. Соктоев, Л.П. Рихванов, С.С. Ильенок, Ш.Ж. Усенова (Арынова) // Минералогия техногенеза – 2014. –Миасс: Изд-во ИМинУрО РАН, 2014. – С. 140-146.

9. **Усенова (Арынова), Ш.Ж.** Оценка содержания урана в питьевых водах Павлодарской области / Ш.Ж. Усенова (Арынова), Л.П. Рихванов// Международная научно-практическая конференция «Тяжелые металлы, радионуклиды и элементы-биофилы в окружающей среде». – Семипалатинск, 2012. – Т.1.– С. 275-280.