

**ГБУ ДО «Республиканский эколого-биологический центр»  
Министерства просвещения, науки и по делам молодежи КБР  
Отдел естественных наук  
Кабардино-Балкарская Республика**

**ИССЛЕДОВАНИЕ РЕКИ ХАЗНИДОН НА СОДЕРЖАНИЕ d - И f  
-ЭЛЕМЕНТОВ**

**Автор: Бетрозов Тимирлан Муратович  
8 кл. МКОУ «Гимназия №14» г.о. Нальчик**

**Руководитель: Конгапшев Аскер Анибальевич  
Педагог дополнительного образования  
ГБУ ДО «Республиканский эколого-биологический центр»  
Министерства образования и науки КБР  
Магистр Экологии**

г.Нальчик  
2019г.

**Оглавление**

1. Введение.....	3
2. Теоретическая часть.....	3
2.1. Общая характеристика региона исследования.....	3
2.1.1. Рельеф и геологическое строение.....	3
2.1.2. Бассейн реки Хазнидон.....	5
2.2. Изученность микроэлементного состава природных вод КБР.....	7
2.2.1. История изучения элементного состава природных вод КБР.....	7
2.2.2. Современные исследования химического состава рек КБР.....	8
2.3. Поступление микроэлементов в горные реки Кабардино-Балкарии...	9
3. Практическая часть.....	12
3.1. Рентгенофлуоресцентный элементный анализ.....	12
3.2. Рентгеноспектральный анализ с использованием Спектрометра рентгеновского сканирующего кристалл-дифракционного «СПЕКТРОСКАН МАКС-GV».....	15
3.3. Принцип действия спектрометра «СПЕКТРОСКАН МАКС-GV».....	16
4. Обсуждение результатов.....	17
5. Выводы.....	22
6. Библиография.....	23

## 1. Введение

Тема воды и ее химического состава во все времена является важной частью всех наук. Большой интерес представляет элементный состав воды, т.к. именно им определяется польза и вред, которые может причинить вода в результате химических реакций, попадая в организм человека. Особенно остро организм реагирует на изменение концентрации микроэлементов. Установлено, что образование раковых клеток связано с изменением концентрации цинка, изменение концентрации цинка в сыворотке крови связано с протеканием заболевания печени селезенки, а концентрация кобальта – заболевание сердечных мышц, никеля – свертывание крови [1,2,3].

Исходя из современной квантовомеханической интерпретации периодической системы, классификация элементов проводится в соответствии с их электронной конфигурацией. В зависимости от степени заполнения электронных орбиталей (s, p, d, f) электронами химические элементы делятся на s -, p -, d -, f – элементы [4,5,6].

**Целью** настоящей работы является исследование реки Хазнидон на содержание d - и f – элементов.

В работе ставились следующие **задачи**: изучение методов определения элементного состава воды; изучение основ рентгенофлуоресцентного метода анализа; отбор проб с бассейна реки Хазнидон (Хазнидонское ущелье), определение d - и f – элементов в реке Хазнидон.

В качестве **предмета исследования** была выбрана экологическая гидрохимия, **объектом исследования** - река Хазнидон на Северном Кавказе.

## 2. Теоретическая часть

### 2.1. Общая характеристика региона исследования

#### 2.1.1. Рельеф и геологическое строение

Регион исследования располагается на северных в центральной части северного макросклона Большого Кавказа (рисунок 1.1). В природно-территориальном комплексе входит в пояс гор, окаймляющих Восточно-Европейскую равнину с юга и юго-запада.

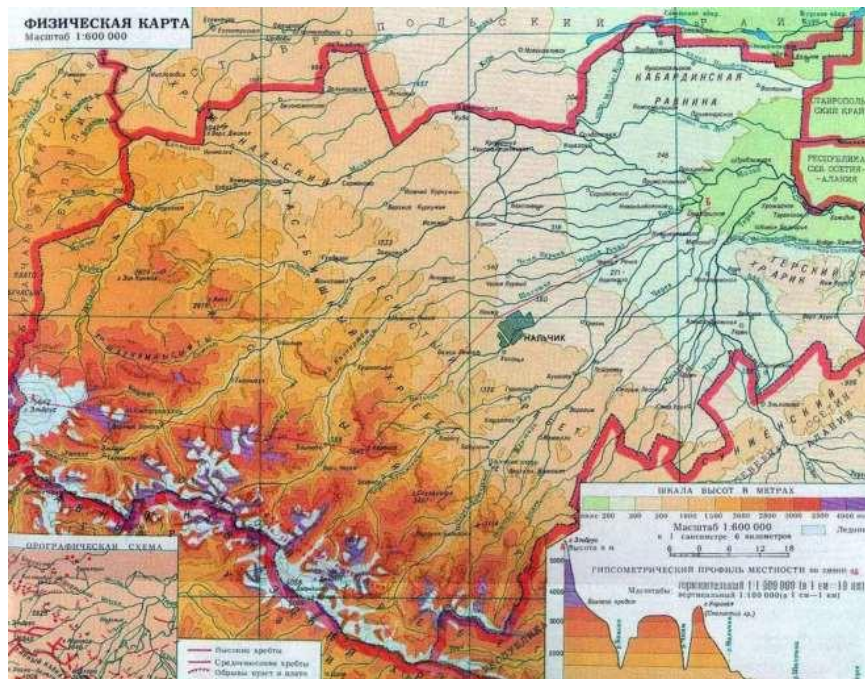


Рисунок 1.1 - Физическая карта Кабардино-Балкарской республики (Атлас..., 1997)

По рельефу на территории Кабардино-Балкарии выделяется три основные части (с востока на юго-запад): наклонная равнина (170 - 500 м), предгорья (500 - 1000 м), горы (выше 1000 м) (Бураев, Емузова, 1998). В горной зоне выделяются Главный, Боковой, Передовой, Скалистый, Пастбищный и Лесистый хребты, разделенные сериями внутригорных котловин и депрессиями (Лутков, 2009). Они состоят из отдельных массивов, разделенных долинами рек Малка, Баксан, Чегем и Черек. Для Главного, Бокового и Передового хребтов характерны древнеледниковые формы и мощное современное оледенение, в рельефе прослеживается влияние эрозионных и денудационных процессов. Севернее расположены передовые хребты (Скалистый, Пастбищный и Лесистый), представляющие собой куэстовые гряды с пологими северными склонами и обрывистыми южными (Панов с соавт., 2015).

Территория бассейна водосбора отличается сложным геологическим строением (рисунок 1.2) и разнообразием слагающих горных пород: от наиболее древних кристаллических сланцев и гнейсов докембрия, слагающих Главный и Боковой хребты, до молодых эффузивов миоцен-четвертичного возраста и современных осадочных отложений (Гриднев, 1968). В долине реки Чегем расположены множественные выходы на поверхность разнообразных по составу кварцитов. Известняки нижнего палеозоя распространены по среднему течению реки Малки и Хасауту. Эффузивы, туфы, конгломераты, филлиты выходят на поверхность узкой полосой в верховьях Малки, Тызыла, Мушта к западу от Тырнаузской зоны. Отложения среднего и верхнего карбона образуют угленосные пласты

в печаниково - сланцевых толщах в бассейнах рек Малка, Тызыл, Гижгит, Кестанты.

Наиболее обширны на территории республики мезозойские отложения, залегающие на древнем кристаллическом основании в бассейне реки Черек-Безенгийский. Мощные отложения глинистых сланцев (до 2000 м) находятся в долинах рек Чегем, Черек-Безенгийский, по левобережью реки Чайнашки. Скалистый хребет слагают верхнеюрские известняки, доломиты, мергели, песчаники, глинистые сланцы, конгломераты. А Лесистый (Меловой) и Пастбищный хребты сложены песчаниками, мергелями мелового периода. Отложения холмистых предгорий и равнинной части представлены верхнечетвертичными и четвертичными галечниками, песками, глинами, конгломератами, песчаниками, известковым туфом.

На северном склоне Центрального Кавказа в пределах Кабардино-Балкарии отчетливо выражены формы проявления новейшего (миоцен-четвертичного) магматизма, представленные как эффузивными, так и интрузивными образованиями. Формы эффузивного вулканизма выражены в виде мощных вулканических конусов (Эльбрус) и обширных лавовых и туфовых покровов (Нижне- и Верхне-Чегемский районы). Интрузивные формы новейшего магматизма представлены множественными экструзиями и дайками. Все они находятся в разной стадии денудации, что в значительной степени определяет особенности их морфологии[4-9].

### 2.1.2. Бассейн реки Хазнидон

Хазнидон (осет. Хазнидон — вода изобилия/богатства, карач.-балк. Хызны-суу) — река в Кабардино-Балкарии и Северной Осетии. Длина реки — 42 км, площадь её водосборного бассейна — 232 км<sup>2</sup>. Исток реки расположен на высоте более 3000 м в ледниках Кабардино-Балкарского высокогорного заповедника, впадает в реку Урух (бассейн Терека). На всём протяжении имеет горный характер. Питание в основном ледниковое. Крупнейшие притоки Лахумедон и Туяга. На реке расположены населённые пункты: Ташлы-Тала и Хазнидон (у устья) (Таблица 1).

Таблица 1

#### Данные водного реестра Река Хазнидон [9]

Код водного объекта	07020000412108200003914
Тип водного объекта	Река
Название	Хазни-Дон (Хазны-Дон)
Местоположение	42 км по лв. берегу р. Урух
Впадает в	река Урух (Харвес) в 42 км от устья
Бассейновый округ	Западно-Каспийский бассейновый округ (7)
Речной бассейн	Реки бассейна Каспийского моря междуречья Терека и Волги (2)

Речной подбассейн	<i>нет</i> (0)
Водохозяйственный участок	Терек от впадения р. Урух до впадения р. Малка (4)
Длина водотока	42 км
Водосборная площадь	232 км <sup>2</sup>
Код по гидрологической изученности	108200391
Номер тома по ГИ	8
Выпуск по ГИ	2

Описание разреза по реке Хазнидон (рис.1): Бассейн р. Хазнидон в тектоническом плане относится к Предкавказской или Скифской плите, в строении фундамента которой наряду со средним и верхним палеозоем участвуют отложения раннего мезозоя. Полого залегающий на них мезокайнозойский чехол образует Главную или Северную моноклираль с углами падения пород от 5-8 до 30° и формировался в условиях, близких к платформенным. В строении моноклинали принимают участие отложения от верхней юры до неогена общей мощностью несколько тысяч м. Они представлены терригенно-карбонатными породами, соотношение которых по разрезу меняется в широких пределах. Изучаемый разрез находится в верхнем течении р. Хазнидон (Кабардино-Балкария), в пределах Хазнидонского ущелья, севернее с. Ташлы-Тала (рис. 1, 2).

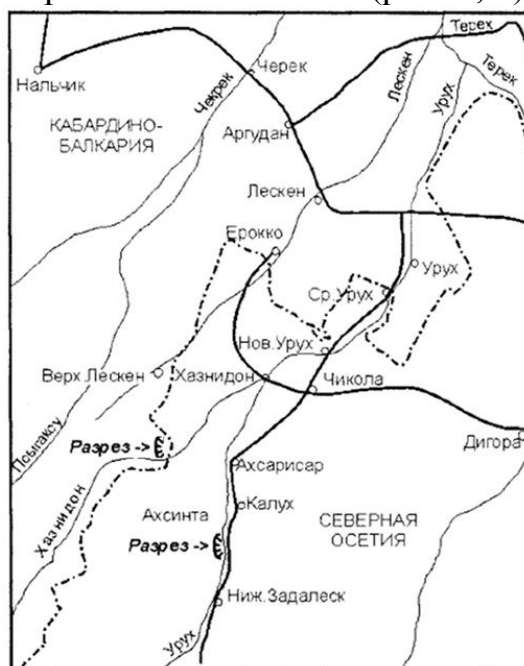


Рис. 1. Детальная схема местонахождения разрезов по р. Урух и р. Хазнидон

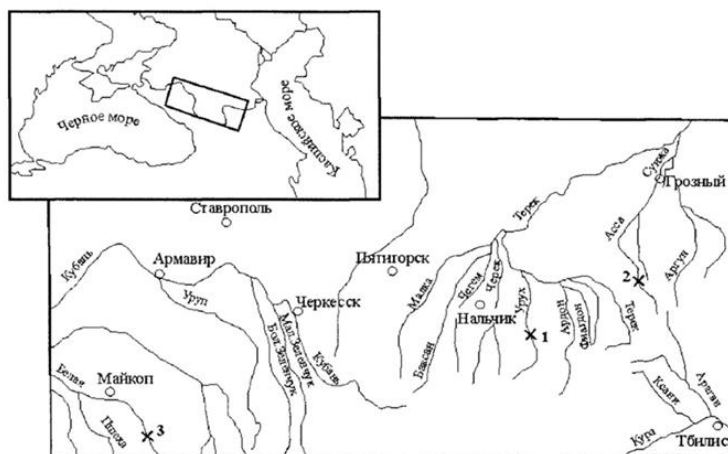


Рис. 2. Общая схема расположения разрезов берриасских отложений на Северном Кавказе: по р. Урух (1); по р. Ассе (руч. Мяг-Секабир) (2) и по р. Белой (р. Аминовка) (3).

## 2.2. Изученность микроэлементного состава природных вод КБР

### 2.2.1. История изучения элементного состава природных вод КБР

Первые исследования состава природных вод на территории Центрального Кавказа, конечно же, связаны с изучением минеральных источников. В 1874-1875 гг. впервые был изучен и описан горячий источник Джилы-Су Г.Абихом и Ф.Ф. Шмидтом. Чуть позже проводились повторные исследования состава воды Джилы-Су Н.А. Резцовым (в 1884 г.) и А.И.Фоминим (1891 г.). В начале 20-го века начали проводиться анализы и других минеральных источников в бассейне р. Малка, в том числе и ежегодные, такими учеными как А.П. Герасимов, Э. Карстенс, Н. Барабашкин и многие другие. В 1914-1918 годах А.Н. Огильви впервые исследовал пресные источники в районе Эльбруса: Думалинский, Кара-Су, Тхабзашхопс и Тегенекли-Кол. Только во второй половине 1920-х годов облисполкомом КБАО было организовано обследование верховьев р. Баксан с целью выяснения возможности создания здесь курорта. Благодаря этому с 1928 по 1937 год было проведено множество экспедиций Государственного центрального бальнеологического института на Кавминводах во главе с профессором А.Н. Огильви по изучению минеральных источников в бассейне р.Адылсу для использования их в бальнеологических целях (Балкаров, Туаев, 1960).

Регулярные наблюдения на реках на территории Центрального Кавказа были организованы в 1902 году и включали в себя два поста на р. Терек в станице Котляревской и на реке Малке в станице Прохладной. В программу наблюдений входил только замер уровня воды. В 40-х годах впервые стали проводиться регулярные наблюдения за химическим составом рек бассейна Терека (Панов с соавт., 2015). Использовались ныне устаревшие методы, не позволяющие достаточно точно определить низкие концентрации различных соединений, а следовые концентрации

микроэлементов и вовсе было невозможно определить (Гидрохимический бюллетень..., 1967).

Кроме того, проводились экспедиционные обследования отдельных водных объектов. Так в 1925 году был впервые изучен ионный состав воды озера Цериккель в рамках исследования озера Кузнецовым И.Н., а анализы проводились «химиком Кавказских минеральных вод Э.Э. Карстенсом» (Кузнецов, 1928).

### **2.2.2. Современные исследования химического состава рек КБР**

В настоящее время Кабардино-Балкарский центр по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды (КБ ЦГМС) в рамках программы государственного мониторинга на территории республики имеет 11 стационарных постов наблюдения, расположенных на р. Терек и в зоне влияния городов Майский, Прохладный и Тырныауз (Приказ Департамента..., 2017). Регулярные наблюдения за содержанием в водных объектах горной зоны Кабардино-Балкарской республики различных примесей, в т.ч. и микроэлементов, начали проводиться в начале 2000-х годов после образования ФГБУ «Центр изучения, использования и охраны водных ресурсов Кабардино-Балкарской Республики» («Каббалкводресурсы»). В настоящее время ФГБУ «Каббалкводресурсы» имеет наиболее разветвленную сеть постов наблюдения, которая, однако, постоянно сокращается (2010 г. – 56 створов; 2011 г. – 26 створов; с 2012 г. по настоящее время – 23 створа) (Доклад..., 2010 - Доклад..., 2017). Отбор проб производится 3-6 раз в год, в лаборатории определяют широкий спектр гидрохимических и гидробиологических показателей (кислородный режим, БПК, ХПК, ионный состав, нефтепродукты, АПАВ, тяжелые металлы). Большинство створов наблюдения находится на реках в предгорье и на равнине в зоне активного антропогенного воздействия (рисунок 1.4). Однако, несмотря на все возрастающую антропогенную нагрузку в зоне высокогорья, пунктов наблюдения за состоянием водных ресурсов на этой территории практически нет.

Изучение состава природных вод Центрального Кавказа, в том числе и микроэлементного, в рамках различных научно-исследовательских работ проводятся в Высокогорном геофизическом институте (ВГИ) с 2002 г. (Реутова Т.В. с соавт., 2015). В ВГИ пункты наблюдения расположены также в низкогорной и равнинной части Кабардино-Балкарской республики (рисунок 1.4). Отдельные работы, посвященные изучению содержания тяжелых металлов в поверхностных водах Кабардино-Балкарской республики выполнялись рядом авторов (Рототаева с соавт., 1997; Хаустов, Дубяга, 2012; Разумовский, 2014; Гурбанов с соавт., 2017; Керимов с соавт., 2018), однако большинство из них были связаны с изучением влияния Тырныаузского вольфрамо-молибденового комбината на

окружающую среду или с исследованием отдельных водных объектов. В последние годы изучением химического состава главных рек в высокогорной части изучаемой территории также занимается Кабардино-Балкарский государственный заповедник, однако отсутствие собственной приборной базы не позволяет им проводить исследования в достаточной мере (Жинжакова с соавт., 2017; Газаев с соавт., 2017).

### **2.3. Поступление микроэлементов в горные реки Кабардино-Балкарии**

Общеизвестно, что начальным звеном геохимической миграции и основным источником микроэлементов в природных водах являются горные породы, которые слагают территорию бассейна водосбора. Это может быть как поверхностное выщелачивание почв и грунтов, так и дренаж глубоко залегающих пород подземными водами или просочившимися атмосферными осадками. Для территории нашего исследования характерно многообразие подстилающих горных пород в сочетании с высокой степенью их мозаичности. При этом, из-за сильной расчлененности рельефа, больших углов наклона и наличия горных пород, которые легко подвергаются разрушению (разнообразные сланцы, осадочные карбонатные и обломочные породы), что в сочетании способствует возникновению активных склоновых экзогенных процессов, постоянно образуются свежееобнаженные поверхности слагающих горных пород, которые начинают подвергаться выветриванию. В сочетании с агрессивными природными водами (слабокислые воды с близкими к нейтральным значениям рН и невысокой минерализацией) создаются идеальные условия для активного выщелачивания металлов из дренируемых пород, слагающих бассейны водосборов исследуемых рек. И, напротив, наличие в среднегорной и низкогорной зонах горных хребтов, сложенных карбонатными осадочными породами, вызывает рост минерализации (в частности, увеличивается содержание гидрокарбонатов) (Реутова Т.В., Дреева Ф.Р. и др., 2018) и возникновение геохимического барьера (Перельман, 1982), что способствует уменьшению содержания микроэлементов в природных водах в этой зоне.

Согласно имеющимся данным (Дьяченко, 2004) фоновые содержания большинства металлов в почвах Северного Кавказа, частью которого является Кабардино-Балкария, превышают кларки почв мира в 1,5-2 раза, а в почвообразующих породах средние концентрации совпадают с кларками литосферы или немного превышают их (таблица 2).  
Таблица 2. Сравнение среднего содержания химических элементов в почвах и почвообразующих горных породах Северного Кавказа с кларками почв мира и литосферы ( $n \cdot 10^{-3} \%$ ).

Элемент	В почвах мира (по Виноградову, 1967)	В почвах Северного Кавказа	Кларк литосферы (по Виноградову, 1967)	В горных породах Северного Кавказа
Cu	2,0	5,1±0,1	4,7	3,7±0,1
Zn	5,0	10,6±	8,3	6,9±0,2
Pb	1,0	3,5±0,04	1,3	2,6±0,1
Ag	0,0n	0,01±0,0001	0,007	0,0066±0,0002
Mo	0,2	0,31±0,01	0,11	0,25±0,01
W	-	0,22±0,003	0,13	0,18±0,004
Co	0,8	2,01±0,02	1,8	1,21±0,04
Ni	4,0	4,7±0,04	5,8	3,1±0,1
Mn	85,0	93,0±1,0	100	73±2,0
Ti	460,0	503,0±3,0	450	366±6
V	10,0	12,6±0,1	9	8,8±0,2
Cr	20,0	10,9±0,1	8,3	8,8±0,3

Однако каждый тип пород характеризуется разным содержанием одного и того-же элемента. При сравнении данных о среднем составе наиболее распространенных в районе исследования горных пород, можно заметить, что магматические породы, распространённые в высокогорье, характеризуются более высоким содержанием хрома, меди, цинка, молибдена, кадмия, а осадочные породы – марганца и алюминия (таблица 3.2). Однако высокое содержание микроэлементов в дренируемой породе, как известно, не гарантирует такое же высокое содержание в реках.

Таблица 3.

Содержание химических элементов в наиболее распространенных в бассейнах водосборов горных пород (%) (Перельман, 1989)

	Магматические		Осадочные		
	Основные (базальты и др.) (по Виноградову, 1962)	Кислые (граниты, гранодиориты и др. (по Виноградову, 1962)	Глины и сланцы (по Виноградову, 1967)	Песчаники (по Беусу, 1976)	Карбонатные (по Беусу, 1976)
Al	8,76	7,7	10,45	2,9	0,96
Cr	$2 \times 10^{-2}$	$2,5 \times 10^{-3}$	$1 \times 10^{-2}$	$0,35 \times 10^{-2}$	$0,11 \times 10^{-2}$

Mn	$2 \times 10^{-1}$	$6 \times 10^{-2}$	$6,7 \times 10^{-2}$	0,04	0,04
Ni	$4,5 \times 10^{-3}$	$8 \times 10^{-4}$	$9,5 \times 10^{-3}$	$0,2 \times 10^{-3}$	$0,2 \times 10^{-3}$
Cu	$1 \times 10^{-2}$	$2 \times 10^{-3}$	$5,3 \times 10^{-3}$	$0,1 \times 10^{-3}$	$0,4 \times 10^{-3}$
Zn	$1,3 \times 10^{-2}$	$6 \times 10^{-3}$	$8 \times 10^{-3}$	$1,6 \times 10^{-3}$	$2 \times 10^{-3}$
Mo	$1,4 \times 10^{-4}$	$1 \times 10^{-4}$	$2 \times 10^{-4}$	$0,2 \times 10^{-4}$	$0,4 \times 10^{-4}$
Ag	$1 \times 10^{-5}$	$5 \times 10^{-6}$	$1 \times 10^{-5}$	$n \times 10^{-5}$	$n \times 10^{-5}$
Cd	$1,9 \times 10^{-5}$	$1 \times 10^{-5}$	$3 \times 10^{-6}$	$n \times 10^{-6}$	$0,4 \times 10^{-5}$
Pb	$8 \times 10^{-4}$	$2 \times 10^{-3}$	$2 \times 10^{-3}$	$0,7 \times 10^{-3}$	$0,9 \times 10^{-3}$

Поступление микроэлементов в реки подчинено не только влиянию источников, но и напрямую зависит от интенсивности водной миграции, связанной внутренним и внешним геохимическими факторами. Так, например, алюминий, являющийся наиболее распространенным в земной коре среди металлов элементом, обычно слабо мигрирует и в природных водах содержится в малых количествах. Несмотря на то что наибольшие его концентрации характерны для глин и сланцев, распространённых в средне- и низкогорье Кабардино-Балкарии, он легко выщелачивается только из эффузивных пород основного состава и наиболее активно мигрирует в зоне окисления сульфидов (Перельман, 1990), что приводит к увеличению его содержания в речных водах региона исследования. Молибден, напротив, способен активно мигрировать в околонефтральных и щелочных природных водах (Чукаева, 2018) и его распространение в большей мере связано с высоким содержанием в дренируемых кислых магматических породах и осадочных породах (угли, углистые глины, сланцы) (Перельман, 1990).

Помимо общего фона содержания микроэлементов в горных породах, выделяются отдельные положительные геохимические аномалии в распределении того или иного элемента, как например, геохимическая аномалия свинца в альпийских ландшафтах бассейна р. Малка (Матишов, Парада, 2018). При минерагеническом районировании эти аномалии образуют отдельные зоны, районы и узлы, связанные с проявлениями металлических полезных ископаемых (рисунок 3.1). Горные районы Кабардино-Балкарии которой входят в Крымско-Кавказскую минерагеническую провинцию, которая характеризуется общим распространением в высокогорной зоне свинца и цинка. На территориях водосборов главных рек располагаются отдельные минерагенические узлы, специализирующиеся на том или ином металле. Так, в зоне формирования р. Малка, на ее первых километрах выделяется зона с повышенным содержанием меди и цинка, в районе города Тырнауз

выделяется минерагенический узел, связанный с ранее разрабатываемым вольфрамо-молибденовым месторождением, а р. Черек и его равнозначный приток р. Черек Безенгийский пересекают территорию, где распространены благородные металлы. На первых километрах р. Черек также выделяется зона, связанная с молибденом и медью.

Таким образом, микроэлементный состав горных рек Кабардино-Балкарии в значительной мере определяется влиянием дренируемых горных пород, отличающихся высокой степенью мозаичности. При этом высокие концентрации того или иного элемента в исследуемых реках вызваны не только высоким содержанием в дренируемых горных породах или отдельными геохимическими аномалиями, связанными с месторождениями полезных ископаемых или рудопроявлениями, но и с внешними и внутренними факторами водной миграции.

### 3. Практическая часть

#### 3.1. Рентгенофлуоресцентный элементный анализ

Модель атома Бора описывает строение атома в виде атомного ядра, окруженного электронными оболочками (Рис. 3) [9-11]:

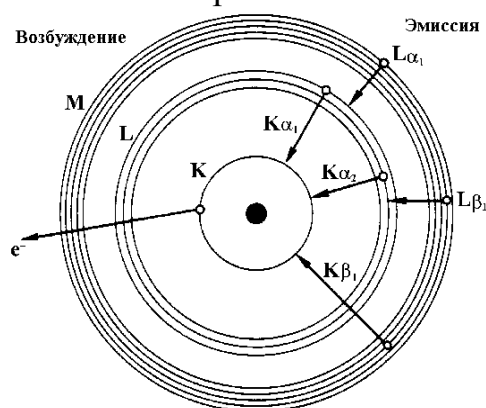


Рисунок 3. Модель атома Бора, модель электронных оболочек.

Положительно заряженное ядро окружено электронами, которые вращаются в определенных областях пространства (оболочках). Электроны различных оболочек или уровней резко различаются по силе своей связи с атомным ядром, то есть они различаются по своим энергиям. При этом говорят об энергетических уровнях или энергетических оболочках. Это означает, что для того, чтобы удалить электрон самой внутренней оболочки атома, необходима точно определенная минимальная энергия. Чтобы удалить электрон со второй внутренней оболочки атома, необходима точно определенная минимальная энергия, меньшая чем та, которая необходима для удаления самых внутренних электронов. Связь электронов в атоме тем слабее, чем дальше они удалены от атомного ядра. Минимальная энергия, необходимая для удаления электрона из атома, и, таким образом, энергия, с которой электрон связан с атомом, называется также энергией связи электрона в атоме. Энергия связи электрона в атоме устанавливается, в основном, в результате определения поглощенной энергии, при которой

происходит процесс поглощения атомом излучения. Поэтому в литературе очень часто встречается понятие край поглощения:

энергетический уровень = энергия связи = край поглощения

Отдельные оболочки обозначаются буквами K, L, M, N, ..., причем самая внутренняя оболочка называется K-оболочкой, следующая за ней - L-оболочкой и т.д. K-оболочка занята 2 электронами, L-оболочка имеет три подуровня и может в совокупности содержать до 8 электронов. M-оболочка имеет пять подуровней и может содержать до 18 электронов.

#### *Характеристическое излучение*

Каждый элемент однозначно определяется его атомным номером  $Z$  в Периодической системе элементов или по числу его электронов в нейтральном состоянии. Благодаря различному числу электронов (носителей отрицательного заряда) или числу  $Z$  положительных зарядов в атомном ядре (= атомный номер) энергии связи или энергетические уровни в каждом элементе различны и характеристичны для каждого элемента.

Пусть теперь один из электронов внутренней оболочки удален из атома в результате облучения. Образовавшаяся таким образом вакансия заполняется электроном с более высокой оболочки. При этом высвобождается энергия, соответствующая разности участвующих в этом процессе энергетических уровней.

Высвободившаяся энергия или эмитируется в виде рентгеновских квантов, или передается другому электрону оболочки (эффект Оже). Вероятность образования рентгеновского кванта в этом процессе называется выходом флуоресценции  $\omega$ . Она зависит от атомного номера элемента и оболочки, в которой образовалась вакансия. Для легких элементов  $\omega$  очень мала (примерно  $10^{-4}$  для бора) и быстро достигает значения 1 для K-оболочки более тяжелых элементов (например, урана). Однако решающим фактом является то, что энергия или длина волны рентгеновского кванта является характеристической для элемента, из которого он был эмитирован. Это излучение называется характеристическим рентгеновским излучением.

#### *Номенклатура*

Энергия рентгеновского кванта определяется разностью энергий соответствующих энергетических уровней. K-излучением называется то излучение, которое образуется при заполнении K-оболочки; L-излучением называется то излучение, которое образуется при заполнении L-оболочки и т.д. (Рис. 9).

К полному обозначению эмитируемой рентгеновской линии относится еще информация о том, из какой оболочки происходит тот электрон, который заполняет образовавшуюся вакансию. При этом используют греческие буквы  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ , ... с нумерацией 1, 2, 3, ... для установления различий между разными оболочками и подуровнями.

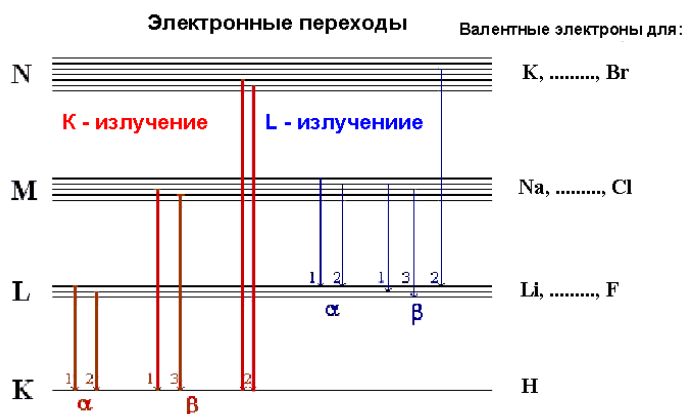


Рисунок 4. Обозначение рентгеновских линий

Задача рентгеновской флуоресценции заключается в качественном и количественном определении химических элементов на основе измерения их характеристических спектров. К тому же необходимо вызвать эмиссию рентгеновских лучей тех химических элементов, которые представлены в пробе. Так как характеристические рентгеновские лучи образуются только при переходе электронов оболочки на нижние, незаполненные энергетические уровни атома, то должен быть применен метод, при котором становится возможным удаление электронов с самых внутренних оболочек атома. К тому же внутренним электронам необходимо передать энергию большую, чем их энергия связи в атоме.

Для этого существуют различные возможности:

Облучение элементарными частицами достаточной энергии (электроны, протоны, α-частицы), которые при столкновении передают электронам оболочки энергию, необходимую для их удаления из атома;

Облучение рентгеновскими или гамма-лучами радионуклидов;

Облучение рентгеновскими лучами из рентгеновской трубки.

#### *Типы кристаллов*

С помощью волнодисперсионного рентгенофлуоресцентного анализа можно определять все элементы, начиная с Be (атомный номер 4). Длины волн при этом охватывают диапазон значений в четыре порядка: 0,01 - 11,3 нм (см. Табл. 4). Так как угол  $\theta$  теоретически может принимать значения между  $0^\circ$  и  $90^\circ$  (а технически в приборе от  $2^\circ$  до  $75^\circ$ ), то значения  $\sin \theta$  варьируются только между 0 и +1. По уравнению Брэгга это означает, что:

$$0 < \frac{n\lambda}{2d} = \sin \theta < +1$$

и, что, соответственно, для кристалла с межплоскостным расстоянием  $d$  диапазон измеряемых элементов ограничен. Поэтому для регистрации полного диапазона элементов (начиная с атомного номера 4) необходимы разные типы кристаллов с различными значениями  $2d$ . В таблице 1 представлен список распространенных типов кристаллов.

Кристаллы фторида лития с обозначениями плоскостей сечения (200,

220, 420) идентичны следующим обозначениям:

LiF(420)            LiF(210)

LiF(220)            LiF(110)

LiF(200)            LiF(100)

Наряду со значениями 2d принимаются во внимание следующие критерии выбора для применения типа кристаллов в конкретных приложениях: разрешающая способность, отражательная способность

Могут быть и другие критерии: термоустойчивость, подавление более высоких порядков отражения, собственное излучение.

Таблица 2.

Типы кристаллов

Кристалл	Обозначение	Диапазон элементов	Значение 2d (нм)
LiF(420)	Фторид лития	$\geq$ Co KB1	0,1801
LiF(220)	Фторид лития	$\geq$ V KA1	0,2848
LiF(200)	Фторид лития	$\geq$ K KA1	0,4028
Ge	Германий	P, S, Cl	0,653
InSb	Антимонид индия	Si	0,7481
PET	Пентаэритрит	Al - Ti	0,874
AdP	Дигидрофосфат аммония	Mg	1,0648
TlAP	Гидрофталаат таллия	F, Na	2,5760
OVO-55	Многослойная структура [W/Si]	O - Si (C)	5,5
OVO-160	Многослойная структура [Ni/C]	B, C	16
OVO-N	Многослойная структура [Ni/BN]	N	11
OVO-C	Многослойная структура [V/C]	C	12
OVO-B	Многослойная структура [Mo/B4C]	B (Be)	20

### 3.2. Рентгеноспектральный анализ с использованием Спектрометра рентгеновского сканирующего кристалл-дифракционного «СПЕКТРОСКАН МАКС-GV»

Спектрометр рентгеновский сканирующий кристалл-дифракционный «СПЕКТРОСКАН МАКС-GV» является автоматизированным прибором и предназначен для элементного анализа химического состава твердых,

жидких, порошковых образцов, а также пленок и фильтров. Анализ проводится без разрушения исходного материала.

В результате взаимодействия рентгеновского излучения с веществом в исследуемом образце возникает вторичное флуоресцентное излучение, в спектре которого присутствуют характеристические линии тех элементов, которые входят в состав образца. Наличие в спектре линий данного элемента свидетельствует о присутствии его в образце, а интенсивность этих линий позволяет судить о концентрации элементов. Интенсивность характеристической линии элемента тем больше, чем выше концентрация этого элемента в образце. Абсолютная интенсивность характеристической линии зависит от материала анода трубки, режима её работы и множества других факторов, связанных со статистической природой рентгеновского излучения и стабильностью работы спектрометра [8-11].

### **3.3. Принцип действия спектрометра «СПЕКТРОСКАН МАКС-GV»**

Принцип действия спектрометра основан на последовательном выделении кристаллом характеристических линий флуоресцентного излучения исследуемого образца, возбуждаемого излучением острофокусной рентгеновской трубки, регистрации интенсивности этих линий и пересчета их в концентрации соответствующих элементов.

Спектрометр построен по рентгенооптической схеме (Рис.10.), обладающей высокой светосилой. Характеристическое рентгеновское излучение легких элементов ( $Z < 20$ ) сильно поглощается воздухом, поэтому механизм гониометра вакуумирован. Входное окно вакуумной камеры максимально приближено к поверхности образца (расстояние 2 мм), что позволяет выделять аналитические линии легких элементов (от натрия) при расположении образца на воздухе. В силу этого можно напрямую анализировать пробы различного агрегатного состояния: жидкие, порошковые, твердые.

Рентгеноспектральный анализ имеет высокую точность, благодаря тому, что измерения интенсивностей аналитических линий происходят с относительно небольшой погрешностью. В современных спектрометрах эта ошибка не превышает десятых долей процента. В зависимости от способа получения, обработки и отображения информации об объекте, а также от преследуемой цели, рентгеноспектральный анализ подразделяется на два основных направления - качественный и количественный анализ.

Цель качественного анализа - определить наличие или отсутствие тех или иных химических элементов в образце без каких-либо количественных оценок (на уровне «много» или «мало»). Достигается это при сканировании по длинам волн (непрерывно или дискретно, с заданным шагом) с записью интенсивности излучения в каждый момент сканирования и с одновременным графическим отображением. В результате, на экране компьютера или на распечатке появляется рисунок снятого спектра в виде графика, где по одной оси отложена шкала длин волн, а по другой -

интенсивность излучения.

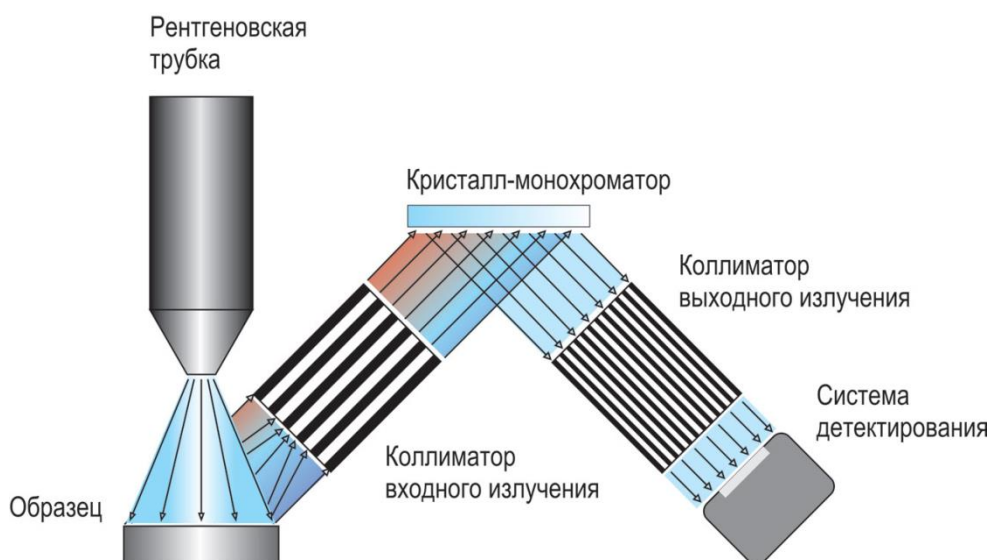


Рисунок 5. Рентгенооптическая схема спектрометра «Спектроскан МАКС-GV».

#### 4. Обсуждение результатов

Отбор проб проводился согласно ГОСТ Р 51592-2000, ИСО 5667/6-2005, ИСО 5667/4-1987, ИСО 5667/3-2003, ГОСТ 17.1.5.05-85 и данные по пробам занесены в таблицу 2. На рисунке 2 обозначены точками места отбора проб и высота относительно уровня моря, на которой находится объект исследования. Пробы были взяты из озера Тоторс, которое находится на перевале Тоторс, из родников и рек со склонов горы Хазнибаши.

Таблица 1

Пробы бассейна реки Хазнидон

№ пробы	Тип питания источника	Высота, м	Точка сбора пробы
1	родниковый	1000	Правый берег р.Хазнидон
2	смешанный	1000	р. Хазнидон
3	смешанный	1000	р. Лахумедон
4	родниковый	2600	оз.Тоторс, левый берег реки
5	родниковый	2600	оз.Тоторс, левый берег реки
6	смешанный	1700	Место слияния родниковой воды с рекой
7	родниковый	2400	Правый берег реки, склон горы Хазнибаши
8	родниковый	2500	Правый берег реки, склон горы Хазнибаши
9	смешанный	1000	Слияние рек Лахумедон и Хазнидон

*Методом* анализа был выбран рентгенофлуоресцентный.

Исследования проводились в центре коллективного пользования «Рентгеновская диагностика материалов» Кабардино-Балкарского государственного университета им. Х.М. Бербекова на спектрометре рентгеновском сканирующем кристалл-дифракционном «СПЕКТРОСКАН МАКС-GV». Важной особенностью прибора является то, что прибором автоматизированный и предназначен для элементного анализа химического состава твердых, жидких, порошковых образцов, а также пленок и фильтров. Анализ проводится без разрушения исходного материала.

В результате взаимодействия рентгеновского излучения с веществом в исследуемом образце возникает вторичное флуоресцентное излучение, в спектре которого присутствуют характеристические линии тех элементов, которые входят в состав образца. Наличие в спектре линий данного элемента свидетельствует о присутствии его в образце, а интенсивность этих линий позволяет судить о концентрации элементов. Интенсивность характеристической линии элемента тем больше, чем выше концентрация этого элемента в образце.

Анализ полученных данных показал, что в реке Хазнидон содержится много катионов d – и f – элементов, в частности, из d – элементов в образцах обнаружены катионы палладия Pd, цинка Zn, меди Cu, железа Fe, гафния Hf, осмия Os, никеля Ni, циркония Zr, иттрия Y, золота Au, молибдена Mo, галлия Ga, сурьмы Sb, титана Ti, родия Rh, рения Re, вольфрама W, олова Sn, ниобия Nb, скандия Sc, платины Pt; из f – элементов – катионы лантана La, тербия Tb, гольмия Ho, иттербия Yb, диспрозия Dy, эрбия Er, тулия Tm, самария Sm, европия Eu, лютеция Lu, церия Ce, гадолиния Gd.

Большой интерес представляют пробы 2, 5, 6, 8, 9. В этих пробах элементный диапазон очень широкий, наблюдается более густое скопление катионов разных элементов из d – и f – элементов. В остальных пробах более скудный элементный состав или же все катионы из одной группы элементов. В связи с этим рассмотрим более подробный анализ некоторых проб.

#### **Проба2-2.**

40kV 0.99mA 0.156s LiF200(2)

<b>M,mA</b>	<b>Line</b>	<b>I,cps</b>	<b>R,mA</b>
2605.9	Pt LA1	225.8	-20.3
2657.4	Hf LB2	239.9	4.6
2672.7	Pt LA2	149.5	24.1
2707.8	Hf LB3	183.5	1.8
2731.0	Hf LB1	176.4	-17.2
2787.9	Cu KB	406.0	3.1

3085.9 Cu KA	833.2	2.1
3119.9 Hf LA1	334.2	-19.3
3138.0 Ho LB2	276.5	3.6
3150.4 Hf LA2	286.1	-10.6
3318.7 Ho LB1	153.3	23.

### **Проба5-2.**

40kV 0.99mA 0.156s LiF200(2)

<b>M,mA</b>	<b>Line</b>	<b>I,cps</b>	<b>R,mA</b>
1219.9	Rh KA	410.8	-9.5
2608.8	Tm LG1	189.3	-22.0
2704.6	Er LG1	168.2	-25.2
2922.6	Tm LB2	177.8	-5.6
2943.6	Dy LG1	187.4	-1.8
3041.4	Er LB2	170.1	13.6
3087.1	Tm LB1	1055.8	26.1
3131.8	Ho LB2	354.3	-2.6
3190.6	Gd LG1	204.7	5.6
3233.6	Ho LB3	175.2	-7.0
3270.9	Dy LB2	120.0	23.5

На рисунках 6 и 7 представлены результаты рентгенофлуоресцентного анализа проб воды №2 и №5.

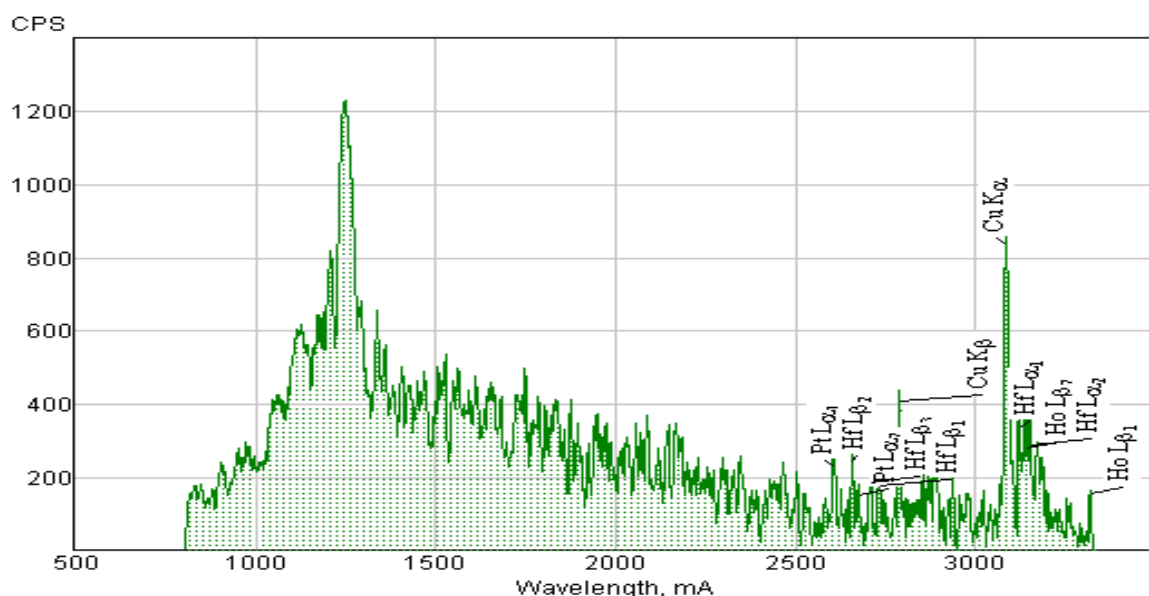


Рис. 6. Рентгенофлуоресцентный анализ пробы воды №2

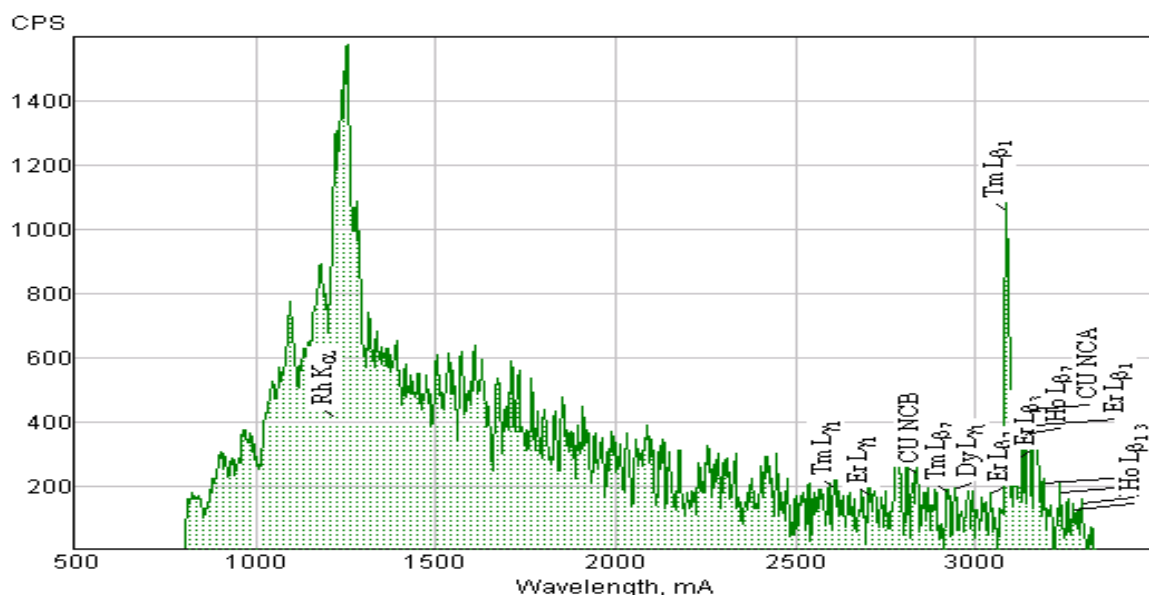


Рис. 7. Рентгенофлуоресцентный анализ пробы воды №5

Анализируя графики исследования проб № 2 и 5, можно сделать вывод, что длина волны флуоресцентного излучения увеличивается с уменьшением атомного номера соответствующего элемента. Это означает, что чем легче интересующий нас химический элемент, тем с меньшей глубины образца его излучение способно выйти.

### Проба3-2.

40kV 0.99mA 0.156s LiF200(2)

M,mA Line I,cps R,mA

2549.0 Au LA1	216.9	-4.0
2788.9 Cu KB	188.1	4.1
3086.3 Cu KA	853.7	2.5
3319.2 Ni KA	102.7	0.6

### Проба7-1.

40kV 0.99mA 0.080s LiF200(1)

M,mA	Line	I,cps	R,mA
1395.4	Cu KB	862.3	3.0
1442.7	Zn KA	638.3	6.2
1765.5	Fe KB	366.7	8.8
1939.8	Fe KA	967.5	2.4

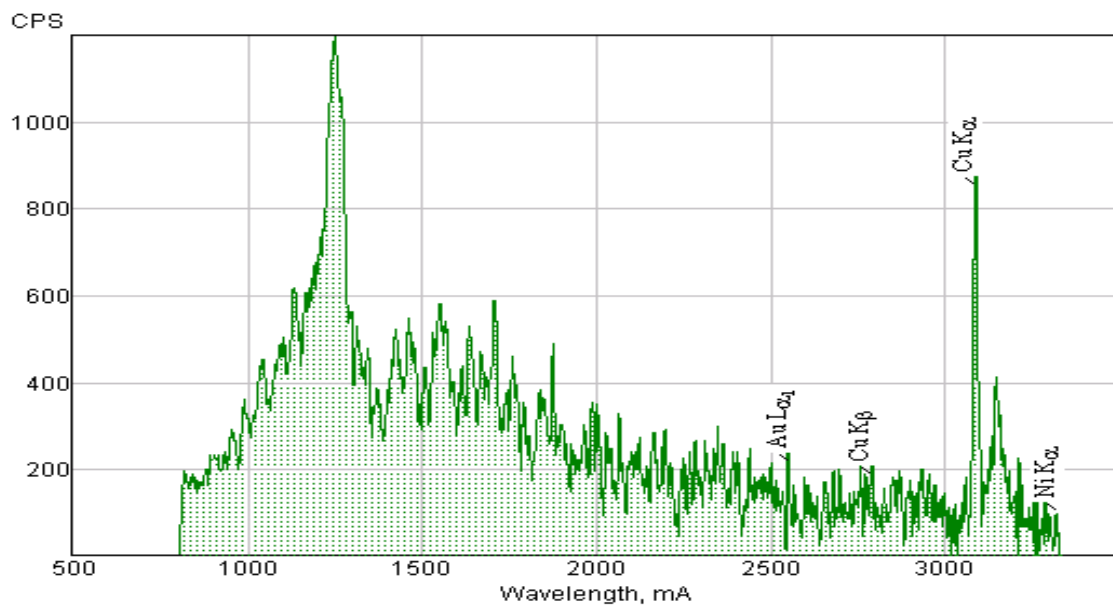


Рис.8. Рентгенофлуоресцентный анализ пробы воды №3

Качественный анализ проб проводился сравнением полученного спектра кванта флуоресцентного излучения образцов с наиболее характеристическими пиками с табличными значениями этих величин в соответствующем атласе спектральных линий ряда известных элементов.

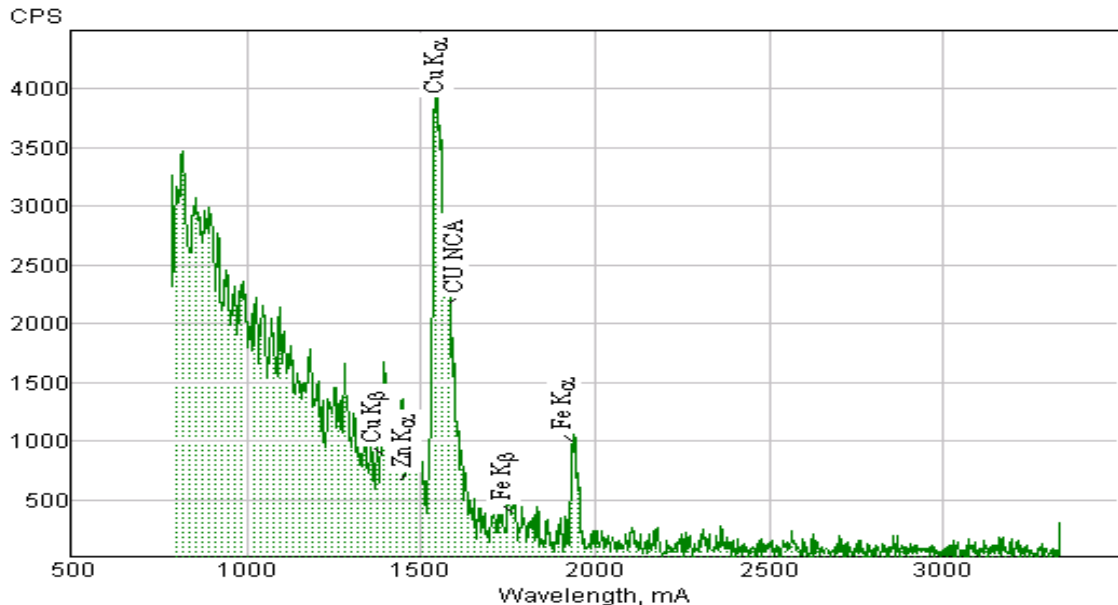


Рис.9. Рентгенофлуоресцентный анализ пробы воды №7

Как видно из рисунков 6,7,8,9 наиболее характеристические пики имеют  $K_{\alpha}$  и  $K_{\beta}$  излучения.

## 5. Выводы

После обсуждения можно сделать следующие выводы:

- 1) Был проведен качественный анализ проб воды реки Хазнидон с помощью рентгенофлуоресцентного спектрометра.
- 2) В реке Хазнидон содержится много микроэлементов из групп d - и f – элементов; в частности, практически во всех пробах содержатся: из d – элементов - катионы палладия Pd, цинка Zn, меди Cu, железа Fe; из f – элементов – катионы лантана La, тербия Tb, гольмия Ho, иттербия Yb, диспрозия Dy.
- 3) В образце 3 были обнаружены катионы драгоценного металла золота, в образцах 2 и 4 были обнаружены катионы платины.
- 4) Пробы, взятые на высоте 2500-2600 метров, по результатам анализа, обладают более обширным диапазоном элементного состава, в них содержатся катионы элементов как группы d – элементов, так и группы f – элементов.

## 6. Библиография

1. Алексеенко В.А. Геоэкология: экологическая геохимия. Рн/Д.: Феникс, 2018. 124 с.
2. Андреев С.Б. Рентгенофлуоресцентный метод анализа: методические указания к лабораторным работам. СПб.: СПГТУРП, 2008. 33 с.
3. Гадзаонов Р.Х., Габеева А.Р. Физико-химический состав горной реки Хазнидон и его использование в организации аквапарка при разведении карпа // Известия Горского государственного аграрного университета. 2013. Т. 50, № 4.
4. Дреева Ф.Р. Особенности распределения микроэлементов в горных реках Кабардино-Балкарии под влиянием природных и антропогенных источников: дис. ... канд. геог.наук. Н.: КБГУ, 2019. 130 с.
5. Назарова А.А., Боева Л.В., Селютина Е.Л. Отбор проб поверхностных вод суши и очищенных сточных вод. Рн/Д.: Росгидромет, 2012. 36 с.
6. Наумов Г.Б. Геохимия биосферы. М.: Academia, 2018. 352 с.
7. Перельман А.И. Атомы в природе: геохимия ландшафта. М.: Ленанд, 2017. 192 с.
8. Росин И.В., Томина Л.Д. Общая и неорганическая химия в 3 т. Т. 2. Химия s -, p -, d -, f – элементов: учебник для академического бакалавриата. Люберцы, 2016. 492 с.
9. Савичев О.Г., Паромов В.В. Химический состав талых и речных вод бассейна реки Актру (Горный Алтай) // География и природные ресурсы. 2013. № 4. С. 94-100.
10. Соболев В.И. Рентгенофлуоресцентный анализ: методические указания. Томск: Изд-во ТПУ, 2014. 18 с.
11. Хрущева И.В., Щербакова В.И., Леванова Д.С. Общая и неорганическая химия: учебник. Санкт-Петербург, 2016. 496 с.