

Янин Е.П. Техногенные речные илы (вещественный состав, геохимические особенности, экологическая оценка) – М.: ВИНТИ, 2013. – 196 с. (Экологическая экспертиза, 2013 № 1, с. 2–196).

Введение

1. Краткая характеристика основных районов и методов исследований
2. Особенности морфологии и строения техногенных илов
3. Гранулометрическая характеристика техногенных илов
4. Минеральный состав техногенных илов
 - 4.1. Бассейн реки Пахры
 - 4.2. Бассейн реки Нуры
 - 4.3. Выводы
5. Петрохимические особенности техногенных илов
6. Органическое вещество в техногенных илах
7. Техногенные геохимические ассоциации в донных отложениях рек
 - 7.1. Методические подходы к выявлению и оценке геохимических аномалий
 - 7.2. Реки сельскохозяйственных районов
 - 7.3. Реки промышленно-урбанизированных территорий
 - 7.4. Выводы
8. Распределение химических элементов в речных отложениях
 - 8.1. Бассейн реки Пахры
 - 8.2. Река Инсар
 - 8.3. Река Нура
 - 8.4. Выводы
9. Особенности закрепления и перераспределения химических элементов в техногенных илах
 - 9.1. Особенности распределения химических элементов в гранулометрическом спектре техногенных илов
 - 9.2. Формы нахождения тяжелых металлов в техногенных илах и особенности состава иловых вод
 - 9.3. Обменные катионы в техногенных илах
 - 9.4. Вторичные преобразования илов и процессы высвобождения поллютантов
 - 9.5. Выводы

Заключение

Литература

Введение

В современном представлении образование осадочных пород – литогенез (осадочный петрогенез) – включает ряд последовательно сменяющих друг друга стадий: гипергенез (выветривание, дезинтеграция исходных пород) – седиментогенез (перенос и последующее накопление осадочного материала на водосборных территориях суши и в бассейнах седиментации) – диагенез (физико-химическое изменение насыщенных водой отложений и превращение их в осадочную горную породу). Однако процессы литогенеза настолько сложны и многообразны, что выделяемые эволюционные стадии, в свою очередь включающие самостоятельные этапы, в большинстве случаев не имеют строгих пространственно-временных границ и на разных участках земной поверхности и в разных физико-географических условиях они приобретают свою специфику [143, 144, 149], а осадочное породообразование происходит практически на всех стадиях литогенеза [37, 77]. Собственно седиментогенез (т. е. образование рыхлых отложений) справедливо рассматривается как важнейший процесс естественной динамики поверхности Земли. Он проявляется буквально на всей поверхности нашей планеты и по сути является глобальным геохимическим процессом, с которым связана дифференциация вещества и миграция химических элементов [17, 77, 153]. Характеристики конечных продуктов седиментогенеза в существенной мере зависят от источников поступления и вещественного состава осадочного материала, участвующего в осадкообразовании.

В общей схеме седиментогенеза Н.М. Страхов [144] предложил различать два последовательных этапа: 1) водосборный (склоново-долинно-дельтовый) седиментогенез и 2) бассейновый седиментогенез. Одним из материальных продуктов, образующихся на первом этапе, является аллювий, т. е. отложения, накапливающиеся в долинах рек и слагающие речные русла, поймы, террасы и представляющие собой гетерогенные осадочные образования, алло- и автохтонные компоненты которых отражают различные физические, химические и биохимические процессы, приводящие к их образованию [61, 62, 64, 160]. В природных условиях формирование аллювия в значительной степени определяется характером и интенсивностью процессов размыва и смыва почв и горных пород, транспорта и отложения осадочного материала водными потоками, совокупность которых составляет комплекс эрозионно-аккумулятивных процессов [71, 72, 157]. Геологическое строение и растительно-почвенный покров водосборов создают общий фон, предопределяющий литологические, минералогические и геохимические характеристики русловых отложений. Конечный результат сопряженного действия указанных процессов, проявляющийся в накоплении аллювиальных отложений, зависит также от гидрологического режима водотоков, который, в свою очередь, определяется взаимодействием факторов, прямо или косвенно влияющих на формирование речного стока. Для вещественного состава руслового аллювия и его преобразования особое значение имеют механическая дифференциация и фракционирование твердых фаз, физико-химические параметры среды аллювиального осадконакопления и процессы, определяющие поведение химических элементов в водной толще и донных отложениях, а также сезонные изменения водного режима реки, гидравлика потока и степень насыщенности его осадочным материалом. Известно, что в природных условиях в системах «водосбор-русло» и «эрозия-транспорт-аккумуляция» обычно существует определенный баланс осадочного материала. С этих позиций, по выражению А.П. Павлова [99], «каждая река представляет механизм, строго урегулированный».

В техногенных ландшафтах в седиментогенезе участвуют значительные массы материала, появление которого в осадочном цикле связано с хозяйственной деятельностью человека (с техногенезом) [48, 59, 115, 126, 152, 155, 191, 198, 206, 220, 222, 299]. Это обуславливает накопление в областях транзита и аккумуляции своеобразных по морфологии, составу и свойствам осадочных образований (техногенных отложений), до недавнего времени в природе не существовавших, процессы формирования которых в отечественной литературе получили название техногенного глиптогенеза [160], антропогенного литогенеза.

неза [59], искусственного литогенеза [25], технолитогенеза [115], техноседиментогенеза [89, 90]. Указанные процессы – процессы техногенного литогенеза (техногенного осадочного петрогенеза) – наиболее ярко проявлены в промышленно-урбанизированных и горнопромышленных районах, где особенно активно происходит образование техногенных отложений, которые концентрируют значительные массы различных химических элементов и являются источниками их вторичного рассеяния, что в конечном счете, говоря словами В.И. Вернадского [17], меняет «вечный бег геохимических циклов» и часто порождает негативные, с экологической точки зрения, проблемы, непосредственно отражается на процессах аллювиального седиментогенеза, нарушая указанный выше «урегулированный механизм», и приводит к формированию в реках освоенных районов нового типа русловых отложений – техногенных илов, которые резко отличаются от фонового руслового аллювия морфологическим обликом, вещественным составом, физико-химическими и геохимическими свойствами [130, 162, 167, 168, 171, 176, 194, 232]. В существенной мере это обусловлено тем, что за последние 100–150 лет в сложившейся системе природопользования функции многих рек коренным образом изменились: в большинстве случаев они, особенно малые и средние реки, являются коллекторами сточных вод и загрязненного поверхностного стока, содержащих значительные количества осадочного материала. Модули твердого стока в таких районах возрастают (по сравнению с зональными значениями) на один-два порядка, при этом осадочный материал, поступающий в водотоки, характеризуется специфическим вещественным составом и высокими концентрациями химических элементов и их соединений [164, 191, 194, 213, 216, 222].

Одним из первых, кто научно подошел к проблеме образования техногенных отложений, был известный американский дипломат и политический деятель, филолог и лингвист, географ и один из пионеров природоохранного дела Дж. П. Марш. В 1864 г. в США была опубликована его книга [282], практически сразу же переведенная на русский язык [76]. Марш считал, что природа находится в «состоянии равновесия, которое, если не будет потревожено человеком, может оставаться неизменным, или с небольшими... колебаниями, на бесчисленное множество веков» [76, с. 29]. Однако человек «нарушает естественное равновесие, заменяя быстро действующими искусственными способами тот медленный способ, с помощью которого природа осушает поверхность и верхний слой речных бассейнов» [76, с. 379]. Эти изменения представляют собой «продукт совокупной, сложной деятельности сил, продолжавшийся длинный ряд поколений» [76, с. 15]. Марш приходит к выводу, что сейчас (середина XIX в. – Е.Я.) наблюдается «переход земной поверхности из естественного состояния в искусственное» [76, с. 55]. Он рассуждает также о рыхлых осадочных образованиях на суше, о наносах и современных отложениях водотоков, об активном заилении рек в результате создания на них запруд, о транспорте речных наносов, о региональной и глобальной денудации, о роли человеческой деятельности в ее интенсификации. В сущности, Дж. Марш одним из первых отметил три важнейших явления, свойственных техногенезу, – ускоренную денудацию земной поверхности, ускоренное осадконакопление и образование новых осадочных отложений (искусственные дюны, накопление обогащенных техногенными веществами речных отложений, промышленные отходы). В начале 1890-х гг. А.И. Воейков [21] в своих работах, посвященных воздействию человека на природу, сделал вывод, что человек коренным образом меняет количество, качество и распределение так называемых «сыпучих тел», в число которых он включал почву, пески и гальки на суши, взмученные в воде или подвижные ею твердые осадки (ил, песок, гальки), пыль, снег. Эти процессы и явления, способствующие увеличению твердого стока рек, составляют, по его мнению, одну из специфических и одновременно важнейших сторон деятельности человека. Примерно в это же время в программе комплексного изучения природы г. С.-Петербурга и его окрестностей, разработанной под руководством и при непосредственном участии В.В. Докучаева, впервые был четко поставлен вопрос о необходимости изучения речных наносов, формирующихся в городских водотоках в результате поступления в них сточных вод и отходов [197]. Несколько позже Э. Рек-

лю [112] подчеркнет, что образование речных наносов, происходящее постоянно на наших глазах, в ход которого вмешивается человек, представляет важное геологическое явление на Земле. В 1922 г. была опубликована книга английского геолога Р.Л. Шерлока [299], в которой автор рассмотрел изменения, происходящие в окружающей среде под влиянием деятельности человека. По его мнению, воздействие человека на природу имеет два аспекта – геологический и биологический. Шерлок рассматривает геологические аспекты человеческой деятельности, которую он классифицирует по принципу классификации других природных процессов, выделив, в частности, денудационную и аккумулятивную деятельность человека. Английский геолог подробно коснулся вопросов изменения земной поверхности под влиянием человеческой деятельности, особенно при добыче полезных ископаемых, при строительстве городов, при создании плотин и водохранилищ. Он сформулировал положение о том, что в результате человеческой деятельности на земной поверхности создаются новые типы горных пород (осадочных отложений) – отходы промышленной деятельности, а также такие образования, как металлические конструкции и металлы, кирпич, цемент, стекло и др. Шерлок приходит к выводу, что масштабы нарушения земной коры деятельностью человека вполне сопоставимы с влиянием природных процессов. В.И. Вернадский [17–19] показал, что человек не только резко изменяет геохимические условия биосферы, но и создает новые типы геологических образований и отложений, ранее в природе не существовавшие. Несколько позже А.Е. Ферсман [252] также придет к выводу, что техногенез обуславливает накопление на земной поверхности значительных по массе и совершенно новых в геохимическом отношении «продуктов» (промышленных отходов и т. д.).

Важнейшие особенности техногенного аллювиального седиментогенеза, материальные источники и процессы формирования техногенных речных илов, их вещественный состав и геохимические параметры установлены недостаточно полно. Например, в работе 5-го Всероссийского литологического совещания (2008 г.), целью которого являлось обсуждение «широкого круга вопросов эволюции процессов седиментогенеза и литогенеза в истории Земли», участвовало более 400 специалистов из многих городов России и ближнего зарубежья [149]. Всего было представлено 349 докладов, из которых только три (т. е. менее 1%) имели отношение к техногенному седиментогенезу. В большинстве известных публикаций, посвященных использованию речных отложений как компонента-индикатора техногенного воздействия на водотоки, речь идет о так называемом «загрязнении донных отложений», т. е. о поступлении в них поллютантов, так сказать, в чистом виде. Однако в действительности это «загрязнение» в большинстве случаев обусловлено формированием в руслах рек техногенных илов, которые являются основными носителями загрязняющих веществ и влияют на ход руслового процесса [163, 168, 176, 194, 247, 248]. Именно с этим явлением связаны многие экологические проблемы, в обиходе получивших название «загрязнение рек», решение которых зависит, прежде всего, от решения «проблемы техногенных илов». На необходимость изучения руслового процесса на участках рек, подверженных влиянию урбанизации, и физико-механических характеристик образующихся здесь речных наносов в последние годы указывается специалистами по русловым процессам (см., например, [3, 10, 11, 80, 133]). Известны попытки разработки геохимической классификации техногенных илов [88, 89]. Безусловно, в настоящее время проблему образования техногенных илов следует рассматривать и изучать в контексте общей проблемы осадконакопления в хозяйственно преобразованных речных бассейнах, проблемы, ставшей в настоящее время глобальной [146, 303]. В конечном счете именно интенсивность и масштабы проявления техногенного аллювиального седиментогенеза, основным материальным продуктом которого являются техногенные илы, определяют важнейшие эколого-геохимические особенности рек освоенных районов.

В предлагаемой работе рассматривается вещественный состав техногенных речных илов и их важнейшие эколого-геохимические особенности. В ее основу положены материалы, полученные автором в 1978–2012 гг. при проведении научно-методических и при-

кладных исследований, выполненных в соответствии с плановыми темами Института минералогии, геохимии и кристаллохимии редких элементов (ИМГРЭ) и Института геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН (ГЕОХИ РАН), заданиями Министерства геологии СССР, Роскомнедра и МПР РФ, постановлениями государственных структур, в рамках научных грантов и договоров с различными организациями.

1. Краткая характеристика основных районов и методов исследований

Наиболее детальные исследования условий формирования, вещественного состава и свойств техногенных илов были выполнены на реках Московской области (Пахра и ее притоки, Клязьма и ее притоки, р. Москва и др.), Республики Мордовия (Инсар и его притоки, Алатырь, Сура) и Центрального Казахстана (Нура и ее притоки). Указанные районы характеризуются, с одной стороны, высокой степенью техногенного освоения, проявляющейся в сочетании промышленных центров и узлов с сельскохозяйственными местностями, с другой стороны, наличием территорий, не затронутых явной хозяйственной деятельностью, что позволило получить материал, отражающий разную интенсивность техногенного воздействия на водные системы, и изучить ряд уникальных с эколого-геохимических позиций ситуаций, во многом обусловленных активным проявлением техногенного аллювиального седиментогенеза и его основного материального продукта – техногенных илов.

В пределах Московской области основной объем исследований был выполнен в бассейне р. Пахры (правом притоке р. Москвы), являющейся типичной малой рекой [1, 73]. Длина Пахры составляет 135 км, площадь водосборного бассейна – 2720 км². Бассейн ее расположен на стыке двух физико-географических провинций – Смоленско-Московской и Москворецко-Окской. Материалы геологической съемки свидетельствуют о том, что породы, оказывающие основное влияние на ландшафт, характеризуются бедностью минерального состава и содержанием большинства химических элементов в пределах их кларка [167]. Главным типом рельефа междуречных пространств является моренная суглинистая (реже песчаная) слабовсхолмленная равнина, расчлененная достаточно густой эрозийной сетью, представленной балками и оврагами с широким плоским дном и пологими задернованными склонами. До 50% территории бассейна покрыто смешанными лесами на дерново-подзолистых почвах. Рисунок гидросети в пределах бассейна Пахры довольно сложный, поскольку водотоки пересекают участки с развитием трещиноватых пород, где направление их русла приобретает ломаный характер. Пахра сильно меандрирует, коэффициент извилистости её русла составляет 1,6. Абсолютная отметка высоты района истока реки достигает 211 м, устья – 110 м; средний уклон 0,00075, но в действительности продольный профиль реки представляет собой ломаную кривую, поскольку наряду с углублениями (до 6–8 м) в русле встречаются острова и перекаты, а падение на отдельных участках заметно отличается от среднего, достигая местами 0,001 [1, 113]. В верховьях долины Пахры имеет вид плоского неглубокого понижения. В 25–30 км от истока начинается заметный рост высоты берегов, здесь река вступает в более узкую и глубокую долину, склоны которой сравнительно симметричны; река течет в коренных берегах, иногда поднимающихся над ней на 25–30 м. Ширина речной долины редко достигает 1 км. Ниже г. Подольска (у с. Стрелково) Пахра вливается в Битце-Рожайское расширение, которое тянется на северо-восток до с. Белеутово, имея длину около 9 км и ширину на отдельных участках до 3 км. Ниже этого отрезка Пахра протекает в сравнительно узкой долине, придерживаясь её правого борта. Долина Пахры имеет три надпойменные террасы и три уровня поймы. Режим и водность Пахры, которая относится к восточно-европейскому типу рек с преимущественно снеговым питанием, типичны и нормальны для малых рек Центральной России [113]. Средний годовой расход ниже г. Подольска составляет 9,95 м³/с, годовой модуль стока – 5,65 л/с/км², модуль твердого стока – 5–30 т/км²/год. В весеннее половодье стекает от 40 до 75% водного стока. Зимний сток является постоянным и обыч-

но составляет менее 10% годового стока. Летне-осенний сток относительно разнообразен и в отдельные дождливые годы достигает размеров весеннего половодья. В подземном питании реки участвуют горизонты меловых, юрских и каменноугольных вод, а также грунтовые воды. В последние десятилетия в водном питании р. Пахры важную роль играют отводимые в нее (обычно по ручьям и малым водотокам) сточные воды промышленных объектов, городов и поселков (гг. Апрелевка, Троицкий, Подольск, Домодедово, Щербинка, пос. Троицкий, Львовский и др., аэропорты Внуково и Домодедово и др.). Особенно значительный объем сточных вод поступает в р. Пахру в районе г. Подольска, где расположены крупные предприятия (пищевой промышленности, заводы аккумуляторный, механический, электромеханический, кабельный, химико-металлургический, микропроводов, строительных материалов и др.). Здесь основной сброс промышленно-бытовых сточных вод осуществляется с городских очистных сооружений по руч. Черному. В данном случае мы имеем типичное для многих городов сопряжение: городские очистные сооружения (основной источник поставки сточных вод) – руч. Черный (коллектор сточных вод) – р. Пахра, принимающая промышленно-бытовые сточные воды (зона техногенного загрязнения). Небольшой объем сточных вод сбрасывается (или сбрасывался) в р. Пахру по системе малых водотоков, впадающих в нее выше и ниже руч. Черного (ручьи Болыничный, Плещеевский, Висенский и др.). Ниже г. Подольска на правом берегу Пахры расположена (ныне рекультивируемая) Щербинская свалка бытовых и промышленных отходов, которая дренируется р. Канопелькой и (до рекультивации) небольшими ручьями. В указанном выше сопряжении необходимо различать зону смешения сточных и речных вод и зону распределения загрязняющих веществ природными факторами миграции. В свою очередь, зона смешения состоит из верхнего и нижнего участков. Верхние участки чаще всего представляют собой ручьи, принимающие сточные воды с городских очистных сооружений (в нашем случае – руч. Черный). Здесь происходит смешение всех видов сточных и поверхностных вод, а геохимические параметры водного потока в существенной мере зависят от режима поступления и состава сточных вод. В пределах нижних участков данной зоны осуществляется непосредственное смешение стоков с речными водами, а характеристики потока зависят, прежде всего, от степени разбавления стоков природными водами. В зоне распределения геохимические параметры водного потока в большей степени определяются природными факторами миграции, способствующими рассеиванию и пространственно-временной дифференциации поллютантов, трансформации их форм нахождения, перераспределению загрязняющих веществ между различными компонентами речной среды. Именно здесь активно развиты процессы техногенного седиментогенеза, основным материальным продуктом которых являются техногенные илы.

В пределах Республики Мордовия основной объем исследований выполнен на реках Инсар, Алатырь и Сура. Длина Инсара – 168 км, площадь бассейна – 4020 км², многолетний средний расход воды в районе Саранска составляет 6 м³/с [33, 114, 147]. Наибольшая доля стока приходится на весеннее половодье, минимальные расходы воды фиксируются либо в зимнюю межень, либо в летне-осенний период. Инсар – типичная равнинная река, русло и сток которой формируются в лесостепной зоне. Питание реки преимущественно снеговое, некоторое участие в нем принимают грунтовые и дождевые воды, а в последние годы – промышленно-бытовые сточные воды, доля которых в среднегодовом речном стоке достигает 20–25%. В пределах территории бассейна, примыкающей к руслу реки, развиты преимущественно выщелочные и оподзоленные черноземы, местами (в верховьях) встречаются серые и темно-серые лесные почвы, в нижней части – аллювиальные почвы. Существенная часть поймы распаханна. Вода из Инсара используется для орошения пойменных угодий, в животноводстве, в приусадебном хозяйстве. Основная доля сточных вод сбрасывается в Инсар с городских очистных сооружений (ГОС), расположенных на левом берегу реки (северная окраина Саранска). Сточные воды также поступают в реку с локальных заводских очистных сооружений (ЛОС) по р. Лепелейке, дренирующей южную промзону города (заводы медицинского оборудования, электроники, по производству пи-

ва и безалкогольных напитков), и руч. Никитинскому, принимающему сток центральной промзоны (заводы кабельный, электроламповый, механический, инструментальный, медицинских препаратов, автосамосвалов, стройматериалов и др.). В черте г. Саранска и его промышленных пригородов находится участок Инсара от места впадения в него р. Лепелейки (южная граница города, примерно 55 км от истока Инсара) до створа ГОС (северная граница города, ~ 75 км от истока). С геоморфологической точки зрения русло Инсара в пределах и ниже г. Саранска характеризуется благоприятными условиями для аккумуляции наносов, что обусловлено как естественными, так и искусственными факторами. Так, в районе Саранска речная долина расширяется до 1–2 км, в устьевой части до 3 км. Русло реки здесь широкопойменное; средняя ширина его в межень колеблется в пределах 18–22 м. Обычные максимальные глубины – 1,9–2,2 м (иногда до 4 м). Ниже города продольный профиль русла выполаживается, при этом по направлению к устью заметно снижается доля прямолинейных участков. Например, коэффициент извилистости русла в верховьях реки не превышает 1,1 (прямолинейное русло), в пределах города достигает 1,3 (умеренно извилистое), ниже – 1,5, в предустьевой части – 1,6 (сильно извилистое русло), что способствует аккумулярованию наносов. В черте города на р. Инсар существует плотина, высота которой составляет 4 м, а длина зоны подпора – 8–9 км. В низовьях Инсара сохранились остатки плотины малой ГЭС. В 75 км ниже ГОС Инсар впадает в р. Алатырь (левый приток Суры, бассейн Волги). Длина Алатыря – 296 км, площадь бассейна – 11,2 тыс. км², средний годовой расход в районе основного участка наблюдений (~ 70 км ниже устья Инсара) – ~ 40 м³/с. Максимальный сток приходится на весеннее половодье, минимальный – на зиму. Сток Алатыря примерно на 25% формируется за счет стока Инсара. На р. Суре исследования осуществлялись в створе д. Марьяновки, что выше пос. Бол. Березняки (район Сурского водозабора). Этот участок реки расположен в краевой части зоны влияния поступающих в р. Суру сточных вод г. Пензы (~ 150 км выше по течению). Длина Суры – правого притока Волги – составляет 841 км, площадь бассейна – 67,5 тыс. км²; средний расход в створе с. Кадышево (~ 50 км ниже пос. Б. Березняки) – 90,8 м³/с. Максимальный сток приходится на весну, минимальный – на зиму [114].

Нура – крупнейшая река Сарыарки (Казахского мелкосопочника) – впадает в систему Тенгиз-Кургальджинских озер, где находится Кургальджинский заповедник, нормальное функционирование которого зависит от поступления речных вод [35, 54, 98, 140]. Нура входит в сложную водохозяйственную систему Центр. Казахстана, основным стержнем которой является действующий с 1974 г. канал Иртыш-Караганда – уникальное инженерно-техническое сооружение. С начала 1990-х гг. в эксплуатации канала возникли трудности (недостаточное снабжение его технических систем электроэнергией), что привело к уменьшению водообильности Нуры и заметному снижению уровня воды в русле. Еще один канал – Нура-Ишим (построенный в 1974 г.) – должен был обеспечить подачу воды в районы г. Астаны. На р. Нуре создано два крупных водохранилища: Самаркандское (в районе г. Темиртау) и Интумакское (60–70 км ниже по течению), имеется Самарский гидроузел (110 км ниже Темиртау). Вода из Нуры и созданных на ней водохранилищ длительное время использовалась (и используется) для орошения расположенных на пойме сельскохозяйственных угодий, приусадебных участков, дачных поселков. Некоторые сельские поселения снабжаются водой из грунтовых горизонтов, приуроченных к аллювиальным отложениям. Река и водохранилища используются для любительского и коммерческого лова рыбы. В 1986 г. началось (давно запланированное) строительство 2-й очереди канала Иртыш-Караганда – от р. Нуры и далее в районы Джезказгана (канал Караганда–Джезказган). В соответствии с проектом участок русла Нуры, протяженностью примерно 110 км (от Темиртау до Самарки), предполагалось использовать в качестве естественной трассы, связывающей оба канала, но именно этот участок реки отличается чрезвычайно интенсивным уровнем загрязнения ртутью, которая длительное время и в значительных количествах (до 60–70 т в год) использовалась (как катализатор) на заводе «Карбид» при производстве ацетальдегида [171, 173, 274, 275, 306]. Грубые оценки показыва-

ют, что за все время функционирования ацетальдегидного производства до 500 т ртути поступило в составе сточных вод в р. Нуры, около 150 т ртути эмитировало в атмосферу (особенно при термической регенерации ртутьсодержащего шлама, который с 1977 г. стал отправляться на вторичную переработку на Никитовский ртутный комбинат), порядка 250 т аккумулировано в шламах полей усреднения (на очистных сооружениях), до 100–150 т (возможно, больше) находится в шламохранилищах «Карбида» (болото Жаур и др.), в осадках сточных вод осталось до 300 т ртути (судьба большей части этой ртути неизвестна). В сумме это дает не менее 1300 т общих безвозвратных потерь ртути (по данным администрации завода «Карбид», к 1986 г. общие технологические потери ртути на предприятии составляли порядка 1200 т). В р. Нуру, кроме того, поступали сточные воды крупного металлургического комбината (КМК) и КарГРЭС-1 (работающей на угле), расположенных в г. Темиртау. В свое время в реку даже осуществлялся прямой сброс шламовых вод указанной ГРЭС, содержащих до 2500 мг/л взвешенных веществ (по сути, угольной золы, объемы эмиссии которой в водоток оцениваются в нескольких миллионов тонн); известны многочисленные аварийные сбросы отходов с золоотвалов, шламохранилищ и с очистных сооружений города. В 1986–1988 гг. и в 1997–1998 гг. на реке Нуре в зоне влияния г. Темиртау были изучены техногенные илы, эпифитовзвесь, различные разновидности промышленных отходов и почвы, являющиеся материальной основой техногенных илов, интенсивно развитых в русле р. Нуры.

Общие принципы эколого-геохимических исследований состояния окружающей среды изложены в публикациях [111, 126, 174, 181, 182, 183, 200, 238, 250]. Методические приемы геохимического изучения процессов и последствий техногенного загрязнения водных систем детализированы в [123, 128, 193]. Ниже кратко излагаются особенности методики организации пробоотбора, предварительной обработки геохимических проб и их химико-аналитических исследований. Уточнение методических приемов отбора проб, их обработки, анализа, интерпретации фактических данных дается непосредственно при изложении полученных результатов. На всех указанных выше объектах осуществлялось геохимическое картирование донных отложений водотоков (в пределах промышленно-урбанизированных территорий обычно применялась маршрутная съемка с шагом отбора проб донных отложений в 250 м). Для установления техногенных геохимических ассоциаций, свойственных различным источникам загрязнения, в зоне влияния последних отбор проб осуществлялся с шагом в 10–20 м. Для получения относительно надежных характеристик техногенных геохимических ассоциаций формировались выборки с числом проб не менее 30 [111]. Руслловые отложения, представленные разновидностями песков, отбирались из верхнего (до 20–30 см) пластиковым совком; пробы техногенных илов – пластиковым совком или (при опробовании на всю мощность) буром ТБГ-1. Отбор проб осадков сточных вод и промышленных шламов осуществлялся с помощью бура ТБГ-1, верхнего горизонта почв – пластиковой лопаткой, пробы из почвенных шурфов – почвенным ножом. Масса отбираемого в каждую основную пробу материала (в мешочки из белой хлопчатобумажной ткани) составляла не менее 300 г.

Предварительная подготовка проб донных отложений и других осадочных образований к аналитическим исследованиям осуществлялась по известным методикам [123, 126]. Сушку проб производили на воздухе в тени в хорошо проветриваемых условиях (с периодическим – 3–4 раза в день – размятьем каждой пробы). Затем пробы просеивались через сито (из капрона или дюрала) с диаметром отверстий 1 мм, квартовались и помещались в пакеты из кальки, контрольные дубликаты – в пакеты из крафт-бумаги. Пробы одной и той же выборки упаковывали в полиэтиленовый пакет с целью снижения вероятности вторичного заражения при их хранении и транспортировке. Предварительная подготовка проб к дальнейшим аналитическим исследованиям производилась в максимально короткие сроки. В ходе подготовки к анализам пробы донных отложений, предназначенные для исследования в них распределения ртути, только лишь просеивались через сито (т. е. не растирались до пудры). «Свежие» пробы отложений на гранулометрический анализ и изу-

чение форм нахождения химических элементов помещались в пластиковые контейнеры. Пробы донных отложений для выделения из них иловых вод отбирались в белые пластиковые ведра. Во всех случаях непосредственно на точке опробования осуществлялось морфологическое описание отбираемого в пробу материала. С целью получения значимых навесок речной взвеси пробы воды объемом 120–160 л отстаивались в течение суток в белых полиэтиленовых баках; затем вода сливалась при помощи сифона; осадок (т. е. взвесь) высушивался на воздухе и помещался в стеклянные бюксы. В дальнейшем полученная таким способом сепарационная взвесь использовалась для силикатного анализа, определения в ней широкого круга химических элементов и установления форм нахождения металлов.

На р. Нуре, кроме стандартного маршрутного опробования, был применен новый прием – так называемый метод поперечного створового опробования техногенных илов. Суть этого приема заключается в следующем. Поперек русла реки закладывается гидрологический профиль (створ), на котором выполняются промеры (через 1 м) глубин. Одновременно проводится описание литологии выстилающих русло донных отложений. Затем буром ТБГ-1 с лодки (перемещающейся по размеченному тросу, закрепленного поперек русла, что позволяет четко фиксировать точку отбора на створе) производится отбор донных отложений по так называемым вертикалям опробования. Количество последних определяется шириной русла, его литологической структурой и гидродинамикой водотока. На каждой вертикали отбирались пробы техногенных илов, как правило, по слоям (горизонтам) 0–20 см, 20–40 см, 40–60 см и т. д. до коренного аллювия, который также опробовался. Пробы типичного руслового аллювия (разновидности песков) отбирались обычно из верхнего слоя (мощностью до 20–30 см). Кроме того, вблизи каждого створа (~ 100 м выше и ниже по течению) на характерных участках русла дополнительно отбирались пробы донных отложений. Особенно тщательно опробовались заливы, затонины, побочни, прирусловые отмели, участки интенсивного развития водной растительности, т. е. места, где реально можно было ожидать аккумуляцию техногенных илов. При всей своей трудоемкости такое опробование позволяет выявить трехмерную структуру зон загрязнения, фиксируемых русловыми отложениями, практически исключить вероятность ошибки, возникающей при отборе единичной пробы у уреза воды (что, как правило, практикуется при оценках степени загрязнения), и объективно оценить масштабы техногенного осадко-накопления и соответственно уровень загрязнения реки. В 1986 г. на отрезке р. Нуры от Самаркандского водохранилища до п. Самарки (протяженностью ~ 105 км) было заложено 34 створа. В 1997 г. створовое опробование было выполнено с регулярным шагом: на первых 25 км от Самаркандского водохранилища створы закладывались с шагом 250 м, далее (до верховьев Интумакского водохранилища) – через 1 км. Общая протяженность изученного отрезка р. Нуры составила около 80 км, на котором было заложено 156 поперечных створов. Метод поперечного створового опробования техногенных илов был также применен на река Инсар, Алатырь, Сура и на отдельных участках р. Пахры.

На рис. 1 приведена схема расположения опорных участков отбора проб донных отложений на р. Пахре в районе Подольска. На каждом из участков проба отложений формировалась из 3–5 частных образцов, отобранных вблизи заданной точки опробования, расположенной в 1–2 м от уреза воды. Указанные пробы (после соответствующей подготовки) использовались для гранулометрического анализа, для исследования группового состава органического вещества, форм нахождения металлов и состава иловых вод. На рис. 2 приведена схема г. Саранска и его окрестностей. Здесь пробы осадков сточных вод (слой 20–80 см, выборка 20 проб) отбирались из карт иловых площадок, расположенных вблизи ГОС. Каждая проба составлялась из 3–5 частных проб (масса пробы – не менее 0,5 кг). Пробы промышленных шламов отбирались на локальных (заводских) очистных сооружениях (масса пробы – до 1 кг). В пределах городской черты отбор проб техногенных илов (обычно верхний – 0–40 см – их слой) осуществлялся с шагом 250 м. На опорных участках русла р. Инсар илы опробовались (с учетом их стратификации) на всю мощность

залегания (т. е. до коренного русла): участок I – ниже р. Лепелейки (принят за нулевую отметку, далее указаны расстояния от него, а в некоторых случаях – населенный пункт, ближайший к участку отбора проб); II – центр Саранска (8 км); III – ниже ручья Никитинского (11 км); IV – выше ГОС (17 км); V – 0,2 км ниже ГОС (19,5 км), VI – 24 км; VII – 30 км, с. Мал. Елховка, VIII – 38 км, с. Шувалово, IX – 49 км, пос. Ромоданово, X – 62 км, с. Пушкино, XI – 92 км, устье Инсара; участок XII – р. Алатырь, краевая часть зоны техногенного осадконакопления (~ 70 км ниже устья Инсара). Пробы фоновых почв (черноземы оподзоленные и выщелоченные) и фоновое русловое аллювия (слой 0–30 см) были отобраны в верховьях Инсара, где отсутствуют прямые техногенные источники загрязнения.

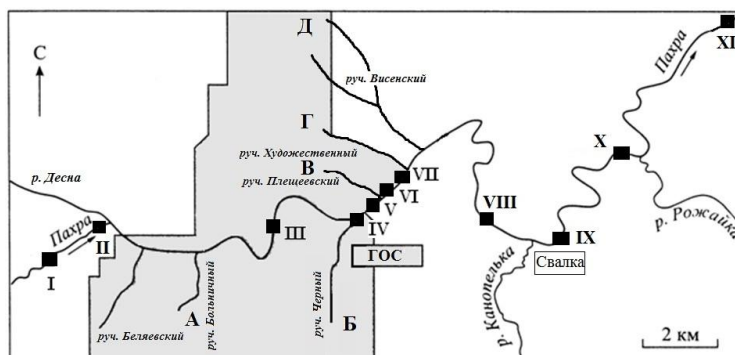


Рис. 1. Схема отбора проб на р. Пахре в районе г. Подольска: А – Д – основные промзоны; ГОС – городские очистные сооружения; Свалка – Щербинская свалка отходов; I – XI – опорные участки отбора проб отложений: на гранулометрический анализ (I – IV, VII – IX, XI), групповой состав органического вещества (II, III, V – VIII, X), формы нахождения металлов в илах и иловые воды (I, IV, V, VII, VIII, XI).

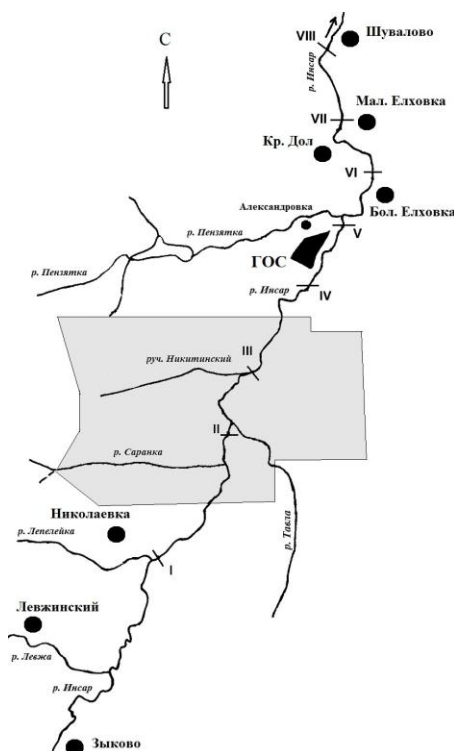


Рис. 2. Схема г. Саранска и его окрестностей. Римскими цифрами показано расположение опорных участков опробования техногенных илов; ГОС – городские очистные сооружения.

На каждом объекте исследований с целью получения сведений о вещественном составе и геохимических особенностях фонового руслового аллювия особо изучались участки гидросети, неподверженные прямому техногенному воздействию [123, 193, 251].

Химико-аналитические исследования проб аллювия, техногенных илов, осадков сточных вод, шламов, сепарационной взвеси, почв выполнялись следующими методами. Валовые концентрации Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Mo, Ag, Cd, Pb, Bi определялись атомной абсорбцией; Hg – беспламенной атомной абсорбцией; Rb, Sr – пламенной фотометрией; Th, U – рентгеноспектральным методом; Se – флуориметрическим; Tl – экстракционно-фотометрическим; B, F, Ti, V, Ge, As, Zr, Sn, Sb, Ba, W – количественным эмиссионным спектральным методом; Li, Be, P, Sc, Ga, Sr, Y, Nb, La, Yb – приближенно-количественным эмиссионным спектральным методом. Компоненты петрохимического состава отложений (силикатный анализ) исследовались по стандартным методикам (сочетание гравиметрического, объемного комплексонометрического, потенциометрического, пламенно-фотометрического, фотоколориметрического методов). Для контроля 20% проб (в каждой выборке) исследовалось групповым количественным эмиссионным спектральным методом на 17 элементов и 10% проб – атомно-абсорбционным методом (Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb). Компоненты петрохимического состава отложений (классический силикатный анализ) исследовались по стандартным методикам. Гранулометрический анализ отложений проводился стандартным водно-ситовым методом: фракции крупнее 0,25 мм отделялись с помощью сита, более мелкие частицы – отмучиванием и пипеточным способом. Исследование распределения химических элементов в гранулометрических фракциях осуществлялось атомной абсорбцией и количественным спектральным методом. Для установления и интерпретации форм нахождения металлов в отложениях (ОСВ, илы, взвесь) использовались различные варианты фазового анализа [109, 125, 126]. Результаты анализов даются на сухую массу образца. Статистическая обработка фактического материала заключалась в расчете стандартных параметров распределения химических элементов в том или ином компоненте, в частности, среднего содержания элементов (среднее арифметическое), коэффициента вариации V_R (по среднему квадратическому отклонению), коэффициентов корреляции и др., а также различных показателей.

На всех объектах детальных исследований (бассейны рек Пахры, Инсара и Нуры) был также выполнен обширный комплекс гидрохимических исследований, направленных на изучение особенностей поставки широкой группы химических элементов в водотоки, их пространственно-временного распределения, миграции и форм нахождения в речной воде, речной взвеси, эпифитовзвеси, интенсивности накопления в макрофитах. Основные результаты этих исследований изложены в публикациях [126, 127, 129, 169–173, 175, 177, 185, 196, 199, 204, 215, 230]. Они, в частности, указывают на то, что техногенное воздействие на водотоки обуславливает формирование своеобразной среды аллювиального осадконакопления. Речные воды в техногенных ландшафтах отличаются повышенными содержаниями главных ионов и биогенных элементов, а также нарушением количественного природного соотношения между ними. Это сопровождается ростом минерализации, жесткости и в конечном счете приводит к техногенной метаморфизации поверхностных вод, к появлению их аazonальных химических типов, групп, классов на относительно небольшой по площади территории. Загрязненные речные воды характеризуются высокими содержаниями органических (растворенных и взвешенных) веществ. Особенно возрастает количество легкоокисляющейся органики, а также нефтепродуктов, что сопровождается образованием поверхностных пленок, как правило, обогащенных химическими элементами. В водах наблюдается увеличение концентраций многих химических веществ (в том числе, тяжелых металлов), что особенно проявляется в возрастании количества (удельного и относительного) их взвешенных форм миграции. Последнее явление в существенной мере обусловлено как повышенной мутностью речных вод, так и (особенно) резким ростом удельных концентраций химических элементов в речной взвеси. При этом большинство элементов отличается иным, нежели в фоновых условиях, балансом взвешенных и

растворенных форм миграции. Для состава речных вод характерна выраженная неоднородность распределения содержаний поллютантов, проявляющаяся как в пространственном (вниз по руслу от источника загрязнения), так и во временном аспекте (в интервалах наблюдения «часы-сутки-сезон»). В общем случае для зоны техногенного загрязнения характерна слабощелочная среда, однако залповые сбросы сточных вод, половодья и паводки могут сопровождаться заметными изменениями показателя pH (как в сторону уменьшения, так и в сторону увеличения). Неоднородность распределения химических элементов проявляется также в динамичном (в пространственно-временном аспекте) характере соотношения их взвешенных и растворенных форм миграции, в варьировании относительной доли основных форм нахождения металлов в речной взвеси и эпифитовзвеси. Все это создает своеобразную пространственно-временную физико-химическую пестроту (мозаичность) речных вод и, соответственно, динамичный, изменчивый характер геохимических условий аллювиальной обстановки осадконакопления. Физико-химическая пестрота условий осадконакопления осложняется, особенно на ближних к источникам воздействия участках русла, развитием гидродинамической турбулентности в речном потоке, обусловленной изменчивым характером режима поступления в реку сточных вод, в свою очередь отличающихся неоднородностью состава. Поступающая в реки в составе сточных вод взвесь в существенной мере выводится из водного потока в результате гидравлического осаждения, особенно на ближних к источнику загрязнения участках русла. Геохимические условия аллювиальной среды техногенного осадконакопления благоприятны для развития процессов сорбции, коагуляции, соосаждения, что имеет значение для образования техногенных отложений и выведения химических элементов из миграционного потока.

2. Особенности морфологии и строения техногенных илов

Техногенные илы представляют собой темно-серые или черные, иногда с прослоями пепельного цвета отложения, сверху мягкие (часто в виде своеобразной насыщенной суспензии), книзу более плотные, пластичные, с неприятным запахом (фекальным, химическим, иногда в нижних их слоях фиксируется слабый запах сероводорода), маслянистые, жирные на ощупь [167, 171, 173, 194, 208]. Нередко в толще техногенных илов встречаются прослои серого или черного песка. Илы пачкаются и при длительном контакте оказывают раздражающее воздействие на кожу рук и разъедающее действие на резину (перчатки, сапоги, лодку). Вертикальная мощность илов, развитых в ручьях, малых и средних реках, изменяется от первых сантиметров до 3–3,5 м. Особую разновидность илов представляют наилки (мощностью до 1–3 см), формирующиеся на прирусловых отмелях. В основной своей массе техногенные илы обладают липкостью и пластичностью, что свидетельствует о наличии значительных сил молекулярного притяжения между слагающими их частицами, обуславливающих, в свою очередь, связность и повышенную устойчивость отложений к размывающему действию водного потока, а также малую величину скорости фильтрации через их (особенно нижнюю) толщу. Как правило, такие отложения при изъятии их трубчатым буром сохраняют свою структуру, а при высыхании – приданную им форму. Природа липкости и пластичности, способствующих увеличению связности основной массы илов, в существенной мере связана с присутствием в них коллоидных пленок, различных («техногенных») органических веществ (нефтепродуктов, синтетических масел, полициклических ароматических углеводородов и их производных, синтетических поверхностно-активных веществ и др.), жиров, азотистых соединений, а также волокнистых веществ. Взмучивание илов сопровождается газовойделением и появлением на водной поверхности ирризирующих, маслянистых пятен и пленок, а в стеклянной емкости с такой водой после ее отстаивания наблюдается эффект Тиндаля (опалесценция).

В местах своего максимального накопления техногенные илы, как правило, обладают определенной стратификацией. Верхний слой илов (~ 0–20 см) чаще всего представля-

ет собой хлопьеобразную суспензию (можно сказать, насыщенный коллоидный раствор, гидрозоль), иногда жидкотекучую массу органоминерального состава, своеобразную смесь осевших из воды минеральных и органических взвешенно-коллоидных частиц, гидролизатов, оксидатов и т. д. Поскольку объем жидкости, приуроченной к этому слою часто превышает объем твердого материала, то подобное образование может быть названо коагелем. Формирование такого слоя приводит к тому, что поверхность раздела между водным потоком и собственно отложениями выражена недостаточно четко. Судя по всему, именно в этом слое активно идут процессы коагуляции и образования, например, аморфных гидроксидов металлов и комплексов (органика-минеральные частицы; органика-карбонаты-глинистые минералы и т. п.), в которых участвуют вновь осаждающееся вещество и влекомые наносы, относительно прочно захватываемые структурой коагеля. Здесь же, безусловно, активно протекают и процессы сорбции, что приводит к увеличению скорости окисления органического вещества. Так, есть сведения [132], что за счет сорбции скорость окисления органики в водоемах возрастает на 10–15%. Постоянное вхождение в данный слой транспортируемых потоком взвешенных частиц, в том числе в результате кольматации, снижает их кинетическую (седиментационную) устойчивость, приводит к развитию адгезии и самопроизвольному укрупнению частиц, осаждению даже очень тонких из них, и, как следствие, к дальнейшему агрегированию и связыванию накапливающихся в русле илистых отложений. В частности, согласно [80], присутствие в водном потоке тонкой взвеси (типичное явление для городских рек) обуславливает кольматацию дна русла, вследствие чего грунты приобретают связность и размываются только при очень больших скоростях течения. Кроме того, наличие в потоке мелкой взвеси уменьшает гидравлическое сопротивление и турбулизацию потоков [22], что также повышает устойчивость образующихся техногенных илов к размыву. Поступлению частиц мелкой взвеси в верхний слой илов способствует и существование так называемого вязкого подслоя водного потока, в пределах которого скорости движения относительно малы, а размер частиц взвеси меньше толщины этого подслоя [11]. Значение имеют и поверхностные когезионные силы, возникающие при сближении мелких оседающих частиц с более плотными нижними слоями илов и затрудняющие повторный подъем твердых частиц. В следующем слое (~ 20 – ~ 60 см) илов вязкость их возрастает, пористость уменьшается, а твердое вещество уже преобладает над жидкостью. Тем не менее наличие в илах достаточного количества воды все еще мешает контакту их отдельных частиц. Поэтому здесь формируются илы со своеобразной ячеисто-хлопьевидной («кашеобразной») структурой и, как правило, вязкотекучей консистенцией. Еще ниже, в слое 60–70 – 100–120 см, следуют уже менее обводненные, более агрегированные и более плотные илы, преимущественно с липкопластичной консистенцией. В самых нижних слоях (110–120 – 300–350 см) во многом из-за гравитационного уплотнения и потери свободной, рыхлосвязанной и отчасти коллоидно-связанной воды и снижения содержания органических веществ (вследствие их минерализации) пористость отложений заметно уменьшается; происходит перегруппировка частиц структуры илов и увеличение числа контактов между твердыми частицами, которые способны соединяться в более крупные агрегаты, в результате чего отложения становятся более плотными, приобретают вязкопластичную консистенцию. Твердая фаза илов уже заметно преобладает над жидкой. Не исключено, что прогрессирующее гравитационное уплотнение илов приводит к иммобилизации части свободной воды, переходящей в коллоидно-связанную воду.

Масштабы распространения техногенных илов в реках промышленно-урбанизированных районов значительны. Так, на реках Центральной России в природных (естественных) условиях преобладают песчаные наносы [113, 119, 192]. Например, русла многих рек Московской области около 60 лет назад были в основном выстланы песчаными отложениями – разновидностями песков (чаще всего среднезернистыми) с включениями более крупного материала и присутствием незначительных количеств глинистых частиц и органических веществ [1, 113]. Все это является следствием преимущественно механиче-

ского накопления осадочного материала, что обуславливает формирование, по В.А. Кузнецову [61], литогенной фации руслового аллювия. В настоящее время в зонах влияния городов, промышленных и сельскохозяйственных объектов на значительных участках рек развиты техногенные илы и близкие к ним по морфологии отложения. Они широко распространены в р. Москве и ее притоках в пределах г. Москвы, в р. Пахре и ее притоках (особенно в зонах влияния гг. Троицка, Апрелевки, Подольска, Щербинки, Домодедово, п. Львовского и др.) (рис. 3), в р. Клязьме и ее притоках (особенно в районе гг. Щелково, Ногинска, Электростали и др.), а также в руслах многих других рек и ручьев, являющихся приемниками и коллекторами сточных вод и поверхностного стока с освоенных территорий [167, 193, 08, 209]. Интенсивность поступления в реки техногенного осадочного материала может быть настолько существенной, что илы формируются даже в пределах динамичных участков сброса городских сточных вод в реки (рис. 4).

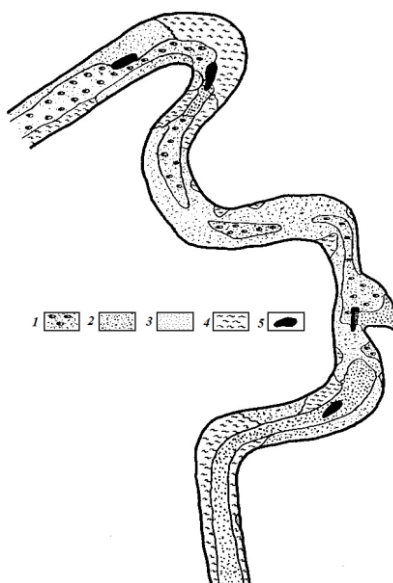


Рис. 3. Литологическая схема русла р. Пахры, 9 км ниже г. Подольска: 1 – гравийно-галечные отложения с песчаным заполнителем; 2 – крупнозернистые пески; 3 – тонкие илистые пески; 4 – техногенный ил; 5 – острова; 6 – граница отмели.

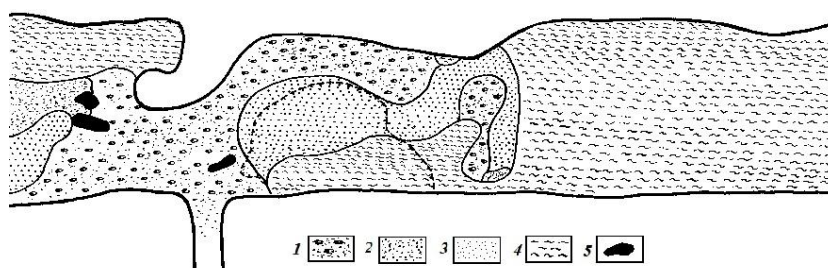


Рис. 4. Литологическая схема русла р. Пахры в месте впадения руч. Черного, по которому осуществляется сброс сточных вод г. Подольска (условные обозначения – см. рис. 3).

В Мордовии в пределах участков речной сети, расположенных вне зон прямого техногенного воздействия, русла рек также сложены преимущественно песчаными наносами. Например, русловые отложения, развитые в верховьях р. Инсар, представлены крупно- и среднезернистыми песками с обилием гравия, гальки, иногда дресвы и щебня и с незначительной примесью глинистых частиц [181, 184, 190, 194, 224, 251]. В зонах влияния городов и поселков в водотоках широко распространены техногенные илы. Так, они выстила-

ют значительную часть русла Инсара и его притоков (р. Лепелейка, руч. Никитинский, р. Саранка и др.), дренирующих территорию г. Саранска и его окрестности. В пределах городской части гидросети вертикальная мощность илов изменяется от 0,2–0,3 до 1–1,2 м, причем максимальные значения характерны для участков русла Инсара, расположенных ниже впадения в него р. Лепелейки и руч. Никитинского. Ниже сброса сточных вод с очистных сооружения г. Саранска илы практически полностью слагают русло Инсара, а их мощность на отдельных участках достигает 2–3,5 м. Обычно максимальные скопления техногенных илов наблюдаются у берегов (рис. 5); стрежневые части речного русла, как правило, выстланы разнородным песком с галькой, щебнем, гравием, дресвой, но с обилием частиц ила, играющих роль своеобразного наполнителя в основной толще отложений. Скопления техногенных илов (до 1,2–1,5 м) в форме относительно крупных линз и грядоподобных образований прослеживаются до устья р. Инсар; илы прибрежные отмели (типа побочней), небольшие осередки, активно накапливаются в затонинах и плесовых ложинах, на низкой пойме, особенно при развитии в ее пределах зарослей, образуемых как макрофитами, так и наземными растениями. Иногда илы тонким слоем (до 2–3 см) перекрывают морфологически хорошо выраженные прибрежные песчаные отмели.

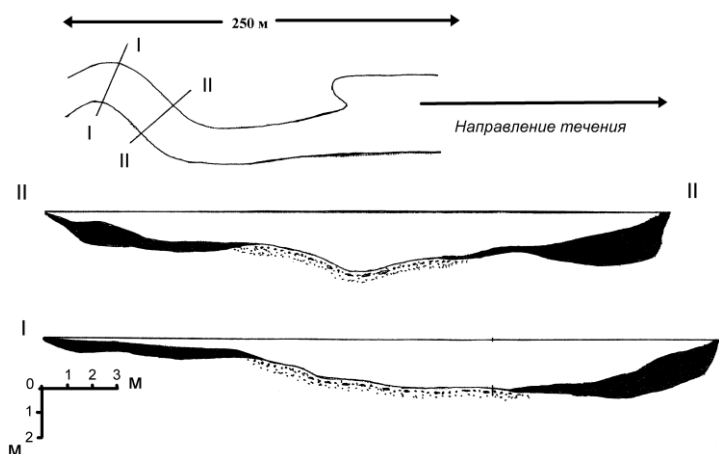


Рис. 5. Поперечный профиль через русло Инсара, участок VIII (см. рис. 5); сплошным темным цветом показано расположение техногенных илов; прочее – песчано-гравийные отложения с включениями частиц техногенного ила.

В устье Инсара илы образуют прирусловые отмели, а также конус выноса, где их вертикальная мощность достигает 1–1,2 м. Расчеты показывают, что объем техногенных илов в русле Инсара составляет $\sim 0,8\text{--}0,9$ млн. м^3 . Илы развиты (на отмелях, вдоль берегов, в затонинах, в зарослях макрофитов) и в русле Алатыря, в который впадает Инсар; накопление илов идет даже в 50–70 км ниже устья Инсара (в районе г. Ардатова). Здесь они прослеживаются в виде линзообразных скоплений мощностью до 0,8–1,2 м у берегов, выстилают значительные части русла (слоем до 20–30 см) или прибрежные отмели, встречаются в пределах стрежневых участков русла, являются наполнителем в песчано-гравийных отложениях. Даже в более крупном водотоке (в р. Суре) на значительном удалении (~ 150 км) от г. Пензы илы (вернее, их переотложенные и модифицированные русловыми и физико-химическими процессами разновидности) достаточно четко локализируются в русле, как правило, вблизи берегов, а также отмечаются на прирусловых отмелях.

С рассматриваемых позиций особый интерес представляет материал, полученный на р. Нуре в зоне влияния г. Темиртау, где техногенные илы отличаются особенно масштабным распространением и в значительной степени определяют сложившуюся здесь экстремальную экологическую ситуацию [171, 173, 205, 209, 210]. Фоновые участки русла р. Нуры выстланы типичным русловым аллювием, представляющим собой разновидности песков в основном кварцевого состава. В пределах и ниже г. Темиртау русло реки в значи-

тельной степени, особенно на первых 25–30 км, сложено техногенными илами, вертикальная мощность которых колеблется от 0,5–1 м до 3–3,5 м (рис. 6–10). По мере удаления от города илы встречаются в виде скоплений вблизи берегов, на отмелях, в затонах и затонинах, в протоках. Свободные от ила участки русла выстланы песчано-гравийно-галечным материалом и разнотернистыми песками, в которых присутствуют частицы ила. Иногда илы образуют значительные скопления даже на удалении от города в 80–100 км, полностью перекрывая слоем мощностью 40–50 см русло реки, например, в протоках, функционирующих в периоды половодий и паводков. По расчетам, на участке р. Нуры (протяженностью 100 км) ниже г. Темиртау объем техногенных илов составляет около 1,3 млн. м³, из этого количества примерно 340 тыс. м³ приходится на первые 9–10 км русла.

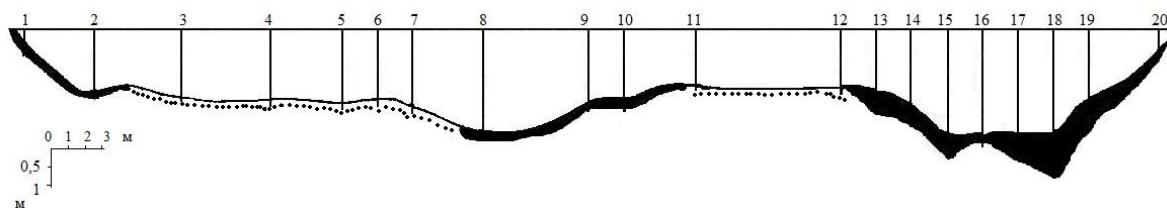


Рис. 6. Поперечный профиль через русло р. Нуры выше Главной канавы стоков; съемка 1986 г. (здесь и далее на рис. 7–10 сплошным темным цветом показыва техногенные илы; прочее – русловые пески и песчано-гравийная масса с частицами ила; арабскими цифрами – вертикали основного опробования).

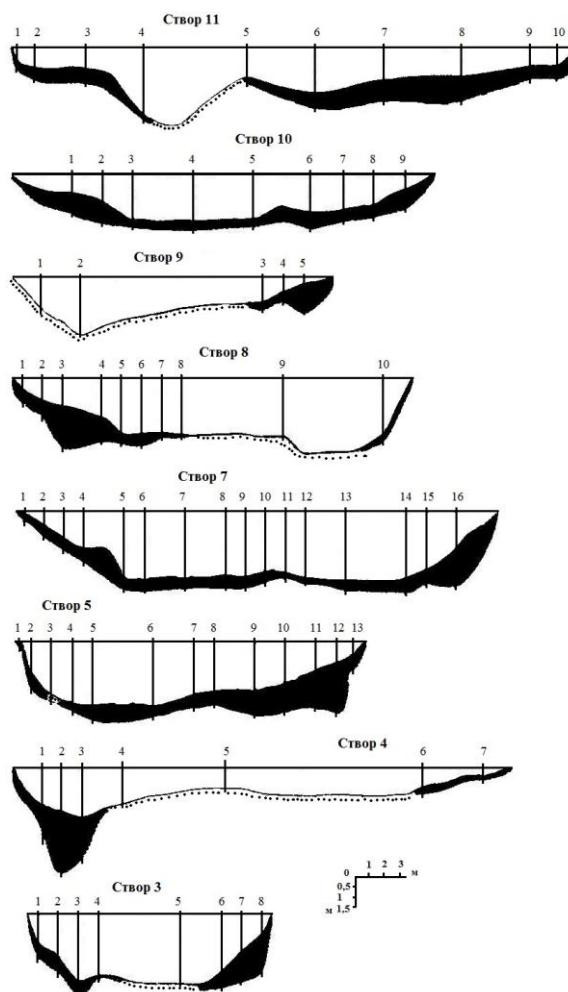


Рис. 7. Поперечные профили через русло р. Нуры (расположение створов ниже Главной канавы стоков, км: 3 – 1,1; 4 – 1,4; 5 – 2,6; 7 – 3,2; 8 – 4,4; 9 – 5,4; 10 – 7,1; 11 – 9).

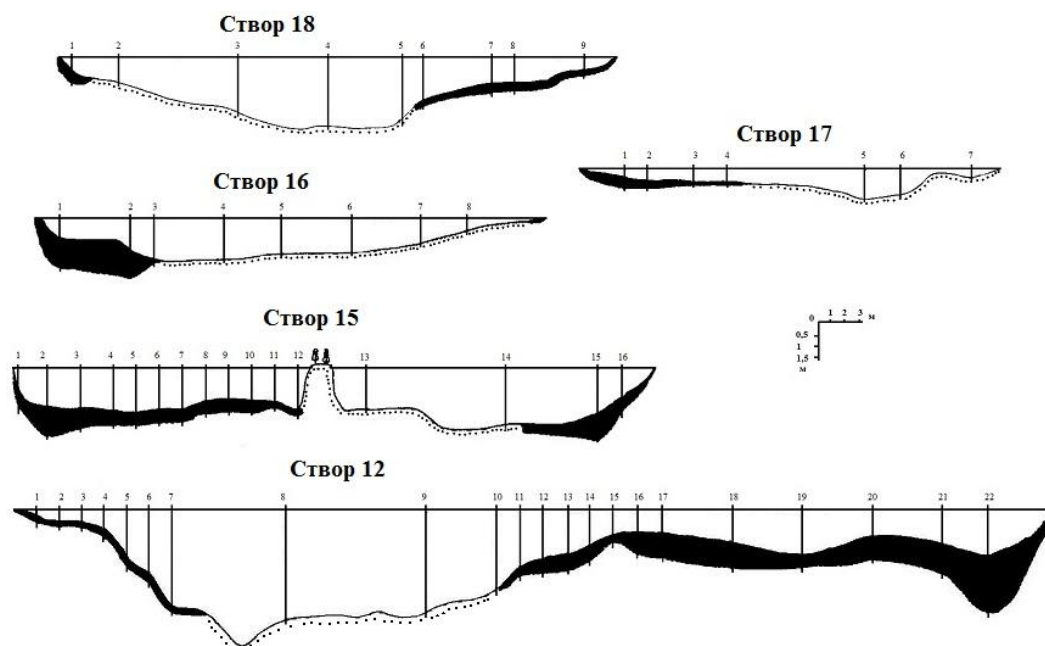


Рис. 8. Поперечные профили через русло р. Нуры (расположение створов ниже Главной канавы стоков, км: 12 – 12,5; 15 – 20,6; 16 – 23,8; 17 – 28,8; 18 – 31,9).

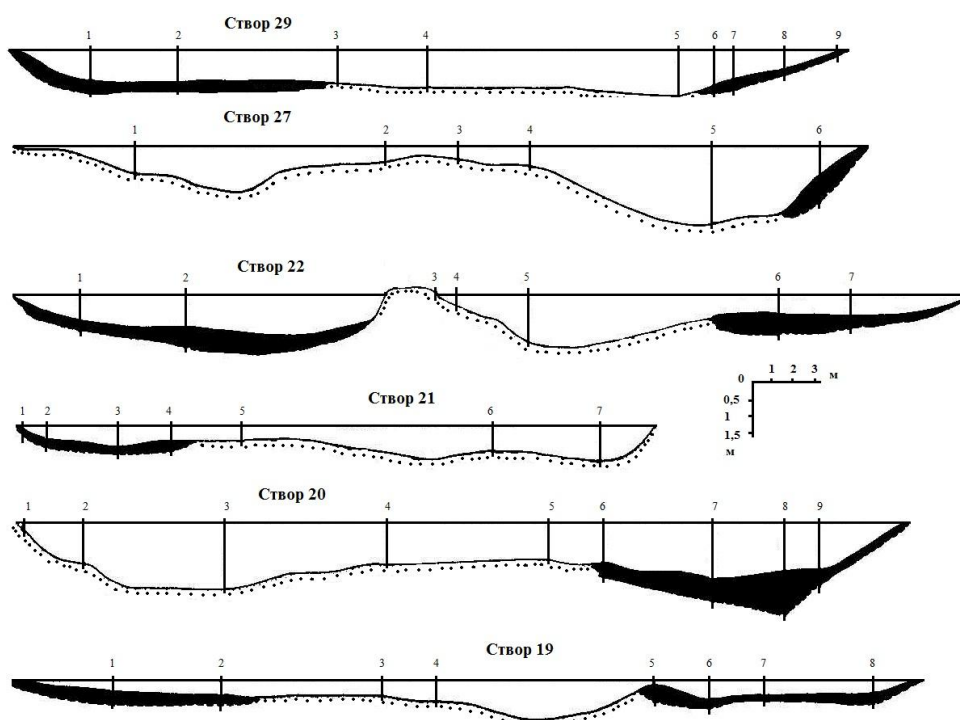


Рис. 9. Поперечные профили через русло р. Нуры (расположение створов ниже Главной канавы стоков, км: 19 – 39,4; 20 – 44,5; 21 – 48,2; 22 – 51,2; 27 – 61,5; 29 – 72,5).

Следует отметить, что в связи с уменьшением водности Нуры (из-за снижения подачи воды по каналу Джезказган-Караганда в середине 1990-х гг.) резко снизился уровень воды в ней и уменьшились морфометрические характеристики русла. Это привело к тому, что значительная часть техногенных илов, основная масса которых аккумулировалась у берегов, оказалась на дневной поверхности. Максимальные мощности (по вертикали) и наибольшие объемы таких отложений (назовем их прирусловыми техногенными илами) встречаются на удалении (по латерали) от современного уреза воды в 1–3 м, в основном в

пределах низкой пойменной террасы, которая несколько лет назад являлась частью русла. Тем не менее по-прежнему заметная часть русла Нуры на участке ниже г. Темиртау выстлана техногенными илами (рис. 11). Определенную разновидность указанных илов составляют техногенные отложения, развитые в бортах и понижениях надпойменной террасы, в затонах и затонинах, на островах и прирусловых отмелях, а также в старицах, в которые техногенный материал поступает во время половодий.

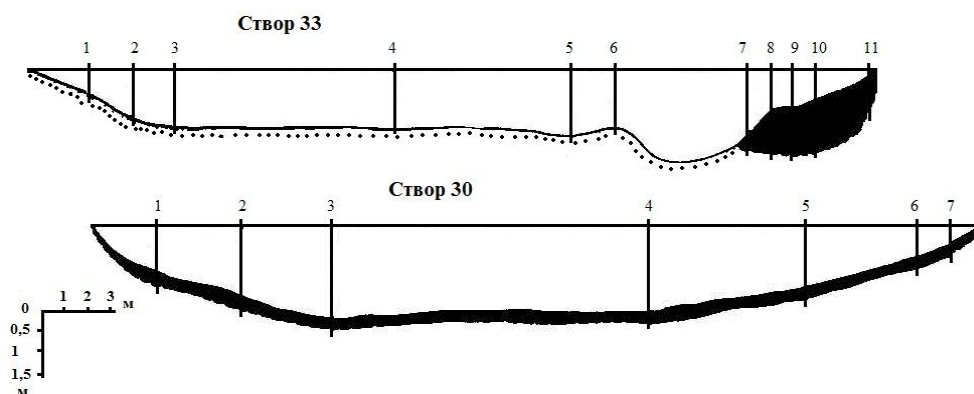


Рис. 10. Поперечные профили через русло р. Нуры
(расположение створов ниже Главной канавы стоков, км: 30 – 90,5; 33 – 105,5).

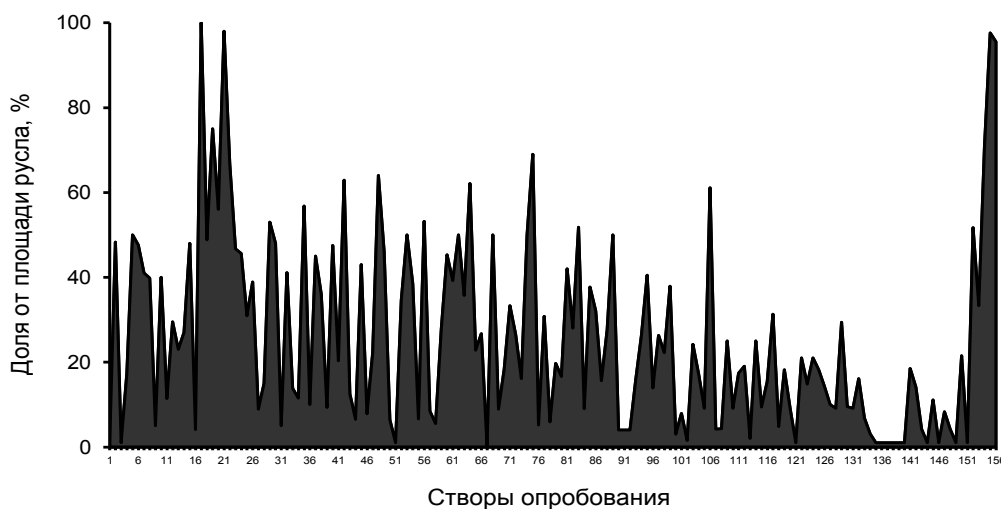


Рис. 11. Распределение техногенных илов по площади русла р. Нуры (створ 1 – окраина г. Темиртау; шаг опробования: створы № 2–100 – через 250 м; далее – через 1 км; протяженность изученного участка русла – около 80 км; съемка 1997 г.).

Поступление в реки значительных объемов техногенного осадочного материала и накопление в русле техногенных илов существенно сказываются на развитии русловых процессов. Это связано не только с формированием различных, часто своеобразных русловых аккумулятивных форм, но и с нарушением естественного хода русловых процессов. Так, в силу особенностей своих физико-химических свойств, определяющих их повышенную сопротивляемость размыву, илы способны накапливаться даже в зонах ускоренного течения, что, в частности, иллюстрируется рис. 3 и 5, из которых следует, что илы

аккумулируются не только в вершинах излучины у выпуклого берега (зона замедленного течения), что типично для подобных русел (см., например, [72]), но и у вогнутого берега, т. е. в зоне ускоренного течения, практически полностью заполняя плесовую ложину своими мощными (до 1,5–2 м по вертикали) линзообразными скоплениями. В формировании подобных скоплений илов важную роль играют как специфика трансформации скоростного поля водного потока при его выходе в пределы относительно прямолинейного участка русла, так и развитие зарослей макрофитов вдоль вогнутого берега. Последнее явление, как известно, способствует гидравлическому осаждению взвеси, что обусловлено резким снижением скорости течения в растительном слое по сравнению со скоростью потока над растительностью [11]. Это вызвано тем, что в придонном слое на водный поток оказывают влияние сопротивление как растительности, так и трение по дну, поэтому, видимо, сначала происходит осаждение более грубых частиц наносов, что создает своеобразную основу для последующего более активного накопления илистого материала, обладающего связующими и сорбционными свойствами и отличающегося устойчивостью к эрозионному воздействию потока. Значение имеет и отмирание макрофитов, несущих на себе эпифитовзвесь, и их осаждение на дно, что также способствует формированию и закреплению аккумулятивных образований [185, 196, 212].

Таким образом, в реках промышленно-урбанизированных территорий формируется особый тип речных отложений – техногенные илы, которые по своему морфологическому облику и литологическим свойствам отличаются от фонового руслового аллювия. Важнейшими свойствами техногенных илов, обладающих в местах наибольшего накопления определенной стратификацией, обусловленной условиями их накопления и вторичным преобразованием, являются темно-серый или черный цвет, специфический (химический, фекальный, иногда сероводородный) запах, преимущественно вязкотекучая или мягкопластичная консистенция, высокие содержания тонких частиц и органического вещества. Указанные свойства относительно стабильны как в толще илов, мощность которых изменяется от 0,2–0,5 до 2–3,5 м, так и на значительной протяженности (многие десятки километров) русла. Интенсивное накопление илов нередко предопределяется благоприятными геоморфологическими условиями (общее расширение речной долины, формирование широкопойменного русла, наличие многочисленных меандр, выполаживание продольного профиля русла), развитием зарослей макрофитов и невысокой скоростью течения в меженные периоды. Определенную роль играют гидротехнические сооружения (плотины, мостовые переходы и т. п.). В общем случае поступление в реки значительных объемов техногенного осадочного материала и последующее накопление в русле техногенных илов существенно изменяют режим наносов, условия аллювиального седиментогенеза и сказываются на развитии русловых процессов.

3. Гранулометрическая характеристика техногенных илов

Гранулометрический состав является важной характеристикой аллювиальных отложений, поскольку влияет на их физические и химические свойства, минералогические и геохимические особенности. Интенсивность накопления и особенности распределения многих поллютантов в речных отложениях и руслообразующая значимость последних в существенной мере зависят от размера слагающих их частиц. Все это определяет необходимость изучения гранулометрического состава речных отложений, формирующихся в зонах техногенного загрязнения. Рассмотрим важнейшие характеристики гранулометрического состава фонового аллювия и техногенных илов, развитых в руслах рек Пахра (Московская область) [189, 208, 209, 211, 231, 234], Инсар и Алатырь (Мордовия) [190, 194, 214, 224, 239], Нура (Центральный Казахстан) [171, 173, 210].

На р. Пахре отбор проб русловых отложений (слой 0–20 см) осуществлялся на восьми участках (см. рис. 1): в 1 и 2 км выше г. Подольска (местный фон), в центре города, в

устье руч. Черного, в 2, 9, 12 (створ Щербинской свалки) и 25 км ниже руч. Черного. Пробы осадков сточных вод (ОСВ), образующихся на городских очистных сооружениях (ГОС) в ходе очистки сточных вод г. Подольска и являющихся своеобразным геохимическим аналогом техногенных илов, отбирались из иловых карт (слой 10–50 см), расположенных на правом берегу реки в районе устья руч. Черного. Всего отобрано пять проб ОСВ (из пяти иловых карт), которые на месте объединялись в одну представительную пробу. Гранулометрический спектр фоновое руслового аллювия р. Пахры характеризуется следующими показателями: доля фракции мелкого песка составляет 43,1–47,2%, среднего песка – 28,8–29,8%, крупного алеврита – 18,7–23,2%, глинистых частиц очень мало (0,4–0,6%), количество физической глины (фракции < 0,01 мм) также невелико (0,9–1,3%) (табл. 1, 2). Характерно, что в моренных отложениях и покровных суглинках Московской области, играющих в этом регионе важную роль в питании рек природным осадочным материалом, породообразующими являются мелко- и тонкозернистые пески и алевриты. Например, в моренных отложениях, развитых в пределах Смоленско-Московской и Тепло-станской возвышенностей и Москворецко-Окской равнины, доминирует фракция 0,25–0,05 мм (34–53%) [102]. Таким образом, гранулометрический спектр фоновое аллювия в существенной мере определяется составом размываемых пород и отражает естественную дифференциацию осадочного материала русловыми процессами.

Таблица 1

Гранулометрический состав русловых отложений р. Пахры и ОСВ г. Подольска, %							
Место отбора проб (участок, см. рис. 1)	Размер фракций, мм						
	> 1 (1)	1-0,25 (2)	0,25-0,10 (3)	0,10-0,01 (4)	0,01-0,005 (5)	<0,005 (6)	<0,01 (7)
Типичный русловый аллювий (местный фон)							
Выше города (I)	4	28,8	47,2	18,7	0,7	0,6	1,3
Выше города (II)	3	29,8	43,1	23,2	0,5	0,4	0,9
Техногенные илы (зона загрязнения)							
Центр города (III)	1,5	28,5	32,5	30,2	4,9	2,4	7,3
Устье руч. Черного (IV)	1,4	17,6	36,3	38,3	4,9	1,5	6,4
2 км ниже ручья (VII)	0,8	6,7	31,3	45,1	8,7	7,4	16,1
9 км ниже ручья (VIII)	0,5	28,3	30,2	28,8	7,6	4,6	12,2
12 км ниже ручья (IX)	0,4	17,1	28,3	43,1	6,8	4,3	11,1
25 км ниже ручья (XI)	1,5	15,2	38,2	39,2	3,1	2,8	5,9
Осадки сточных вод							
ГОС г. Подольска	1,7	16,8	8,1	56,7	5,5	11,2	16,7

Примечание. (1) – крупный песок; (2) – средний песок; (3) – мелкий песок; (4) – крупный алеврит; (5) – мелкий алеврит; (6) – глина; (7) – физическая глина.

Таблица 2

Гранулометрические показатели русловых отложений р. Пахры и ОСВ г. Подольска					
Место отбора проб	Q_{50}	Md	S_o	S_k	$K_{гд}$
Русловые отложения, р. Пахра					
Выше города	0,101	0,33	3,8	1,63	0,01
Центр города	0,075	0,14	8,5	0,95	0,08
Устье руч. Черного	0,062	0,21	5,2	0,86	0,07
2 км ниже ручья	0,031	0,13	6,1	0,88	0,19
9 км ниже ручья	0,069	0,24	9,5	0,79	0,14
12 км ниже ручья	0,043	0,18	5,4	0,86	0,13
25 км ниже ручья	0,058	0,20	4,0	0,62	0,06
Осадки сточных вод					
ГОС г. Подольска	0,080	0,17	2,3	1,16	0,20

Примечание. Q_{50} – медианный диаметр, мм; Md – средний арифметический диаметр, мм; S_o – коэффициент сортировки частиц; S_k – коэффициент асимметрии; $K_{гд}$ – коэффициент глинистости (отношение содержания физической глины к количеству остальных фракций).

В русловых отложениях, развитых на участке р. Пахры в пределах центральной части г. Подольска, происходит заметное (по сравнению с местным фоном) увеличение доли

крупного и мелкого алеврита и глины. Последнее, безусловно, является следствием поступления твердого материала со стоками предприятий центральной промзоны города. Например, согласно [41], в шламах промышленных стоков преобладают ($> 90\%$) частицы размером $0,1-0,01$ мм, что позволяет предположить их значительное присутствие в составе взвеси сбрасываемых производственных сточных вод. В устье руч. Черного формирование русловых отложений в существенной мере обусловлено гидравлическим осаждением поступающего техногенного осадочного материала, что связано с изменением скоростных характеристик потока сточных вод вследствие подпора его речными водами. В гранулометрическом спектре ОСВ доминирует фракция крупного алеврита ($0,10-0,01$ мм), поэтому, судя по всему, в составе техногенной взвеси ее содержание также велико, что находит отражение в гранулометрическом составе русловых отложений устьевой зоны руч. Черного, отличающихся высокими содержаниями данной фракции. Показательно, что доля частиц, отвечающих размерности физической глины ($< 0,01$ мм), здесь также достаточно велика. На участке р. Пахры ниже устья руч. Черного прослеживается зона активного накопления техногенных илов, отличающихся снижением доли крупного песка (до $6,7\%$ против $17,6-28,5\%$ на предыдущих участках) и заметным увеличением количества алевритовых и глинистых частиц. Согласно [7], в составе взвеси сточных вод промышленного города, сбрасываемых в водотоки, преобладают (до 87%) частицы размером больше $0,03$ мм, а по данным [151], в ОСВ, образующихся на городских очистных сооружениях, доминируют ($65-90\%$) частицы размером менее $0,15$ мм. ОСВ г. Подольска также отличаются высоким содержанием глинистых ($< 0,005$ мм) и особенно мелкоалевритовых ($0,10-0,01$ мм) частиц. Все это, безусловно, и определяет повышенное содержание алевритовой и глинистой фракций в формирующихся на этом участке речного русла илах. Заметное увеличение доли крупного песка в русловых отложениях на следующем участке Пахры, судя по всему, во многом обусловлено геоморфологическими факторами, способствующими осаждению более грубых фракций переносимого водным потоком осадочного материала (расширение долины реки, выполаживание продольного профиля русла, наличие меандр и островов). Левобережные ручьи, впадающие в Пахру в пределах рассматриваемого участка, дренируют территории, где осуществляются строительные работы и функционируют предприятия по производству стройматериалов, что определяет поступление в реку более крупного по размеру осадочного материала. Тем не менее техногенные илы, развитые на этом участке речного русла, сохраняют свое гранулометрическое своеобразие, отличаясь от фонового аллювия более высокими содержаниями мелкого алеврита и глины. В зоне влияния Щербинской свалки гранулометрический состав техногенных илов меняется в основном за счет снижения доли крупного песка и заметного увеличения содержания мелкого алеврита, что, судя по всему, является следствием выноса мелкозема с территории свалки и интенсивной аккумуляции осадочного материала, поступающего с очистных сооружений Подольска. В конце изученного отрезка Пахры в русловых отложениях закономерно наблюдается уменьшение количества тонких частиц и увеличение доли мелкого песка (доминирующего в фоновом аллювии), что обусловлено процессами переотложения техногенных отложений и их разубоживанием природным осадочным материалом. В то же время содержание физической глины в развитых здесь илах существенно выше, нежели в фоновом аллювии, что подчеркивает их литологическое своеобразие. Пространственное распределение тонких частиц (особенно физической глины) в русловых отложениях надежно фиксирует зону воздействия города на водоток (рис. 12). По соотношению (структуре) песка, алеврита и глины техногенные илы, резко отличаясь от фонового аллювия, близки к ОСВ г. Подольска, что свидетельствует о ведущей роли поступающего со сточными водами осадочного материала в их формировании (рис. 13).

Отмеченные различия в составе фонового аллювия и техногенных илов, а также пространственная трансформация гранулометрического спектра последних, хорошо иллюстрируются значениями гранулометрических показателей. Например, средний (медианный) диаметр Q_{50} фонового аллювия р. Пахры превышает $0,1$ мм, тогда как аналогичный пока-

затель для техногенных илов изменяется в пределах 0,031–0,075 мм. Характерно, что средний (медианный) диаметр аллювия рек Смоленско-Московской возвышенности в среднем составляет 0,43 мм, что отражает неоднородность и плохую сортировку моренных отложений, играющих важную роль в формировании аллювиальных отложений [142]; медианный диаметр руслового аллювия р. Оки, представленного среднезернистыми песками, находится в пределах 0,33–0,46 мм [64]. Средний арифметический диаметр Md фонового аллювия р. Пахры составляет 0,32–0,33 мм, тогда как для техногенных илов его значения составляют 0,13–0,24 мм. Илы отличаются от фонового аллювия более высокими значениями коэффициента глинистости. Толкование величины S_o (коэффициента сортировки частиц), как известно, допускает некоторую условность [8, 145]. Согласно П.Д. Траску, отложения считаются хорошо отсортированными при $S_o < 2,5$ и плохо – при $S_o > 4,5$ [8]. В нашем случае фоновый аллювий характеризуется средней сортировкой, а илы отличаются плохой сортировкой.

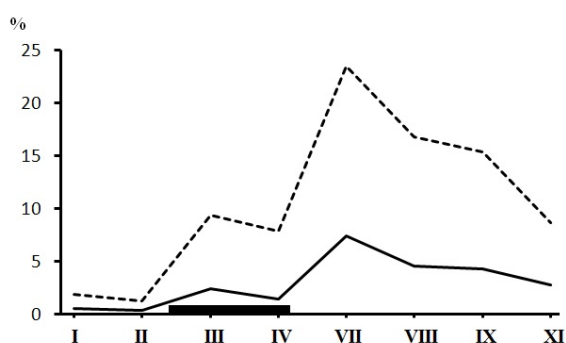


Рис. 12. Распределение физической глины (пунктир) и фракции глины (сплошная линия) в русловых отложениях р. Пахры в зоне влияния г. Подольска: I–XI – участки отбора проб русловых отложений; темным прямоугольником показана промышленно-урбанизированная территория.

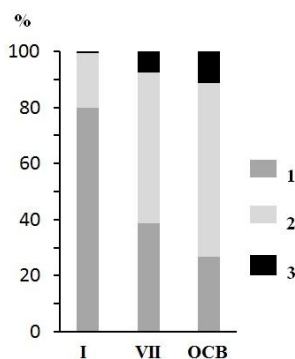


Рис. 13. Соотношение основных гранулометрических фракций в фоновом аллювии (участок I), техногенных илах (участок VII) и осадках сточных вод (ОСВ): 1 – песок; 2 – алеврит; 3 – глина.

В соответствии с классификациями осадочных образований [145], в основу которых положены значения медианного диаметра (по Н.М. Страхову) и относительное содержание физической глины (по М.В. Кленовой), фоновый аллювий р. Пахры представляет собой типичный песок, тогда как техногенный ил – это песчанистый ил или мелкоалевритовый (реже крупноалевритовый) ил. В общем случае можно считать, что фоновый аллювий – это преимущественно разномерные неплохо отсортированные пески, характеризующиеся как несвязанные грунты (Q_{50} существенно больше 0,05 мм); техногенные илы – это плохо сортированные песчанистые или алевритовые илы, представляющие собой связанные грунты (Q_{50} в ряде случаев не превышает 0,05 мм, а если и превышает, то незначительно). Повышенная связанность илов, обусловленная высокими содержаниями в них

тонких частиц (прежде всего, физической глины) и органического вещества, значительно затрудняет размыв этих отложений, что определяет участие подобных отложений в формировании относительно устойчивых форм руслового рельефа [11, 71, 72, 80, 157].

Таким образом, фоновые участки русла р. Пахры сложены разноразмерными относительно неплохо отсортированными песками, представляющими собой несвязанные грунты, гранулометрический состав которых отражает естественную дифференциацию осадочного материала, поступающего с водосборной территории, русловыми процессами. В фоновом аллювии, средний (медианный) размер частиц которого составляет $\sim 0,1$ мм, доминируют фракции мелкого (43,1–47,2%) и среднего (28,8–29,8%) песка, доля глинистых частиц изменяется в пределах 0,4–0,6%, физической глины – 0,9–1,3%. В зоне влияния Подольска, где в седиментогенезе участвуют значительные массы техногенного осадочного материала, поступающего со сточными водами и поверхностным стоком с освоенных территорий, в русле Пахры развиты плохо отсортированные песчанистые, мелкоалевритовые и крупноалевритовые илы, представляющие собой связанные грунты, в гранулометрическом спектре которых преобладает фракция алеврита (35,1–53,8%), доля глинистых частиц составляет 1,5–7,4%, физической глины – 5,9–16,1%. Медианный размер частиц, слагающих техногенные илы, изменяется в пределах 0,031–0,075 мм. Важной особенностью состава илов является существенное (на порядок) увеличение количества частиц, отвечающих размерности физической глины ($< 0,01$ мм), что во многом определяет важнейшие физические и адсорбционно-десорбционные свойства илов (пластичность, липкость, связность, способность удерживать влагу и химические вещества).

В пределах Республики Мордовия отбор проб фонового руслового аллювия (слой 0–20 см) осуществлялся в верховьях Инсара, где отсутствуют прямые источники техногенного загрязнения. Техногенные илы (для анализа использовался слой 20–60 см) опробовались в пределах и ниже г. Саранска на следующих участках опробования (см. рис. 2): участок I – ниже р. Лепелейки (принят за нулевую отметку, далее указаны расстояния от него); II – центр Саранска (8 км); III – ниже ручья Никитинского (11 км); IV – выше ГОС (17 км); V – 0,2 км ниже ГОС (19,5 км), VI – 24 км; VII – 62 км, VIII – р. Алатырь, краевая часть зоны техногенного осадконакопления (~ 70 км ниже устья Инсара). Поступление в гидросеть существенных объемов специфического осадочного материала обуславливает тот факт, что формирующиеся в русле Инсара техногенные илы характеризуются своеобразным гранулометрическим составом (табл. 3).

Таблица 3

Участки опробования	Гранулометрический состав фонового аллювия (ФА) и техногенных илов (I–VIII), %									
	Фракции, мм									
	2–1	1–0,5	0,5–0,25	0,25–0,10	0,10–0,05	0,05–0,01	0,01–0,005	0,005–0,001	<0,001	<0,01 (физическая глина)
	Песок					Алеврит		Глина		
ФА	1,2	19,2	51,6	16,2	5,8	2,5	1,7	1,1	0,7	3,5
I	0,1	2,0	15,5	12,0	17,1	25,6	3,2	14,14	10,1	27,4
II	0,1	1,6	9,0	6,7	13,1	37,3	10,3	16,0	6,0	32,3
III	1,0	8,5	30,3	10,5	14,7	19,4	3,7	9,0	2,9	15,6
IV	0,2	1,1	5,7	21,8	32,8	12,6	2,6	16,7	6,5	25,8
V	0,1	2,2	23,0	17,6	14,7	17,7	6,4	11,9	6,4	24,7
VI	0,1	0,4	4,1	6,4	17,0	42,0	9,7	14,6	5,7	30,0
VII	0,3	0,7	5,4	13,4	38,8	24,2	5,5	9,5	5,2	20,2
VIII	0,1	0,1	4,2	47,9	32,8	3,7	1,7	3,9	5,6	11,2

Так, если в фоновом аллювии доминируют фракции песка (особенно размером 0,5–0,25 мм), доля алевритовых и глинистых частиц невелика (5,3 и 1,8% соответственно), количество физической глины составляет в среднем 3,5%, то в техногенных илах содержание алевритовых частиц достигает 30–50%, глинистой фракции – 10–25%, физической глины – 11–32%. Как уже отмечалось, в осадках сточных вод, состав которых близок взвеси сточных вод, доминируют (до 65–90%) частицы размером менее 0,15 мм [151], а в со-

ставе взвеси очищенных сточных вод промышленного города, сбрасываемых в водотоки, преобладают (до 87%) частицы размером больше 0,03 мм [7], т. е. в техногенной взвеси содержатся значительные количества частиц, отвечающих размерности алевроита. Это, безусловно, во многом и определяет повышенное содержание алевроитовой фракции в илах. Особенно наглядно различия состава фонового аллювия и техногенных илов иллюстрируются значениями гранулометрических показателей (табл. 4, 5). Так, медианный диаметр частиц ила (Q_{50}) в 3–10 раз меньше, чем у аллювия, для которого значения этого параметра близки среднему показателю для рек данного географического района ($= 0,3$ мм). Илы отличаются высоким значением коэффициента дисперсности K_d (отношения содержания физической глины к количеству остальных фракций), который почти всегда на порядок больше, чем у аллювия. Если аллювий закономерно характеризуется относительно хорошей или (чаще всего) средней сортировкой, то илы, особенно в ближней к городу зоне, сортированы плохо, что подтверждается и очень высокими значениями отношения квантилей Q_{90}/Q_{10} , характерных для илов. Фоновый аллювий по значению этого показателя может быть отнесен к однородным по крупности частиц отложениям. В большинстве случаев техногенные илы представляют собой так называемые связанные пластичные грунты (Q_{50} очень редко превышает 0,05 мм, а если и превышает, то незначительно), тогда как фоновый аллювий – это типичный несвязанный грунт (Q_{50} много больше 0,05 мм). Следует добавить, что коэффициент асимметрии S_k фонового аллювия больше единицы, техногенных илов – всегда меньше единицы. Показательно, что гранулометрические коэффициенты, рассчитанные для фонового аллювия Инсара, близки показателям, характерным для аллювиальных отложений рек центральных районов Русской равнины. Так, по [64], медианный диаметр для аллювия перекаатов здесь колеблется в пределах 0,31–0,40, для плесов – 0,30–0,35; коэффициент сортировки для перекаатов составляет 1,23–1,28, для отложений плесов – 1,26–1,32.

Таблица 4

Гранулометрические характеристики фонового аллювия (ФА) и илов (I–VIII)						
Уча- сток	Медиан- ный диа- метр, Q_{50}	Коэффици- ент сорти- ровки, S_o	Коэффициент дисперсно- сти, K_d	$Q_{90} /$ Q_{10}	Гранулометрический класс	
					по М.В. Кленов- вой*	по Н.М. Страхову**
ФА	0,220	2	0,04	8,5	Песок	Песок
I	0,020	35	0,38	470	Песчанистый ил	Мелкоалевритовый ил
II	0,015	11	0,48	313	Ил	Мелкоалевритовый ил
III	0,075	17	0,19	88	Песчанистый ил	Крупноалевритовый ил
IV	0,049	17	0,35	207	Песчанистый ил	Мелкоалевритовый ил
V	0,053	20	0,33	333	Песчанистый ил	Крупноалевритовый ил
VI	0,015	4	0,43	106	Ил	Мелкоалевритовый ил
VII	0,035	8	0,25	90	Песчанистый ил	Мелкоалевритовый ил
VIII	0,078	3	0,11	41	Песчанистый ил	Крупноалевритовый ил

*По относительному содержанию физической глины (фракции $< 0,01$ мм).

** По среднему (медианному) диаметру (Q_{50}).

Таблица 5

Гранулометрические характеристики фонового аллювия (ФА) и илов (I–VIII)					
Участок	Q_{10}	Q_{25}	Q_{75}	Q_{90}	Коэффициент асимметрии S_k
ФА	0,065	0,16	0,32	0,550	1,06
I	0,0005	0,0025	0,088	0,235	0,55
II	0,00075	0,004	0,045	0,235	0,80
III	0,0040	0,015	0,260	0,350	0,69
IV	0,0007	0,0047	0,080	0,145	0,16
V	0,00075	0,0075	0,150	0,250	0,40
VI	0,00075	0,005	0,030	0,080	0,66
VII	0,001	0,0089	0,072	0,090	0,52
VIII	0,005	0,043	0,130	0,205	0,92

Фоновый аллювий Инсара, в составе которого доминирует средний песок, характеризуется одновершинной кривой распределения частиц с выраженной асимметрией, что свидетельствует о ведущей роли одного источника поступления наносов в водоток (почвы и породы водосбора). Совершенно иным обликом таких кривых отличаются илы (рис. 14). Считается, что многовершинные кривые распределения типичны для отложений, сложенных генетически разнородными образованиями [120]. В нашем случае это указывает на то, что в сложении илов принимают участие как природный, так и техногенный осадочный материал. Схожий облик кривых распределения для илов, формирующихся в местах основного поступления техногенного материала (рис. 20, участки I, III, V), свидетельствует об определенном единообразии его гранулометрического состава и указывает на важную роль гидравлического осаждения взвеси в накоплении илов на этих участках. Трехвершинный характер кривых распределения явно отражает поставку материала как со сточными водами, так и с поверхностным стоком с территории города. В свою очередь, для илов, слагающих русло реки в пределах и ниже города, двухвершинность подобных кривых отвечает значительному участию в их образовании природного материала. Кроме того, на этих участках выпадение взвеси осуществляется не только путем гидравлического осаждения ее из потока, но и в результате коагуляции тонких частиц и коллоидов и образования аморфных веществ за счет процессов сорбции и флокуляции с последующим их осаждением. Показательно, что в конце зоны техногенного осадконакопления (участок VIII) кривая распределения становится практически одновершинной и похожей на таковую для фонового аллювия. Здесь доминируют частицы, отвечающие мелкому и тонкому песку, хотя содержание физической глины по-прежнему велико.

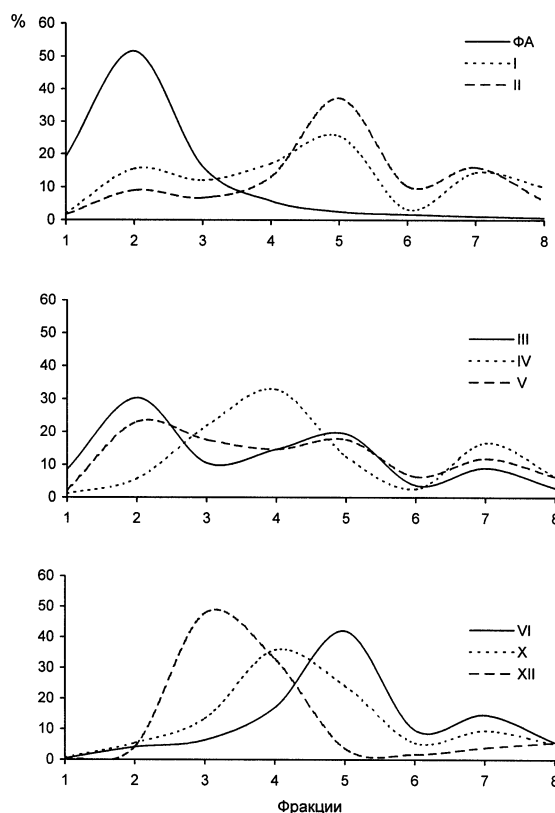


Рис. 14. Кривые распределения частиц различного размера в фоновом аллювии (ФА) и техногенных илах (участки I–VIII): % – доля фракции; размер частиц, мм:

1 – 2–1; 2 – 1–0,5; 3 – 0,5–0,25; 4 – 0,25–0,10; 5 – 0,10–0,05; 6 – 0,05–0,01; 7 – 0,01–0,005; 8 – < 0,005.

По мере удаления от города наблюдается также увеличение степени сортировки илов и медианного диаметра частиц, а также снижение их дисперсности (табл. 4, 5, рис. 15). Это обусловлено переотложением илов и их разубоживанием природным осадочным материалом, что сопровождается огрублением отложений; техногенные илы своими гранулометрическими параметрами приближаются к фоновому русловому аллювию, что достаточно наглядно проявляется в пространственном соотношении фракций песка, алеврита и глины (рис. 16). Высокое содержание в техногенных илах физической глины позволяет по особенностям ее пространственного распределения достаточно надежно фиксировать зону влияния города на водоток (рис. 17).

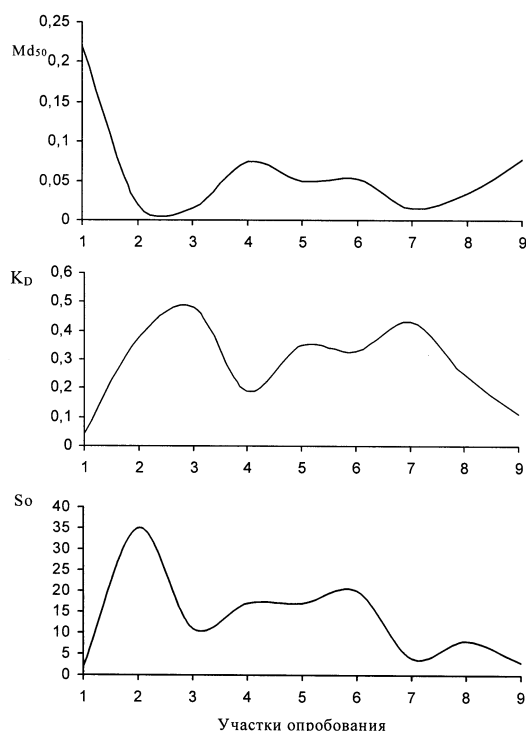


Рис. 15. Распределение значений гранулометрических показателей в фоновом аллювии (ФА) и техногенных илах (участки I–VIII): Md – медианный диаметр; Kd – коэффициент дисперсности; So – коэффициент сортировки.

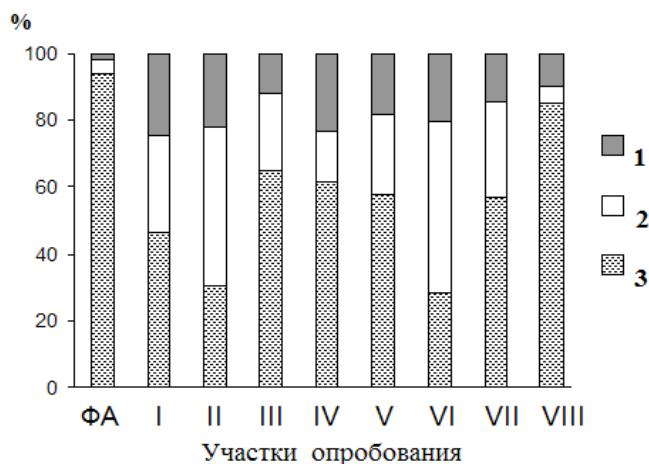


Рис. 16. Гранулометрическая структура фоновой аллювии (ФА) и техногенных илов (участки I–VIII): 1 – глина; 2 – алеврит; 3 – песок.

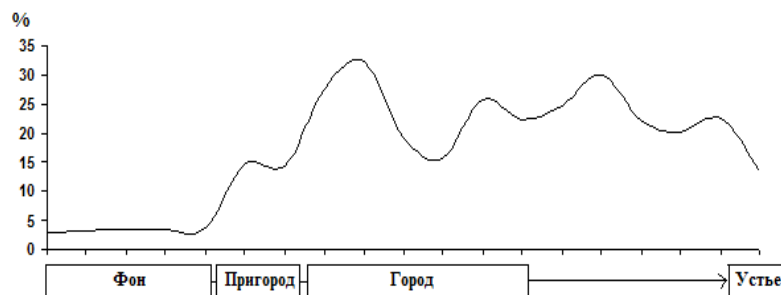


Рис. 17. Распределение физической глины в отложениях р. Инсар в зоне влияния г. Саранска.

Таким образом, главные особенности гранулометрического состава техногенных илов, развитых в р. Инсар, проявляются в увеличении содержания в них алевритовых и глинистых частиц. Особенно резко техногенные илы отличаются от фонового руслового аллювия заметным ростом относительной доли частиц, отвечающих размерности физической глины. В большинстве случаев фоновый аллювий представляет собой среднезернистый песок с включениями гравия и гальки и малым содержанием глинистых частиц, характеризующийся относительно неплохой сортировкой. В зоне техногенного загрязнения в русле реки формируются отложения, представляющие собой песчанистые или мелко-алевритовые (иногда крупноалевритовые) илы, отличающиеся плохой сортировкой слагающих их частиц. С инженерно-геологической точки зрения фоновый аллювий относится к несвязанным грунтам, техногенные илы – к связанным грунтам. Техногенные илы, отличаясь высоким количеством илесто-глинистых частиц и органических веществ, обладают повышенной устойчивостью к размыву, формируют различные формы руслового рельефа и тем самым влияют на ход руслового процесса и динамику речного русла.

Фоновые участки русла р. Нуры, расположенные в ее верховьях, выстланы типичным русловым аллювием, представляющим собой преимущественно различные разновидности песков в основном кварцевого состава. Гранулометрический анализ фонового аллювия показал преобладание в нем крупного (около 57%) и среднего (около 30%) песка. Количество более тонких частиц (алеврита и глины) незначительно (табл. 6). В техногенных илах резко преобладают тонкие частицы. Так, заметно увеличена доля глинистых частиц (до 10–20%), а также мелкого и тонкого песка и алеврита. Какой-либо направленной тенденции в вертикальном распределении различных гранулометрических фракций не фиксируется. Обычно наблюдается их неоднородное распределение, обуславливающее чередование слоев техногенных илов обогащенных либо тонкими, либо более грубыми фракциями (рис. 18). Наиболее резко указанная неоднородность распределения проявлена для фракций песка (основная природная составляющая) и алеврита (техногенная составляющая). По мере удаления от основного источника загрязнения (г. Темиртау) отмечается, во-первых, общее снижение содержания более тонких фракций, особенно алеврита, во-вторых, обогащение нижних слоев илов (в сравнении с верхними) песчаными частицами и обеднение глинистыми и алевритовыми частицами. Это указывает на существование определенной дифференциации мигрирующего в реке материала и на протекание процессов его переотложения, которые более активно вовлекают в русловой перенос тонкие фракции наносов.

Таким образом, в фоновых условиях русловой аллювий формируется преимущественно в результате механического накопления и переотложения осадочного материала, источником которого являются почвы и горные породы, слагающие водосборный бассейн. В промышленно-урбанизированных районах в аллювиальном седиментогенезе участвуют значительные массы вещества, поступающего в реки со сточными водами и поверхностным стоком с освоенных территорий, что обуславливает формирование в руслах рек техногенных илов, обладающих своеобразным гранулометрическим составом.

Таблица 6

Гранулометрический состав техногенных илов и фонового аллювия р. Нуры, %

Горизонт, см	Фракция, мм						
	Песок					Алеврит	Глина
	грубозернистый	крупный	средний	мелкий	тонкий		
	2–1	1–0,5	0,5–0,25	0,25–0,1	0,1–0,063	0,063–0,004	< 0,004
3 км ниже Главной канавы стоков							
0-20	2,7	3,1	54,5	7,8	16,1	3,8	12,0
20-40	2,6	3,1	3,7	5,2	12,7	50,8	21,9
40-60	2,5	3,0	56,7	7,9	15,9	3,9	10,0
60-80	0,7	0,7	17,0	19,0	21,0	15,0	26,6
80-100	2,0	3,0	13,0	39,0	1,0	22,0	20,0
100-120	0,7	0,7	28,7	3,3	50,0	3,3	13,3
120-140	5,7	3,0	3,5	13,2	6,8	49,9	17,9
9 км ниже Главной канавы стоков							
40-60	1,3	3,4	27,2	31,5	8,4	5,3	22,9
80-100	0,3	8,0	27,0	31,4	12,1	5,1	16,1
120-140	0,6	22,0	24,8	32,6	12,1	1,4	6,5
32 км ниже Главной канавы стоков							
20-40	0,6	9,3	31,6	32,7	8,2	5,4	12,2
105 км ниже Главной канавы стоков							
20-40	0,1	2,2	31,0	30,1	8,8	5,2	22,6
90-120	0,3	27,4	36,9	25,9	2,1	0,8	6,7
Фоновый аллювий (верховья реки Нуры)							
0-30	6,6	57,4	30,2	1,9	0,5	0,3	3,1

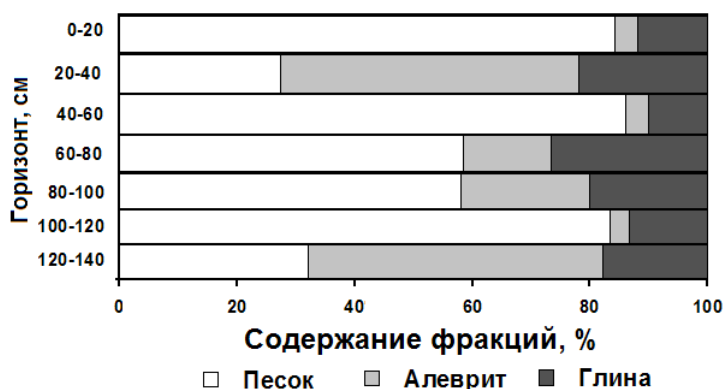


Рис. 18. Гранулометрический состав техногенных илов р. Нуры, 3 км ниже Главной канавы стоков.

Фоновый аллювий представляет собой преимущественно разнородный песок с включениями гравия и гальки и малым содержанием алевритовых и глинистых частиц. Доля песчаных фракций в фоновом аллювии достигает 80–95%, глинистых частиц – 0,6–3%. Основные морфометрические характеристики и показатели аллювия (медианный диаметр, средний арифметический диаметр, коэффициенты сортировки, асимметрии и глинистости) близки зональным значениям, свойственных данному природному региону. Как правило, фоновый аллювий характеризуется относительно неплохой сортировкой слагающих его частиц. В зоне техногенного загрязнения в руслах рек формируются отложения, представляющие собой песчанистые или мелкоалевритовые (иногда крупноалевритовые) илы, отличающиеся плохой сортировкой слагающих их частиц. Доля песчаных фракций в техногенных илах снижается до 40–60%, алевритовых – увеличивается до 25–50%, а глинистых – до 8–26%. Своими основными морфометрическими характеристиками и показателями илы отличаются от фонового аллювия. Так, если средний (медианный) размер частиц аллювия составляет ~ 0,1–0,2 мм, то средний (медианный) размер частиц, слагающих техногенные илы, находится в пределах 0,015–0,078 мм. Характерной особенностью гранулометрического состава илов является резкое увеличение количества частиц,

отвечающих размерности физической глины ($< 0,01$ мм). Если в фоновом аллювии ее доля обычно не превышает 1–3,5%, то в техногенных илах она достигает 10–32%, что определяет важнейшие физические свойства илов (пластичность, липкость, связность, адсорбционно-десорбционные свойства, способность удерживать влагу и химические вещества).

С инженерно-геологической точки зрения фоновый аллювий относится к несвязанным грунтам, техногенные илы – к связанным грунтам, представляющим собой преимущественно плохо отсортированные песчанистые, мелкоалевритовые и крупноалевритовые илы. В целом гранулометрический состав илов отражает особенности состава осадков сточных вод, образующихся на городских очистных сооружениях – основном источнике поступления техногенного осадочного материала в реки освоенных районов. По мере удаления от источника загрязнения в илах отмечается общее снижение содержания более тонких фракций (алеврита и глины) и обогащение нижних слоев (в сравнении с верхними) песчаными и обеднение глинистыми и алевритовыми частицами. Это указывает на существование определенной дифференциации мигрирующего в реке материала и на протекание процессов его переотложения, которые более активно вовлекают в русловой перенос тонкие фракции наносов. Техногенные илы, отличаясь высоким количеством илисто-глинистых частиц (особенно физической глины) и органических веществ, обладают повышенной устойчивостью к размыву, формируют различные формы руслового рельефа и тем самым влияют на ход руслового процесса и динамику речного русла. Оценка современного экологического состояния рек в техногенных ландшафтах должна проводиться с учетом гранулометрического состава формирующихся здесь русловых отложений.

4. Минеральный состав техногенных илов

Минералогические особенности природного аллювия равнинных (в первую очередь крупных и средних) рек установлены относительно неплохо, выявлены типичные для русловых отложений минеральные ассоциации, качественный состав которых сравнительно стабилен и во многом соответствует минералогическим комплексам исходных пород [36, 61, 64, 70, 92–96, 258, 269, 297, 298]. Минеральный состав техногенных илов изучен недостаточно полно. Приводимый ниже материал, полученный в бассейнах рек Пахра и Нура, отчасти восполняет этот пробел.

4.1. Бассейн реки Пахры

В бассейне Пахры пробы русловых отложений (слой 0–20 см) отбирались в пределах фонового участка (верховьях реки, типичный аллювий, представленный среднезернистыми песками с включениями гравия и гальки), в водотоках сельскохозяйственных районов (слабоилистые среднезернистые пески), в р. Пахре в зоне влияния г. Подольска (техногенные илы), в водоемах и ручьях, дренирующих расположенную ниже по течению Щербинскую свалку отходов (техногенные илы) [189, 209, 221, 223, 229, 240]. Анализ минерального состава отложений выполнялся в ИО РАН. Пробы отложений в натуральном виде, без удаления карбонатов и аморфных веществ, делились бромформом (уд. вес $2,9 \text{ г/см}^3$) на легкую и тяжелую фракции, каждая из которых исследовалась под поляризационным микроскопом в иммерсионных жидкостях. Содержание отдельных минералов в соответствующей фракции вычислялось в процентах от общего числа зерен, подсчитанных в каждом препарате. Дифференциально-термический анализ проб осуществлялся на дериватографе МОМ. Часть отобранных проб русловых отложений, а также пробы осадков сточных вод (ОСВ), образующихся на очистных сооружениях г. Подольска и г. Климовска, исследовались рентгенографическим фазовым полуколичественным анализом. Для характеристики отложений рассчитывались показатели и коэффициенты, применяемые в мине-

ралогии [9, 39, 50, 94, 96]. Группировка минералов по их устойчивости и миграционной способности в зоне гипергенеза базировалась на сведениях, приводимых в литературе [8, 9, 39] (табл. 7, 8).

Таблица 7

Группировка минералов по их поведению в зоне гипергенеза

Оценка	Химическая устойчивость	Физико-механическая устойчивость	Гидродинамическая устойчивость	Миграционная способность
Высокая	Анализ, дистен, лейкоксен, рутил, ставролит, турмалин, циркон, кварц	Гранат, ставролит, турмалин, циркон, кварц	Рутил, циркон	Анализ, гранат, дистен, лейкоксен, рутил, ставролит, турмалин, циркон, кварц, микроклин
Средняя	Апатит, гранат, сфен, микроклин	Анализ, апатит, дистен, лейкоксен, пироксены, роговая обманка, рутил, сфен, тремолит-актинолит, эпидот, микроклин, плагиоклаз, полевые шпаты	Анализ, гранат, дистен, лейкоксен, ставролит, сфен	Роговая обманка, сфен, эпидот, плагиоклаз
Низкая	Пироксены, плагиоклазы, полевые шпаты, роговая обманка, тремолит-актинолит, эпидот, глауконит	Глауконит	Апатит, пироксены, роговая обманка, тремолит-актинолит, турмалин, эпидот, глауконит, кварц, микроклин, полевые шпаты	Апатит, пироксены, тремолит-актинолит, глауконит, полевые шпаты

Таблица 8

Шкалы гидродинамической, химической и физико-химической зрелости терригенных минералов (ТМ)

Оценка	Гидроаэродинамическая зрелость ТМ тяжелой фракции (за исключением аутигенных), %	Химическая зрелость тяжелой фракции (суммарное содержание ТМ, обладающих высокой и весьма высокой химической устойчивостью)	Химическая и физико-химическая зрелость	
			ZTR-индекс Дж. Хьюберта (суммарное содержание химически самых устойчивых ТМ - циркона, рутила, турмалина)	Кварц, легкая фракция, %
Весьма низкая	< 1	< 20	< 60	< 60
Низкая	1–2	20–40	60–70	60–70
Средняя	2–5	40–60	70–80	70–80
Высокая	5–10	60–80	80–90	80–90
Весьма высокая	10–20	81–95	90–95	90–95
Исключительно высокая	> 20	> 95	–	> 95

В легкой фракции фонового аллювия р. Пахры доминирует кварц (~ 72%), в значимых количествах присутствуют полевые шпаты (13,6%), измененные минералы и обломки пород (6,4%), кислые плагиоклазы (> 4%); в тяжелой фракции преобладают обыкновенная роговая обманка (24%), черные рудные минералы (> 22%), эпидот (> 18%), гранат (> 7%), циркон (> 6%) (табл. 9). Полученные и имеющиеся в литературе данные свидетельствуют о том, что минеральный состав фонового аллювия Пахры близок составу русловых отложений рек центральных районов Русской равнины. Так, в легкой фракции русловых отложений Днепра, Десны и Оки резко преобладает кварц (85–95%), присутствуют полевые шпаты (5–10%) и обломки пород (до 2%), менее распространены глауконит, карбонаты, выветрелые зерна; в тяжелой фракции аллювия обычно доминирует ассоциация «ильменит – гранат – роговая обманка – эпидот», присутствуют ставролит, силлиманит, дистен, циркон, рутил, турмалин, лейкоксен [64]. В легкой фракции аллювия Верхнего Днепра доминируют кварц (92–95%) и полевые шпаты (5–8%), в тяжелой фракции преобладает

ильменит – гранат (альмандин) – турмалиновая ассоциация [42]. В современном аллювии рек Прикамья основными минералами большого удельного веса ($>4,5$) являются ильменит (15–27%), хромит, гематит, магнетит, циркон, а минералами среднего удельного веса (3,5–4,5) – ставролит, гранаты, лимонит, кианит, лейкоксен, рутил [92]. В группе минералов малого удельного веса ($<3,5$) резко преобладает эпидот, в меньшем количестве распространены пироксены, турмалин, амфиболы, сфен, обломки пород. Таким образом, относительная постоянность минерального состава руслового аллювия указанных рек является отражением схожести минеральных ассоциаций, свойственных горным породам, являющихся в данном регионе источниками питания водотоков осадочным материалом, т. е. главную роль в формировании природных минеральных ассоциаций, свойственных фоновому аллювию, играют источники питания (питающие и терригенно-минеральные провинции), петрографический состав питающих пород. Влияние других факторов (неотектоники, миграционной способности минералов, гранулометрического состава отложений) осуществляется на фоне того качественного и количественного наборов минералов, которые определяются материнскими (питающими) породами.

Таблица 9

Средний минеральный состав русловых отложений бассейна р. Пахры

Минералы	Район			
	Фоновый	Агрорайон	Город	Свалка
<i>Легкая фракция (сумма = 100%)</i>				
Кварц	71,87	69,44	60,45	63,01
Полевые шпаты	13,60	13,56	11,48	8,26
Кислые плагиоклазы	4,13	4,00	6,14	5,32
Микроклин	2,28	1,53	1,24	1,32
Глауконит	0,57	0,78	1,97	1,0
Карбонатные минералы	0,32	3,39	12,22	5,53
Портландит	–	–	1	0,5
Измененные минералы и обломки	6,40	5,15	2,59	2,05
Лимонитизированные обломки	–	–	2,10	13,0
Прочие	0,83	2,15	0,81	0,10
<i>Тяжелая фракция (сумма = 100%)</i>				
Черные рудные минералы	22,68	20,13	24,81	20,00
Обыкновенная роговая обманка	24,05	23,75	14,04	8,83
Гидроксиды железа	3,97	5,78	10,84	26,43
Измененные минералы и обломки	1,82	1,83	0,72	1,83
Лейкоксен	1,57	1,05	1,22	1,03
Гранат	7,23	8,57	7,28	8,80
Моноклинные пироксены	0,83	1,83	1,06	0,27
Ромбические пироксены	0,50	0,52	0,22	–
Тремалит–актинолит	2,20	2,11	1,25	0,97
Эпидот	18,38	15,87	12,82	9,53
Циркон	6,65	5,32	8,41	6,50
Ставролит	0,97	1,32	1,46	1,83
Турмалин	0,88	1,05	1,83	1,88
Дистен	1,51	1,43	4,33	4,10
Рутил	1,93	1,36	2,67	2,03
Анатаз	0,82	0,68	1,17	1,03
Сфен	0,93	0,76	0,59	0,52
Апатит	1,53	3,53	1,28	1,17
Прочие	1,55	3,11	4,00	3,25
Выход тяжелой фракции, %	2,56	2,93	3,64	3,49
Количество проб	7	10	10	7

Примечание. Всего учитываемых зерен в легкой фракции – 286–376, в тяжелой – 305–471. Среди прочих минералов в отдельных пробах в легкой фракции везде встречаются единичные зерна биотита, средних основных плагиоклазов, в зонах влияния города и свалки – хлорита, мусковита, халцедоновых обломков, вулканического основного стекла, в зоне свалки – вулканического кислого стекла; в тяжелой фракции в зонах влияния города и свалки присутствуют единичные зерна пирита-марказита, шпинели, андалузита, корунда, хлоритоидов, хромшпинели, эгирина, оливина, сидерита, силлиманита, баритоцелестина. Валовое содержание тяжелой фракции в аллювии равнинных рек обычно составляет 1–0,1%, в аллювиальных песках центральных районов Русской равнины – менее 3% [94].

В зонах техногенного воздействия минеральный состав русловых отложений р. Пахры претерпевает заметные изменения, которые проявляются, прежде всего, в нарушении характерных для фоновых аллювия количественных соотношений ассоциирующих друг с другом в природных условиях минералов. Кроме того, в техногенных илах встречаются минералы, не обнаруженные в отложениях водотоков фоновых и сельскохозяйственных территорий, но типичные для условий техногенеза (портландит, пирит-марказит и др.). Степень изменения минерального состава отложений (в изученном ряду «фон – агро-район – город – свалка»), как правило, существенно возрастает с увеличением уровня техногенного воздействия (прежде всего, темпов и объемов поступления техногенного осадочного материала в водотоки) и с трансформацией условий среды осадконакопления (река в зоне влияния города, водоемы и ручьи свалки). Это свидетельствует о том, что установленные изменения обусловлены не возможными площадными различиями состава материнских пород, а определяются, в первую очередь, поступлением в водотоки (со сточными водами и поверхностным стоком) техногенного осадочного материала и их интенсивным химическим загрязнением.

Так, в легкой фракции русловых отложений (в изученном ряду «фон – агро-район – город – свалка») наблюдается (табл. 9, 10, рис. 19):

- 1) направленное снижение содержания основных породообразующих минералов – кварца и полевых шпатов, а также измененных минералов, обломков пород и микроклина;
- 2) значительный рост количества карбонатных минералов, особенно в зоне влияния города;
- 3) увеличение в техногенных илах (особенно в зоне влияния города) содержания кислых (Na–Ca) плагиоклазов и глауконита;
- 5) накопление в техногенных илах значительных количеств лимонитизированных обломков (особенно в зоне влияния свалки) и портландита;
- 6) появление в техногенных илах, развитых в зонах влияния города и свалки, хлорита, мусковита, халцедоновых обломков, вулканического основного и кислого стекла.

Таблица 10

Минералогические показатели и коэффициенты русловых отложений р. Пахры (легкая фракция)

Район	Сумма полевых шпатов, %	Кварц / остальные минералы легкой фракции	Кварц / карбонатные минералы	Полевые шпаты / измененные минералы и обломки пород	Глауконит + карбонатные минералы / кварц
Фоновый	20,01	2,55	225	3,34	0,01
Агро-район	19,09	2,27	21	3,71	0,06
Городской	18,86	1,53	5	7,28	0,24
Свалка	14,90	1,70	11	7,27	0,10

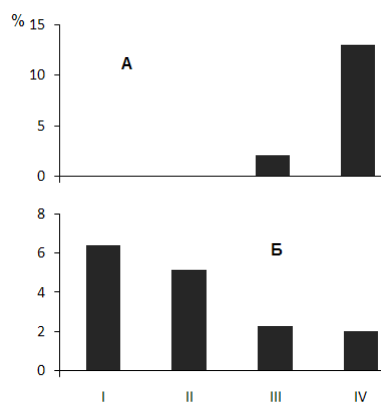


Рис. 19. Лимонитизированные обломки (А) и измененные минералы и обломки (Б) в русловых отложениях (бассейн р. Пахры). Здесь и далее на рис. : I – фоновый район, II – агро-район, III – город, IV – свалка.

Таким образом, в зонах техногенного загрязнения происходит своеобразное «вытеснение» основных породообразующих минералов (кварца и полевых шпатов) различными новообразованиями (карбонатные минералы, лимонитизированные обломки) и, в определенной степени, аутигенными минералами (глауконит, формированию которого, очевидно, способствует слабо восстановительная среда, свойственная техногенным илам). В техногенных илах характерно присутствие портландита – типичного минерала цемента и угольной золы, являющегося своеобразным индикатором техногенного воздействия.

Судя по всему, определенную роль в изменении состава легкой фракции техногенных илов играют их гранулометрические особенности. Известно, что чем крупнее размерность осадочных образований, тем больше входит в их состав недезинтегрированных обломков, кварца, полевых шпатов [8, 50]. Как отмечалось выше, техногенные илы р. Пахры сложены материалом меньшей размерности зерен, нежели фоновый аллювий, что, очевидно, в определенной степени объясняет пониженное содержание в легкой фракции техногенных илов измененных минералов, обломков пород и кварца. Важно отметить, что изменение гранулометрического состава современного руслового аллювия в зонах влияния города всецело обусловлено влиянием техногенных факторов.

В качестве показателя химической зрелости терригенно-минеральной ассоциации легкой фракции обычно рассматривают процентное содержание в ней кварца [9]. С этих позиций фоновый русловой аллювий (более «потрепанный», как писали в старой геологической литературе, гипергенными процессами) характеризуется средней химической зрелостью, а техногенные илы, как молодые осадочные образования, отличаются низкой химической зрелостью.

В зонах техногенного воздействия существенные изменения наблюдаются и в составе тяжелой фракции отложений при одновременном увеличении ее выхода (см. табл. 9). Согласно [9, 64], даже незначительное увеличение содержания тяжелой фракции в природном аллювии сопровождается существенной трансформацией ее состава – повышением относительного количества в ней наиболее тяжелых терригенных минералов (циркона, рутила) по сравнению с содержанием более легких минералов этой фракции (турмалина, силлиманита, андалузита). В изученном случае этого практически не происходит: в зоне загрязнения в техногенных илах наблюдается незначительный рост содержания рутила, незакономерное варьирование количества циркона, а содержание турмалина даже несколько возрастает. Особенно наглядно изменения состава тяжелой фракции русловых отложений бассейна Пахры иллюстрируются значениями различных минералогических показателей и коэффициентов (табл. 11, 12). Так, если в тяжелой фракции фонового аллювия суммарная доля черных рудных минералов, роговой обманки и эпидота (основных минералов «фоновой» ассоциации) составляет более 65%, то в русловых отложениях рек агрорайона – менее 60%, ниже города – около 52%, в зоне влияния свалки – только 38%. Если для черных рудных минералов в целом отмечается слабое варьирование их содержания в изученных отложениях (можно отметить лишь незначительное увеличение их количества в зоне влияния города, что, например, может быть связано с образованием в илах бурого железняка в результате окисления железосодержащих гидрогенных минералов), то в ряду «фон – агрорайон – город – свалка» наблюдается направленное снижение содержания роговой обманки и эпидота, типичных для аллювия рек центральных районов России минералов (рис. 20). Очевидно, что эти минералы в меньших количествах содержатся в техногенном осадочном материале, поступающем в реку, и, кроме того, активно разрушаются в динамичных условиях техногенной обстановки осадконакопления. В частности, роговая обманка и эпидот, а также сфен и пироксены характеризуются низкой химической и физико-химической устойчивостью в зоне гипергенеза [9, 46, 50].

В техногенных илах наблюдается (по сравнению с аллювием) увеличение содержания таких устойчивых в зоне гипергенеза минералов, как ставролит, дистен, рутил, анатаз, турмалин. В илах также обнаружены (единичные зерна) пирит-марказит, корунд и некоторые другие минералы, отсутствующие в аллювии. Повышенное содержание в отложениях

рек агрорайона апатита явно обусловлено применением здесь минеральных удобрений. Более низкие значения отношения «ставролит / дистен» в зонах влияния города и свалки свидетельствуют о том, что по сравнению с аллювием техногенные илы находятся в стадии активного постседиментационного преобразования. В общем случае в техногенных русловых отложениях наблюдается увеличение содержания устойчивых в зоне гипергенеза акцессорных минералов (с 14% в фоновом аллювии до 18–21% в техногенных илах), что отражается в росте значений коэффициента устойчивости (с 0,6 до 1,5–2), а также фиксируется заметное снижение доли минералов низкой гидродинамической устойчивости (с 48% до 22–32%) и минералов низкой миграционной способности (с 5% до 3–4%).

Таблица 11

**Минералогические показатели и коэффициенты русловых отложений р. Пахры
(тяжелая фракция)**

Район	Сумма устойчивых минералов, %	ZTR-индекс Дж. Хьюберта *	Гидроксиды Fe / роговая обманка+гранат+эпидот	Ставролит / дистен	Коэффициент влияния местных пород	Коэффициент устойчивости (устойчивые минералы / роговая обманка)	Роговая обманка / дистен+ставролит	Гидроксиды Fe / черные рудные минералы	Черные рудные / обыкновенная роговая обманка	Роговая обманка / эпидот (коэффициент источников питания)
Фоновый	14,33	9,45	0,08	0,64	12,6	0,6	9,7	0,18	0,94	1,1
Агрорайон	12,21	7,73	0,12	0,92	11,8	0,5	8,6	0,29	0,85	1,50
Городской	21,09	12,91	0,38	0,33	3,7	1,5	2,4	0,44	1,77	1,10
Свалка	18,04	10,41	0,97	0,45	3,0	2,0	1,5	1,32	2,27	0,93

* Показатель высшей химической зрелости (суммарное содержание химически самых устойчивых терригенных минералов – циркона, турмалина и рутила).

Таблица 12

Соотношение минералов различной гидродинамической устойчивости и миграционной способности в тяжелой фракции русловых отложениях р. Пахры

Район	Минералы высокой гидродинамической устойчивости, % (I)	Минералы низкой гидродинамической устойчивости, % (II)	Отношение (I) : (II)	Минералы высокой миграционной способности, % (III)	Минералы низкой миграционной способности, % (IV)	Отношение (III) : (IV)
Фоновый	8,58	48,37	0,18	21,56	5,06	4,3
Агрорайон	6,68	48,68	0,14	20,78	7,99	2,6
Городской	11,08	32,50	0,34	28,37	3,81	7,5
Свалка	8,53	22,65	0,38	27,20	2,41	11,3

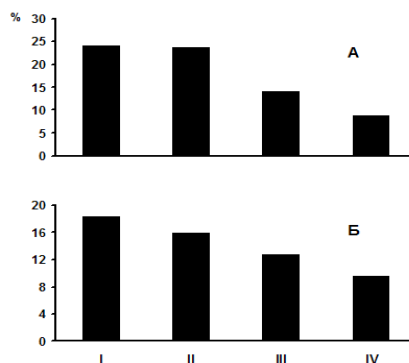


Рис. 20. Обыкновенная роговая обманка (А) и эпидот (Б) в русловых отложениях (бассейн р. Пахры).

Интересно отметить, что в ряду «фон – агрорайон – город – свалка» происходит направленное увеличение суммарного количества минералов, обладающих выраженной магнитной восприимчивостью. Это, очевидно, характерно для донных отложений и других осадочных образований, формирующихся в зонах техногенного загрязнения. Так, в отложениях р. Тиз (Великобритания), в водосборном бассейне которой расположены про-

мышленные и горнорудные предприятия, были установлены повышенные содержания магнитных минералов [294]. Последние, по мнению авторов цитируемой работы, служат характеристикой степени загрязнения рек техногенными веществами.

Яркой особенностью техногенных илов является увеличение в них количества новообразований, прежде всего, карбонатных минералов и гидроксидов железа (рис. 21), а также лимонитизированных обломков (табл. 9). Увеличение содержания карбонатных минералов в русловых отложениях водотоков агрорайона, судя по всему, обусловлено длительным применением здесь минеральных удобрений и других агломелиорантов. В зоне влияния города карбонатные минералы в значительных количествах поступают в составе взвеси сточных вод. Известно также [64], что для карбонатов характерно тяготение к наиболее тонким фракциям речных отложений, свидетельствующее об их образовании за счет осаждения взвесей. Этим, вероятно, отчасти и объясняется высокое количество карбонатных минералов в илах в зоне влияния города. В водоемах и водотоках, дренирующих свалку отходов, не исключен хемогенный путь образования карбонатных минералов.

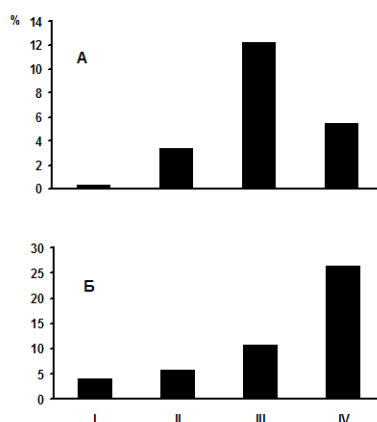


Рис. 21. Карбонатные минералы (А) и гидроксиды железа (Б) в русловых отложениях (бассейн р. Пахры).

В тяжелой фракции русловых наиболее распространенными новообразованиями являются гидроксиды железа, причем в условиях техногенеза количество этих образований, особенно в илах, формирующихся в водоемах и ручьях свалки, существенно возрастает. Хорошо известно, что в условиях техногенного загрязнения поступление в реки железа в составе сточных вод всегда велико (в том числе, в виде неорганических коллоидов, состоящих из гидратов оксидов Fe и силикатов Fe [276]). В контакте с воздухом при обычных для природных растворов pH двухвалентное железо переходит в трехвалентное [30]. В достаточно аэрированных водах с pH около 5 и выше при содержании Fe^{3+} более 0,01 мг/л железо представлено не ионами, а коллоидными частицами и их сгустками или входит в состав органических соединений. Это справедливо для речных вод, в которых содержание Fe^{3+} обычно превышает указанную выше теоретическую величину. Образование коллоидной водной окиси железа в зоне гипергенеза представляет широко распространенный процесс. В ходе русловой миграции происходит окисление железа, чему отчасти способствует преимущественно слабощелочная среда основной массы речных вод, и последующее выпадение в виде смеси оксидов и гидроксидов. В результате гидратации оксиды железа поглощают воду и превращаются в гидратированные оксиды или гидроксиды железа [86]. Со временем (путем естественного старения) возможен переход аморфных гидроксидов железа в кристаллические разновидности – в гетит, гематит, лимонит [30, 32]. Этому способствуют содержащиеся в иловых водах органические кислоты и пониженная концентрация кислорода [256]. В ручьях и водоемах свалки, где наблюдается максимальное содержание гидроксидов железа, их осаждению способствует щелочная среда. Высокое

содержание гидроксидов железа в определенной мере обуславливает повышенную железнность техногенных илов.

Присутствие значительных количеств лимонитизированных обломков в техногенных илах является, судя по всему, типичным для таких отложений явлением. Лимонит может накапливаться за счет разложения гуматных соединений железа под действием кислорода (в речной воде существенная доля растворенного железа связана с гуминовыми коллоидами [281]). Процесс лимонитизации осуществляется практически на всех стадиях формирования зоны гипергенеза; меняются лишь минералы – механические примеси в лимонитах [256]. Не исключено, что в илах доминируют такие минералогические разновидности гидроксидов железа, как гетит и лепидокрокит. В частности, окисление железа может протекать и в поверхностном слое исходного минерала с образованием метастабильных пленок лепидокрокита или маггемита с последующими переходами их в гематит [30, 256]. Согласно [79], лимонит нередко нацело образован гетитом.

Результаты рентгенографического анализа свидетельствуют о том, что в ОСВ присутствуют значимые количества аморфного глинозема (2,5–5,6%) и кальцита (от 0,4% в ОСВ г. Климовска до 12,7% в ОСВ г. Подольска), а также доломита (до 1,5%) и гипса (до 0,8%). Эти минералы, типичные для условий техногенеза, образуются, судя по всему, в ходе обработки сточных вод и последующего размещения ОСВ на иловых площадках. В техногенных илах р. Пахры и ее притоков (Петрица, Свинорье) рентгенографический анализ выявил практически повсеместно присутствие аморфного глинозема (0,3–13,9%) и кальцита (0,7–10,7%), достаточно часто встречаются доломит, гипс, ангидрит, аморфный карбонат, пирит, марказит, ярозит, диаспор. Известно, что в природных условиях центральной части Русской равнины эти минеральные новообразования, как правило, характерны для старичных, пойменных, болотных и значительно реже для русловых заиленных отложений [64]. Тем не менее их присутствие в русловых техногенных илах закономерно, поскольку эти типичные гипергенные и аутигенные минералы поступают в водотоки в составе техногенной взвеси и образуются непосредственно в речной среде в специфических условиях обстановки техногенного осадконакопления даже на стадии раннего диагенеза аллювиальных отложений. Наличие в илах (особенно в водоемах свалки и в местах наиболее интенсивного их накопления) пирита и марказита указывает на восстановительную среду в отложениях [141]. Если в природном аллювии новообразования сульфатов встречаются очень редко, поскольку сульфатная минерализация эфемерна, недолговечна, легко трансформируема [64], то присутствие гипса в техногенных отложениях свидетельствует об идущих в них процессах сульфатообразования, обусловленных наличием значительных количеств кальция в илах и поступлением сточных вод с высоким содержанием сульфатов. Не исключено формирование минералов-солей в ходе очистки сточных вод на очистных сооружениях и их поступления в реку в составе техногенной взвеси. Нахождение в отложениях р. Пахры ниже впадения в нее р. Оранки таких редких (для данного речного бассейна) минералов как ранкинит и гидросодалит, установленных рентгенографическим анализом, является, вероятно, следствием поступления в Оранку сточных вод г. Троицка. Необходимо отметить, что многие аутигенные минералы, минеральные группы и изоморфные ряды, типичные для техногенных илов, могут поступать в водотоки с поверхностным стоком с городских территорий. Так, установлено, что в культурных слоях и почвогрунтах городов присутствуют такие аутигенные минералы, как карбонаты кальция (кальцит, люблинит, арагонит) и железа (сидерит), фосфаты железа (вивианит и его модификации), кальциевые фосфаты (курскит, подолит), сульфиды железа (пирит и марказит), сульфаты (гипс, полугидрат, ярозит), кристаллические формы оксидов и гидроксидов железа (гетит, гидрогетит, гематит, лепидокрокит и др.), халцедон (псевдоморфозы по органическим остаткам) и др. [51–53].

В терригенной минералогии для оценки степени влияния местных более древних осадочных пород на состав четвертичных отложений обычно используют так называемый коэффициент влияния местных пород. Считается, что низкие значения этого коэффициен-

та указывают на увеличение участия обломков более древних пород в составе четвертичных отложений [39]. Например, для аллювиальных песков Белорусского Поднепровья значения коэффициентов влияния местных пород находятся в пределах 9,7–17,2 [61]. Характерно, что аналогичные показатели для отложений фонового и сельскохозяйственного районов бассейна р. Пахры составляют 12,6 и 11,8 соответственно, а для техногенных илов они снижаются до 3–3,7. Заметное уменьшение значений указанного коэффициента в зонах влияния города и свалки явно свидетельствует о ведущей роли в формировании минерального состава распространенных здесь русловых отложений техногенного осадочного материала, поступающего в водотоки с освоенных территорий.

Как было отмечено выше, техногенные речные илы характеризуются присутствием значительного количества аморфного (рентгеноаморфного) вещества. Так, если в фоновых условиях бассейна р. Пахры доля аморфной фазы в русловом аллювии составляет около 11%, то в техногенных илах она увеличивается до 30% и более (рис. 22, табл. 13). Высокая доля аморфных веществ в осадках городских сточных вод свидетельствует о том, что сточные воды (техногенная взвесь) являются основным источником их поступления в водотоки. Аморфное вещество, присутствующее в илах, играет важную геохимическую роль, в существенной мере определяя их значимость, с одной стороны, как концентратов многих загрязняющих веществ, с другой – как потенциальных источников вторичного загрязнения водной массы при диагенетических преобразованиях отложений. Наличие в осадочных отложениях значительного количества рентгеноаморфного вещества существенно увеличивает их коллоидальную активность, набухание, водопроницаемость, липкость, гидрофильность [32]. Аморфные вещества, образующиеся в зоне гипергенеза и поступающие в седиментационные бассейны, дают начало различным новообразованиям, которые нередко представляют собой трудно диагностируемые сложные полиморфные образования [79, 104, 256].

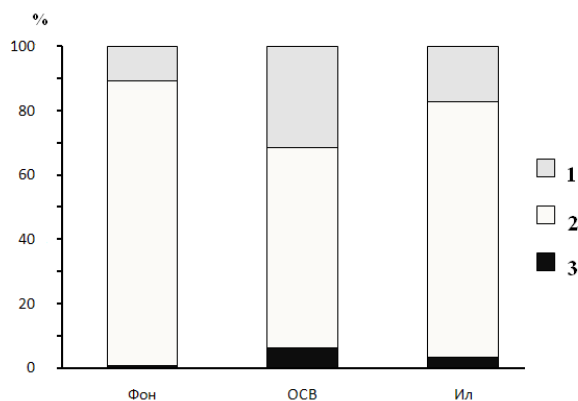


Рис. 22. Состав фонового аллювия, ОСВ г. Подольска и техногенных илов р. Пахры:
1 – аморфное вещество, 2 – неглинистые минералы, 3 – глинистые минералы.

Дифференциально-термический анализ показал наличие в техногенных илах глинистых минералов, тогда как в фоновом аллювии р. Пахры они на дифференциальной кривой практически не проявились. По данным рентгенографического анализа, количество глинистых минералов в фоновом аллювии не превышает 0,1% (табл. 13, 14). В зонах техногенного загрязнения их количество заметно увеличивается, изменяясь от 0,2 до 3,4%. Особенно велико содержание глинистых минералов в осадках сточных вод, образующихся на очистных сооружениях Подольска и Климовска. Более высокие уровни глинистых минералов в ОСВ г. Подольска находят отражение в их существенно повышенных количествах в техногенных илах р. Пахры, формирующихся в ее русле ниже руч. Черного, по которому осуществляется сброс сточных вод. В фоновом аллювии из глинистых минералов идентифицирован иллит. В ОСВ обнаружены иллит, каолинит, смектит и хлорит. В техно-

генных илах р. Пахры и ее притоков практически повсеместно присутствует иллит, достаточно часто встречаются каолинит и хлорит. Характерно наличие значимых количеств смектита в илах р. Пахры ниже руч. Черного. Не исключено, что в данном случае смектит представляет собой тонкоземлистый агрегат глинистых минералов (болюс), состоящий главным образом из монтмориллонита, кварца и кальцита, образующийся в ходе очистки относительно высоко минерализованных сточных вод. Известно [40], что смектиты обычно встречаются в виде исключительно мелких кристаллов (< 1 мкм), тогда как размер зерен каолинита и хлорита часто может превышать 2 мкм.

Таблица 13

Баланс основных составляющих русловых отложений и ОСВ (фракция < 1 мм), %			
Место	Глинистые минералы	Неглинистые минералы	Аморфное вещество
<i>Фоновый аллювий</i>			
Верховья р. Пахры	~0,1	88,5	11,4
<i>Осадки городских сточных вод</i>			
г. Подольск	6,2	62,2	31,6
г. Климовск	2,2	64,3	33,5
<i>Техногенные илы, р. Пахра</i>			
50 м ниже Оранки	0,2	83,0	16,8
100 м ниже Черного	3,4	79,1	17,5
<i>Техногенные илы, р. Петрица</i>			
верховье	0,5	60,3	39,3
г. Климовск	0,2	72,5	27,3
г. Климовск	0,6	68,8	30,6
300 м выше устья	0,1	72,2	27,7
<i>Техногенные илы, р. Оранка</i>			
ниже г. Апрелевки	1,2	69,8	29,0
с. Бол. Свинорье	0,1	75,2	24,7

Присутствие значимого количества каолинита (как и других глинистых минералов) в техногенных илах р. Пахры и ее притоков свидетельствует об их поступлении со сточными водами и поверхностным стоком с городских территорий, что подтверждается повышенными содержаниями этих минералов в ОСВ. Кроме того, в достаточно агрессивных условиях обстановки техногенного осадконакопления может происходить разрушение породообразующих минералов с образованием в небольших количествах глинистых минералов (например, вторичных хлоритов, смектитов, каолинита, иллита).

Таблица 14

Глинистые минералы в различных отложениях (фракция < 1 мм)	
Место	Идентифицированные глинистые минералы
<i>Фоновый аллювий</i>	
Верховья р. Пахры	Иллит ($\sim 0,1$) *
<i>Осадки сточных вод</i>	
г. Подольск	Каолинит и хлорит (4,2), смектит (2,5), иллит (1,8)
г. Климовск	Иллит (1,4), каолинит и хлорит (0,4)
<i>Техногенные илы, р. Пахра</i>	
50 м ниже Оранки, г. Троицк	Иллит (0,1)
100 м ниже Черного, сток г. Подольска	Иллит (3,9), смектит (0,1)
<i>Техногенные илы, р. Петрица</i>	
верховье	Иллит (0,6), каолинит и хлорит (0,1)
г. Климовск	Иллит (0,2)
г. Климовск	Иллит (0,4), каолинит и хлорит (0,4)
300 м выше устья	Иллит (0,1)
<i>Техногенные илы, р. Свинорье</i>	
ниже г. Апрелевки	Каолинит и хлорит (0,9), иллит (0,6),
створ с. Б. Свинорье	Иллит (0,1)

* В скобках – содержание в процентах (без учета аморфного вещества).

Таким образом, в пределах незначительного по площади бассейна р. Пахры влияние техногенеза проявляется в развитии русловых отложений, существенно различающихся своим минеральным составом. В природных условиях подобные резкие пространственные изменения минерального состава руслового аллювия в пределах единой питающей провинции наблюдаются редко. Как правило, наблюдаемые пространственные изменения минерального состава руслового аллювия не существенны и не приводят к кардинальному изменению свойственной аллювию данной реки минеральной ассоциации.

4.2. Бассейн реки Нуры

Главной особенностью минерального состава техногенных илов, развитых в р. Нуре, является низкое содержание в них кварца и очень высокое – аморфных веществ (табл. 15) [205, 209, 210, 240]. С этих позиций илы могут быть охарактеризованы как отложения, отличающиеся весьма низкой химической зрелостью.

Таблица 15

Минеральный состав различных техногенных образований в зоне влияния г. Темиртау, %

Отложения	Кварц	Альбит	Калиевые полевые шпаты	Амфибол	Кальцит	Кальций-алюмосиликат	Иллит	Каолинит
Шлам-1	2,9	–	–	–	18,4	–	сл.	сл.
Шлам-2	1	–	–	–	10,3	сл.	сл.	–
Шлам-3	1	–	–	–	8,2	сл.	сл.	–
ОСВ-1-4	66,3	6,1	2,4	–	3,2	–	сл.	сл.
ОСВ-2	7,5	0,5	сл.	–	сл.	–	сл.	–
ОСВ-3	4,8	0,5	сл.	сл.	4,8	–	сл.	–
Зола	13,8	–	–	–	сл.	–	сл.	–
Эпифитовзвесь	8,6	сл.	–	–	22,6	–	сл.	–
Техногенный ил	21,5	1,9	–	сл.	1,8	–	сл.	сл.

Окончание табл. 15

Отложения	Смектиты	Муллит	Таумасит	Гипс	Гематит	Портландит	Гидрокальмит	СА
Шлам-1	сл.	–	24,6	–	–	сл.	2	~50
Шлам-2	сл.	–	сл.	сл.	–	24	3	~36
Шлам-3	сл.	–	сл.	сл.	–	29,5	3	~39
ОСВ-1	сл.	–	–	–	–	–	–	~78
ОСВ-2	сл.	–	–	7	0,5	–	–	~17
ОСВ-3	сл.	сл.	–	–	0,5	–	–	~11
Зола	сл.	23	–	–	–	–	–	~37
Эпифитовзвесь	сл.	–	–	–	–	–	–	~32
Техногенный ил	сл.	13,6	0,5	–	сл.	сл.	сл.	~40

Примечание. Шламы: (1–3) – отходы карбидного производства: 1 – из болота Жаур (старый отстойник), 2 – из действующего отвала, 3 – из старого отвала; ОСВ (1-3) – осадки сточных вод: 1 – с полей смешения (сток химзавода и бытовой сток г. Темиртау), 2 – старые иловые карты, 3 – новые иловые карты; зола – материал из золоотвалов; эпифитовзвесь (речная взвесь, осажженная на макрофитах) – проба отобрана из р. Нуры ниже Главной канавы стоков; техногенный ил – р. Нура, там же; СА – степень аморфности, % (остаток, представляющий собой аморфную массу); сл. – следы.

В техногенных илах р. Нуры идентифицированы портландит (типичный минерал цемента), а также гидрокальмит, очень редкий и сопутствующий портландиту минерал (образуется за счет редких силикатов кальция типа ларнита, встречающегося в известняках). Оба минерала закономерно присутствуют в отходах карбидного производства завода «Карбид» и в материале гидрозолоотвалов КарГРЭС-1. Известно, что при взаимодействии с водой оксида кальция – важного компонента золы, в значительных количествах образуется портландит [85], а за счет процессов гидролиза и гидратации в золоотвалах может формироваться и гидрокальмит. Не исключено, что их образование происходит и непосредственно в русле реки после осаждения техногенного материала. В составе техногенных илов обнаружены таумасит (очень редкий в природе минерал, для которого обычно

характерны землистые либо скрытокристаллические массы, игольчатые, спутанно-волокнистые агрегаты, но закономерно присутствующий в значительных количествах в отходах карбидного производства) и кальцит (являющийся, как известно, основным минералом известняков; он также используется в производстве цемента и в качестве флюса в металлургии). Наличие больших количеств кальцита в эпифитовзвеси свидетельствует, возможно, об активно идущих процессах его вторичного образования непосредственно на макрофитах, но, скорее всего, указывает на значимое поступление этого минерала в составе взвеси поступающих в реку сточных вод. Типично присутствие во всех изученных отложениях глинистых минералов – смектитов, иллита, каолинита.

Данные, приводимые в табл. 15, свидетельствуют о том, что основной матрицей техногенных илов в существенной степени является материал гидрозолоотвалов КарГРЭС-1, поступавший в р. Нуру со шламовыми водами и при аварийных сбросах, меньшую роль играют отходы карбидного производства и взвесь (осадки) сточных вод. Так, илы отличаются высоким содержанием муллита – обычно искусственного продукта, образующегося при высоких температурах. Хорошо известно, что именно для золы каменных углей характерно наличие значительных выделений типа муллита (содержащих свыше 70% глинозема, что отражается в химическом составе илов), а также метакаолина, силикатов и алюминатов кальция; зола углей отличается также высокими содержаниями стеклофазы, аморфного глинистого вещества, частиц кокса [47, 85, 138, 139, 295]. Установлено также, что высокая степень аморфизации структуры, преобладающее содержание стекловидных частиц тонких фракций, наличие силикатов и алюминатов кальция и свободных оксидов кремнезема и глинозема обуславливают активность угольной золы, т. е. ее способность при затворении водой взаимодействовать с гидроокисью кальция с образованием гидросиликатов, гидроалюминатов и других соединений, обеспечивающих структурообразование искусственного камня. Скопления (массив) подобного искусственного камня (искусственного седиментита) наблюдалось в устье Главной канавы стоков, где из-за резкого снижения уровня воды в р. Нуре верхняя часть накопившихся здесь илов перешла в полужатопленное состояние. Следует отметить, что формирование в руслах рек промышленно-урбанизированных районов особых седиментитов, представляющих собой своеобразные техногенные осадочные породы, судя по всему, относительно широко распространено на практике. Например, в современном аллювии р. Березины в зоне влияния г. Бобруйска (ТЭЦ, предприятие «Бобруйскшина», фанеро-деревообрабатывающий комбинат) обнаружены техногенные глинисто-карбонатные слои, мощностью от 10 до 70 см при простирании слоев около 7 м [121]. В р. Б. Гремячая (приток р. Вильвы, бассейн р. Чусовой), обнаружены современные техногенные конгломераты, образованные при цементации русловой гальки гидроксидно-железистыми осадками, формирующими за счет поступления в реку кислых стоков после ликвидации шахт Кизеловского угольного бассейна [105].

Необходимо отметить, что в промышленно-урбанизированных районах разнообразных искусственные частицы, поступающие в водотоки с поверхностным стоком и сточными водами, играют особую роль формировании состава речных отложений [48, 97, 156, 254]. Например, в русловых отложениях рек бассейнов Пахры, Инсара и Нуры в зонах влияния источников загрязнения присутствуют мелкие частицы шлака, бетона, кирпича, искусственных битумных и волокнистых материалов, пластмассы, полиэтилена, кусочки резины, древесных материалов, мелкие металлические фрагменты, обломки искусственного стекла и т. д., которые с полным основанием могут считаться составной и достаточно характерной частью данного типа отложений. Для русловых отложений, развитых в реках урбанизированных районов, типичным является присутствие «техногенных» асбестовых волокон [179, 225]. Очевидно, что в донных отложениях рек освоенных районов присутствует также тальк, поступающий из техногенных источников. В частности, тальк в качестве наполнителя входит в состав дутов (порошкообразных пестицидов), которые в свое время массово применялись на значительных территориях во многих странах мира [207]. Присутствие в руслах ручьев и малых рек относительно крупных предметов (изделий) ис-

кусственного происхождения, как, например, использованных автомобильных шин, металлических бочек, обломков строительного материала и т. п., способствует локальной аккумуляции транспортируемых водотоками наносов и созданию своеобразных аккумулятивных форм руслового рельефа, нередко полностью сложенных техногенными илами. Известны случаи [10], когда замусоривание малых рек стимулировало аккумуляцию наносов и деформацию русел, вызывало прорыв излучины и образование острова.

4.3. Выводы

В природных (фоновых) условиях основным исходным материалом для образования русловых отложений являются горные породы и почвы, слагающие речной водосбор, что определяет формирование в руслах рек (при ведущей роли механического накопления грубообломочного материала) литогенной фации аллювия, минеральный состав которого близок к составу пород питающих и терригенно-минеральных провинций. Влияние других факторов (неотектоники, миграционной способности минералов, гранулометрического состава отложений и т. д.) осуществляется обычно на фоне того качественного и количественного наборов минералов, которые определяются материнскими (питающими) породами. Обычно в природных условиях в пределах единой питающей провинции не отмечается резких пространственных изменений минерального состава современного руслового аллювия. Как правило, наблюдаемые изменения его качественного и количественного состава не существенны и не приводят к кардинальному изменению свойственных данной реке минеральных ассоциаций. Например, состав минеральных ассоциаций, типичных для природного руслового аллювия центральных районов Европейской части России, достаточно стабилен в пространстве и во многом соответствует минералогическим комплексам исходных пород, т. е. природному петрофонду; типоморфными минералами легкой фракции фоновое русловое аллювия обычно являются кварц и полевые шпаты, в тяжелой фракции доминирует ассоциация «ильменит – гранат – роговая обманка – эпидот».

В условиях техногенеза в водотоки поступают значительные объемы специфического осадочного материала, что обуславливают накопление в реках техногенных илов, обладающих своеобразным минеральным составом. Определенную роль в формировании вещественного состава илов играют процессы современного минералообразования, интенсивность проявления которых определяется специфическими условиями обстановки техногенного осадконакопления. Прежде всего, техногенные илы характеризуются присутствием значительного количества аморфного (рентгеноаморфного) вещества, содержание которого достигает 30% и более (в фоновом аллювии оно не превышает 10–11%). Аморфное вещество, присутствующее в илах, играет важную геохимическую роль, существенно увеличивает их коллоидальную активность, набухание, липкость, гидрофильность, определяет их значимость как концентраторов загрязняющих веществ и источников вторичного загрязнения водной массы при диагенетических преобразованиях отложений.

Основные изменения минерального состава современных русловых отложений в зонах техногенного воздействия проявляются, прежде всего, в нарушении характерных для фоновое аллювия количественных соотношений ассоциирующих друг с другом в природных условиях минералов. Степень указанного изменения существенно возрастает с увеличением интенсивности техногенного воздействия (например, в ряду «фон – агрорайон – город – свалка»), что обусловлено увеличением темпов и объемов поступления техногенного осадочного материала в водотоки, а также своеобразием условий среды осадконакопления. В легкой фракции русловых отложений (в ряду «фон – агрорайон – город – свалка») наблюдается направленное снижение содержания основных породообразующих минералов – кварца и полевых шпатов, измененных минералов, обломков пород и микроклина и отмечается значительный рост количества минеральных новообразований (карбонатных минералов, лимонитизированных обломков), а также заметное увеличение содер-

жаний аутигенного глауконита и кислых (Na–Ca) плагиоклазов, фиксируется появление хлорита, мусковита, халцедоновых обломков, вулканического основного и кислого стекла. В тяжелой фракции происходит существенное увеличение содержаний гидроксидов железа и заметное снижение количества эпидота. Наблюдается также направленное увеличение суммарного количества минералов, обладающих выраженной магнитной восприимчивостью. В техногенных илах встречаются такие минералы, как портландит, муллит, пирит-марказит, апатит, дистен, типичные для различных отходов и выбросов (угольной золы, промышленной пыли, промышленных шламов, осадков сточных вод и др.). Содержание глинистых минералов в техногенных илах достигает 0,2–3,4%, тогда как в фоновом аллювии их не более 0,1%. В илах отмечаются более высокие содержания (по сравнению с фоновым аллювием) таких устойчивых в зоне гипергенеза акцессорных минералов, как ставролит, дистен, рутил, анатаз, турмалин (18–21% против 14% в фоновом аллювии), что отражается в росте коэффициента устойчивости (с 0,6 до 1,5–2); фиксируется заметное снижение доли минералов низкой гидродинамической устойчивости (с 48% до 22–32%) и минералов низкой миграционной способности (с 5% до 3–4%). В общем случае фоновый аллювий характеризуется средней химической зрелостью, тогда как техногенные илы (как молодые осадочные образования) отличаются низкой химической зрелостью. Более высокие значения отношения «ставролит/дистен» свидетельствуют о том, что по сравнению с фоновым аллювием техногенные илы находятся в стадии активного постседиментационного преобразования. Определенную роль в накоплении и формировании морфологического облика и (отчасти) химического состава речных отложений в зонах техногенного загрязнения играют разнообразные искусственные материалы и частицы, поступающие в водотоки с поверхностным стоком и сточными водами и отходами. Нередко указанные материалы и вещества являются типичными компонентами техногенных илов.

Минералогические особенности техногенных илов во многом обуславливают своеобразие их химического состава, а высокие содержания в них аморфного вещества, карбонатных минералов, гидроксидов железа, других новообразований, аутигенных и глинистых минералов определяют значимость отложений как концентраторов различных поллютантов (особенно тяжелых металлов), а также предопределяют возможные вторичные преобразования илов и поведение связанных с ними химических элементов. В определенных случаях особую роль в формировании речных отложений в зонах техногенеза играют седиментиты, образующиеся непосредственно в руслах рек и представляющие собой своеобразные техногенные осадочные породы.

5. Петрохимические особенности техногенных илов

В природных (фоновых) условиях петрохимический состав руслового аллювия средних и особенно малых рек, обладая в каждом конкретном случае определенной спецификой, достаточно однороден в пространственном отношении и практически всегда характеризуется высокими содержаниями кремнезема и глинозема, что является следствием минерального состава (преобладание кварца, присутствие полевых шпатов). Содержание прочих петрогенных оксидов обычно невелико. Иногда в русловом аллювии отмечаются относительно повышенные количества соединений титана, железа, кальция, магния, калия. Пространственные изменения петрохимического состава руслового аллювия обычно являются отражением основных черт геологического строения и процессов выветривания в бассейне эрозии, общих геохимических особенностей аллювиального литогенеза и существующей в водотоках механической дифференциации осадочного материала [61, 64]. Дифференциация химического состава аллювия в диагенетическую стадию особенно четко раскрывается в связи с развитием процессов вторичного минералообразования [61, 62, 64, 131, 158]. В целом же в фоновых условиях наблюдается довольно ограниченный набор петрографических (петрохимических) типов русловых отложений равнинных рек, пред-

ставленных в основном песчаными и песчано-алевритовыми разностями, для которых характерно преобладание мономинеральных кварцевых песков с высокой степенью дифференциации материала, повышенными содержаниями кремния и пониженными Al, Fe и других элементов.

Техногенные илы по своему петрохимическому составу резко отличаются от фоновое аллювия, что обусловлено спецификой поступающего с освоенных территорий осадочного материала и своеобразием геохимических условий среды техногенного осадконакопления [237]. Так, химический состав фоновое руслового аллювия р. Инсар (Республика Мордовия) закономерно близок составу фоновых почв и четвертичных отложений Русской равнины (табл. 16) [184, 194, 251]. Заметные различия проявляются в более высоких содержаниях оксидов Ca и Mg и в меньшем количестве оксидов K и Mn в четвертичных отложениях, в повышенных концентрациях оксида Fe в аллювии и органического вещества в почвах. В сравнение с почвами аллювий закономерно обогащен кремнеземом (при отсутствии устойчивого кварца), оксидом Ca и карбонатами (щебень карбонатных пород), обеднен глиноземом и диоксидом Ti (видимо, следствие невысокого содержания глинистых минералов), а также содержит меньше конституционной воды.

Таблица 16

Химический состав отложений, %											
Ком- по- нент	Русская равнина, Q	ФП	ФА	ОСВ	ВСВ	Техногенные илы, р. Инсар, участок опробования VI					
		Слой опробования, см									
		0-10	0-30	30-80	-	0-20	20-60	60-120	120-180	180-240	240-300
SiO ₂	73,58	73,69	81,63	23,87	28,3	44,50	62,32	58,42	57,64	59,24	64,35
TiO ₂	0,34	0,54	0,33	0,25	0,40	0,58	0,64	0,64	0,60	0,61	0,59
Al ₂ O ₃	6,55	6,41	5,22	4,70	5,50	10,05	10,52	10,98	11,00	10,64	9,92
Fe ₂ O ₃	2,10	2,59	4,03	1,04	4,16	3,22	4,24	3,73	3,93	4,72	5,17
FeO	0,94	0,47	0,57	3,00	3,20	2,65	1,36	2,66	3,74	2,30	1,41
MnO	0,044	0,20	0,078	0,04	—	0,048	0,075	0,079	0,076	0,070	0,057
CaO	5,23	0,47	0,78	8,00	8,14	4,10	2,20	2,20	1,80	1,72	1,72
MgO	1,94	0,70	0,37	1,40	2,32	0,92	1,16	1,36	1,05	1,05	0,84
Na ₂ O	0,30	0,55	0,56	0,58	0,88	0,90	0,98	0,92	0,95	1,00	1,00
K ₂ O	0,30	1,48	1,05	0,84	1,15	1,87	1,89	1,89	2,10	2,10	1,89
P ₂ O ₅	—	0,14	0,19	3,00	—	0,99	0,49	0,62	0,38	0,33	0,25
H ₂ O ⁺	—	4,98	1,37	4,81	—	4,50	2,50	2,58	1,82	2,44	2,18
ППП	2,22	7,20	3,66	46,08	41	25,79	10,48	12,23	13,37	12,01	9,88
S _{общая}	—	< 0,10	< 0,10	1,79	—	0,11	0,17	0,32	0,16	0,37	0,58
CO ₂	—	0,22	0,66	2,75	—	1,29	1,32	1,32	0,77	0,66	0,66

Примечание. Здесь и далее в табл. 17–19: прочерк означает отсутствие данных; Q – четвертичные отложения Русской равнины [116]; ФП – фоновые почвы; ФА – фоновый русловой аллювий; ОСВ – осадки сточных вод, образующиеся на очистных сооружениях г. Саранска; ВСВ – взвесь сточных вод; ТИ – техногенные илы (расположение участков опробования, обозначаемых римскими цифрами); ППП – потери при прокаливании; расположение участков опробования – см. рис. 2.

Петрохимический состав техногенных илов, развитых в русле Инсара, особенно вблизи г. Саранска, резко отличен от состава фоновое аллювия и относительно стабилен в вертикальном разрезе [184, 190, 194, 224]. Исключение составляет самый верхний слой илов (обычно 0–20 см), для которого характерно высокое содержания органики, оксида кальция, несвязанной воды и пониженное – кремнезема. Книзу в толще илов наблюдается закономерная тенденция увеличения содержания серы и уменьшения количества оксида Ca и бикарбонатов; для закиси Fe и пятиоксида P фиксируется неоднородное распределение. Петрохимическое своеобразие илов достаточно стабильно выдерживается и вниз по руслу (табл. 17). Определенные (и закономерные) изменения, проявляющиеся в увеличении доли SiO₂, снижении количества органических веществ и Al₂O₃, связаны главным образом с гидродинамическими факторами, способствующих более активному накоплению в русле Инсара песчаных фракций, а также с диагенетическими процессами, обуславливающими разрушение алюмосиликатов, сорбционно-карбонатных новообразований и преобразование свежесажженных гидроксидов Fe, Al, Mn. В конце изученного участка гидросети в силу разубоживания техногенного материала природным веществом в составе

илов уже доминируют песчаные фракции и SiO_2 , увеличиваются значения показателя окисления Fe, снижаются содержания органики, Al_2O_3 , общей серы и диоксида Ti. В общем случае по содержанию и особенностям соотношения компонентов петрохимического состава илы отличаются от фонового аллювия существенно меньшим количеством SiO_2 , увеличением содержания органического вещества, Al_2O_3 , оксидов Ca и Fe, закиси Fe, бикарбонатов и др. По сравнению с осадками городских сточных вод в илах отмечены более высокие содержания SiO_2 и Al_2O_3 и меньшие – органических веществ. Можно сказать, что с точки зрения химического состава техногенные илы занимают своеобразное промежуточное положение между ОСВ и фоновым аллювием.

Таблица 17

Пространственные изменения химического состава техногенных илов, %

Компонент	ФА	Участок отбора проб техногенных илов								
		II	III	IV	VI	VII	VIII	IX	X	XII
SiO_2	81,63	56,86	61,07	48,58	62,32	74,96	62,56	65,14	57,42	72,27
TiO_2	0,33	0,62	0,53	0,58	0,64	0,42	0,53	0,68	0,57	0,49
Al_2O_3	5,22	10,86	9,10	10,15	10,52	6,86	8,87	10,64	9,16	7,84
Fe_2O_3	4,03	4,86	3,51	3,23	4,24	3,87	3,79	3,80	3,75	2,89
FeO	0,57	2,16	1,94	2,66	1,36	1,29	1,94	2,51	2,16	1,00
MnO	0,078	0,141	0,050	0,049	0,075	0,049	0,071	0,079	0,095	0,056
CaO	0,78	2,66	2,04	2,12	2,20	1,10	1,90	1,80	5,43	1,78
MgO	0,37	1,31	1,21	0,94	1,16	0,65	0,84	1,05	1,00	0,79
Na_2O	0,56	0,84	0,84	0,90	0,98	0,55	0,80	0,98	0,97	1,08
K_2O	1,05	1,89	1,68	1,89	1,89	1,16	1,73	1,89	1,89	1,68
P_2O_5	0,19	0,36	0,59	1,00	0,49	0,31	0,45	0,28	0,49	0,18
H_2O^-	1,37	3,66	2,72	3,99	2,50	1,63	2,30	2,17	2,40	1,65
ППП	3,66	12,68	13,52	21,82	10,48	6,84	11,29	8,94	14,31	7,56
S	< 0,10	0,17	0,42	0,58	0,17	0,45	0,68	0,28	0,28	0,10
CO_2	0,66	1,43	0,66	0,99	1,32	0,66	1,20	0,88	4,16	1,26

Петрохимические модули, рассчитанные согласно [43, 237], указывают на то, что вещественной основой илов является осадочный материал, поступающий в реку с городских очистных сооружений (табл. 18, 19). Так, отмечаются близкие значения многих модулей, с одной стороны, для техногенных образований (ОСВ, ВСВ, илы, особенно их верхний слой), с другой – для аллювия, почв и четвертичных отложений. Практически схожи значения модулей (гидролизатного, алюмокремниевое, зрелости, кремниевое), отражающих соотношение основных компонентов указанных двух групп отложений.

Таблица 18

Петрохимические показатели отложений

Показатель (модуль)	Q	ФП	ФА	ОСВ	ВСВ	Техногенные илы, слой, см; участок VI					
						0-20	20-60	60-120	120-180	180-240	240-300
Гидролизатный ($\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{FeO} / \text{SiO}_2$)	0,08	0,08	0,07	0,14	0,27	0,22	0,15	0,18	0,20	0,18	0,15
Алюмокремниевый ($\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{SiO}_2$)	0,05	0,05	0,04	0,12	0,12	0,13	0,10	0,11	0,11	0,11	0,09
Калиевый ($\text{K}_2\text{O} / \text{Al}_2\text{O}_3$)	0,05	0,25	0,23	0,20	0,23	0,20	0,19	0,18	0,20	0,21	0,20
Плагноклазовый ($\text{Na}_2\text{O} + \text{CaO} / \text{K}_2\text{O}$)	33	1,1	2	16	13	4,5	2,8	2,8	2,2	1,3	1,5
Зрелости, по Петтиджону ($\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$)	19	19,4	26,5	8,6	8,7	7,5	10,1	9	8,9	9,5	11
Степени дифференциации ($\text{SiO}_2 / \text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$)	153	50	66	21	17	21	29	28	26	26	30
Зрелости материала пород области сноса ($\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{SiO}_2 + \text{MgO} + \text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$)	0,05	0,05	0,04	0,10	0,10	0,12	0,09	0,11	0,11	0,10	0,09
Закисный ($\text{FeO} / \text{Fe}_2\text{O}_3$)	0,99	0,40	0,30	6,6	1,7	1,8	0,7	1,6	2,1	1,1	0,6
Окисления ($\text{Fe}_2\text{O}_3 / \text{FeO}$)	1,02	2,4	3,3	0,2	0,6	0,6	1,4	0,6	0,5	0,9	1,7
Фемический ($\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{MgO} / \text{SiO}_2$)	0,06	0,03	0,03	0,21	0,27	0,11	0,07	0,07	0,11	0,09	0,07
Железный ($\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{FeO} + \text{MnO} / \text{TiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$)	0,38	0,37	0,60	0,99	1,19	0,54	0,41	0,53	0,66	0,55	0,50
Железистости ($\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3 / \text{MgO}$)	0,53	1,34	3,67	1,38	1,26	2,53	1,56	6,95	2,93	2,35	2,50
$\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{FeO} / \text{SiO}_2$	0,02	0,02	0,02	0,12	0,15	0,08	0,04	0,06	0,08	0,06	0,05
ППП / SiO_2	0,03	0,1	0,04	1,9	1,5	0,6	0,2	0,2	0,2	0,2	0,15
Кремниевый ($\text{SiO}_2 / \text{R}_2\text{O}_3$)	15,8	15,5	17,8	7,6	5,9	6,2	8	7,4	7,3	7,4	8,3
$\text{SiO}_2 / \text{R}_2\text{O}_3 + \text{RO} + \text{R}_2\text{O}$	4,9	8,4	10,3	1,4	1,3	2,5	2,9	3,7	3,3	3,9	4,7
Кальцитонности (CaO / MgO)	1,9	0,5	1,6	4,1	2,6	3,3	1,4	4,5	1,2	0,5	0,6
Марганцевый ($\text{MnO} / \text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$)	0,017	0,132	0,024	0,008	-	0,008	0,017	0,013	0,01	0,011	0,011

Таблица 19

Пространственное изменение петрохимических показателей техногенных илов р. Инсар

Показатель (модуль)	ФА	ОСВ	Техногенные илы, участки опробования, слой 20-60 см								
			II	III	IV	VI	VII	VIII	IX	X	XII
Гидролизатный	0,07	0,14	0,19	0,14	0,20	0,15	0,09	0,13	0,15	0,15	0,10
Алюмокремниевый	0,04	0,12	0,11	0,09	0,12	0,10	0,05	0,08	0,10	0,09	0,06
Калиевый	0,23	0,20	0,19	0,20	0,20	0,19	0,19	0,21	0,19	0,22	0,23
Плагинкловый	2	16,2	3,1	2,8	2,7	2,8	2,3	2,6	2,4	5,6	2,8
Зрелости, по Петтиджону	26,5	8,6	8,9	11,4	8,1	10,1	18,4	12,1	10,4	10,7	16,7
Степени дифференциации	65,6	21,1	28,1	32,2	23,2	29,1	57,8	33,3	30,4	26,9	33,1
Зрелости материала пород области сноса	0,04	0,10	0,11	0,08	0,12	0,09	0,05	0,08	0,09	0,09	0,06
Закисный	0,3	6,6	1,01	1,2	1,8	0,7	1,01	1,6	2,1	1,9	0,8
Окисления	3,3	0,2	0,99	0,8	0,6	1,4	0,99	0,6	0,5	0,5	1,3
Фемический	0,03	0,21	0,10	0,08	0,10	0,07	0,04	0,06	0,07	0,08	0,04
Железный	0,60	0,99	0,54	0,51	0,54	0,41	0,50	0,48	0,47	0,51	0,39
Железистости	3,67	1,38	1,86	1,60	2,48	1,56	2,22	2,15	2,0	1,95	1,70
$\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{FeO} / \text{SiO}_2$	0,02	0,12	0,06	0,05	0,07	0,04	0,03	0,04	0,05	0,05	0,03
ППП / SiO_2	0,04	1,9	0,22	0,22	0,45	0,17	0,09	0,18	0,14	0,25	0,11
Кремниевый	17,8	7,6	6,9	9,2	6,8	8	14,6	10,1	8,9	9	12,7
$\text{SiO}_2 / \text{R}_2\text{O}_3 + \text{RO} + \text{R}_2\text{O}$	10,3	1,4	3,3	4,2	3,1	4	7,5	4,7	4,2	3,2	6,6
Карбонатности	1,6	4,1	1,5	1,2	1,7	1,4	1,3	1,7	1,2	3,9	1,7
Марганцевый	0,024	0,008	0,023	0,010	0,008	0,017	0,014	0,016	0,015	0,019	0,018

С рассматриваемых позиций своеобразие состава илов довольно стабильно выдерживается в пределах практически всей прослеженной зоны осадконакопления. Обогащенность техногенных образований соединениями Fe отражается в более высоких значениях таких показателей, как фемический, железный, железистости и др. Закономерно и то, что техногенные отложения отличаются от фоновых почв и аллювия более низким показателем окисления и, соответственно, повышенными значениями закисного модуля. В общей массе илы характеризуются преобладанием восстановительной обстановки, хотя в них встречаются горизонты, относительно обогащенные кислородом, например, за счет влияния подрусловых вод. В природных образованиях Al теряется песчаными фракциями в процессе выветривания (что находит отражение в более низких значениях алюмокремниевых модулей). Увеличенная известковистость (в сравнении с почвами и аллювием) осадков и взвеси сточных вод и верхних горизонтов илов подчеркивается высокими значениями плагинкловых модулей. Повышенные значения алюмокремниевых и плагинкловых модулей, показателя зрелости материала пород областей сноса и пониженные (чем для почв и аллювия) значения калиевого модуля и показателя зрелости (по Петтиджону) свидетельствуют об обогащении техногенных образований глинами и алюмосиликатами. Если аллювий, почвы и четвертичные отложения по значениям гидролизатного модуля могут быть охарактеризованы как силициты (модуль < 0,1), то ОСВ и илы представляют собой слабоглинистые силициты, а ВСВ – глинистые силициты. Более высокие значения гидролизатного модуля в техногенных илах (по сравнению с ОСВ) указывают на активные физико-химические преобразования техногенного материала в ходе осадконакопления и переотложения, а также на его разубоживание природным веществом. С геохимической точки зрения техногенные илы, развитые в р. Инсар, есть резко неуравновешенная и потому неустойчивая физико-химическая система, способная к активным диагенетическим преобразованиям. Примечательно, что для илов по мере удаления от города значения показателя зрелости (по Петтиджону) увеличиваются, а показателя зрелости материала пород областей сноса, наоборот, уменьшаются. Одновременно возрастает степень дифференциации слагающего илы материала. Обогащение илов кремнеземом по мере удаления от города находит отражение в постепенном увеличении значений алюмокремниевых модулей. Изменения значений других петрохимических модулей, особенно в пределах участка XII, как правило, также направлены в сторону их приближения к значениям, характерным для фонового аллювия. Аналогичные тенденции в определенной мере прослеживаются в толще илов по направлению к днищу русла. Все это является следствием процессов физико-химического уравнивания такой сложной и многокомпонентной системы, как техногенные илы.

Техногенные илы, развитые в р. Пахре в зоне влияния г. Подольска, также отличаются от типичного (фонового) руслового аллювия своим петрохимическим составом, что

проявляется в заметном снижении количества кремнезема, в увеличении содержания глинозема, серы, соединений железа, оксидов кальция и фосфора, органических веществ (табл. 20) [192, 208, 209]. Химическое своеобразие илов хорошо подчеркивается значениями петрохимических модулей (табл. 21). Так, их повышенная известковистость находит отражение в высоких значениях плагиоклазового модуля и показателя карбонатности (следствие применения соответствующих соединений на очистных сооружениях). Более высокие значения алюмокремниевого и плагиоклазового модулей, показателя зрелости материала пород областей сноса и менее низкие (чем для фонового аллювия) значения показателя зрелости свидетельствуют об относительном обогащении илов глинами и обломочными алюмосиликатами, высокие значения органо-кремниевого показателя – указывают на обогащенность илов органическим веществом и карбонатами. Обогащенность илов железом отражается значениями мафического и титанового модулей.

Таблица 20

Химический состав донных отложений р. Пахры, %

Компонент	Фоновый аллювий	Выше Подольска	Устье руч. Черного	2 км ниже Черного (ил)	9 км ниже Черного (ил)
SiO ₂	78,50	77,03	82,10	61,70	69,70
TiO ₂	0,48	0,43	0,15	0,38	0,22
Al ₂ O ₃	4,52	5,74	4,24	8,63	7,43
FeO+Fe ₂ O ₃	2,62	2,43	1,98	4,90	2,94
MnO	0,07	0,06	0,04	0,02	0,03
MgO	1,26	1,12	0,41	0,66	0,50
CaO	3,17	4,30	4,0	6,08	5,73
Na ₂ O	0,72	0,77	0,52	0,68	0,57
K ₂ O	1,60	1,73	1,14	1,62	1,12
P ₂ O ₅	0,26	0,25	0,37	0,58	0,39
H ₂ O ⁻	0,83	0,65	0,28	0,96	0,44
H ₂ O ⁺	2,88	2,58	1,45	3,72	2,62
S _{общая}	<0,01	0,01	0,11	0,18	0,06
ППП	2,16	1,88	1,78	10,88	9,20
CO ₂	2,05	3,37	2,69	3,18	1,82
C _{орг}	1,20	0,65	0,60	4,35	1,97

Таблица 21

Петрохимические модули донных отложений р. Пахры

Компонент	Фоновый аллювий	2 км ниже Черного (ил)	9 км ниже Черного (ил)
Алюмокремниевый (Al ₂ O ₃ / SiO ₂)	0,034	0,082	0,063
Титановый (TiO ₂ / Al ₂ O ₃)	0,13	0,06	0,04
Калиевый (K ₂ O / Al ₂ O ₃)	0,39	0,20	0,17
Плагиоклазовый (Na ₂ O + CaO / K ₂ O)	4,1	6,9	9,2
Зрелости, по Петтиджону (SiO ₂ / Al ₂ O ₃)	29,6	12,2	15,8
Зрелости пород (Al ₂ O ₃ / SiO ₂ +MgO+K ₂ O+Na ₂ O)	0,032	0,079	0,061
Органо-кремниевый (ППП / SiO ₂)	0,03	0,18	0,13
Карбонатности (CaO / MgO)	1,9	6,7	8,5
Al ₂ O ₃ / Na ₂ O (Фогта)	3,9	7,8	7,8
Натриевый (Na ₂ O / Al ₂ O ₃)	0,26	0,13	0,13
CaO+Na ₂ O+K ₂ O / Al ₂ O ₃	2	1,6	1,7
Индекс Готтини (Al ₂ O ₃ – Na ₂ O / TiO ₂)	8,1	20,9	31,2
Мафический (FeO+Fe ₂ O ₃ / MgO+FeO+Fe ₂ O ₃)	0,67	0,88	0,86
Титановый (TiO ₂ / FeO+Fe ₂ O ₃ x 100)	18	7,8	7,5

Фоновый аллювий р. Нуры характеризуется преобладанием кремнезема и невысоким содержанием органических веществ; его состав стабилен в пространстве [171, 173, 205, 209, 210]. В техногенных илах доля кремнезема существенно снижается (до 40–50%), возрастают содержания других компонентов, присутствуют высокие количества серы; резко

увеличивается содержание органических веществ, наблюдается экстремально высокие концентрации ртути (табл. 22, 23).

Таблица 22

**Химический состав техногенных илов и фонового аллювия р. Нуры
в зоне влияния г. Темиртау (слой 0–30 см), %**

Компонент	Фоновый аллювий	Техногенные илы ниже Главной канавы стоков, км			
		4,4	9	44,5	105
SiO ₂	74,90	42,37	50,46	50,5	57,6
TiO ₂	0,24	0,80	0,75	0,68	0,58
Al ₂ O ₃	11,66	17,26	16,96	12,95	11,12
Fe ₂ O ₃	1,28	1,41	1,27	3,04	2,4
FeO	1,41	3,45	4,31	2,16	2,87
MnO	0,06	0,09	0,09	0,38	0,21
CaO	1,35	10,51	4,48	5,92	3,84
MgO	0,62	0,70	1,30	1,9	1,9
Na ₂ O	2,94	0,50	1,0	1,0	1,35
K ₂ O	3,36	1,00	1,9	2,05	2,1
P ₂ O ₅	0,07	0,34	0,27	0,29	0,13
H ₂ O ⁻	0,26	0,68	1,68	4,04	2,42
ППП *	1,73	19,60	14,39	14,94	12,65
S _{общая}	< 0,1	0,54	0,83	0,81	0,23
CO ₂	0,13	6,38	1,98	4,4	1,54
F	0,02	0,05	0,025	0,05	0,03
Hg, мг/кг	0,044	200	200	10	1,2

Таблица 23

Химический состав донных отложений р. Нуры, %

Компо- нент	12,5 км ниже Главной канавы стоков					24 км ниже Главной ка- навы стоков			100 км ниже Те- миртау, ил	Фоно- вый аллю- вий
	Ил			Гравий	Песок	Ил	Гравий			
	Глубина русла реки, м									
	0,5	0,7	2,4	4,5	5	0,6	1,56	1,8	0,5	
SiO ₂	57,60	50,50	64,80	52,23	84,22	76,45	60,66	82,29	57,60	74,90
TiO ₂	0,69	0,75	0,59	0,75	0,17	0,33	0,68	0,21	0,58	0,24
Al ₂ O ₃	13,95	14,82	11,99	15,37	7,09	9,46	14,11	8,13	11,12	11,66
Fe ₂ O ₃	2,95	2,65	2,55	3,33	0,80	0,74	1,35	0,87	2,40	1,28
FeO	1,44	2,87	2,44	2,73	1,72	2,44	3,74	1,29	2,87	1,41
MnO	0,10	0,11	0,09	0,10	0,04	0,05	0,09	0,03	0,21	0,06
CaO	2,90	4,32	2,40	3,68	0,60	1,48	3,26	1,04	3,84	1,35
MgO	1,60	1,80	1,80	2,60	0,15	1,00	1,20	0,60	1,90	0,62
Na ₂ O	1,35	1,00	1,65	1,10	1,85	1,70	1,40	1,60	1,35	2,94
K ₂ O	2,05	1,80	2,20	2,10	2,10	2,30	2,10	2,10	2,10	3,36
P ₂ O ₅	0,23	0,26	0,15	0,24	0,05	0,08	0,16	0,06	0,16	0,07
H ₂ O ⁻	2,38	3,10	1,32	2,64	0,16	0,44	1,78	0,12	2,42	0,26
S	0,27	0,61	0,50	0,68	< 0,10	0,27	0,62	0,27	0,23	<0,10
ППП	12,48	15,25	7,92	12,07	1,11	3,16	9,17	1,39	12,65	1,73
CO ₂	1,54	1,98	1,10	1,98	< 0,22	0,44	1,32	<0,22	1,54	<0,22
Фтор	0,04	0,04	0,03	0,03	0,01	0,02	0,03	0,02	0,03	0,018
Hg, мг/кг	20	100	15	200	1,5	4	85	0,5	1,5	0,044

Примечание. Ил – типичный техногенный ил; гравий – песчано-гравийно-галечная масса с илистым наполнителем; песок – разноразмерный песок с илистым наполнителем; приведены данные для слоя 0–30 см.

Морфологические особенности и химическое своеобразие техногенных илов выдерживаются на значительных расстояниях. Даже на удалении в 100 км от г. Темиртау их состав практически идентичен составу илов вблизи города. Явные различия закономерно проявляются в увеличении количества кремнезема и в снижении содержаний глинозема, оксидов кальция, органического вещества, концентраций ртути. Химический состав (при определенной вариации) техногенных илов в нижней части их толщи несколько отличается от состава верхних слоев, что является следствием их преобразования при консолидации.

ции и изменения различными диагенетическими процессами. В частности, несколько увеличиваются содержания кремнезема, соединений железа, марганца, магния, натрия, фосфора; уменьшаются количества серы, фтора, органических веществ (показателя потерь при прокаливании), кальция.

Таким образом, петрохимический состав фоновое аллювия закономерно близок составу четвертичных отложений и почв, слагающих водосборные бассейны, что проявляется в доминировании кремнезема (75–82%) и глинозема (4,5–11,5%). Это является следствием минерального состава (преобладание кварца, присутствие полевых шпатов) и формирования литогенной фации аллювия. Содержание прочих оксидов и органического вещества невелико. Повышенные концентрации кальция, магния и фосфора являются следствием наличия в пределах водосбора известняков и доломитов (р. Пахра), натрия – развития процессов засоления почв (р. Нура). В общем случае можно считать, что фоновый аллювий, длительное время находящийся в метастабильных условиях зоны окисления, с геохимической точки зрения представляет собой зрелые (в терминологии старой геологической литературы, более потрепанные), относительно устойчивые образования, которые характеризуются более высокой степенью дифференциации слагающего их материала.

Петрохимический состав техногенных илов чрезвычайно своеобразен и закономерно близок составу осадков сточных вод, образующихся на городских очистных сооружениях – основном источнике поступления техногенного осадочного материала в промышленно-урбанизированных районах. В общем случае техногенные илы отличаются существенно более низким содержанием кремнезема, высокими значениями показателя ППП (высокое содержание органики), высокими содержаниями СаО (и соответственно CO_2 карбонатов), Al_2O_3 , P_2O_5 , серы, повышенными концентрациями железа и титана. Так, содержание кремнезема в илах нередко снижается до 42–62%, существенно возрастает количество органического вещества (значения показателя ППП илов – 10–26% и более против 1,67–3,6% в фоновом аллювии) и оксидов кальция (с 0,8–3,6% в фоновом аллювии до 6–10% и более в илах). Можно утверждать, что техногенные илы являются образованиями незрелыми, продолжительность их формирования (с геологической точки зрения) невелика; они отличаются низкими значениями показателей степени дифференциации и способностью к активным диагенетическим изменениям слагающего их вещества, что в существенной мере и будет определять дальнейшую судьбу связанных с ними органических и неорганических поллютантов.

Изучение петрохимического состава отложений и расчет соответствующих показателей (петрохимических модулей) позволяют с большей уверенностью идентифицировать техногенные илы и более точно оконтурить в руслах рек пространственное положение связанных с ними зон техногенного загрязнения, установить важнейшие физико-химические особенности техногенных илов – концентраторов и носителей основной массы поступающих в реки поллютантов. С рассматриваемой точки зрения особенно эффективно использование для этих целей таких петрохимических показателей, как гидролизатный, плагиоклазовый, степени дифференциации, окисления, органо-кремниевый, кремниевый, а также абсолютных содержаний кремнезема, глинозема, оксидов кальция, серы, показателя потерь при прокаливании (отражающего содержание органического вещества).

6. Органическое вещество в техногенных илах

Важнейшим компонентом речных отложений является органическое вещество (ОВ), состав которого в зонах техногенного загрязнения (при заметном увеличении удельного содержания) претерпевает существенные изменения. Основными источниками поступления техногенных органических веществ в водотоки являются промышленно-бытовые сточные воды и, в некоторых случаях, поверхностный сток с городских территорий [191, 203, 217, 222]. Установлено [154, 289], что в городских сточных водах основная часть ор-

ганических веществ состоит из соединений, обладающих малой летучестью, причем, как правило, качественный состав органических соединений, присутствующих в стоках, чрезвычайно разнообразен, а многие из них обладают повышенной устойчивостью в условиях окружающей среды. Осадки городских сточных вод, являющиеся своеобразным геохимическим аналогом техногенных илов [178, 194], чрезвычайно обогащены органическим веществом [41, 151]. В них в высоких концентрациях обнаружены галоидные углеводороды, полициклические ароматические углеводороды (ПАУ), их кислородные и азотные производные, полихлорированные бифенилы (ПХБ), нитрозамины, хлорбензол, фураны, дибензо-р-диоксины, фталаты, фенолы, протеины, масла и многие другие вещества [65, 150, 161, 180, 228, 233, 262, 272, 273, 279, 287, 288, 304, 305]. Это определяет тот факт, что в техногенных илах в значительных количествах накапливаются различные органические соединения, многие из которых являются токсичными веществами, играют важную роль в поведении химических элементов и определяют важнейшие физико-химические и физико-механические свойства отложений в зонах техногенного загрязнения.

Содержание ОВ в природном (фоновом) русловом аллювии обычно невысокое. Например, в аллювии рек Европейской равнины концентрации $C_{\text{орг}}$ достигают в песках 0,04–0,52%, алевроитах 0,34–1,55%, пелитах 0,30–2,88% [64]. В фоновом аллювии р. Пахры концентрации $C_{\text{орг}}$ находились в пределах 0,5–1,2% [110, 208]. Значения показателя ППП (потеря при прокаливании) в аллювиальных русловых отложениях чаще всего варьируются в пределах 1–5% [192]. В общем случае ОВ речных отложений включает неизменные и частично измененные остатки тканей растений и животных (растительный детрит, корни, бактериальные и грибные клетки), продукты разложения их микроорганизмами, а также тонко рассеянное коллоидное вещество. Считается, что по своему компонентному составу оно близко органическому веществу осадочных пород и почв. Установлено, что в составе ОВ аллювия присутствуют битумоиды, или липиды (масла, смолы, асфальтены, асфальтогеновые кислоты), аминокислоты (преобладают нейтральные аминокислоты, а среди индивидуальных аминокислот – аспарагиновая и глутаминовая кислоты), лигнин (от сотых долей до нескольких процентов от общего $C_{\text{орг}}$) и продукты его деструкции (ваниловый альдегид, параоксиацетофенон, параоксибензальдегид), кетоны, органические кислоты, а также гуминовые кислоты и битумоиды [5, 38, 74]. Остатки растений, присутствующие в аллювиальных отложениях, определяют наличие в них разнообразного комплекса фенольных соединений.

Анализ литературных данных показывает, что на практике обычно оценивается интенсивность накопления в речных отложениях индивидуальных органических соединений [217]. Групповой состав ОВ вещества речных отложений, особенно в условиях техногенеза, изучен слабо. В то же время именно он является фактором, во многом определяющим физико-химические условия среды аллювиального осадконакопления, направленность и интенсивность проявления в ней различных геохимических, биохимических и физических процессов [64, 83, 284]. Можно предположить, что соотношение основных групп ОВ, свойственное речным отложениям в зонах техногенного загрязнения, может быть иным, нежели в природных (фоновых) условиях. На это впервые указал В.И. Вернадский [19], отметивший, что одним из наиболее резких геохимических изменений, вносимых деятельностью человека в природные воды, является изменение состава их органической компоненты, проявляющееся не только в увеличении общего содержания ОВ, но и в преобразовании его качественной структуры.

Исследования группового состава ОВ русловых отложений были выполнены на р. Пахре в окрестностях г. Подольска – крупного промышленного центра Московской области (см. рис. 1) [110, 208, 226, 242]. Отбор проб отложений (слой 0–20 см) осуществлялся буром ТБГ-1 на следующих опорных участках р. Пахры: II – при входе в г. Подольск, III – центр города, V–VIII, X – соответственно 2 км, 2,2 км, 2,4 км, 9 км и 15 км ниже устья руч. Черного, участок Ф – верховья реки (местный фон). В пределах каждого опорного участка вблизи заданной точки (в 2–3 м от уреза) отбиралось не менее 3-х частных проб (визуаль-

но схожего осадочного материала), из которых формировалась общая проба (объемом ~ 1 л). Пробы отложений высушивались на воздухе (в тени), материал каждой пробы тщательно перемешивался, просеивался через сито (1 мм) и квартовался с целью отбора навесок для последующих анализов. Для последовательного извлечения из отложений основных групп ОВ использовалась следующая схема фазового анализа: 1) Спиртобензольная смесь (1:1 по объему C_2H_5OH и C_6H_6 , экстракция в аппарате Сокслета в течение 20 час. при комнатной температуре). Считается, что данная вытяжка извлекает из отложений главным образом липиды (жиры, воски, смолы) [57]. 2) Раствор пирофосфата натрия (0,1 М $Na_2P_2O_7 \times 10H_2O$ с добавлением 0,1 н NaOH, экстракция в течение 12 час., pH ~ 13; обработка навески проводилась 3–6 раз до полного осветления раствора). Данная вытяжка извлекает из отложений в основном гумусовые кислоты, связанные с кальцием и с несиликатными формами железа и алюминия [58]. Разделение гуминовых (ГК) и фульвокислот (ФК) осуществлялось по методике [103], определение органического углерода – по методу И.В. Тюрина (в модификации [159]). Количество органического углерода в нерастворимом остатке ($C_{ов}$, характеризует остаточное ОВ, включающее глиногумусный гумин, лигнин и, в условиях загрязнения, техногенную органику) рассчитывалось вычитанием суммы органического углерода в спиртобензольной ($C_{лип}$) и в пирофосфатной ($C_{гк} + C_{фк}$) вытяжках из общего содержания органического углерода ($C_{орг}$) в пробе. Результаты всех анализов даются на воздушно-сухую массу образца.

Как показано выше, в пределах фонового участка русло р. Пахры сложено преимущественно неплохо отсортированными песками с незначительным содержанием (0,4–0,6%) глинистых частиц. Средний (медианный) размер частиц фонового аллювия составляет ~ 0,1 мм; доля физической глины (фракции < 0,01 мм) изменяется в пределах 0,9–1,3%. В зоне влияния г. Подольска, где в аллювиальном седиментогенезе участвуют значительные массы техногенного осадочного материала, поступающего со сточными водами и поверхностным стоком с освоенных территорий, в русле Пахры развиты плохо отсортированные песчанистые, мелкоалевритовые и крупноалевритовые техногенные илы, в составе которых преобладает фракция алеврита (35,1–53,8%), доля глинистых частиц составляет 1,5–7,4%, физической глины 5,9–16,1%. Медианный размер частиц, слагающих илы, изменяется в пределах 0,031–0,075 мм. Техногенные илы отличаются от фонового аллювия своеобразным петрохимическим составом и высокими концентрациями тяжелых металлов. Фоновый аллювий характеризуется невысоким содержанием ОВ ($C_{орг} = 0,65\%$), в составе которого преобладают гумусовые кислоты (81,8% от $C_{орг}$); доля остаточного ОВ невелика (15,4%), а липидов – ничтожна (1,5%). Характерным является повышенное (по сравнению с подвижными ФК) содержание ГК, что указывает на очень высокую степень гумификации ОВ фоновых отложений (табл. 24).

Таблица 24

Групповой состав ОВ русловых отложений р. Пахры

Участок	$C_{орг}$, в % от отложений	В % от $C_{орг}$				
		липи- ды	гумусовые кислоты			остаточное ОВ
			сумма	ФК	ГК	
II	1,38	4,4	43,5	22,5	21,0	52,1
III	1,52	6,6	50,0	34,2	15,8	43,4
V	1,71	9,9	32,2	21,1	11,1	57,9
VI	2,46	13,4	36,2	16,3	19,9	50,4
VII	2,60	22,6	29,6	13,1	16,5	47,7
VIII	1,65	20,0	46,7	26,7	20,0	33,3
X	1,26	15,9	57,1	33,3	23,8	27,0
Среднее (III–X)	1,87	14,7	41,9	24,1	17,9	43,3
Фон	0,65	1,5	81,8	39,4	42,4	16,7

Техногенные илы отличаются от фонового аллювия существенно более высоким (в 2–4 раза) содержанием общего количества ОВ и принципиально иным соотношением (ба-

лансом) его основных групп (рис. 23, табл. 24, 25). Наиболее резко в илах возрастают удельные концентрации остаточного ОВ (в 3–11 раз) и особенно липидов (в 6–59 раз). В свою очередь, относительная доля липидов возрастает в илах до 10–20% (против 1,5% в аллювии), остаточного ОВ – до 27,3–48,6% (против 15,4%). Одновременно в техногенных илах наблюдается уменьшение относительной доли (при незначительном росте удельного содержания) гумусовых кислот (с 81,8% в аллювии до 29,6–57,1% в илах).

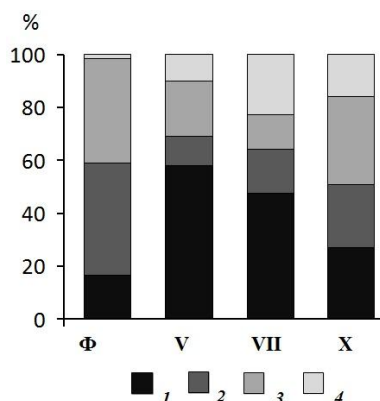


Рис. 23. Групповой состав ОВ техногенных илов (участки V, VII, X) и фонового аллювия (Ф): 1 – остаточное ОВ; 2 – гуминовые кислоты; 3 – фульвокислоты; 4 – липиды.

Таблица 25

**Интенсивность концентрирования ОВ в техногенных илах
(в коэффициентах концентрации относительно содержания в фоновом аллювии)**

Участок	С _{орг}	Липиды (С _{лип})	Гумусовые кислоты			Остаточное ОВ (С _{оов})
			сумма (С _{гв})	ФК (С _{фк})	ГК (С _{гк})	
II	2.1	6	1.1	1.2	1	6.5
III	2.3	10	1.4	2	0.9	6.0
V	2.6	17	1.0	1.4	0.7	9.0
VI	3.7	33	1.6	1.5	1.8	11.3
VII	3.9	59	1.4	1.3	1.5	11.3
VIII	2.5	33	1.4	1.7	1.2	5.0
X	1.9	20	1.3	1.6	1.1	3.1
Среднее (III–X)	2.8	28	1.4	1.6	1.2	7.6

По мере удаления от г. Подольска в илах отмечается уменьшение общего содержания ОВ (в результате снижения главным образом количества труднорастворимой органики и ГК) и увеличение удельного содержания и относительной доли ФК. Это определяет изменение типа гумуса и степени гумификации ОВ русловых отложений. Так, если фоновый аллювий, как отмечалось выше, характеризуется очень высокой степенью гумификации ОВ (как следствие его окислительного преобразования), что типично для рек и водоемов гумидной зоны, то илы, особенно в зоне их максимального распространения (участки V–VII), отличаются менее выраженной степенью гумификации ОВ, что указывает на преобладание в условиях техногенеза восстановительных процессов (табл. 26). В свою очередь, если фоновый аллювий характеризуется фульватно-гуматным типом гумуса, то техногенные илы в ближней к источнику загрязнения зоне характеризуются фульватным типом гумуса (участки III, V), ниже по течению – гуматным (участки VI, VII) и затем гуматно-фульватным (участки VIII, X) типом гумуса, что, очевидно, является отражением существующей в русле пространственной дифференциации физико-химических условий и процессов осадконакопления. В частности, не исключено, что в р. Пахре в пределах ближней зоны воздействия города (участки VI и VII), где в илах отношение $C_{фк}/C_{г} < 1$, а в составе поглощенных оснований преобладает кальций, получает определенное развитие гуматогенез [31], т. е. образование и (в большей степени) накопление в илах (как следствие

гидравлического осаждения взвеси сточных вод) наименее подвижных, устойчивых органических производных гумусовых веществ – гуматов кальция.

Таблица 26

Тип гумуса и степень гумификации ОБ русловых отложений р. Пахры				
Участок	Тип гумуса		Степень гумификации	
	$C_{\text{фк}} / C_{\text{гк}}$	по [2]	$(C_{\text{гк}} / C_{\text{орг}}) \times 100\%$	по [91]
II	0,93	Фульватно-гуматный	43,5	Очень высокая
III	0,46	Фульватный	50,0	Очень высокая
V	0,53	Фульватный	32,2	Высокая
VI	1,22	Гуматный	36,2	Высокая
VII	1,26	Гуматный	29,6	Средняя
VIII	0,75	Гуматно-фульватный	47,7	Очень высокая
X	0,71	Гуматно-фульватный	57,1	Очень высокая
Фон	1,08	Фульватно-гуматный	81,8	Очень высокая

Своеобразие состава ОБ техногенных илов и отличие последних от фонового аллювия наглядно подчеркиваются значениями геохимических коэффициентов (табл. 27). Показательно, что в техногенных илах (в отличие от фонового аллювия и других осадочных отложений) концентрации органического углерода ($C_{\text{орг}}$) существенно превышают содержание карбонатного углерода ($C_{\text{карб}}$). Так, если отношение $C_{\text{карб}} / C_{\text{орг}}$ в осадочных отложениях фанерозоя составляет 7,5, в осадочной оболочке Земли 5,4, в осадочном слое континентальной коры 5,3, в осадках кайнозоя 2,9 [117], в фоновом аллювии 1,3, то в техногенных илах (в среднем) – 0,7. Это свидетельствует о важной роли техногенных илов в локальном геохимическом цикле органического углерода.

Таблица 27

Изменение значений различных коэффициентов в донных отложениях р. Пахры				
Участок	$C_{\text{карб}} / C_{\text{орг}}$	Оксиды Fe / $C_{\text{орг}}$	$\text{Al}_2\text{O}_3 / C_{\text{орг}}$	$\text{CaO} / C_{\text{орг}}$
II	0,6	1,7	4,9	3,3
III	1,0	2,2	4,5	4,1
V	0,9	1,8	4,1	2,8
VI	0,4	1,2	2,8	2,1
VII	0,3	1,2	2,4	2,1
VIII	0,6	1,8	3,3	3,0
X	0,7	1,7	3,9	3,3
Среднее (III–XI)	0,7	1,7	3,5	2,9
Фон	1,3	3,1	6,7	6,3

Следует отметить, что трансформация состава ОБ и увеличение его содержания определяют своеобразие элементного состава техногенных илов, в которых многократно (по сравнению с фоновым аллювием и подзолистыми почвами) возрастают содержания азота, водорода и углерода (табл. 28). Обращают на себя внимание чрезвычайно высокие концентрации указанных компонентов в осадках сточных вод.

Таблица 28

Элементный состав различных отложений, %					
Место отбора проб	N	H	$C_{\text{орг}}$	$C_{\text{карб}}$	$C_{\text{орг}}:N$
ОСВ, г. Подольск	2,83	3,23	24,37	0,567	8,6
ОСВ, г. Климовск	2,48	3,57	27,68	0,78	11,2
Техногенные илы, р. Пахра, ниже руч. Черного	0,41	0,59	5,50	1,745	13,4
Фоновый аллювий	0,06	0,09	0,66	0,027	11,0
Подзолистые почвы, 1-м слой	0,06	0,04	0,64	–	10,7

Известно, что практически любой фазовый метод определения группового состава ОБ в осадочных образованиях в определенной мере условен [2, 91]. Однако в нашем случае важна не столько точная (качественная и количественная) идентификация присутст-

вующих в речных отложениях органических веществ, а сколько установленная и вполне закономерная тенденция резкого увеличения общего содержания и существенного изменения структуры группового состава ОВ речных отложений, формирующихся в зонах загрязнения. Так, относительно невысокая концентрация $C_{\text{орг}}$ (0,65%) в фоновом аллювии Пахры обусловлена тем, что последний накапливается в обстановке активного гидродинамического режима, способствующего удалению из отложений органического детрита и пелитовых частиц и формированию так называемой литогенной фации русловых отложений, в составе которой доминируют песчаные фракции и кремнезем. Судя по всему, установленные содержание и структура группового состава ОВ аллювия типичны для природных условий малых равнинных рек. Например, в песках (даже заиленных) русловых отложений рек центральных районов Русской равнины содержание $C_{\text{орг}}$ изменяется в пределах 0,11–0,34% [64]. По данным [301], речные отложения гумидной зоны в среднем содержат около 1% ОВ. По оценке [16], средняя концентрация $C_{\text{орг}}$ в континентальных осадочных породах составляет 0,62%. Качественный состав ОВ руслового аллювия малых равнинных рек в природных условиях определяется в основном поступлением аллохтонного материала с водосбора, намного меньшую роль играет автохтонное вещество. Главными источниками ОВ, способного концентрироваться в отложениях малых рек, являются почвы водосборов (основной источник гумусовых кислот) [5, 293], в меньшей степени – растительный опад и продукты жизнедеятельности гидробионтов (основные источники липидов) [261]. В составе ОВ дерново-подзолистых почв ($C_{\text{орг}} = 1,2\text{--}2,3\%$), развитых в бассейне Пахры, преобладают гумусовые кислоты (до 68–69% от суммы ОВ) [2], что, очевидно, и предопределяет их доминирование в аллювии. Показательно, что даже в донных отложениях незагрязненных пресноводных водоемов (водохранилищ, прудов, озер), где в седиментогенезе участвуют значительные массы автохтонного биогенного вещества, доля гумусовых кислот (в составе которых обычно преобладают ГК) достигает 40–70% от общей суммы ОВ [83]. В составе липидов аллювия, судя по всему, доминируют устойчивые соединения (углеводороды и свободные жирные кислоты), невысокая концентрация которых является следствием незначительного их поступления в водоток и отражает процесс трансформации лабильной части ОВ в раннем диагенезе. В частности, в пахотном горизонте дерново-подзолистой почвы удельные концентрации липидов составляют около 0,1%, а в горизонте В – 0,06–0,07% [4], что, в нашем случае, соотносится с их невысоким содержанием в фоновом аллювии. Основу остаточного ОВ, концентрация которого в речных отложениях обычно изменяется от сотых долей процента до нескольких процентов [5], составляют, очевидно, продукты деструкции лигнина и глиногумусный гумин.

Количество и структура группового состава ОВ техногенных илов также закономерны и, в первую очередь, обусловлены спецификой источников питания р. Пахры осадочным материалом в зоне влияния г. Подольска. Материальной основой техногенных речных илов, формирующихся в зонах влияния промышленных городов, является осадочный материал, поступающий в водотоки с промышленно-бытовыми сточными водами, а своеобразным геохимическим аналогом этого материала и соответственно техногенных илов являются осадки сточных вод (ОСВ), образующиеся на очистных сооружениях в ходе очистки стоков. По имеющимся данным, ОСВ содержат бензольные вещества (до 50–90% от суммы ОВ), жиры (7–17%), альфацеллюлозу (2–12%), гемицеллюлозу (3–25%) [41], значительные количества липидов [292], а также отличаются невысоким относительным содержанием гумусовых кислот (около 20% от суммы ОВ) [291]. Согласно [311], концентрации лигнина в ОСВ (на сухую массу) составляют 4,5%, целлюлозы – 2%, а гуминовых кислот – 1,8%. Низкое содержание (не более 0,03%) или даже отсутствие гумусовых кислот типично для шламов производственных стоков, которые характеризуются присутствием свыше 100 других органических соединений [277]. В бытовых сточных водах доля гумусовых кислот (от суммы растворенного ОВ) значительно меньше (30,1–41,3%) [281], нежели в природных поверхностных водах (60–80%) [158]. Известно, что увеличение удельного и относительного содержания группы стойких (трудно-окисляемых) органиче-

ских соединений типично для сбрасываемых с городских очистных сооружений сточных вод [154]. В условиях загрязнения в техногенных илах способны накапливаться высшие жирные кислоты (например, входящие в состав синтетических поверхностно-активных веществ) и нефтепродукты (поступающие в водоток с поверхностным стоком с урбанизированной территории), скорость распада которых невелика, что обуславливает повышенное содержание в отложениях остаточного ОВ. Не исключено также формирование в илах гуматов Ca, Al, Mn и Fe, которые отличаются слабой растворимостью и высокой устойчивостью к разложению микроорганизмами. Повышенное содержание ОВ в негидролизующем остатке техногенных илов может быть связано с сорбцией целого ряда органических соединений на поверхности неорганических высокодисперсных фракций, количество которых в илах очень велико. Следует отметить, что имеется давнее сообщение об увеличении количества трудноокисляемых органических соединений в отложениях загрязненных водотоков [263]. Таким образом, поступающий в реки со сточными водами и поверхностным стоком с урбанизированных территорий осадочный материал характеризуется высокими содержаниям липидов и трудногидролизуемого ОВ и пониженным количеством гумусовых кислот, что, в сущности, и определяет своеобразие группового состава органического вещества техногенных илов.

Важнейшей составляющей техногенной части ОВ, присутствующего в илах, являются нефтепродукты. Так, в техногенных илах р. Пахры в пределах г. Подольска содержание нефтепродуктов составляло 350 мг/кг, в 2 км ниже – 750 мг/кг, в 9 км – 300 мг/кг, тогда как выше города в русловых отложениях оно находилось в пределах 5 мг/кг. В техногенных илах р. Петрицы (бассейн р. Пахры) в зоне влияния пос. Львовский концентрации нефтепродуктов варьировались в пределах 330–9400 мг/кг (при условно-фоновом уровне в 60 мг/кг), р. Оранки (г. Троицк) составляли 200 мг/кг, р. Свинорье (г. Апрелевка) – 300 мг/кг, р. Муранихи (аэропорт Домодедово) – 630 мг/кг. Показательно, что в ОСВ г. Подольска уровни нефтепродуктов достигали 16200 мг/кг. Нефтяное загрязнение в р. Пахре формируется преимущественно маслянистым типом нефтепродуктов (нефтепродукты типа масел). Как известно, нефтяные масла представляют собой смеси нафтеновых, парафиновых, ароматических и нафтенно-ароматических углеводородов и содержат определенные количества некоторых тяжелых металлов. В илах р. Свинорье, Муранихи и Оранки накапливаются нефтепродукты легкого типа, р. Петрицы – смолистого типа (возможно окисленные). В техногенных илах р. Пахры и некоторых ее притоков установлены также высокие уровни бенз(а)пирена (табл. 29). Его очень высокие концентрации характерны также для ОСВ г. Подольска (0,14 мг/кг) и г. Климовска (0,15 мг/кг), что свидетельствует о его поступлении в составе взвеси сточных вод. Донные отложения водных объектов обладают достаточно высокой способностью к удержанию бенз(а)пирена, что, как считают некоторые авторы, обеспечивает поддержание относительно низкого уровня его непосредственно в воде. Вместе с тем донные отложения являются депо, из которого это соединение может снова поступать в водную массу.

Таблица 29

Бенз(а)пирен в донных отложениях рек бассейна р. Пахры

Водоток	Место отбора проб	мг/мг
р. Пахра	Выше г. Подольска	< 0,01
р. Пахра	Центр г. Подольска	0,01
р. Пахра	2 км ниже г. Подольска	0,03
р. Пахра	9 км ниже г. Подольска	0,01
р. Петрица	0,1 км ниже пос. Львовский	1,41
р. Петрица	Южная окраина г. Климовска	0,55
р. Петрица	Центр г. Климовска	0,08
р. Петрица	Ниже г. Климовска	0,09
р. Мураниха	Ниже аэропорта Домодедово	0,05
Осадки сточных вод г. Подольска		0,14
Осадки сточных вод г. Климовска		0,15

Таким образом, в природных (фоновых) условиях распределение ОВ в русловых отложениях малой реки определяется главным образом механической дифференциацией поступающего аллохтонного осадочного материала и в меньшей степени наложенным процессом накопления автохтонной органики. Это обуславливает невысокое содержание ОВ в фоновом аллювии ($C_{\text{орг}} = 0,65\%$) и преобладание в его составе гумусовых кислот (81,8% от $C_{\text{орг}}$) при незначительной доле остаточного ОВ (16,7%) и липидов (1,5%). Фоновый аллювий характеризуется фульватно-гуматным типом ОВ и очень высокой степенью его гумификации, что свидетельствует о преобладании в природных условиях окислительных процессов. В целом по своему компонентному составу ОВ фоновой аллювия близко органическому веществу осадочных пород и особенно почв, слагающих водосборную территорию.

Техногенные илы, формирующиеся в зоне влияния промышленного города, отличаются более высоким содержанием ОВ ($C_{\text{орг}}$ 1,26–2,60%, среднее 1,87%), причем наиболее резко в них увеличиваются удельные концентрации липидов (в 6–59 раз по сравнению с фоновым аллювием) и нерастворимого ОВ (в 3–11 раз). В существенно меньшей степени (в 1,3–1,6 раза) возрастает удельное содержание гумусовых кислот, в составе которых уже доминируют ФК. Илы отличаются от фоновой аллювии принципиально иной структурой группового состава содержащегося в них ОВ: относительная доля липидов возрастает до 10–20%, остаточного органического вещества – до 27,3–48,6%, а гумусовых кислот снижается до 29,6–57,1%. В целом ОВ техногенных илов характеризуется средней и высокой степенью гумификации, фульватным и гуматным типом гумуса, что указывает на преобладание в условиях загрязнения восстановительных процессов. По мере удаления от города уменьшение общего содержания ОВ в илах происходит в основном за счет снижения в них количества гуминовых кислот и труднорастворимых органических соединений. В техногенных илах количество органического углерода заметно превышает содержание карбонатного углерода, что отличает их от фоновой аллювии и других осадочных образований. В формировании физических свойств, текстуры и структуры техногенных илов, их цвета и запаха важную роль играют нефтепродукты, содержания которых в зонах наиболее интенсивного загрязнения достигают нескольких сотен мг/кг и более. Типичными органическими поллютантами, практически повсеместно присутствующими в донных отложениях рек промышленно-урбанизированных районов, являются ПАУ (включая бенз(а)пирен – надежный маркер техногенного воздействия), ПХБ и другие соединения. Своеобразие группового состава ОВ илов обусловлено спецификой техногенных источников питания реки осадочным материалом и особенностями среды техногенной аллювиальной осадконакопления.

Многие органические вещества, поступающие в реки со сточными водами и поверхностным стоком с освоенных территорий, являются ксенобиотиками и относятся к трудно окисляемым соединениям. Определенная часть органических веществ техногенного происхождения, являясь относительно безопасными для живых организмов, способна в условиях речной среды трансформироваться в более токсичные соединения, что увеличивает общую экотоксичность илов. ОВ, концентрирующееся в илах, априори определяет их важнейшие физико-химические свойства (в том числе, повышенную связность, консолидацию, устойчивость к размыву) и играет важную роль в поведении многих тяжелых металлов. Высокое содержание ОВ в илах обуславливает дополнительные расходы кислорода на его окисление, что способствует формированию в речном русле анаэробных (глеевых) условий, при которых усиливается миграционная подвижность металлов и их способность к обмену между отложениями и водой. Липиды, в значительных количествах присутствующие в техногенных илах и являющиеся наиболее лабильной частью ОВ, могут способствовать формированию подвижных, геохимически активных форм металлов, а повышенное содержание трудногидролизуемого ОВ – увеличению запасов их прочносвязанных форм. Все это обуславливает значимость техногенных илов как долговременного вторичного источника загрязнения водной массы и гидробионтов.

7. Техногенные геохимические ассоциации в донных отложениях рек

Донные отложения поверхностных водотоков традиционно используются в качестве индикатора для выявления состава, интенсивности и масштаба техногенного загрязнения. В существенной мере это обусловлено тем, что русловые отложения, как важнейшие компоненты аквальных ландшафтов, являются конечным звеном местных ландшафтных сопряжений, в силу чего их состав отражает геохимические особенности водосборных территорий. Особенно ярко подобная зависимость проявляется в бассейнах малых рек, которые служат основными приемниками сточных вод и загрязненного промышленными выбросами, отходами и агроудобрениями поверхностного стока с освоенных территорий.

Изучение химического состава донных отложений малых рек широко применяется при проведении прикладных эколого-геохимических и санитарно-гигиенических исследований, выполняемых различными службами, организациями и исследователями в зонах влияния самых разнообразных по своему значению и характеру воздействия на окружающую среду источников загрязнения, в промышленно-урбанизированных районах, в городских агломерациях, в пределах речных бассейнов, административных образований и т. д. [89, 123, 126, 162, 271]. Очень часто такое изучение основывается не на площадных геохимических съемках, предполагающих систематический отбор проб донных отложений с заданной плотностью, определяемой масштабом картирования, а на их выборочном опробовании. Анализ публикаций показывает, что методические приемы подобных исследований обоснованы еще недостаточно полно. Трудности, с которыми сталкиваются практические работники, обычно возникают как при организации опробования донных отложений, так и при анализе и интерпретации полученных фактических данных. С указанной точки зрения действенным представляется применение метода техногенных геохимических ассоциаций [130, 193, 218, 236, 241].

Техногенные геохимические аномалии, свойственные загрязненным рекам освоенных районов (городов и городских ландшафтов, агроландшафтов, горнопромышленных ландшафтов), в большинстве случаев отличаются полиэлементным составом, т. е. повышенным (аномальным) накоплением в донных отложениях определенной группы химических элементов. Такую группу химических элементов, характеризующую состав геохимической аномалии (или, по сути, состав техногенного загрязнения) и, соответственно, геохимический (миграционный) поток, связанный с источником или несколькими источниками техногенного воздействия на исследуемый водоток, называют техногенной геохимической ассоциацией [111, 126, 130, 134–136]. В пространственном отношении геохимическая ассоциация может характеризовать объект исследования в целом, его часть или конкретную точку опробования. Ниже обоснованы методические приемы выявления и анализа техногенных геохимических ассоциаций, систематизированы показатели, используемые для их характеристики, рассмотрены особенности геохимических ассоциаций в донных отложениях водотоков сельскохозяйственных, промышленно-урбанизированных и горнопромышленных районов.

7.1. Методические подходы к выявлению и оценке геохимических аномалий

Выявление техногенных геохимических аномалий и анализ характеризующих их ассоциаций основаны на изучении геохимических выборок, т. е. совокупности значений концентраций химических элементов в донных отложениях, приуроченных к участку русла реки, испытывающему непосредственное воздействие источника (группы источников) загрязнения. Для характеристики техногенных геохимических ассоциаций в донных отложениях рек предлагается использовать комплекс следующих относительно простых показателей [182, 193, 218, 236, 241, 249].

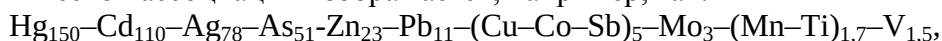
1. Коэффициент концентрации химического элемента – K_C [123]; характеризует уровень концентрирования (уровень аномальности, интенсивность аномалии) элемента в донных отложениях (в зоне загрязнения) относительно его фонового содержания. Как уже говорилось, в ассоциацию включаются элементы со значениями K_C не менее 1,5.

Коэффициент рассчитывается по формуле:

$$K_C = C_i / C_\phi,$$

где C_i – средняя концентрация i -го химического элемента, установленная для данной геохимической выборки, C_ϕ – фоновое содержание этого элемента.

2. Формула геохимической ассоциации [111]; характеризует качественный (элементный) состав и структуру геохимической аномалии; представляет собой упорядоченную по значениям K_C совокупность (ранжированный ряд) химических элементов. Как правило, ассоциация, характерная для определенного вида (источника) воздействия, отличается своеобразным количественным сочетанием (соотношением значений K_C) элементов. Формула геохимической ассоциации изображается, например, так:



где цифровые индексы около символов химических элементов представляют их K_C . Обычно химические элементы, входящие в ассоциацию, систематизируются (объединяются) по значениям K_C в группы, границы интервалов которых примерно соответствуют шкале десятичных логарифмов с шагом 0,5; 1,5–3; 3–10; 10–30; 30–100 и т. д., что наглядно при сравнении различных объектов и представлении материалов в табличной форме.

3. Показатель N_3 ; характеризует количественный состав техногенной геохимической ассоциации и отражает число (количество) входящих в нее химических элементов (т. е. K_C которых не менее 1,5).

4. Коэффициент среднего накопления химических элементов R_X , являющийся вариантом коэффициента накопления Р. Моксхэма [285]; представляет собой среднее арифметическое суммы значений K_C элементов, входящих в техногенную геохимическую ассоциацию, и характеризует среднюю интенсивность полиэлементной геохимической аномалии; коэффициент рассчитывается по формуле:

$$R_X = \left(\sum_{i=1}^n K_C \right) : n,$$

где K_C – коэффициент концентрации i -го химического элемента, n – число, равное количеству элементов, входящих в геохимическую ассоциацию (т. е. N_3).

5. Суммарный показатель загрязнения Z_C [122]; представляет собой сумму коэффициентов концентрации K_C элементов (за вычетом фона), входящих в геохимическую ассоциацию, отражает аддитивное превышение фонового уровня группой ассоциирующихся элементов и характеризует уровень техногенного загрязнения водотока. Он рассчитывается по формуле:

$$Z_C = \left(\sum_{i=1}^n K_C \right) - (n - 1),$$

где K_C – коэффициент концентрации i -го химического элемента, n – число, равное количеству химических элементов, входящих в геохимическую ассоциацию (т. е. N_3).

6. Показатель санитарно-токсикологической опасности $Z_{СТ}$; представляет собой сумму коэффициентов концентрации K_C (за вычетом фона) химических элементов 1-го и 2-го классов опасности, входящих в ассоциацию, для которых известны ПДК в воде водных объектов (табл. 30). Этот показатель характеризует степень потенциальной санитарно-токсикологической опасности данного уровня техногенного загрязнения. В данном случае можно говорить и о санитарно-токсикологической вредности донных отложений как вещества. Показатель рассчитывается по той же формуле, что и Z_C (с соответствующей корректировкой учитываемых химических элементов).

Таблица 30

**Классы опасности химических элементов, присутствующих в воде водных объектов
хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования [106]**

Класс опасности		
1 (чрезвычайно опасные)	2 (высоко опасные)	3 (опасные)
Be, Hg, Tl	Ag, Al, As, B, Ba, Bi, Br, Cd, Co, F, Li, Mo, Nb, Sb, Se, Sr, Te, Pb, W	Cr, Cu, Mn, Ni, Ti, V, Zn

Примечание. Элементы 1 и 2 классов опасности, а также Cr, Ni и V нормируются по санитарно-токсикологическому показателю вредности; Mn и Cu – по органолептическому, Ti и Zn – общесанитарному; лимитирующий показатель вредности учитывается при одновременном содержании нескольких веществ в воде и при расчете суммарных показателей.

7. Показатель долевого участия химического элемента в геохимической ассоциации $M_C\%$ [137]; отражает процентную долю участия химического элемента в ассоциации и используется для характеристики структуры последней. Показатель рассчитывается по формуле:

$$M_C\% = [(K_C - 1) : Z_C] \times 100\%,$$

где K_C – коэффициент концентрации химического элемента в данной геохимической ассоциации; Z_C – суммарный показатель загрязнения, характерный для этой же ассоциации.

Рекомендуется рассчитывать данный показатель для элементов, доля участия которых в ассоциации в сумме превышает 50%. Для техногенных геохимических ассоциаций, фиксируемых донными отложениями рек, это, как правило, чаще всего 3–5 элементов.

8. Характеристики уровня техногенного загрязнения и его степени потенциальной санитарно-токсикологической опасности на основе ориентировочной шкалы (табл. 31). Указанная шкала, разработанная на основе эмпирического материала, полученного при сопряженном изучении техногенных геохимических аномалий в донных отложениях и в растворе речных вод, в существенной мере имеет экспертный характер. Тем не менее опыт свидетельствует об эффективности ее применения, особенно при сравнении разных рек, участков их русла, объектов и районов. Степень санитарно-токсикологической опасности техногенного загрязнения в данном случае определяет также значимость донных отложений как источника загрязнения водной фазы и вероятность токсического воздействия их (как вещества) на живые организмы.

Таблица 31

**Ориентировочная шкала оценки загрязнения рек по интенсивности накопления
химических элементов в донных отложениях**

Z_C	Z_{CT}	Уровень техногенного загрязнения	Степень санитарно-токсикологической опасности	Содержания токсичных элементов в растворе речных вод
< 10	< 10	Слабый	Допустимая	Большинство в пределах фона
10-30	10-30	Средний	Умеренная	Многие повышены относительно фона; некоторые эпизодически достигают ПДК
30-100	30-100	Высокий	Опасная	Многие заметно выше фона; некоторые превышают ПДК
100-300	100-300	Очень высокий	Очень опасная	Многие во много раз выше фона; некоторые стабильно превышают ПДК
> 300	> 300	Чрезвычайно высокий	Чрезвычайно опасная	Большинство во много раз выше фона; многие стабильно превышают ПДК

Примечание. При вычислении аддитивных показателей необходимо использовать одно и то же число химических элементов. В приводимых ниже примерах использование таких коэффициентов основано на исследовании распределения в донных отложениях, по крайней мере, 40 химических элементов, обычно определяемых приближенно-количественным спектральным методом, а также ртути, сурьмы, мышьяка и фтора, иногда таллия и селена.

7.2. Реки сельскохозяйственных районов

Сельскохозяйственное производство является одним из основных потребителей воды, что определяет вероятность его негативного воздействия на водотоки и водоемы. В то же время основные усилия по охране водных объектов от загрязнения химическими элементами (особенно тяжелыми металлами) длительное время были сконцентрированы на проблемах, связанных с крупными городами. Считалось, что загрязнение окружающей

среды тяжелыми металлами в агроландшафтах или не контролируемо или второстепенно. Исследования, выполненные в разных странах, показали, что такое загрязнение уже нельзя рассматривать как малозначительное [49, 56, 66, 124, 126, 201, 202]. В агроландшафтах источниками поступления химических элементов в водотоки служат минеральные и органические удобрения, пестициды, нестандартные агромелиоранты, отходы и сточные воды животноводческих комплексов и ферм, выбросы и сточные воды предприятий по производству комбикормов и первичной переработке агропродукции, выхлопы автотранспорта, выбросы, отходы и сточные воды сельских населенных пунктов, рекреационных объектов и мастерских по ремонту агротехники [201, 202]. Основные способы поступления поллютантов (в растворе вод и в составе твердого взвешенного материала) в водные объекты – сброс сточных вод (точечные источники) и поверхностный (в том числе, внутрисочвенный) сток с водосборных территорий (неточечные, площадные источники).

Исследования были выполнены в Московской области в пределах бассейна р. Пахры (правый приток р. Москвы) [165, 167, 193, 201, 208, 218, 241, 249]. По характеру сельскохозяйственного освоения исследованные водосборы (или их части) малых рек, охарактеризованные соответствующими геохимическими выборками, были разделены на 5 групп: а) с крупными животноводческими комплексами; б) комплексного сельскохозяйственного освоения (земледелие и животноводческие фермы); в) в основном земледельческого освоения; г) с расположенными в их пределах агропоселками; д) с дачно-садоводческими поселениями. В случае неточечных источников загрязнения в пределах каждого водосбора (или их частей) отбиралось по всей длине водотока (с шагом 250–500 м) не менее 50 проб (верхний 0–20 см слой) супесчаных или супесчано-илистых русловых отложений. В зоне влияния животноводческих комплексов и сельских поселений отбор проб (не менее 30) донных отложений осуществлялся непосредственно ниже объекта (ниже места сброса сточных вод) на участках русла, протяженностью в 250–300 м (с шагом 10–15 м). В качестве фоновых исследовались отложения водотоков в верховьях р. Пахры, удаленных от прямого воздействия источников загрязнения (выборка 50 проб).

С эколого-геохимических позиций в агроландшафтах особую роль играет применение фосфорных удобрений, которые, кроме «желательного» фосфора, в повышенных количествах содержат обширную группу химических элементов [127, 201, 202]. Так, в удобрениях в повышенных количествах концентрируются F, As, Sn, Cd, Y, La, Ce; некоторые виды удобрений, кроме того, отличаются значимыми содержаниями Sr, Pb, Ba. С калийными удобрениями связана поставка Mo, с азотными – As, Cd, Hg, Co, Mo, Pb, Sn, с комплексными удобрениями и микроудобрениями (B, Mo, Cu, Zn, Mn, Co), пестицидами (Hg, Cu, F, Sn, Zn, V, Mn, As, Pb), с органическими удобрениями (некоторых тяжелых металлов). При обработке почв агротехникой происходит их загрязнение Fe, Cr, V, Ni, V, Cr, Zn (выхлопы дизельных установок, истирание механизмов и шин). Все виды отходов, образующиеся в животноводстве и птицеводстве, характеризуются повышенными содержаниями P, Hg, W, Sr, Zn, в меньшей степени – F, Bi, Ag, Cu, Mo, B [127, 201, 202]. Присутствие Hg, W и Mo в существенной мере обусловлено попаданием в отходы вышедших из строя ртутных ламп и приборов и ламп накаливания. Есть сведения о значимых уровнях ртути в комбикормах, источником которой служит рыбная мука, готовящаяся из морской рыбы, отличающейся повышенным содержанием этого металла. Накопление в отходах и стоках Sr, F и Sn обусловлено употреблением в качестве кормовых добавок фосфатов, которые составляют до 0,8–1,5% общего веса комбикормов и относительно обогащены, кроме указанных элементов, P, As, Cd, Y, La, Ce и Pb. В состав типовых рационов кормления сельскохозяйственных животных добавляют соединения Zn, Mn, Cu, Co, J, иногда F, B, Se, Mo. Повышенными уровнями Zn, Cu, As отличается мясокостная, рыбная и крилевая мука. В животноводстве применяются антисептики, содержащие различные металлы. Сточные воды животноводческих комплексов представляют собой сток, состоящий из жидкого навоза, производственных, бытовых и дренажных вод, силосного сока. Как правило, они содержат в повышенных концентрациях Cu, Mn, Zn, Fe, B, Mo, W, Hg, Sr, F и

другие элементы. После осветления в отстойниках и предварительной обработки стоки сбрасываются в водотоки или используются для орошения угодий. Обычно они отличаются высокими содержаниями взвешенных веществ, что определяет своеобразие формирующихся в руслах рек отложений. Таким образом, потенциально качественный состав основных потоков загрязняющих веществ в агроландшафтах разнообразен. Химические элементы, присутствующие в жидкой и твердой части таких потоков, в конечном счете поступают в водотоки и накапливаются в донных отложениях (табл. 32).

Таблица 32

**Геохимические ассоциации в донных отложениях водотоков
сельскохозяйственных районов бассейна р. Пахры]**

Хозяйственное освоение речных бассейнов		Порядок значений K_C химических элементов				N_3	R_X	Z_C	Z_{CT}
		> 30	30 – 10	10 – 3	3 – 1,5				
Крупные животноводческие комплексы	Крупнорогатый скот, «Сосенки», ручей	Hg ₃₇	Ag ₁₁	Zn ₇ -(Se-As-Sn-P) ₆ -(Cu-Mo) ₅ -Cd ₄	Sc-Sr-Ga-W-Pb-Co-Mn-Y-F	20	3,3	94	64
	Свиноводство, «Кузнецово», р. Ладырка	—	Ag ₁₄ -Hg ₁₃	Zn ₇ -(As-Se-P) ₅	Sr-Cd-Ba-Sn-W-Sc-Cu-Mo-Y-Pb	16	2,5	54	43
Комплексное сельскохозяйственное освоение	р. Сосенка, верховья	—	—	P ₅ -Mn ₄ -(Ga-Cu-Sc-Cd-Ni-Nb) ₃	As-Y-Zn-Sn-Hg-Ba-Pb-Yb-Ag-Mo-Cr-La-V-F	22	1,8	34	10
	р. Страдань	—	—	Hg ₅ -Sn ₄ -Bi ₃	As-Se-Cr-Ni-Co-Ga-Mn-Nb-La-V-P-Ag-F-Cd	17	1,6	24	13
	р. Сохна	—	—	Ag ₃	P-Sn-F-Mo-Nb-Cr-Cu-Zn-Mn-Yb-Ba-As-Se-La	15	1,4	16	8
	р. Рожая, верховья	—	—	Ag ₅ -Cd ₄	Sn-P-F-Cu-Co-Zn-Mo-Y-Pb-As-Se	13	1,5	19	13
Преимущественно земледельческое освоение	р. Жданка	—	—	P ₅ -Sc ₄ -Cu ₃	Mn-Nb-Ag-Mo-Cr-Zr-F-Y-Cd-Co-Pb-Yb-As	16	1,6	24	5
	р. Ярцевка	—	—	Mn ₄	V-Ga-P-Co-Nb-Yb-B-Cd-Cr-Ag-Mo-Sc-Pb-F	15	1,4	19	6
Агропоселок	Михайловское, р. Ярцевка	—	Ag ₁₀	Co ₄ -P ₃	V-Bi-Ni-Zn-Pb-Ba-Ga-Mn-Zr-Nb-Mo-Yb-Be	15	1,7	28	17
Дачный поселок	пос. Апрелевка, ручей	—	—	P ₄ -(Sc-Ga-Sn-Mn) ₃	Mo-Zn-Cu-Co-V-Pb-Y-Cr-Ni-Hg	15	1,5	22	5
	пос. Расторгуево, р. Расторгуевка	—	—	P ₅ -Sn ₄ -(Mn-Mo-Ga-Zn) ₃	Ti-Co-V-Zr-Pb-Hg-Nb-Li-Cr-As-F				

Максимальные значения количественных характеристик геохимических ассоциаций типичны для зон воздействия крупных животноводческих комплексов, где формирование полиэлементных аномалий ($N_3 = 16-20$) связано с влиянием сточных вод. Здесь для ряда элементов наблюдаются высокие K_C , что находит отражение в относительно повышенных значениях R_X (2,5–3,3). Обращает на себя внимание близкий качественный состав ассоциаций (при ведущей роли Hg, Ag, Zn, Se, As, P). Характерно также накопление в донных отложениях Cd, Cu, Mo, Sr, W. Многие из указанных элементов присутствуют в «аномальных» количествах в отходах и стоках животноводческих объектов. Значения показателя Z_C определяют высокий уровень, а показателя Z_{CT} – опасную степень санитарно-токсикологической вредности техногенного загрязнения рек. В донных отложениях рек районов комплексного сельскохозяйственного освоения также накапливается широкий комплекс элементов ($N_3 = 13-22$). Но здесь, во-первых, уже преобладают те из них, K_C которых в основном находятся в пределах 1,5–3, что обуславливает невысокие значения R_X (1,4–1,8). Во-вторых, в составе ассоциаций доминируют литофильные элементы (F, Sc, Nb, La, Y, Yb, Mn, Sr, V), хотя достаточно интенсивно накапливаются фосфор и халькофильные Hg, Ag, Sn, Ga, Cd. Типично присутствие Cu, As, Se. Эти элементы либо целена-

правленно (P), либо в виде нежелательных примесей (прежде всего, литофильные элементы) вносятся с удобрениями и агрометриантами, а также поступают с отходами и стоками точечных источников (фермы, ремонтные мастерские и т. п.). Значения показателя Z_{CT} определяют умеренную степень санитарно-токсикологической вредности, а показателя Z_C – преимущественно средний уровень техногенного загрязнения рек этих районов. Ассоциации в донных отложениях рек земледельческих районов закономерно отличаются менее интенсивным накоплением Ag и более высокими содержаниями Mn и P. Здесь наблюдается допустимая степень санитарно-токсикологической вредности и средний уровень техногенного загрязнения рек. В зоне влияния агропоселка в отложениях установлено накопление Ag (типичного химического элемента практически любой техногенной аномалии), в меньшей степени Co и P. Это определяет более высокие, нежели для рек земледельческих районов, значения R_x (1,7–1,8), более высокие значения Z_C (отвечающие среднему уровню загрязнения) и умеренную степень санитарно-токсикологической вредности техногенного загрязнения. Своеобразны геохимические ассоциации в донных отложениях водотоков, дренирующих дачно-садоводческие поселения. Здесь ведущая роль принадлежит P, Sn, Mn и Ga, характерно присутствие Mo, Zn, Hg, Pb, что является следствием применения пестицидов и нестандартных агрометриантов, влияния бытовых отходов. Более интенсивное накопление в отложениях элементов 3 класса опасности обуславливает допустимую степень санитарно-токсикологической вредности загрязнения при его стабильном среднем уровне. Расчеты показателя $M_C\%$ свидетельствуют о том, что только аномалии, обусловленные влиянием животноводческих комплексов и агропоселков, отличаются наличием элементов – явных «лидеров» по долевному участию в ассоциации: в первом случае – это Hg, Ag и Zn (в сумме составляющих 56–59%); во втором – Ag (32%), отчасти Co (11%) и P (7%). Обычно же ассоциации включают элементы, характеризующиеся более или менее равными значениями K_C (чаще всего в пределах 1,5–3). В большинстве случаев степень потенциальной санитарно-токсикологической вредности техногенного загрязнения определяется интенсивным накоплением в донных отложениях Hg и Ag.

Таким образом, характеристики геохимических ассоциаций в донных отложениях водотоков агроландшафтов отражают специфику хозяйственного использования водосборных территорий. В состав ассоциаций входят элементы 1-го класса опасности (стабильно Hg, очень редко Be), 2-го класса опасности (стабильно Ag, As, Cd, F, Mo, Pb, часто Ba, Co, Se, Nb, иногда Bi, Sb, Sr, W), 3-го класса опасности (Cr, Cu, Mn, Ni, V, Zn). Однако для многих элементов типичны значения K_C в пределах 1,5–7; только в зонах влияния животноводческих комплексов для Hg и Ag они заметно выше. Для зон воздействия животноводческих комплексов типично интенсивное накопление в отложениях Hg, Ag, Zn, As, Se, P, в меньшей степени Sn, Mo, Cd; для районов земледелия и комплексного сельскохозяйственного использования – P и Ag, иногда As, Mn, Sn, Cd; зоны влияния агропоселка – Ag, Co и P, в меньшей степени V, Bi, Ni, Zn, Pb; дачного поселка – P, Sc, Ga, Sn, Mn. Наибольшая степень санитарно-токсикологической вредности (опасная) и наиболее интенсивный уровень загрязнения (высокий) характерны для участков рек, испытывающих воздействие животноводческих комплексов. Водотоки других агротерриторий отличаются умеренной степенью санитарно-токсикологической вредности и в основном средним уровнем загрязнения. К известной для агроландшафтов группе поллютантов (соединения азота и фосфора, некоторые макроэлементы, пестициды, Cu, Zn, Cd) следует добавить Ag, Hg, Se, As, Sn, Mo, Sc.

7.3. Реки промышленно-урбанизированных территорий

В промышленно-урбанизированных районах Московской области исследовались следующие участки речной сети [167, 168, 193, 208, 218, 236]: 1) ручьи или верховья малых рек, куда осуществляется сброс сточных вод (например, ручей Черный, впадающий в

р. Пахру и принимающий основной сток г. Подольска, или р. Свинорье, принимающая сток г. Апрелевки); 2) малые реки непосредственно ниже источника воздействия (например, р. Клязьма ниже г. Щелково, р. Десна ниже пос. Троицкого); 3) русла средних рек на участках ниже города или ниже места сброса в них сточных вод (например, р. Москва в зоне влияния г. Воскресенска или г. Коломны). Протяженность участков опробования составляла 250–500 м. Отбор проб (с шагом 10–20 м) осуществлялся в местах явной аккумуляции наносов, визуально характеризующихся как «техногенные илы» (наиболее распространенная ситуация; в редких случаях отбирались русловые тонко- и мелкозернистые пески или «техногенные наилки» прирусловой отмели). Количество проб в каждой выборке, характеризующей источник загрязнения, варьировалось от 30 до 40. В качестве фоновых исследовались водотоки в верховьях р. Пахры (выборка 50 проб).

Качественный состав ассоциаций в целом слабо отражает специфику воздействия конкретного источника техногенного загрязнения (города, промышленной зоны, предприятия, производства), поскольку одни и те же элементы накапливаются в донных отложениях многих изученных водотоков (табл. 33, 34). Расчеты показателя $M_C\%$ показывают, что ведущими элементами техногенных геохимических ассоциаций в донных отложениях (техногенных илах) изученных рек Московской области являются Ag и Hg; часто в число ведущих элементов ассоциации входят Cd и Cu, иногда Zn и Bi, редко Sn, Pb, Mo, W и очень редко – Hf, B, Nb, Se. Как правило, наиболее интенсивно в техногенных илах накапливаются элементы, отличающиеся «малым» кларком и(или) повышенной токсичностью (Hg, Ag, Cd, Sn, Bi, Sb, W, Mo, Pb, Zn, Cu, Ni). Их содержания в зонах загрязнения в десятки, сотни, иногда тысячи раз превышают фоновые уровни. В данной группе преобладают халькофильные элементы. В общем случае можно считать, что для Московской области, с точки зрения масштабов техногенного загрязнения водотоков, ведущую роль играют Ag, Hg и Cu, затем следуют Zn, Sn, Ni, Cd, Pb, Cr, в редких случаях «лидерами» техногенных геохимических ассоциаций (ведущими поллютантами) являются Bi, P, Mo, W.

В большинстве случаев геохимическая ассоциация конкретного объекта (город, промышленная зона, завод) обладает индивидуальным обликом, что, прежде всего, проявляется в различных количественных соотношениях одних и тех же элементов, входящих в разные ассоциации (т. е. в их положении в ранжированном по значениям K_C ряду). Часто наблюдается качественное обеднение состава ассоциаций (уменьшение значений N_{Σ}) для источников воздействия, использующих в производственном цикле «мономинеральное сырье». Это типично для зон влияния текстильно-ткацких и механосборочных предприятий, предприятий пищевой промышленности ($N_{\Sigma} = 5–11$), а также объектов, где элементы входят в виде нежелательных примесей в состав сырья (например, кирпичные и керамико-плиточные заводы, $N_{\Sigma} = 12–14$). В ассоциации г. Домодедово (руч. Северный) характерно появление Se, отсутствующего в ассоциациях других объектов. Своеобразно воздействие керамико-плиточного завода (ведущая роль в ассоциации Hf, B, Hg, присутствие Zn, Zr, Sr, Pb, Ba, Cu). Не вызывает сомнения специфичность Bi (по интенсивности концентрирования) в ассоциациях научных центров (где существуют опытно-производственные предприятия электронного и радиотехнического профиля) и аэропортов (крупные ремонтно-механические производства), а также Cr для последних. Высокие содержания Sn в донных отложениях р. Канопельки, дренирующей территорию Щербинской свалки бытовых и промышленных отходов, обусловлены захоронением отходов оловянного завода.

Ассоциации, характерные для многофункциональных промышленных зон, для химических и радиотехнических предприятий, заводов цветной металлургии, как правило, отличаются максимальными значениями показателя N_{Σ} (18–26). В указанной группе объектов заметно выделяются крупные многофункциональные поселения – Подольск и Щелково. Эти два города различаются по специфике расположенных в них производств, но схожи в том, что существующие здесь предприятия широко используют в производственных циклах «полиэлементное сырье», разнообразные химические процессы, металлопокрытия, металлообработку и т. п.

Геохимические ассоциации в донных отложениях водотоков бассейна Пахры

Промышлен- ная нагрузка	Город	Ручей или река	Порядок значений K_C химических элементов					N_{Σ}	R_X	Z_C	Z_{CT}	$M_C\%$
			> 100	100 – 30	30 – 10	10 – 3	3 – 1,5					
Комплексное производство	Подольск	Черный	Hg ₃₁₇ - Ag ₁₅₀	Cd ₆₀ -In ₅₃	Cu ₂₆ -Ni ₂₄ -Pb ₂₂ - Sn ₁₅ -Sb ₁₄ -Se ₁₁	V-Zn-Cr-Nb-P-W- As-Bi-Sr-Ba	Co-Be-Mo-Sc-F-Y	26	19,2	730	585	Hg(43), Ag(20)
	Домодедово	Северный	–	Ag ₄₄	Cd ₁₄ -Ce ₁₂	Zn-Se-Hg-Sb-Sn- As-Pb	P-Cu-Sc-Sr-Ti-Co- Bi-Ni-Ba	19	3,6	105	79	Ag(41), Cd(13)
Химическая промышлен- ность	Бутово	Гвоздянка	–	–	Hg ₂₆	Sn-Ag-Sc-Cr-Ga-P- Pb-Mo	Ti-Co-Nb-Cu-Ba- V-Sr-Sc-As-F	19	2,7	70	42	Hg(36)
	Апрелевка	Свинорье	Hg ₅₅₃ - Ag ₁₀₇	Ni ₃₅	Cd ₂₅ -Sr ₂₀	Cu	Pb-As-Se-Co-Bi	11	19,6	745	705	Hg(74), Ag(14)
	Подольск	Художест- венный	–	–	Sn ₁₃	Ag-Cd-Cu-Ba-Co- Hg	Zr-Pb-Ni-ScTi-V- Zn-Sr-P	16	2,1	46	18	Sn(27)
Производство строительных материалов	Подольск	Плещеев- ский	–	–	Ag ₁₄	Hg-Cu-Ba-Pb-Co- P-Sr	Cd-Sc-Ni-V-Li-Zn- Ti-Ga-F	17	2,3	51	30	Ag(25)
	Домодедово	Промыш- ленный	–	–	Ag ₂₅ -Hg ₁₂ -Zn ₁₁	Bi-Sr-Cu-Zn-Sc-Sn	Pb-Ga-Mo-Cr-P-F	15	2,9	76	46	Ag(33)
Машино- строение	Подольск	Больнич- ный	Hg ₄₀₉	Ag ₄₆	–	Zn-Sr-Pb-Bi-Sc-Ba- Cd	Cu-Y-Co-Ni-Li-Cr- As-Se	17	13,2	490	470	Hg(83), Ag(9)
Вторцветмет	Львовский	Петрица	Hg ₁₈₀ - Ag ₁₇₀	Pb ₃₄ -Bi ₃₃	P ₁₄ -Cu ₁₂ -Zn ₁₁	Sb-Sn-Ba-Cd-F	Co-Ga-Cr-Sr-As	17	13,1	473	430	Hg(38), Ag(36)
	Щербинка	Висенский	Ag ₄₅₇ - Hg ₃₉₉	–	Cu ₁₇	Cd-Zn-Bi-P-Sr-Cr- Ni	Ba-Co-Pb-Sc-Zr- Mo-As-Se	18	23,7	907	869	Ag(50), Hg(43)
Коксохимия	Видное	Купелинка	–	–	Hg ₁₅	Zn-Mo-Cu-Sr	Ni-Ag-Co-Nb-Sc- Li-Cr-Cd	13	2	39	23	Hg(36)
Легкая	Троицкий	Десна	–	–	–	Sn-Ag-Mo-	Sr-Ni-Zn-Mn-Hg- Be-Cu-Cd	11	1,5	21	13	-
Научные центры	Троицк	Оранка	Ag ₁₉₈	Cd ₄₄	Hg ₁₅	Bi-Cu-Zn-P-Sn-Pb	Sr-Co-Ni-Ba-Sc- Cr-F-As-Se	18	8,2	288	270	Ag(68), Cd(15)
	НИИ связи	Незнайка	Ag ₂₁₀	Bi ₅₆ -Hg ₄₃	P ₁₄	Zn-Cu-Cr-Sc-Cd	Y-Sn-Ga-Nb-Ti-Zr- Yb-Sr-Mn-Ni-Co- Se-As-F	23	9,8	354	310	Ag(59), Bi(15)
Аэропорты	Домодедово	Мураниха	–	Ag ₄₆	Hg ₂₉	Bi-P-Cu-Mo-Zn- Cr-Ga	Nb-Ni-Co-Ti-Zr-Y- Sn-Cd	17	3,7	110	88	Ag(41), Hg(25)
	Внуково	Ликово	Ag ₁₂₅₀ - Bi ₁₀₀	Cr ₄₉	Ba ₂₇ -Cu ₁₈ -Zn ₁₇ - Sn ₁₄ -Ag ₁₃	Pb-Cd-	Ni-Mn-Sr-P-Ga- Nb-Sn-Y-Ti	19	38,4	149 8	140 0	Ag(83), Bi(7)
Щербинская свалка		Канопелька	Ag ₂₃₂ - Sn ₁₅₁	Cd ₆₄ -Ni ₅₆	Sb ₁₆ -Cu ₁₁	Hg-Pb-Zn-Cr-	Co-Sc-Zr-Ba-As- Mn-Ba-Sr	18	14,7	550	330	Ag(42), Sn(27)

Геохимические ассоциации в донных отложениях водотоков Московской области

Город, водоток, промышленность, производство	Порядок значений K_C химических элементов					N_9	R_X	Z_C	Z_{CT}	$M_C\%$
	> 100	100 – 30	30 – 10	10 – 3	3 – 1,5					
Щелково, р. Клязьма, текстильная, химическая, металлообработка, электроника и др.	Ag ₉₂₁ -Hg ₃₉₈	Bi ₄₈ -Zn ₄₄ -Cu ₃₈ -Ni ₃₆ -P ₃₁	Cd ₁₇ -Sn ₁₄ -Cr ₁₁	Sr-Pb-Ba-Co	W-Mo-V-Mn	18	40,2	1570	1395	Ag(59), Hg(25)
Ногинск, р. Клязьма, ниже устья р. Лавровки, текстильная, машиностроение, стройиндустрия	Ag ₃₈₀	Zn ₄₃ -Mo ₄₂ -Cu ₃₁ -Cd ₃₀	(Sn-Mn) ₂₂ -Ni ₁₉ -Cr ₁₅ -Pb ₁₁	W-Co-V	B	14	21,7	829	469	Ag(46)
Электросталь, р. Вохонка, металлургия, машиностроение, стройиндустрия	Ag ₂₂₀ -W ₂₂₀ -Mo ₁₁₀	Ni ₉₂ -Cu ₃₄ -Zn ₃₃	Pb ₂₀	Sn-Cr-Cd-Co-V-Mn	B	14	19,7	748	572	Ag(29), W(29)
Коломна, Москва-река, тяжелое машиностроение, стройиндустрии	–	Ag ₆₆	Cu ₁₁	Zn-P-Hg-Pb-Cr-Ni-Ba-Co-F	V-Sn-Sr-Mo	15	3,9	116	82	Ag(56), Cu(8)
Дмитров, ручей, экскаваторный завод	–	Hg ₃₇	–	Pb-Ag-Sr-Ba	Cu-Zn-Mo-Mn	9	2,4	57	54	Hg(63)
Дмитров, ручей, стройиндустрия	–	–	Mo ₁₂ -Nb ₁₁	Ag	Ba-Pb-Cu-Mn-Sr-Co-V-Ga	11	1,8	34	28	Mo(33), Nb(30)
Воскресенск, Москва-река, химическая, стройиндустрия	–	Ag ₃₃ -Hg ₃₁	Cu ₁₇	Zn-Sr-Sn-P-Pb	Bi-Ba-Cr-Co-Mo	13	3,6	104	70	Ag(31), Hg(29)
Волоколамск, р. Лама, ткацкое	–	Hg ₅₃ -Ag ₅₂	Bi ₁₉	Cu-W-Ba-Pb-Zn-P-Sn	Sr-Mo-Co-V-Cr-Ni	16	4,9	156	137	Ag(30), Hg(28)
Высоковский, Вяз, текстильное	–	–	Ag ₂₂ -Hg ₂₁ -Cu ₁₂	Zn-Ba-Pb	Sr-Co-Sn-Mo-Cr-P	12	2,8	71	53	Ag(3), Hg(28)
Хорлово, ручей, технических тканей	–	–	–	Ag	P-Nb-Cu-Pb	5	1,2	9	7	–
Верея, р. Протва, швейное	–	–	–	Ag	P-Ba-Sr-Mo-Cu-Nb-Pb	8	1,3	12	9	–
Зарайск, р. Осетр, прядильно-ткацкое, обувная, перопуховых изделий	–	–	–	P-Ag	Cu-Co-Nb-Pb	6	1,3	13	7	–
Карасево, ручей, кирпичный завод	–	Hg ₃₅	Ag ₂₈	Cu-Ba-V-Co	Ni-Zn-P-Ga-Sr-Pb-Mn-Cr	14	3,1	86	69	Hg(39), Ag(31)
Катуар, ручей, керамико-плиточный завод	–	Hf ₄₃	B ₁₉ -Hg ₁₇	Zn-Zr-Sr-Pb-Ba-Cu	Ag-Co-Ga	12	3,6	104	44	Hf(40), B(17)
Лотошино, переработка сельхозпродукции	–	–	–	Ag-Ba-Cu-P	Co-V-Cr-Ga-Pb-Mo-Ni	11	1,6	24	11	–

Это находит отражение в высоких значениях показателя N_3 и K_C многих элементов. Тем не менее установленные в зонах влияния этих городов ассоциации различаются по своему облику и структуре. Так, в районе Подольска (руч. Черный) наблюдается интенсивное накопление в илах In, Sb, Se, Nb, что не характерно для зоны влияния Щелково, и более существенное, нежели в илах Клязьмы, концентрирование Cd, Pb, As и V. В свою очередь, илы Клязьмы отличаются резким накоплением Ag, Hg, Bi, Zn, P, Sr. Оценка геохимических ассоциаций показывает, что чрезвычайно высокий уровень техногенного загрязнения и чрезвычайно опасная степень санитарно-токсикологической вредности характерны для водотоков в зонах влияния г. Подольска (руч. Черный, руч. Больничный), г. Апрелевки (р. Свинорье), пос. Львовский (р. Петрица), ст. Щербинки (руч. Висенский), НИИ связи (р. Незнайка), аэропорта Внуково (р. Ликово), г. Щелково и г. Ногинска (р. Клязьма), г. Электростали (р. Вохонка), Щербинской свалки (р. Канопелька). Очень высокий уровень загрязнения и очень опасная степень санитарно-токсикологической вредности установлены для зоны влияния г. Троицка (руч. Оранка).

Необходимо отметить, что в пределах промышленного города исследование состава даже отдельных проб техногенных илов, отобранных в устьевых частях ручьев и малых рек, где, как правило, формируются геохимические барьеры (механические или гидродинамические), позволяет относительно надежно определить характеристики техногенного загрязнения. Так, в табл. 35 приведены геохимические ассоциации в донных отложениях малых водотоков, протекающих в пределах г. Саранска и его ближайших окрестностей и впадающих в основную водную артерию этого района – р. Инсар. Ручей Блохинский принимает поверхностный (талый и дождевой) и внутрипочвенный сток северо-западной окраины жилого микрорайона «Светотехника». Состав стока формируется за счет поступления на городскую территорию промышленных и автомобильных выбросов. Это находит отражение в незначительных по интенсивности аномалиях ртути и свинца (влияние светотехнических предприятий и автотранспорта), а также некоторых других элементов, в повышенных концентрациях содержащихся в почвах данного микрорайона [13, 181, 195, 206, 235]. Общий уровень загрязнения водотока характеризуется как слабый.

Таблица 35

Геохимические ассоциации в донных отложениях водотоков г. Саранска

Водоток	Порядок значений K_C химических элементов						Z_C
	>300	300–100	100–30	30–10	10–3	3–1,5	
Блохинский, устье	–	–	–	–	Hg-Pb	Sn-Sr-V-Cu-Ag	8
Тавла, устье	–	–	–	–	Bi-Zn-Pb-B	Ga-Sn-Cu-Sr-Ag-Li	18
Саранка, устье	–	–	–	Hg	Bi-Pb-Zn-Sn-Sr-Ag-Cu	W-B-Ga	56
Лепелейка, устье	–	Sn	Bi	Cu-Ni	Zn-Ag-Cr-Pb-W	Ti-Sr-Hg-Ga-P	274
Никитинский, устье	Cd	Hg-Mo	Zn	Sn-Cu-W	Ag-Ni-Pb-Cr-Sr	F-Fe-Tl-V-Ga	810
Инсар, центр города	–	–	Cd-Hg-Sn	Cu-Mo	W-Ag-Zn-Bi-Ni	Cr-Pb-Sr-P-B-Ga-Tl-F	207
Инсар, ниже очистных сооружений	–	Sn	Cd	Hg-Mo	Cu-Ag-Zn-Cr-Pb-W	Li-Tl-Ni-P-Sr-Co-Be	358

Средний уровень техногенного загрязнения р. Тавлы обусловлен поступлением в нее загрязненного атмосферными выбросами поверхностного городского стока (повышенные концентрации в донных отложениях Pb, Zn, Bi, Sn) и влиянием сельскохозяйственного производства, развитого в пределах водосбора реки (B, Ga, Cu, Li). Высоким уровнем загрязнения ($Z_C = 56$) отличается р. Саранка, дренирующая центральную часть города. Очень высокий уровень техногенного загрязнения ($Z_C = 274$) установлен для устьевой части р. Лепелейки, принимающей сточные воды заводов по производству медицинского оборудования и электроники, а также завода по изготовлению пивобезалкогольных напитков. В устье реки аккумулированы мощные залежи типичных техногенных илов, кон-

центрирующих широкий комплекс тяжелых металлов. Чрезвычайно высокий уровень загрязнения ($Z_C = 810$) закономерно установлен для ручья Никитинского, по которому в р. Инсар поступают сточные и ливневые воды центральной промышленной зоны (заводы автопромоборудования, автосамосвалов, стройматериалов, электроламповый, кабельный, инструментальный и др.). Это обусловило формирование в пределах значительной части русла ручья техногенных илов, мощностью до 1–1,2 м и содержащих широкий комплекс химических элементов, коэффициенты концентрации которых достигают значений в десятки и даже сотни единиц. На участке р. Инсар ниже города в формировании техногенного загрязнения начинает доминировать воздействие сбрасываемых с городских очистных сооружений сточных вод [178].

Таким образом, воздействие различных промышленно-урбанизированных объектов (город, поселок, промышленная зона, завод, фабрика) обуславливает накопление в донных отложениях водотоков качественно сходных геохимических ассоциаций, в состав которых практически всегда входят Hg, Ag, Cd, Co, Cu, Ba, Zn, Cr, P, Sc, Sr. В большинстве случаев наиболее высокими K_C отличаются халькофильные элементы, обладающие, как известно, малым кларком, высокой технофильностью и токсичностью. Не исключено, что для многих промышленных районов типичными элементами техногенных геохимических ассоциаций, фиксируемых донными отложениями рек, являются платиновые металлы [227].

7.4. Выводы

Все виды промышленного и сельскохозяйственного производства обуславливают формирование в малых реках, принимающих сточные воды и поверхностный сток с освоенных территорий, интенсивные полиэлементные геохимические аномалии. Наиболее ярко они проявляются в донных отложениях водотоков, где накапливаются определенные группы химических элементов – техногенные геохимические ассоциации, характеристики которых отражают важнейшие особенности техногенного загрязнения. Наблюдаются отчетливые различия в интенсивности концентрирования химических элементов и характере техногенных геохимических ассоциаций в донных отложениях водотоков промышленно-урбанизированных, горнорудных и сельскохозяйственных территорий.

Качественные и количественные параметры геохимических ассоциаций сельскохозяйственных районов определяются спецификой хозяйственного использования водосборных территорий, при этом значение имеет применение минеральных и органических удобрений, поступление сточных вод и отходов животноводства. Для большинства химических элементов, концентрирующихся в донных отложениях, типичны K_C в пределах 1,5–7; для Hg и Ag в зонах влияния животноводческих комплексов отмечены более высокие значения этого коэффициента. Для зон воздействия животноводческих комплексов типично интенсивное накопление в речных отложениях Hg, Ag, Zn, As, Se, P, в меньшей степени Sn, Mo, Cd; для районов земледелия и комплексного сельскохозяйственного использования – P и Ag, иногда As, Mn, Sn, Cd; в зонах влияния агропоселков – Ag и P, в меньшей степени Bi, Ni, Zn, Pb; для дачных поселков – P, Sn, Mn, Ga. Наибольшая степень санитарно-токсикологической вредности (опасная) и наиболее интенсивный уровень загрязнения (высокий) характерны для участков рек, испытывающих воздействие животноводческих комплексов. Водотоки других сельскохозяйственных территорий отличаются умеренной степенью санитарно-токсикологической вредности и преимущественно средним уровнем загрязнения.

Воздействие различных промышленно-урбанизированных объектов (город, поселок, промышленная зона, завод, фабрика) на водотоки отражается качественно сходной геохимической ассоциацией, накапливающейся в донных отложениях (техногенных илах). Практически повсеместно присутствуют Hg, Ag, Cd, Co, Cu, Ba, Zn, Cr, P, Sc, Sr. Наиболее высокими коэффициентами концентрации (K_C) отличаются халькофильные элементы

(обычно обладающие малым кларком, высокой технофильностью и токсичностью). В общем случае качественные и количественные параметры загрязнения водотоков (примерно равных порядков) в большей степени зависят от производственной инфраструктуры поселений, нежели от их размеров. Как правило, наиболее интенсивные и комплексные по составу аномалии типичны для предприятий (промышленных зон), использующих в технологическом цикле различные физико-химические процессы, осуществляющие получение и переработку цветных металлов и т. п. При этом воздействие конкретного поселения, промышленной зона или конкретного производства отражается формированием в донных отложениях водотока геохимической ассоциации, отличающейся особыми количественными характеристиками. Геохимическая специализация производств, предприятий, промышленных зон (как техногенных источников загрязнения водных систем) проявляется главным образом в различной интенсивности концентрирования (степени аномальности) химических элементов, в меньшей степени в появлении аномальных концентраций элементов, характерных лишь для данного объекта. Большинство химических элементов, входящих в ассоциацию, отличаются значительной вариацией концентраций и высокой корреляцией пространственного распределения. Многие изученные реки характеризуются существенным уровнем техногенного загрязнения и опасной степенью его санитарно-токсикологической вредности.

8. Распределение химических элементов в речных отложениях

Изучение пространственных особенностей распределения химических элементов в донных отложениях (техногенных илах) рек позволяет оценить дальность влияния источников загрязнения (протяженность зон устойчивого загрязнения), выявить геохимические барьеры (наиболее критические с экологической точки зрения участки водотоков), установить пространственное соотношение распределения концентраций различных химических элементов, обусловленное различиями в интенсивности их миграции и источниках поставки, оценить вероятность воздействия техногенеза на водотоки следующего порядка и на исследуемый речной бассейн в целом.

8.1. Бассейн реки Пахры

В бассейне р. Пахры характер пространственного распределения химических элементов в речных отложениях в зонах влияния различных источников загрязнения определяется типом техногенного воздействия, особенностями поставки поллютантов в водотоки, геоморфологическими и гидрологическими параметрами последних [163, 166, 168, 208, 245]. Приводимый ниже материал базируется на результатах геохимической съемки с шагом отбора проб донных отложений в 250 м (отбирался их верхний литифицированный горизонт), выполненной в районе различных объектов. В отдельных случаях производилось сгущение (до 50–100 м) точек опробования (обычно на небольших водотоках).

В зоне влияния Подольско-Щербинской агломерации важнейшей особенностью пространственного распределения химических элементов в техногенных илах является значительная вариация их концентраций вниз по руслу р. Пахры (рис. 24). Наиболее ярко она проявляется для ведущих элементов геохимической ассоциации – Ag, Sn, Hg, Cd, Pb, Ni; в меньшей степени – для Cr, Cu, Zn. Химические элементы, отличающиеся менее интенсивным концентрированием в отложениях, характеризуются относительно однородным распределением (Co, P, V, Sr и др.). По источникам загрязнения и особенностям пространственного (латерального) распределения химических элементов в русловых отложениях в пределах изученного отрезка р. Пахры выделяются участки (рис. 24, табл. 36): 1) Участок 1 – от верхней границы г. Подольска до места впадения в Пахру руч. Беляевского. В пре-

делах участка в реку поступает поверхностный сток с территории пос. Дубровицы и не-промышленного пригорода; 2) Участок 2 – от устья руч. Беляевского, принимающего по-верхностный сток с территории жилого микрорайона Подольска, до руч. Больничного; 3) Участок 3 – от устья руч. Больничного до руч. Черного. Городская территория здесь пред-ставлена старой жилой застройкой и крупной промзоной. Основное поступление поллю-тантов осуществляется со сточными водами промзоны по руч. Больничный, а также с по-верхностным стоком с городской территории; 4) Участок 4 – от устья руч. Черного до с. Покров. Здесь в пределах урбанизированной территории размещены основные промцен-тры Подольско-Щербинской агломерации, сточные воды которых поступают в Пахру по ручьям. Основной объем сточных вод г. Подольска (с его очистных сооружений) в Пахру осуществляется по руч. Черному; 5) Участок 5 – от с. Покров до устья р. Конопельки (т. е. до верхней границы территории Щербинской свалки отходов), который представляет со-бой типичный геохимический барьер; 6) Участок 6 – от устье р. Конопельки до устья р. Рожая, находящийся в зоне влияния Щербинской свалки отходов; 7) Участок 7 – ниже устья р. Рожай, в которую по руч. Северному поступают сточные воды г. Домодедово.

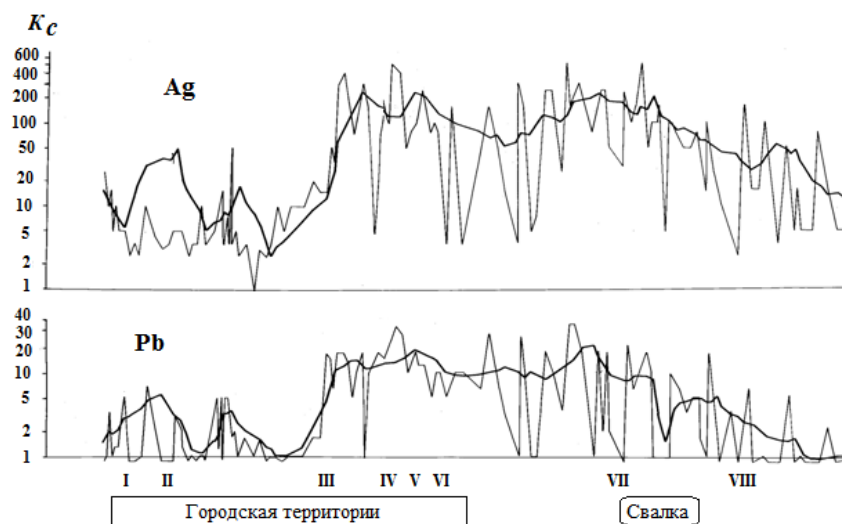


Рис. 24. Серебро и свинец в русловых отложениях р. Пахры в зоне влияния г. Подольска (места впадения основных притоков в Пахру: I – руч. Беляевский, II – руч. Больничный, III – руч. Черный, IV – руч. Плещеевский, V – руч. Художественный, VI – руч. Висенский, VII – р. Конопелька, VIII – р. Рожая).

В пределах участков 1 и 2 русло Пахры выстлано в основном слабоилстыми песча-ными отложениями, близкими по морфологии к фоновому аллювию. Лишь вблизи уреза спорадически фиксируется появление техногенных наилок и небольших линз техноген-ных илов. Последующие отрезки русла р. Пахры отличаются интенсивным развитием зон накопления техногенных илов и наилок. Вертикальная мощность илов, например, в пре-делах участков 4 и 5 иногда достигает 1–1,2 м; прирусловые отмели практически на всем протяжении сложены техногенными наилками. Техногенные илы развиты в ручьях (Боль-ничный, Черный, Висенский, Художественный, Плещеевский и др.), принимающих сток с территории основные промышленных зон Подольско-Щербинской агломерации, а также в водоемах и ручьях, дренирующих (до ее рекультивации) Щербинскую свалку отходов.

Донные отложения реки в пределах участка 1 характеризуются в основном невысо-кими (относительно фона) содержаниями химических элементов. Исключение составляют серебро (K_C до 8–9) и ртуть (K_C до 7), для которых (наряду со свинцом) наблюдается более высокая вариация их содержаний и определенные корреляционные связи, что, очевидно, указывает на единство источника их поступления в реку. Фиксируемый донными отложе-ниями невысокий уровень загрязнения водотока в пределах рассматриваемого участка русла формируется в основном за счет поступления поверхностного стока с городской

территории (свинец) и стоков пос. Дубровицы (Hg, Ag и Cu могут быть связаны с влиянием расположенного здесь животноводческого хозяйства).

Таблица 36

**Параметры распределения химических элементов в техногенных илах Пахры
в зоне влияния Подольска**

Элемент	Участки									
	1		2		3		4		5	
	K_C	%*	K_C	%	K_C	%	K_C	%	K_C	%
Ag	8,4	84	29,2	203	13,8	199	138,2	98	256,3	73
Hg	6,9	206	10,9	169	76	510	28,9	91	57,5	66
Cu	2	67	2,9	126	2,6	224	10,9	66	19	59
Co	1,8	33	2,2	18	1,7	48	1,9	33	1,7	35
Sr	1,7	28	1,5	22	1,8	62	1,9	39	1,9	52
Pb	1,7	99	4,3	160	2,7	136	11,9	15	21,7	74
Sn	1,4	53	2,6	146	3	140	7,1	84	17,9	103
Ni	1,2	47	2,5	109	1,8	96	7,8	67	49,2	87
Zn	1,1	66	2	100	1,8	130	4,6	57	5,2	64
V	1	54	1,5	51	1	54	1	40	1,4	31
Mo	1	61	0,4	60	0,9	46	1,7	175	1,4	70
Cr	1	43	2	96	0,8	62	3,2	67	9,7	85
Cd	-	-	-	-	-	-	27,5	106	785	125

Окончание табл. 36

Эле- мент	Участки				В целом	
	6		7			
	K_C	%	K_C	%	K_C	%
Ag	113	93	26,5	149	76	144
Hg	21,6	116	3,4	298	34	569
Cu	8,3	61	5,3	209	7	117
Co	1,9	20	1,6	34	1,8	34
Sr	1,5	28	1,1	22	1,7	47
Pb	5,7	114	1,5	129	6,2	125
Sn	43,3	302	5	144	17	466
Ni	15,3	102	2,4	68	7,5	177
Zn	2,6	77	1,9	154	2	96
V	1	46	0,7	66	1	52
Mo	1	28	0,8	50	1,1	148
Cr	6,3	181	1,2	62	3	195
Cd	110,7	180	12,2	179	55	384

* Коэффициент вариации, %.

В речных отложениях в пределах участка 2 уровни содержания многих элементов заметно возрастают, причем максимальные концентрации их закономерно приурочены к устью руч. Беляевского, по которому с городской территории поступают воды поверхностного стока, загрязненные промышленными выбросами и автомобильными выхлопами. Существенно увеличивается и неоднородность пространственного распределения элементов. Как и на предыдущем участке наиболее резко проявились техногенные аномалии Ag и Hg, а также Pb, в меньшей степени Co, Cu, Ni, Zn. Относительно повышенные концентрации стронция и фосфора обусловлены, очевидно, природными факторами (выходы коренных пород – известняков и доломитов). В общем случае протяженность техногенных геохимических аномалий невелика и уже на первых сотнях метров ниже устья ручья концентрации большинства элементов снижаются до фоновых уровней. Для пространственного распределения ведущих элементов установленной геохимической ассоциации уже наблюдается высокая степень корреляции. Это указывает на единство их источника поступления (в основном со стоком руч. Беляевского), схожесть механизмов миграции и накопления в отложениях. Показательно, что для Mo и V (слабо накапливающихся в отложениях элементов и не участвующих в формировании загрязнения) фиксируется достаточно выраженная отрицательная корреляция с группой ведущих поллютантов (табл. 37).

**Корреляционная матрица содержаний химических элементов
в донных отложениях на участке 2**

	Hg	Mo	Pb	Zn	Ag	Cu	Co	Ni	V	Cr
Sr	0,46	-0,63	0,40	0,46	0,19	0,33	-0,32	0,12	-0,28	0,13
Cr	0,92	-0,66	0,89	0,89	0,99	0,97	-0,17	1,0	-0,85	
V	-0,73	0,43	-0,76	-0,70	-0,89	-0,82	0,36	-0,85		
Ni	0,91	-0,66	0,93	0,89	0,99	1,0	-0,17			
Co	-0,30	0,32	-0,31	-0,30	-0,22	-0,28				
Cu	0,98	-0,81	0,99	0,97	0,98					
Ag	0,92	-0,66	0,94	0,90						
Zn	1,0	-0,93	0,99							
Pb	1,0	-0,88								
Mo	-0,90									

Доверительные интервалы коэффициентов
корреляции с уровнем значимости
5%=**0,81**; 1%=0,92; 0,1%=0,97

В пределах участка 3 основная масса техногенных наносов и связанных с ними поллютантов поступают в реку по руч. Больничному. В техногенных илах ручья интенсивно накапливаются Hg ($K_C = 403$), Ag (46), в меньшей степени Zn, Sr, Pb, Bi, Sc, Ba (3–5), Cu, Co и Ni (1,5–3). Активное осаждение техногенных наносов определяет своеобразную литологическую пестроту русла, когда в его пределах чередуются участки, сложенные или типичным песчаным аллювием, или техногенными илами; на небольших прирусловых отмелях распространены техногенные наилки. Существование указанной литологической пестроты отложений в существенной мере обуславливает пространственную неоднородность распределения химических элементов в речных отложениях. В отдельных точках русла для некоторых из них установлены очень высокие концентрации, в частности, для Hg (K_C до 2200), Ag (до 150), Sn (до 20). Как правило, для наиболее интенсивно накапливающихся элементов наблюдается хорошо выраженная пространственная корреляция распределения их концентраций. Протяженность установленных техногенных аномалий достаточно велика (до 3–4 км), хотя в конце рассматриваемого участка содержания многих поллютантов в русловых отложениях существенно снижаются.

В пределах участка 4, начиная от устья руч. Черного, по которому осуществляется основной сброс сточных вод г. Подольска, в сложении русла активное участие принимают техногенные илы. Как уже отмечалось, определенное количество сточных вод отводится в Пахру по системе впадающих в нее с левобережья ручьев, в руслах которых также развиты илы. В сущности, этот отрезок русла Пахры является основной зоной техногенного загрязнения, в пределах которой в речных водах стабильно отмечаются высокие концентрации многих химических элементов и их соединений [199]. В техногенных илах (как в ручьях, так и в р. Пахре) отмечается резкое повышение содержаний очень широкой группы химических элементов. Наиболее интенсивные и протяженные аномалии фиксируются для Ag ($K_C=400-500$), Hg и Cd (до 100–150), Pb, Ni, Sn, Cu и In (до 20–40). В отличие от предыдущих участков, где содержания элементов в донных отложениях даже в соседних точках опробования варьировались от высокоаномальных до фоновых, здесь техногенные аномалии стабильны в пространстве. Например, K_C кадмия здесь меняется в соседних точках опробования от 15–20 до 30–50 (иногда до 100), Ag – от 70 до 300–500, Sn – от 5–10 до 15–20, Hg от 10–15 до 40–50 (иногда до 70–100). В целом химические элементы, входящие в геохимическую ассоциацию, характеризуются однородным пространственным распределением концентраций, на что указывают значения коэффициентов вариации, и очень высокой степенью корреляции (табл. 38). Неоднородность распределения возрастает лишь в нижней части участка, что может быть обусловлено литолого-геоморфологическим строением русла (в том числе, резкими перегибами продольного профиля). Таким образом, наличие мощного источника поставки техногенных наносов обусловило формирование в русле Пахры техногенных илов, отличающихся высокими концентрациями широкой группы химических элементов, относительную стабильность их пространственного распределения и высокую степень корреляции.

**Корреляционная матрица содержаний химических элементов
в донных отложениях на участке 4**

	Hg	Sn	Pb	Cd	Zn	Ag	Cu	Co	Ni	V	Cr
Sr	0,54	0,72	0,81	0,78	0,80	0,82	0,80	0,50	0,88	0,35	0,81
Cr	0,63	0,87	0,85	0,90	0,85	0,95	0,87	0,55	0,91	0,53	
V	0,33	0,36	0,48	0,40	0,49	0,44	0,42	0,52	0,41		
Ni	0,65	0,85	0,85	0,90	0,88	0,92	0,91	0,51			
Co	0,59	0,45	0,58	0,41	0,72	0,44	0,50				
Cu	0,74	0,91	0,87	0,93	0,87	0,90					
Ag	0,62	0,88	0,84	0,93	0,83						
Zn	0,70	0,76	0,79	0,80							
Cd	0,70	0,96	0,89								
Pb	0,70	0,88									
Sn	0,69										

Доверительные интервалы коэффициентов
корреляции
с уровнем значимости 5%=0,35;
1%=**0,45**; 0,1%=0,56

Речные отложения в пределах следующего участка 5 (непосредственно перед Щербинской свалкой), протяженность которого составляет немногим более 1 км, характеризуется высокими средними концентрациями Cd ($K_C = 786$), Ag (265), Hg (68), Ni (63), Pb (22), Cu (19), Sn (18), Cr (10) и повышенными содержаниями некоторых других элементов. Как правило, уровни концентрирования многих элементов здесь выше, нежели в отложениях на предыдущем участке реки, что обусловлено в основном геоморфологическим строением русла р. Пахры и наличием условий, способствующих аккумуляции транспортируемых рекой наносов и более интенсивному осаждению растворенных веществ (резкое выполаживание продольного профиля русла, наличие островов и затонин, интенсивное развитие в последних водной растительности, заметное сужение русла в месте впадения р. Конопельки, что создает подпор вод). Отличительной особенностью этого участка речного русла является нарушение корреляционных связей между пространственным распределением химических элементов в донных отложениях, наличие которых было характерно для предыдущих участков р. Пахры. Несомненно, что на данном участке в выведении поллютантов из миграционного потока, кроме механической седиментации, важную роль играет сорбция из раствора, образование и последующее осаждение коллоидов. Таким образом, геохимические аномалии, фиксируемые речными отложениями, формируются за счет действия нескольких источников поступления в них поллютантов, что, очевидно, и обуславливает нарушение корреляционных связей между химическими элементами.

В пределах участка 6 (зона непосредственного влияния Щербинской свалки) наиболее высокие концентрации химических элементов закономерно приурочены к устью р. Конопельки. Непосредственно ниже свалки графики распределения элементов в илах остаются резко варьирующими, причем для всех элементов наблюдается тенденция к снижению их содержания. Для пространственного распределения большинства химических элементов характерна положительная корреляция. Влияние р. Рожая (участок 7), принимающей сток г. Домодедово, фиксируется небольшим ростом содержаний в речных отложениях Ag, Ni, Cd, Zn, Hg, Sn. Ниже р. Рожай, уже в отложениях р. Пахры, повышенные и слабо варьирующие концентрации практически всех указанных металлов, уменьшаясь, прослеживается примерно на 3 км. Исключение составляют Ag, Sn и Cu, содержания которых все еще заметно превышают фон. Пространственная корреляция между элементами в пределах изученного участка в целом выражена слабо.

Таким образом, общая протяженность техногенного геохимического потока (зоны техногенного загрязнения), фиксируемой по уровням накопления в речных отложениях химических элементов, составляет более 40 км. В его строении выделяется несколько специфических участков, характеризующихся свойственным только им особенностями концентрирования, пространственного распределения элементов в речных отложениях, что определяется своеобразием источников загрязнения, особенностями литолого-геоморфологического строения русла и долины. Река Пахра характеризуется значитель-

ным уровнем техногенного загрязнения и его высокой степенью санитарно-токсикологической опасности (табл. 39).

Таблица 39

Оценка состояния р. Пахры в зоне влияния Подольско-Щербинской агломерации

Участок реки	R_x	Z_c	Z_{CT}	Уровень загрязнения	Степень санитарно-токсикологической опасности
1	2,3	18	17	Средний	Умеренная
2	5	52	46	Высокий	Опасная
3	8,5	98	94	Высокий	Опасная
4	19	234	211	Очень высокий	Очень опасная
5	94	1216	1135	Чрезвычайно высокий	Чрезвычайно опасная
6	25	315	290	Чрезвычайно высокий	Очень опасная
7	5	52	46	Высокий	Опасная
В целом	16	200	185	Очень высокий	Очень опасная

В литературе техногенные потоки химических элементов в донных отложениях рек обычно рассматриваются в виде своеобразных линейных объектов, распространяющихся от источников загрязнения вниз по реке. В действительности же они обладают не только линейной протяженностью, но и шириной и вертикальной мощностью. В свое время это было показано для рудогенных потоков рассеяния [101]. Знание особенностей пространственного распределения поллютантов как по площади русла, так и толще техногенных илов имеет методическое и практическое значение, поскольку позволяет детализировать процессы формирования зон загрязнения в речных руслах, оценить реальный уровень загрязнения рек и их отдельных участков и т. д. Для этих целей на р. Пахре были изучены два участка речного русла. Первый из них, общей протяженностью 0,5 км, представляет собой зону смешения сточных и речных вод (устье руч. Черного с прилегающим руслом р. Пахры) и характеризуется высокими скоростями водного потока, что обусловлено поступлением сточных вод по ручью (имеющего значительный уклон) и прямолинейностью русла главного водотока. Второй участок, протяженностью около 2 км, находится в 4 км ниже по течению и по своей морфологии очень типичен для равнинных малых рек (меандрирующее русло с развитием свободных сегментных излучин).

На рис. 4 приведена литологическая схема первого участка, а на рис. 25 – в качестве типичного примера – схема площадного распределения меди в верхнем (0–20 см) слое русловых отложений. Данный участок отличается литологической пестротой отложений, особенно вблизи устья руч. Черного, а также динамичным водным режимом и наличием зон струйных течений, приуроченных преимущественно к левому берегу Пахры. В целом зона смешения речных и сточных вод характеризуется мало благоприятными для аккумуляции материала условиями; здесь достаточно интенсивно проявлены процессы переформирования русла главным образом за счет перемещения русловых микроформ. Во многом отмеченные явления обусловлены граничным положением участка в зоне поступления мощного потока сточных вод из руч. Черного в р. Пахру. Наиболее интенсивное осаждение осадочного материала приурочено к острову-отмели, а также к правому берегу Пахры, более отмелому и с более спокойным режимом течения. Нижняя по течению часть исследуемого участка реки характеризуется уже установившимся режимом течения, что, в частности, нашло отражение в развитии здесь практически сплошной зоны техногенных илов, практически полностью выстилающих речное русло (вертикальная мощность илов колеблется в пределах 30–50 см). Непосредственно ниже устья руч. Черного наиболее высокие содержания химических элементов приурочены к отмели и к правобережной части реки. В грубых речных отложениях, отвечающих зоне наиболее значимого течения, наблюдаются относительно невысокие концентрации элементов. Для нижней части изученного участка, которая фиксируется по появлению песчано-илистых и илистых отложений, характерно широкое в площадном отношении развитие отложений с высокими и очень высокими содержаниями химических элементов (Hg, Ag, Cd, Sn, Pb, Cu и др.). В общем

случае наблюдается заметное превышение уровней содержания элементов в отложениях реки ниже устья ручья по сравнению с участками русла, расположенными выше ручья. Формирование геохимических аномалий в пределах данного участка связано главным образом с процессами гидравлического осаждения поступающей в составе сточных вод взвеси. Наиболее интенсивные зоны осаждения осадочного материала приурочены к участкам замедления течения, что проявляется в накоплении песчано-илистых и илистых отложений, в свою очередь отличающихся более высокими содержаниями химических элементов. Таким образом, даже в сложных и динамичных условиях зоны смешения сточных и речных вод происходит активная седиментация обогащенного химическими элементами осадочного материала и формирование устойчивых зон техногенного загрязнения.

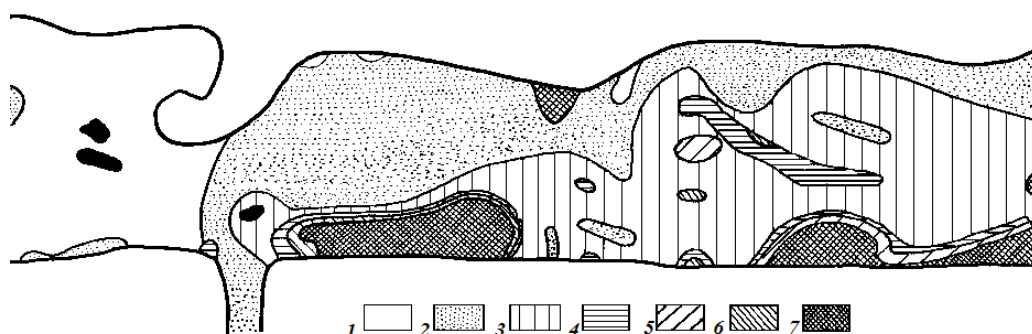


Рис. 25. Медь в донных отложениях р. Пахры в зоне смешения сточных и речных вод: 1 – 7 – коэффициенты концентрации меди (1 – менее 1,5; 2 – 1,5-3; 3 – 3-6; 4 – 6-9; 5 – 9-12; 6 – 12-15; 7 – более 15; черным цветом показаны островки).

На рис. 3 приведена литологическая схема второго изученного участка, а на рис. 26 схема распределения Cu и Pb в верхнем (0–20 см) слое русловых отложений. Как отмечено выше, участок представляет типичный для малых равнинных рек отрезок русла с развитием свободных сегментных излучин. Стрежень реки прослеживается по развитию лентовидной полосы отложений грубого состава. Наибольшее развитие техногенные илы получили в районе первого колена вершины первой по течению излучины. В месте наименьшей ширины русла ранее существовала плотина, что отразилось в более широком развитии в реке илистых и песчано-илистых отложений выше этого створа. Особенности распределения химических элементов в отложениях данного участка реки близки таковым в пределах зоны смешения сточных и речных вод, хотя в большей степени уже определяются литолого-геоморфологическим строением речного русла. Так, практически для всех элементов зона самых высоких их концентраций приурочена к вершине и крыльям первой излучины, где отмечены скопления илов (до 1 м и более по вертикали). Интенсивная аккумуляция осадочного материала у вогнутого берега реки может быть объяснена особенностями трансформации скоростного поля водного потока, входящего после длинного прямолинейного участка русла в пределы меандрирующего участка. Русло реки, тяготеющее к левому берегу, до излучины характеризуется меньшими глубинами, наличием отмелей и островов, что приводит к замедлению здесь скоростей потока, когда торможение, вызванное бортом русла, складывается с торможением, вызванным его дном. Именно в этой зоне и происходит накопление руслообразующих фракций наносов. Кроме того, левый прямолинейный берег реки характеризуется развитием водной растительности, которая прослеживается далеко вниз по реке и достигает своего максимального развития именно у вогнутого берега первой излучины, что также способствует аккумуляции наносов. Существовавшая в прежнее время на реке плотина, игравшая роль своеобразного барьера, также способствовала резкому замедлению общего течения реки при вхождении водного потока в пределы меандрирующего участка, что проявилось и на особенностях площадного распределения химических элементов в русловых отложениях. Так, если на участке русла до бывшей плотины преобладают илистые отложения с более высокими

концентрациями химических элементов, то ниже плотины уже явно доминируют песчанистые отложения с меньшими содержаниями загрязнителей.

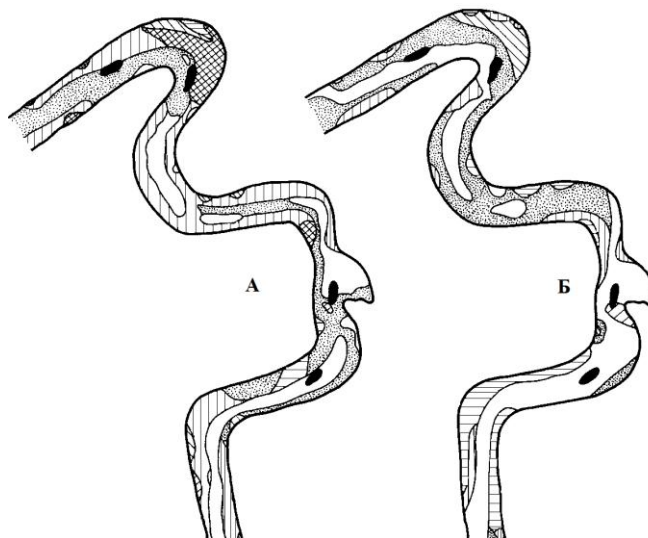


Рис. 26. Медь (А) и свинец (Б) в донных отложениях р. Пахры ниже г. Подольска (условные обозначения см. на рис. 36).

Морфология русла равнинных малых водотоков, используемых в техногенных ландшафтах в качестве коллекторов сточных вод, является важным фактором, определяющим особенности локализации техногенных илов. С этой точки зрения особое значение имеет характер продольного профиля и строение устьевой зоны водотоков. Как известно, малые водотоки, располагаясь в самых верхних звеньях гидросети, отличаются высокими уклонами, которые вместе с водностью характеризуют эрозионно-транспортирующую способность потока [14]. В то же время при впадении малых водотоков в реку следующего порядка (с хорошо развитой поймой) происходит резкое выполаживание их продольного профиля, что обуславливает формирование в устьях водотоков геохимических (прежде всего, механических [29, 63]) барьеров и накопление здесь илов, являющихся концентраторами тяжелых металлов. Ситуация, изученная в зоне влияния г. Троицка, представляет собой типичный пример распространенного на практике сопряжения: источник загрязнения (город, сточные воды которого поступают на общегородские очистные сооружения) – ручей, принимающий сточные воды, сбрасываемые с очистных сооружений – малая река, в которую впадает ручей. В данном случае сточные воды после обработки на очистных сооружениях сбрасывались в руч. Оранку (впадает в Пахру). Водный сток ручья более чем на 90% формировался за счет поступающих в него стоков. Долина ручья имеет овальную форму, с резким сужением к устью, борта ее высокие и крутые, днище плоское, шириной до 5–20 м, меандрирующее русло врезано в него на 0,3–0,5 м. Продольный профиль ручья в средней части характеризуется значительным уклоном; при выходе на пойму Пахры происходит его резкое выполаживание. Отложения, развитые в русле ручья, представлены в основном техногенными илами. Особенно интенсивное накопление илов наблюдалось в устье ручья и прилегающей части русла Пахры, где сформировался конус выноса (вертикальная мощность илов – 1 м и более). Важной особенностью распределения элементов в илах руч. Оранка является выраженная пространственная неоднородность. Так, в отдельных точках русла Оранки в илах концентрации многих изученных металлов чрезвычайно высоки (например, K_C Ag 400–1000, Cd 100–200, Hg до 90), что, в частности, нашло отражение в высоких значениях коэффициентов вариации, рассчитанных для всей прослеженной зоны техногенного загрязнения (на участке от места сброса стоков до устьевой зоны ручья включительно) (табл. 40). В то же время в интенсивности концентрирования металлов и характеру пространственных изменений их со-

держаний в илах в структуре установленной зоны загрязнения наблюдается определенная зональность, т. е., в данном случае, существование участков русла со специфичным распределением элементов в отложениях. Выявленная зональность определяется особенностями геоморфологического строения русла и устья ручья (особенно характером его продольного профиля) и наличием зоны смешения сточных и речных вод. Так, в илах верхней и средней части ручья (отличающейся значительным уклоном продольного профиля) наблюдается неравномерное распределение большинства изученных металлов. При выходе ручья на высокую пойму Пахры происходит резкое выполаживание его продольного профиля, что обуславливает формирование здесь латерального геохимического (механического, седиментационного) барьера и создание условий благоприятных для аккумуляции (гидравлического осаждения) транспортируемых ручьем наносов (табл. 41, рис. 27). Определенную роль, очевидно, играют также процессы сорбции и соосаждения металлов. Все это приводит к заметному накоплению в русловых отложениях в пределах геохимического барьера практически всех химических элементов, поступающих в ручей со стоками. Исключение составляет свинец, практически не накапливающийся на геохимическом барьере. Как правило, металлы, отличающиеся более высокими значениями K_C до геохимического барьера, более интенсивно концентрируются в его пределах. Принципиальным является тот факт, что наличие геохимического барьера обуславливает формирование зон с экстремально высоким уровнем загрязнения. Так, если до барьера значение Z_C отвечают категории «очень высокий уровень загрязнения», то в пределах барьера фиксируется уже «чрезвычайно высокий уровень загрязнения», а после барьера интенсивность загрязнения резко снижается (до категории «средний уровень загрязнения»).

Таблица 40

Параметры распределения химических элементов в илах в зоне влияния г. Троицка

Элемент	Среднее значение K_C	Коэффициент вариации, %
Серебро	91	204
Кадмий	17	328
Ртуть	7	268
Медь	3,1	112
Цинк	2,7	126
Висмут	2,2	214
Свинец	2,2	171
Олово	2	125
Z_C	120	—

Таблица 41

Интенсивность накопления химических элементов илами на геохимическом барьере

Элемент	K_C до барьера	K_C на барьере	K_C после барьера	Интенсивность барьера
Серебро	140	600	25	4,3
Кадмий	18	188	1,1	10,4
Ртуть	6	58	1,3	9,7
Висмут	5,4	13	1,1	2,4
Медь	5	13	2	2,6
Свинец	3,5	4	1,5	1,1
Цинк	3,1	11	2	3,6
Олово	2,5	7	1,2	2,6
Z_C	178 *	890 **	28 ***	5

* Очень высокий уровень техногенного загрязнения; ** чрезвычайно высокий уровень техногенного загрязнения; *** средний уровень техногенного загрязнения.

Для распределения большинства металлов в техногенных илах руч. Оранка на фоне резкой пространственной неоднородности распределения (варьирования) их концентраций характерна очень высокая степень корреляции (табл. 42). Это свидетельствует о том, что металлы поступают со сточными водами (главным образом во взвешенном состоянии) и мигрируют в водотоке синхронно, что, в свою очередь, является следствием единства

источника (городские очистные сооружения) и общности режима их поступления в ручей. Исключение составляет свинец, для которого не прослеживаются корреляционные связи с некоторыми элементами. Очевидно, что он поступает не только с сточными водами (и, судя по всему, преимущественно в растворенной форме), но и в составе поверхностного стока с территории водосбора.

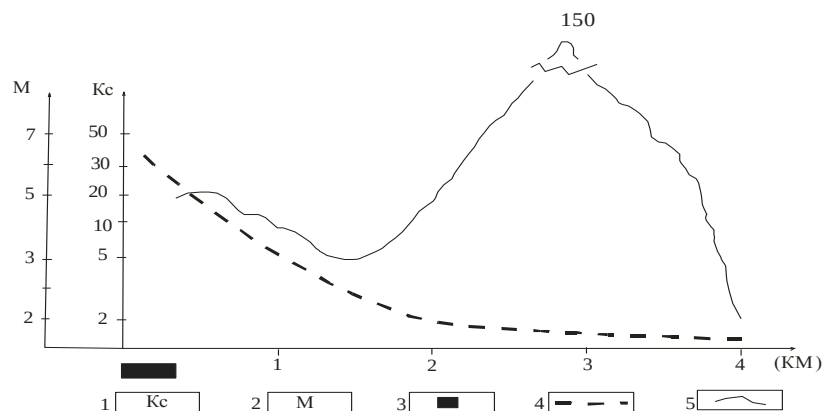


Рис. 27. Кадмий в донных отложениях руч. Оранка: 1 – коэффициент концентрации Cd; 2 – превышения над урезом устья ручья (метры); 3 – город; 4 – линия продольного профиля ручья; 5 – распределение значений коэффициента концентрации Cd.

Таблица 42

Корреляционная матрица распределения химических элементов в техногенных илах

	Sr	Cu	Ag	Zn	Cd	Pb	Bi	Sn
Hg	0,57	0,84	0,83	0,79	0,83	0,12	0,80	0,75
Sn	0,65	0,85	0,84	0,89	0,58	0,30	0,75	
Bi	0,74	0,84	0,88	0,67	0,77	0,30		
Pb	0,54	0,41	0,35	0,50	0,10			
Cd	0,40	0,61	0,61	0,63				
Zn	0,65	0,76	0,77					
Ag	0,81	0,96						
Cu	0,76							

Доверительные границы
коэффициентов корреляции при уровнях
значимости: 5% = 0,31; 1% = 0,39; **0,1% = 0,49**

Таким образом, в малых водотоках интенсивность латеральной миграции и соответственно особенности пространственного распределения химических элементов, концентрирующихся в донных отложениях в зоне влияния источников загрязнения, в значительной степени определяются геоморфологическим строением русла и, прежде всего, характером их продольного профиля и морфологией устьевой зоны, определяющей возможность перехода поллютантов в реку следующего порядка.

Город Апрелевка расположен в верховьях руч. Свинорье, впадающего в р. Незнайку. В среднем течении ручей протекает через пруды, играющих роль своеобразных отстойников. Сток ручья в значительной мере формируется за счет поступления в него бытового стока города и сточных вод химического завода. Главной особенностью пространственного распределения химических элементов в донных отложениях является выраженная пространственная неоднородность (табл. 43, рис. 28), которая определяется геоморфологией русла руч. Свинорье (наличие прудов и своеобразное строение устьевой зоны). Участок руч. Свинорье до прудов характеризуется достаточно интенсивным накоплением техногенных илов и наиболее высокими концентрациями в них элементов, отличающихся значимыми корреляционными связями (табл. 44). Пруды, являющиеся геохимическими (сорбционно-седиментационными) барьерами, перехватывают существенную часть транспортируемых потоком техногенных наносов, что существенно изменяет уровни содержания химических элементов и нарушает существующие между ними корреляционные свя-

зи. Отложения, развитые на участке русла непосредственно ниже прудов и в предустьевой части руч. Свинорье, отличаются невысокими содержаниями химических элементов (за исключением Ni и Ag) и их более однородным убыванием вниз по течению.

Таблица 43

**Средние параметры распределения химических элементов в донных отложениях
руч. Свинорье и р. Незнайки в зоне влияния г. Апрелевки**

Элемент	Среднее значение K_c	Коэффициент вариации, %
Hg	122	354
Ag	26	217
Ni	11	210
Sr	6	198
Cd	5,1	236
Cu	4	109
Zn	3,1	223
Cr	2,7	117
Pb	1,8	99
Sn	1,5	97
Z_c	172	—

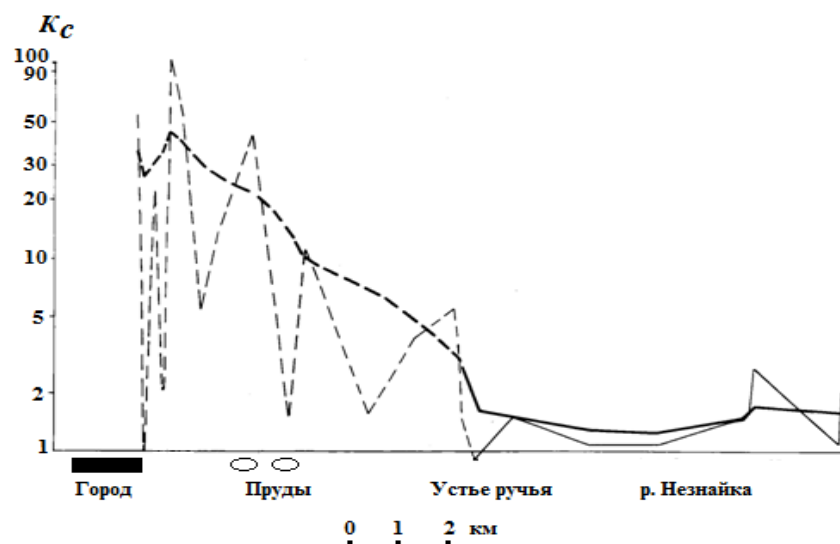


Рис. 28. Никель в донных отложениях руч. Свинорье (пунктир) и р. Незнайки (сплошная линия) в зоне влияния г. Апрелевки. Тонкие линии – фактическое распределение, жирные линии – кривая распределения по сглаженным данным.

В устье руч. Свинорье наблюдается резкое уменьшение концентраций всех исследуемых элементов, что связано как с естественным «затуханием» техногенных аномалий, так и с особенностями морфологии устья, имеющего «трубообразную» форму, что предопределяет здесь накопление грубых песков. Непосредственно в р. Незнайке в маломощных и спорадически распространенных илах содержания элементов (за исключением Ag) приближаются к фону, а корреляционные связи между ними выражены слабее, нежели на предыдущих участках русла (они наблюдаются лишь для элементов, явно поступающих со сточными водами). Коэффициенты вариации большинства элементов колеблются в пределах 30–70%; исключение составляет ртуть (270%). Рассмотренная выше своеобразная зональность в распределении химических элементов в русловых отложениях проявляется и в характере пространственного изменения геохимических ассоциаций, их количественных и качественных параметров (табл. 45). Очевидно, что слабоинтенсивные аномалии некоторых элементов ниже прудов формируются преимущественно за счет процессов сорбции и вторичного переотложения наносов, аккумулирующихся в прудах.

Таблица 44

**Корреляционная матрица содержаний химических элементов в донных отложениях
в зоне влияния г. Апрелевки**

1) в р. Свинорье (участок до прудов)

	Sr	Cr	Ni	Cu	Ag	Zn	Cd	Pb	Sn
Hg	0,25	0,24	0,34	0,17	0,43	0,03	0,54	0,45	0,08
Sn	0,62	0,26	0,42	0,28	0,54	0,13	0,77	0,26	
Pb	0,32	0,44	0,43	0,73	0,45	0,77	0,40		
Cd	0,78	0,38	0,64	0,25	0,79	0,08			
Zn	0,18	0,09	0,20	0,66	0,21				
Ag	0,93	0,69	0,96	0,42					
Cu	0,37	0,62	0,48						
Ni	0,92	0,88							
Cr	0,65								

Доверительные интервалы
коэффициентов корреляции с уровнем
значимости 5%=**0,35**; 1%=0,45; 0,1%=0,56.

2) Участок в р. Незнайке

	Hg	Sn	Pb	Zn	Ag	Cu	Ni	Cr
Sr	-0,13	0,27	-0,07	-0,10	-0,24	0,09	0,17	0,21
Cr	-0,22	0,54	0,62	0,50	0,14	0,57	0,75	
Ni	-0,51	0,38	0,27	0,50	0,16	0,66		
Cu	0,59	0,65	-0,05	0,22	-0,11			
Ag	0,30	-0,16	0,30	0,74				
Zn	0,09	0,02	0,50					
Pb	-0,33	0,07						
Sn	0,08							

Доверительные интервалы
коэффициентов корреляции с уровнем
значимости 5%=**0,46**; 1%=0,58; 0,1%=0,69.

Таблица 45

**Пространственная дифференциация геохимических ассоциаций в техногенных илах
в зоне влияния г. Апрелевка**

Участок реки	Химические элементы и порядок значения их K_C				
	>100	100–30	30–10	10–3	3–1,5
До прудов	Hg ₄₉₃	Ag ₉₄ -Ni ₃₂	Cd ₂₀ -Sr ₁₈	Zn ₉ -Cu ₈ -Cr ₄	Pb-Sn
1-й пруд	–	Hg ₅₂ -Ag ₅₀ -Ni ₄₂	Cu ₁₈ -Cr ₁₈ -Sr ₁₁	Pb ₄ -Cd ₄	Zn-Sn
2-й пруд	–	–	–	Cd ₅ -Ag ₄ -Hg ₄	Sr-Ni
Ниже прудов	–	–	Hg ₁₁	Ni ₆ -Ag ₅ -Sr ₄	Cu-Zn-Cr

Таким образом, в небольших водотоках, служащих приемниками городских сточных вод, при определенных геоморфологических условиях, предопределяющих возникновение геохимических (преимущественно седиментационных) барьеров, за относительно короткое время (20–25 лет) могут формироваться зоны интенсивного техногенного загрязнения, в свою очередь являющиеся вторичными источниками поступления загрязнителей в реку следующего порядка. Создание в устьевых зонах ручьев и малых рек, являющихся во многих городах приемниками сточных вод и поверхностного стока с урбанизированных территорий, искусственных прудов-отстойников будет способствовать снижению поступления загрязнителей в основной водоток, прежде всего, за счет осаждения транспортируемого водотоками осадочного материала.

8.2. Река Инсар

Содержания химических элементов в фоновом русловом аллювии р. Инсар близки их концентрациям в фоновых почвах и одновременно неплохо соотносятся с известными в литературе уровнями своей глобальной распространенности [194, 251]. Фиксируемые отклонения от глобальных параметров распределения (например, более высокие содержания В и Со в почвах, несколько пониженные концентрации Sc, Ti, Fe, Zr в почвах и аллювии и Fe, Zn, Ga в аллювии) могут быть объяснены особенностями материнских пород и условиями формирования литогенной фации руслового аллювия (табл. 46). В частности, уровни элементов в местных почвах неплохо соотносятся с содержаниями, типичными для

черноземов (см., например, [49]). Последние обычно характеризуются повышенными уровнями В и Со. В свою очередь, песчаные породы (которым отвечает аллювий) и отложения, обогащенные органикой (гумусовый горизонт почв), практически всегда отличаются пониженными уровнями Zr, Sc, тогда как Ва достаточно легко мобилизуется и выносятся из осадочных образований в разнообразных условиях. Кларк Вi, предложенный А.П. Виноградовым, явно занижен, на что уже обращалось в литературе (рекомендуется использовать содержание в 0,1 мг/кг, рассчитанное А.Е. Ферсманом). Нет, пожалуй, однозначного объяснения низким (по сравнению с глобальной распространенностью) содержаниям Sr. Возможно, что это обусловлено систематической ошибкой спектрального анализа. Тем не менее концентрации Sr в фоновых почвах и аллювии достаточно близки. Несколько повышенные его уровни в речных отложениях и почвах террасы могут быть объяснены наличием здесь обломков карбонатных пород.

Таблица 46

Химические элементы в фоновых почвах и фоновом аллювии, мг/кг									
Элемент	Фоновые почвы, бассейн Инсара						Аллювий, Инсар	Почвы мира [260]	Кларк земной коры [20]
	Водораздел		Склон		Терраса				
	1	2	1	2	1	2			
Li	25	25	25	25	25	25	28	25	32
Be	—	—	—	—	—	—	1,1	0,3	3,8
B	54	55	63	74	65	60	32	20	12
F	—	—	—	—	—	—	350	200	660
P	—	—	—	—	—	—	950	800	930
Sc	2,1	1,7	2,5	2,2	2,3	2,9	4	7	10
Ti	3360	4130	4710	4960	3240	4770	3600	5000	4500
V	80	110	95	130	100	140	85	90	90
Cr	49	77	67	96	51	70	62	70	83
Mn	1200	680	1150	500	1050	700	770	1000	1000
Fe	—	—	—	—	—	—	20500	40000	46500
Co	21	16	24	20	15	18	9	8	18
Ni	26	38	25	38	26	35	35	50	58
Cu	50	45	54	55	52	44	41	30	47
Zn	85	110	95	95	100	110	50	90	83
Ga	21	27	24	29	24	26	11	20	19
Ge	—	—	—	—	—	—	0,9	1	1,4
As	6,4	—	—	—	—	—	7	6	1,7
Sr	28	35	30	35	45	50	45	250	340
Y	11	7	12	6	10	9	10	40	29
Zr	75	95	125	90	125	105	86	400	170
Nb	—	—	—	—	—	—	6	10	20
Mo	0,7	1,1	0,9	1,3	0,9	1,2	2	1,2	1,1
Ag	0,05	0,05	0,04	—	0,06	—	0,08	0,05	0,07
Cd	0,34	—	—	—	0,33	—	0,14	0,35	0,13
Sn	2,4	3,2	1,9	3,5	1,9	3,4	2	4	2,5
Sb	1	—	—	1,1	1	—	0,9	1	0,5
Ba	210	110	220	150	220	150	210	500	650
Yb	1	0,9	1,1	1	0,8	0,9	1	3	3,3
W	1,5	1,5	1,4	—	1,6	—	1,3	1,5	1,3
Hg	0,06	—	0,05	—	0,05	—	0,02	0,06	0,083
Tl	0,19	—	—	—	0,21	—	0,13	0,2	1
Pb	15	11	18	18	13	11	17	15	16
Bi	—	—	—	—	—	—	0,25	0,2	0,009
Число проб	25	24	25	24	25	22	50	-	—

Примечание. 1 – горизонт А (обычно 0–10 см); 2 – среднее для горизонтов В₁–В₃.

Техногенные илы, развитые в русле Инсара и его притоков в пределах и ниже г. Саранска, характеризуются очень высокими содержаниями многих химических элементов [13, 184, 190, 194, 224, 307, 308]. Особенно интенсивно в них концентрируются тяжелые металлы. В общем случае геохимические ассоциации, свойственные илам на участках реки непосредственно ниже города, по своим качественным (набору химических элементов) и количественным (относительное положение указанных элементов в ранжированном по значениям K_C ряду) параметрам очень близки ассоциациям, установленным для осадков и

взвеси сточных вод (табл. 47). Для распределения элементов в илах, развитых в русле в пределах города, характерна типичная для зон загрязнения пространственная неоднородность (рис. 29). По мере удаления от города степень концентрирования элементов в илах снижается, уменьшается вариабельность их распределения, меняются количественные соотношения между элементами (изменяется их положение в ассоциации). Все эти изменения обусловлены вторичным преобразованием и переотложением наносов, в том числе разубоживанием техногенного вещества природным аллювием и поступающим с водосбора осадочным материалом. Естественно, что на качественный состав геохимических ассоциаций и интенсивность концентрирования некоторых элементов оказывает влияние техногенный поток, формирующийся в южной и особенно в центральной промзоне г. Саранска в результате поступления в р. Инсар сточных вод по р. Лепелейке и руч. Никитинскому (участки I–IV). Тем не менее главные металлы ОСВ и, соответственно, взвеси сточных вод – Cd, Sn, Ag, Mo, Hg, Zn – сохраняют свое ведущее положение в геохимических ассоциациях, свойственных илам. Именно указанные элементы, по сути, и определяют эколого-геохимические особенности, уровень и степень санитарно-токсикологической вредности техногенного загрязнения. Очень интенсивно многие химические элементы концентрируются в илах устьевых зон водотоков, дренирующих промышленные зоны (табл. 48). В силу благоприятных геоморфологических (выполаживание продольного профиля водотоков при их выходе на пойму Инсара) и гидродинамических (подпор потока сточных вод речными) условий здесь формируются геохимические барьеры, что приводит к гидравлическому осаждению наносов, обогащенных химическими элементами. В зоне смешения сточных и речных вод этому могут также способствовать физико-химические явления (например, коагуляция тонкой взвеси, сорбция, соосаждение), но, видимо, интенсивность осаждения взвешенного материала в пределах таких участков определяется главным образом его гидравлической крупностью. В любом случае здесь образуются экстремальные зоны загрязнения, являющиеся, особенно в периоды половодий, источниками вторичного поступления осадочного материала в главную реку.

Таблица 47

**Геохимические ассоциации в техногенных илах (I–XII), осадках сточных вод (ОСВ)
и взвеси сточных вод (ВСВ)**

Участок	Химические элементы и их K_C					Z_C	Z_{CT}
	> 100	100–30	30–10	10–3	3–1,5		
Выше города	–	–	–	Bi	Pb-Zn-Sn-P-Cu-Cr-W-Ga-Hg	12	8
I	Sn	Bi	Cu-Ni	Zn-Ag-Cr-Pb-W	Tl-Sr-Hg-Ga-P	275	106
II	–	–	Hg	Bi-Pb-Zn-Sn-Sr-Ag-Cu	W-B-Ga	56	40
III	Cd-Hg-Mo	Zn	Sn-Cu-W	Ag-Ni-Pb-Cr-Sr	F-Tl-V-Ga	810	705
IV	Cd	Hg-Sn	Cu-Mo	W-Ag-Zn-Bi-Ni	Cr-Pb-Sr-P-B-Ga-Tl-F	210	185
V	Sn	Cd	Hg-Mo-Bi	Cu-Ag-Zn-Cr-Pb-W	Li-Tl-Ni-P-Sr-Co-Be	358	175
VI	Sn	Cd-Hg	Mo-Be-Cu	Zn-W-Ag-Pb-Ni-Cr-Bi	Sr-Tl-B-F-Li-Co	318	170
VII	Sn	Cd	Mo	Zn-Cu-Tl-Ag-Pb-Cr-Hg	W-Bi-B-Ni-Sr-Ga-P-F	220	95
VIII	–	Cd-Sn	Cu	Zn-Hg-Mo-Ag-Tl-Cr	W-Ni-Pb-Bi-Sr-Co-Li	186	100
IX	–	–	Sn	Mo-Cu-Tl-Cd-Zn	Sr-Ag-Pb-Bi-Cr-Hg-Ga	31	19
X	–	–	–	Sn-Cd-Tl-Cu-Zn	Ag-Hg-Mo-Pb-Sr-Cr-Ga-Bi	23	14
XI	–	–	–	Sn-Mo-Cu	W-Sr-Sn-Tl-Cr-Cd-Hg	19	12
XII	–	–	–	Mo	Zn-V-Pb-Co-Tl-Ni-Ag-Sn-Cu-Ga-Hg	16	10
ОСВ	Cd-Sn-Hg	Ag-Zn-Bi-W-Cu-Cr	Mo-Ni-Sb	F-Be	Sr-Tl-U	1140	760
ВСВ	Cd-Mo-Sn	Ag-Zn-Hg-Bi	Cu-W	Ni-Cr-P-Pb-Sb	As-Sr-Be-F	1020	700

С эколого-геохимической точки зрения важным является тот факт, что вся толща техногенных илов характеризуется высокими концентрациями многих поллютантов, поступающих в реку с очистных сооружений. Это не только определяет высокий уровень техногенного загрязнения изученных водотоков в целом, но и обуславливает высокую

степень санитарно-токсикологической вредности техногенных илов как вещества и их опасность для гидробионтов.

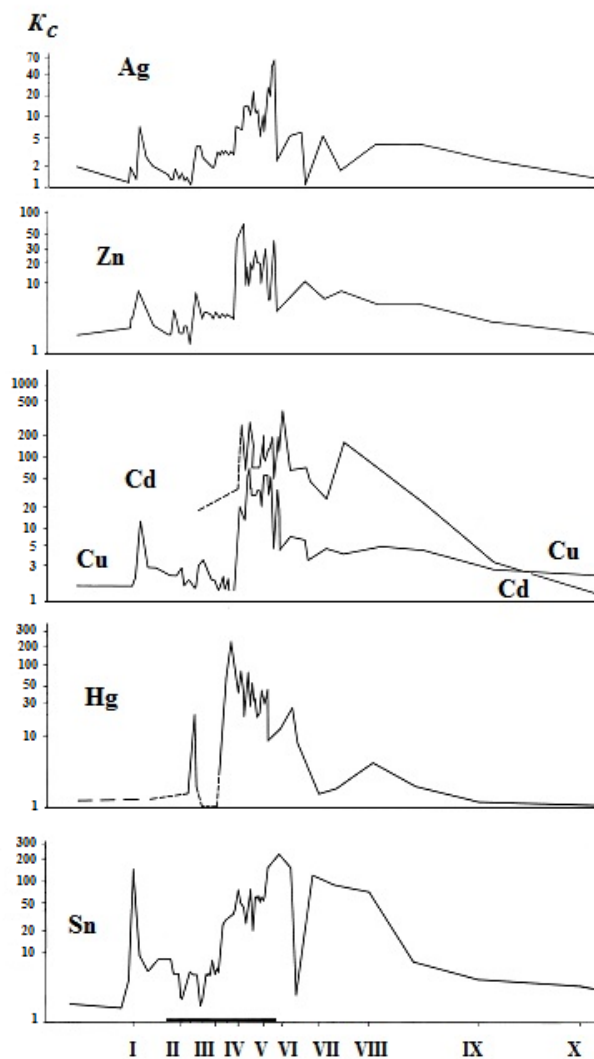


Рис. 29. Распределение металлов в донных отложениях р. Инсара в зоне влияния г. Саранска (римскими цифрами показано расположение опорных участков опробования).

Таблица 48

Распределение значений K_c элементов в устьевых илах водотоков

Эле- мент	река Лепелейка			ручей Никитинский		
	Инсар, выше	Устье	Инсар, ниже	Верховья	Устье	Инсар, ниже
B	1,8	1,6	1,9	1	1,1	2
Cr	1,8	5,2	2,5	0,8	4,5	1,4
Ni	1,1	10,3	2,7	0,7	6,7	5,5
Cu	1,7	8,3	1,8	0,9	23,6	14
Zn	3,2	8	4,6	2,3	40	6
Sr	0,7	2,2	1,1	1,3	3,2	1,3
Mo	0,6	0,5	0,5	0,8	130	12
Ag	1,4	6,3	3,1	1	7,4	7
Cd	0,9	1,1	0,9	0,8	308	74
Sn	4,8	130	20,8	1,9	29	33
W	1,4	3,9	1,8	0,9	18,5	9
Hg	1,5	2,5	2	1,4	240	45
Pb	2,2	5,5	2,5	2,6	6	1,4
Bi	3,2	7,2	4,4	0,9	1,1	7
Z _c	17	183	43	6	806	207

В свою очередь, установленная и описанная выше стратификация техногенных илов, особенно на участках их максимального накопления, находит отражение в своеобразной неоднородности вертикального распределения химических элементов в толще илов (рис. 30). Фиксируемый «ступенчато-снижающийся» характер распределения поллютантов с закономерным уменьшением их концентраций в слоях илов, контактирующих с коренным ложем русла, является следствием процессов их вторичного перераспределения и поступления в иловые, наддонные и в подрусловые воды. Характерно, что в большинстве случаев максимальные или повышенные содержания ведущих химических элементов техногенных геохимических ассоциаций приурочены к верхнему слою илов – наиболее активному как с гидродинамической, так и с геохимической точки зрения, что априори определяет значимость техногенных отложений как источников вторичного загрязнения водной массы. Показательно также, что самый верхний слой илов обычно обеднен литофильными элементами, что указывает по ведущую роль в его формировании вновь осаждающегося техногенного материала. Таким образом, существующая стратификация илов, своеобразие накопления и вторичное перераспределение химических элементов отражаются в особенностях их вертикального распределения в толще отложений. По всей видимости, в илах формируются активные физико-химические микрзоны, различающиеся своим геохимическим эффектом. Так, слои 40–60 и 120–180 см явно отличаются активно идущими процессами, способствующими миграции металлов как в выше, так в ниже расположенные горизонты илов. Подобное распределение элементов наблюдается (при определенном сдвиге границ) и на других участках русла, где четко выделяются два слоя максимального накопления наиболее интенсивно концентрирующихся химических элементов – 0–60 и 120–180 см. Необходимо также отметить выраженную тенденцию увеличения значений Z_c , рассчитанного для литофильных элементов, от верхних горизонтов техногенных илов к нижним, особенно при сравнении уровней концентрирования элементов в слоях 0–120 см и 120–300 см. Это может быть связано с более существенной переработкой нижней толщи техногенных илов диагенетическими процессами (минерализация органического вещества, разубоживание русловым аллювием, вертикальная и латеральная, в том числе с фильтрационным потоком, миграция элементов и т. д.), обуславливающих переход элементов в самые верхние горизонты речных отложений и, отчасти, в подрусловые воды.

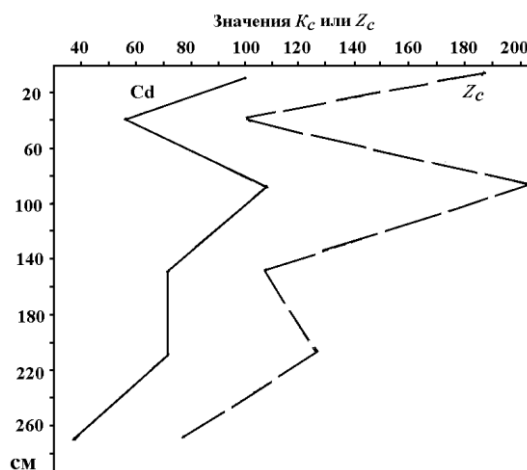


Рис. 30. Вертикальное распределение значений K_c кадмия и Z_c в толще техногенных илов р. Инсар, участок V.

Из-за гидродинамических различий обстановок осадконакопления, а также в результате процессов трансседиментации, интенсивность проявления которых возрастает по мере удаления от города Саранска, отмеченные выше особенности вертикального распределения химических элементов в техногенных илах проявляются не на всех участках речного русла. В частности, в районе сел Кр. Дол и Анненково, а также в устье Инсара макси-

мально были «загрязнены» средние или нижние слои техногенных илов, перекрытые отложениями с более высокими содержаниями кремнезема и песчаных частиц. Именно на этих участках в стратификации техногенных илов был слабо выражен типичный для них верхний слой коагеля. Тем не менее практически на всем протяжении русла Инсара техногенные илы в общей своей массе характеризуются высокими значениями суммарного показателя загрязнения (рис. 31).

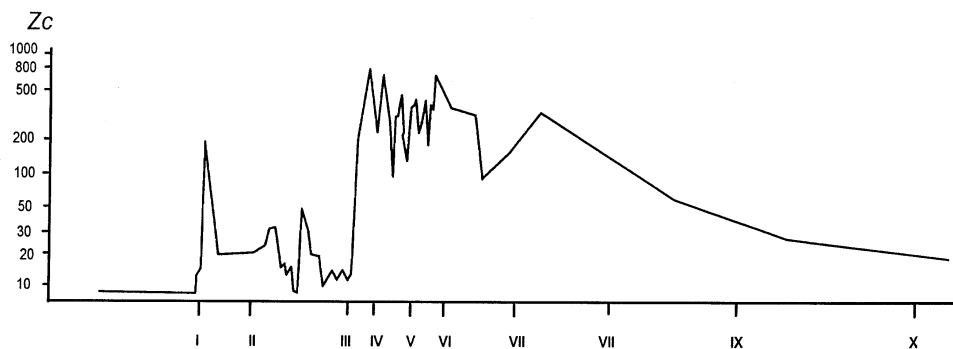


Рис. 31. Распределение значений суммарного показателя загрязнения Z_c в отложениях Инсара в зоне влияния г. Саранска, слой 20–60 см (I–X – основные участки отбора проб).

В общей схеме строения прослеженного в системе Инсар–Алатырь техногенного потока, отвечающего изученной зоне осадконакопления, выделяется несколько участков русла, различающихся общим уровнем техногенного загрязнения, степенью его санитарно-токсикологической вредности и особенностями пространственного распределения химических элементов. Их существование, в свою очередь, определяется источниками поставки осадочного материала и своеобразием процессов аллювиального седиментогенеза. Участок русла Инсара выше г. Саранска отличается слабым проявлением процессов техногенного осадконакопления. Существующие здесь русловые отложения в основной своей массе характеризуются составом, практически идентичным составу фоновое аллювия, т. е. здесь явно преобладают механические процессы накопления литогенной фации руслового аллювия. Лишь на прирусловых отмелях и (редко) в затонах встречаются небольшие по занимаемой площади русла и незначительные по вертикальной мощности (до 2–5 см) скопления техногенных наилок. Техногенное воздействие проявляется главным образом в относительно повышенном концентрировании в донных отложениях $Вi$ и в незначительном накоплении ряда других тяжелых металлов. Это, безусловно, является следствием влияния расположенного выше по течению г. Рузаевки (с объединением «Висмут»). В целом данный участок реки характеризуется средним уровнем ($Z_c = 12$) техногенного загрязнения, его допустимой степенью санитарно-токсикологической вредности ($Z_{CT} = 8$) и сравнительно однородным пространственным распределением химических элементов.

Следующий участок русла Инсара, протяженностью около 20 км и находящийся в пределах г. Саранска и его южной промышленной зоны (участки I–IV, т. е. от устья р. Лепелейки до ГОС), выделяется уже активным проявлением техногенного осадконакопления, особенно в устьевых зонах р. Лепелейки и руч. Никитинского, в меньшей степени ниже впадения р. Саранки. Здесь формируются относительно мощные залежи техногенных илов, определяющие высокий (Саранка и ниже, $Z_c = 56$), очень высокий (Лепелейка и ниже, $Z_c = 275$) и чрезвычайно высокий (Никитинский, $Z_c = 810$) уровни техногенного загрязнения и его, соответственно, опасную степень ($Z_{CT} = 40$), очень опасную степень ($Z_{CT} = 106$) и чрезвычайно опасную ($Z_{CT} = 705$) степень санитарно-токсикологической вредности. В пределах русла Инсара от устья руч. Никитинского до створа ГОС процессы техногенного осадконакопления также выражены достаточно сильно. Здесь илы часто выстилают значительную часть русла и определяют очень высокий уровень загрязнения ($Z_c =$

210) и его очень опасную степень санитарно-токсикологической вредности ($Z_{СТ} = 185$). В общем случае для распределения большинства изученных химических элементов характерна выраженная пространственная (объемно-пространственная) неоднородность распределения их концентраций в илах, ниже руч. Никитинского проявляющаяся на фоне чрезвычайно высоких концентраций многих химических элементов. Накопление илов в устьевых зонах притоков и непосредственно в русле Инсара связано преимущественно с гидравлическим осаждением техногенной взвеси и в меньшей степени с процессами коагуляции более тонкого материала и его последующего выпадения на дно (что будет сопровождаться сорбцией и соосаждением химических элементов). На этом отрезке поступление техногенного осадочного материала в русло Инсара осуществляется не только со сточными водами южной и центральной промышленных зон, но и с поверхностным стоком (особенно с талым) с городской территории.

Участок русла Инсара непосредственно ниже ГОС, протяженностью около 6-7 км (участки опробования V–VI), характеризуется особенно интенсивным проявлением техногенного осадконакопления, что связано с усиленным поступлением осадочного материала с ГОС (в составе сточных вод, при аварийных сбросах и т. д.). Именно в его пределах наблюдаются наиболее значительные (как по вертикальной мощности, так и по занимаемой площади русла) скопления типичных техногенных илов, отличающихся очень высокими концентрациями многих химических элементов, что определяет чрезвычайно высокий уровень техногенного загрязнения (значения Z_C уменьшаются с 358 в начале участка до 318 в его конце) и его очень опасную степень санитарно-токсикологической вредности ($Z_{СТ} = 170$). В пространственном отношении отмечается незначительное и постепенное снижение уровней содержания поллютантов вниз по руслу. Накопление илов в русле реки в существенной мере определяется гидравлическим осаждением поступающего осадочного материала, в меньшей степени процессами коагуляции, флокуляции, соосаждения растворенных в речной воде веществ. Этот участок может рассматриваться как своеобразный источник поступления техногенного осадочного материала, включающегося в русловую миграцию при аварийных сбросах сточных вод, в периоды паводков и половодий. Кроме того, мощные скопления техногенных илов, обладающие определенной стратификацией, являются вторичными источниками поступления многих поллютантов непосредственно в водную массу.

Далее следует участок русла (протяженностью примерно 14–18 км), в пределах которого также наблюдается достаточно интенсивное накопление техногенных илов и, в существенной мере, процессы их вторичного переотложения (участки VII–VIII). Это проявляется в увеличении в илах доли песчаных фракций (за счет большего участия в сложении толщи илов природного материала) и, как следствие, в некотором изменении петрохимического состава (увеличение содержания кремнезема, снижение количества органических веществ). Это обуславливает как перегруппировку химических элементов в составе выделяемых для этого участка техногенных геохимических ассоциаций, так и закономерное снижение концентраций многих элементов вниз по руслу. Тем не менее уровни содержания многих химических элементов достаточно высоки, что определяет очень высокий уровень техногенного загрязнения ($Z_C = 186$ –220) и его опасную степень санитарно-токсикологической вредности ($Z_{СТ} = 95$ –100).

В пределах следующего участка русла (участок IX, протяженность порядка 25-30 км) процессы трансседиментации и вторичного преобразования техногенных илов проявлены еще более резко, что приводит к заметному снижению уровней содержания многих химических элементов, к их более неоднородному пространственному распределению. Относительно интенсивные техногенные аномалии наблюдаются только для олова – одного из главных элементов геохимических ассоциаций ОСВ и ВСВ. Здесь наблюдается высокий уровень техногенного загрязнения (близкий к среднему, $Z_C = 31$) и его умеренная степень санитарно-токсикологической вредности ($Z_{СТ} = 19$).

Участок речной сети, начиная от створа с. Пушкино (участок X) и практически до опорного створа на р. Алатырь (участок XII), может быть охарактеризован как зона относительно умеренного техногенного осадконакопления с выраженными вторичными преобразованиями и трансседиментацией техногенных илов, характеризующихся уже большей долей природной компоненты и пониженными (по сравнению с предыдущим участком) содержаниями химических элементов. Это определяет средний уровень техногенного загрязнения ($Z_C = 16-23$) и умеренную степень санитарно-токсикологической вредности ($Z_{CT} = 10-19$). Как правило, вниз по руслу происходит постепенное уменьшение значений K_C , Z_C , Z_{CT} . Самая дальняя часть этого участка может считаться нижней границей зоны техногенного аллювиального седиментогенеза, общая протяженность которой составляет около 150 км и которая всецело определяет основные эколого-геохимические особенности изученных рек.

8.3. Река Нура

Анализ геоморфологических особенностей русла р. Нуры на отрезке от г. Темиртау (от плотины Самаркандского водохранилища) до п. Самарка, характера распределения ртути в русловых отложениях (в техногенных илах), а также самих илов по площади русла позволяет выделить в структуре фиксируемой зоны техногенного осадконакопления ряд характерных участков: I – русло реки от плотины Самаркандского водохранилища до устья Главной канавы сточных вод; II – Главная канава сточных вод (ГКС); III – от устья ГКС до с. Гагаринское; IV – от с. Гагаринское до п. Ростовка; V – от п. Ростовка до Интумакского водохранилища; VI – зона Интумакского водохранилища; VII – от водохранилища до Самарского водохранилища; VIII – ниже п. Самарка (рис. 32) [171, 173, 210]. В целом рассматриваемый отрезок р. Нуры характеризуется интенсивными техногенными аномалиями ртути в илах, которые стабильны по протяженности, площади русла и в толще самих отложений.

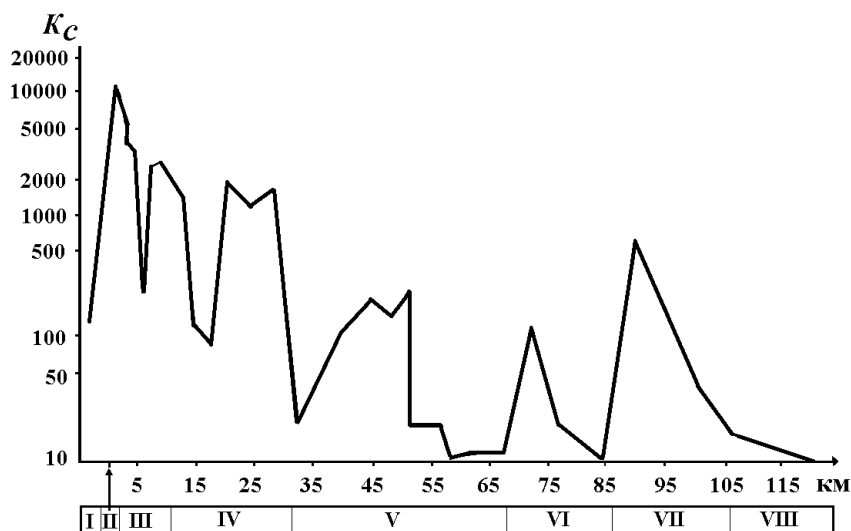


Рис. 32. Ртуть (в K_C) в русловых отложениях р. Нуры (I–VIII – выделяемые участки).

Участок I (от плотины Самаркандского водохранилища до устья ГКС) характеризуется наличием в русле значительных по площади зон скопления техногенных илов, максимальная мощность которых достигает 1,2 м (см. рис. 6). Характерной особенностью русла на данном участке является ярко выраженная пестрота литологического состава выстилающих его отложений. Наблюдается чередование песчано-гравийно-галечной массы, разнородных песков, илистых песков, техногенного ила. Это связано с чрезвычайно

нестабильным гидродинамическим режимом водотока, обусловленного периодическими попусками воды из водохранилища и поступлением поверхностного стока с городской территории. Поступление загрязненных вод из водохранилища и поверхностного стока (дождевого и талого) – основная причина формирования техногенных аномалий ртути, концентрации которой в илах в среднем в 170 раз выше фона; K_C в отдельных точках достигает 2273 (табл. 49). Обращают на себя внимание и достаточно высокие концентрации ртути в русловых песках, что, по-видимому, связано с сорбцией ртути на крупных фракциях и наличием илистого наполнителя в песчаных отложениях. Существующая пестрота литологии руслообразующих наносов обуславливает очень высокую вариабельность распределения ртути по площади русла (коэффициент вариации составляет около 330%). Тем не менее общий уровень загрязнения достаточно высок, о чем свидетельствует тот факт, что на этом отрезке русла (длиной 4 км) присутствует 0,69 т ртути.

Таблица 49

**Распределение ртути и техногенных илов в русле р. Нуры
на участке выше Главной канавы стоков ***

Показатель	Техногенные илы	Пески	Отложения в целом
Ртуть, мг/к, среднее (пределы)	7,5 (0,5–100)	1,0 (0,3–4)	6,8 (0,3–100)
K_C , средний (пределы)	170 (11–2273)	23 (7–91)	155 (7–2273)
Доля отложений от площади русла в створе, %	48	52	100
Максимальная мощность отложений, см	120	–	–
Количество ртути, т **	0,54	0,15	0,69

* Фоновое содержание ртути в типичном русловом аллювии р. Нуры (верховья) – 0,044 мг/кг.

** Здесь и далее для илов с учетом всей их массы, для песков – в верхнем 0–20 см слое.

Главная канава стоков (ГКС) практически на всем протяжении заполнена техногенными илами. Их вертикальная мощность в ее нижней части, даже несмотря на сильное течение, достигает 1,8 м. Уровни содержания ртути в более чем 50% проб находятся в пределах экстремально высоких значений (100–600 мг/кг), превышая фон в тысячи раз (табл. 50). Как правило, верхние слои (до 20–30 см) илов стабильно характеризуются концентрациями ртути в 100–200 мг/кг на всем протяжении канавы, редко достигая 300–600 мг/кг. Более низкие уровни (7–40 мг/кг) чаще встречаются в слое 30–60 см, а книзу концентрации ртути, достаточно резко и незакономерно варьируясь, возрастают до 300–600 мг/кг. Очевидно, что более резкое концентрирование ртути в нижних слоях илов обусловлено тем, что их образование приходилось на тот период, когда сброс ртути в водоток был особенно велик (в 1960–1970-е гг.).

Таблица 50

Распределение ртути в техногенных илах Главной канавы стоков

Показатель	Значение
Ртуть, мг/кг, среднее (пределы)	103 (7–600)
K_C , средний (пределы)	2341 (159–13636)
Максимальная мощность илов, см	180
Количество ртути, т *	1,18

* При средней мощности илов 50 см.

Участок III (от ГКС до с. Гагаринского), протяженностью около 10 км, отличается максимальным уровнем загрязнения русла ртутью (табл. 51). Одновременно это и зона наиболее интенсивного отложения техногенных илов (см. рис. 7). Так, здесь илы выстилают от 44% (ярко выраженный перекал) до 98% площади русла. В среднем на участке около 78% площади русла выстлано техногенными илами. Их максимальная вертикальная мощность колеблется от 60 см до 340 см, составляя в среднем около 184 см. Полученные данные показывают, что средние концентрации ртути в илах на разных створах изменяются от 100 до 560 мг/кг ($K_C = 2272–12726$); максимальные уровни достигают значений в

2000–3000 мг/кг (0,2–0,3%). Интенсивность загрязнения настолько велика, что даже в песчаных отложениях фиксируются интенсивные аномалии ртути.

Таблица 51

Распределение ртути и техногенных илов в русле р. Нуры на участке III

Створ (расстояние от ГКС, км)	Среднее содержание ртути, мг/кг (K_c)				Максимальная мощность илов, см	Доля илов от площади русла, %	Кол-во ртути в отложениях, т
	техногенный ил	пески	среднее для всех отложений	коэффициент вариации, %			
2 (0,5)	129 (2932)	7 (159)	100 (2272)	69	60	63	0,65
3 (1,1)	560 (12727)	100 (2272)	550 (12500)	195	200	60	8,1
4 (1,4)	460 (10455)	10 (227)	440 (10000)	86	150	50	4,25
5 (2,6)	293 (6659)	10 (227)	290 (6591)	341	340	96	20,9
6 (2,9)	250 (5682)	10 (227)	240 (5455)	70	140	98	4,9
7 (3,2)	185 (4204)	5 (114)	180 (4091)	44	180	98	2,9
8 (4,4)	164 (3727)	4,3 (98)	140 (3182)	53	200	50	7,05
9 (5,4)	11,1 (252)	2,5 (57)	8,4 (131)	84	145	44	0,18
10 (7,1)	100 (2272)	1 (23)	100 (2772)	74	240	98	20,1
11 (9,0)	127 (2886)	5,3 (120)	97 (2205)	106	180	80	15,25
Среднее	228 (5182)	15,5 (352)	215 (4886)	112	184	78	84,28

По мере удаления от источника при общем высоком уровне и на фоне незакономерной вариации прослеживается тенденция к определенному снижению концентраций как в илах, так и в песках. Если мощность илов составляет не более 40–60 см, то пространственное распределение ртути в их толще достаточно однородное. При большей их мощности (> 1 – $1,5$ м) ее вертикальное распределение может быть разнообразным. Так, очень часто максимальные уровни (до 1000–2000 мг/кг) отмечались в слое 60–90 см (рис. 33). В других случаях может отмечаться постепенное убывание концентраций ртути от слоя 0–50 см книзу, либо наоборот – резкое увеличение в нижних горизонтах илов. По всей видимости, фиксируемая неоднородность вертикального (как и площадного) распределения ртути в толще илов отражает достаточно сложный процесс их накопления в русле реки, сопровождающийся постоянным переотложением, различными диагенетическими процессами и изменениями и т. д. С точки зрения потенциального воздействия илов на водную фазу особую опасность представляет практически повсеместная значительная обогащенность ртутью их верхней, наиболее активной части, поскольку это не исключает не только выделение ее растворенных форм (из иловых вод) в водную толщу при различных физико-химических изменениях, но поступление связанного с наносомами металла при механическом воздействии водного потока на подстилающие отложения. Ориентировочно запасы ртути в донных отложениях на данном участке реки оцениваются примерно в 84,3 т, причем подавляющая ее часть связана с техногенными илами. Интенсивность загрязнения данного участка р. Нуры на один–два порядка превышает известные в мире экологические ситуации, связанные с воздействием ртути и описанные в литературе.

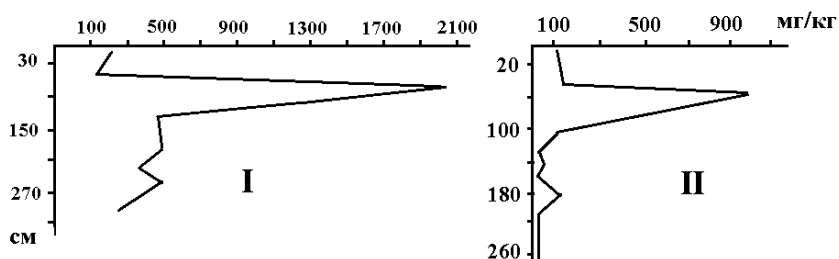


Рис. 33. Вертикальное распределение ртути в техногенных илах на створах 4 (I) и 5 (II).

В общей структуре руслоформирующих наносов на участке IV (от с. Гагаринского до п. Ростовка) техногенные или занимают уже заметно меньшую долю, нежели на предыдущем (табл. 52, рис. 8). Однако следует отметить, что некоторые створы опробования (№ 14 и 18) были заложены на типичных перекатах, сложены песчано-гравийными нано-

сами. Тем не менее техногенные аномалии ртути проявились достаточно резко как в илах, так и в песках. Так, даже на удалении от основного источника загрязнения в 20–30 км в донных отложениях причем на значительных участках русла фиксируются очень высокие уровни этого металла (до 100–200 мг/кг). Более того, на данном участке Нуры широко развиты довольно крупные затонины, заполненные мощной (до 1,5 м) толщей техногенных илов. В частности, в районе створа 14, в пределах которого развиты в основном песчаные отложения с относительно невысокими содержаниями ртути, в илах одной из таких затонин, особенно в верхних 50 см, фиксировались концентрации ртути до 100 мг/кг. Заметное, в отдельных случаях преобладающее участие типичных русловых песков (хотя и включающих илистый наполнитель) в строении и ярко выраженная литологическая пестрота русла способствуют резкому возрастанию площадной неоднородности в распределении ртути. Еще более резко выражена вертикальная неоднородность, когда даже в пределах одного створа практически в соседних точках опробования отмечается принципиально разный характер распределения ртути в толще илов (рис. 34). Запасы ртути в русловых отложениях на этом отрезке реки оцениваются примерно в 42,8 т.

Таблица 52

Распределение ртути и техногенных илов в русле р. Нуры на участке IV							
Створ (расстояние от ГКС, км)	Среднее содержание ртути, мг/кг (K_C)				Максимальная мощность илов, см	Доля илов от площади русла, %	Кол-во ртути в отложениях, т
	техногенный ил	пески	среднее для всех отложений	коэффициент вариации, %			
12 (12,5)	65 (1477)	1 (23)	62 (1409)	129	240	71	21,3
13 (14,5)	6,1 (133)	0,5 (12)	3 (68)	298	60	32	0,14
14 (17,6)	4,1 (93)	0,5 (12)	1,7 (39)	216	20	15	0,1
15 (20,6)	100 (2272)	0,8 (18)	46 (1045)	106	120	64	13,6
16 (23,8)	54 (1227)	15 (341)	50 (1136)	87	120	26	4,6
17 (28,8)	82 (1863)	0,46 (11)	41 (932)	314	90	30	3,0
18 (31,9)	1 (23)	0,5 (12)	0,7 (16)	22	40	42	0,1
Среднее	44,6 (1014)	2,7 (61)	29,2 (664)	167	99	40	42,84

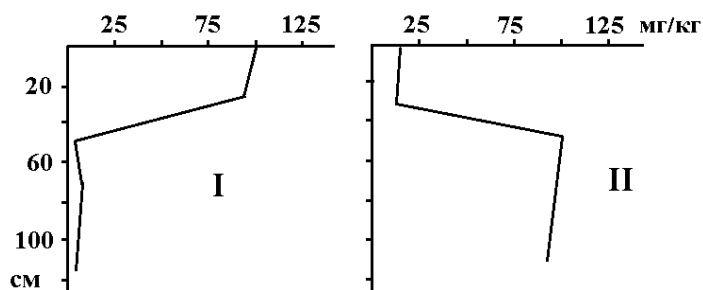


Рис. 34. Вертикальное распределение ртути на створе 16 (расстояние между вертикалями опробования I и II составляет 6 м).

Участок V (от п. Ростовка до верховьев Интумакского водохранилища) по уровням содержания ртути разделяется на три зоны, обусловленных особенностями руслового процесса в пределах каждой из них (см. рис. 9). Это неплохо фиксируется по осредненным данным распределения ртути и илов по руслу. В начале этого участка техногенные илы слагают существенную часть русла (табл. 53), отличаясь интенсивными аномалиями ртути (в десятки и сотни раз выше фона). Следующая зона (створы 23–28) характеризуется явным преобладанием русловых эрозионных процессов, что способствует разубоживанию и выносу техногенного вещества и, соответственно, приводит к «затуханию» техногенных аномалий. Коэффициенты концентрации ртути составляют в среднем 16–25, причем в песчаных разновидностях аллювия они даже могут быть несколько выше. Последнее объясняется наличием в песках илистого наполнителя. Это, в свою очередь, подтверждает активное размывание техногенных илов и их вторичное переотложение («рассеивание») по всему руслу реки на рассматриваемом участке. В конце описываемого участка реки ее долина заметно расширяется, русло разбивается на две самостоятельные протоки, что отра-

жается в интенсификации процессов аккумуляции переносимых наносов (створ 29). Для этой зоны характерно развитие широкой, болотистой поймы, сложенной с поверхности тонким илистым материалом с концентрациями ртути в среднем в 10–25 раз выше фона. В структуре донных отложений, выстилающих русло реки, заметно преобладают техногенные илы, достигающие мощности до 50–60 см. Заметно увеличены и уровни содержания ртути. Общая масса ртути в отложениях реки на участке V оценивается примерно в 7,4 т.

Таблица 53

Распределение ртути и техногенных илов в русле р. Нуры на участке V							
Створ (расстояние от ГКС, км)	Среднее содержание ртути, мг/кг (K_C)				Максимальная мощность илов, см	Доля илов от площади русла, %	Кол-во ртути в отложениях, т
	техногенный ил	пески	среднее для всех отложений	коэффициент вариации, %			
Зона I							
19 (39,4)	57 (130)	0,9 (20)	46 (1045)	213	90	59	4,7
20 (44,5)	10,7 (243)	0,4 (9)	7,7 (175)	114	120	34	1,0
21 (48,2)	7,5 (170)	0,48 (11)	5,2 (118)	210	80	27	0,18
22 (51,2)	13,2 (300)	0,61 (14)	6,5 (147)	334	60	74	1,08
Среднее	21,9 (498)	0,6 (13,6)	16,4 (373)	218	88	49	6,96
Зона II							
23 (51,5)	1 (23)	0,33 (7,5)	0,95 (21)	15	20	4	0,002
24 (56,6)	1 (23)	0,33 (7,5)	0,58 (13)	7	10	4	0,03
25 *	1 (23)	0,37 (8)	0,68 (15)	73	30	25	0,005
26 (58)	0,5 (12)	0,4 (9)	0,41 (9)	8	20	9	0,015
27 (61,5)	0,6 (14)	0,14 (3)	0,34 (8)	88	60	11	0,1
28 (67,5)	0,6 (14)	1,1 (25)	1 (23)	130	40	24	0,15
Среднее	0,78 (18)	0,55 (12,5)	0,66 (15)	54	30	13	0,27
Зона III							
29 (72,5)	2,6 (57)	1,6 (36)	2,3 (52)	59	60	56	0,27
Участок V							
Среднее	8,7 (198)	0,66 (15)	6,5 (147)	103	54	30	7,38

* Устье р. Шерубайнура.

Участок VI включает в себя Интумакское водохранилище. Верхняя его часть представляет собой сложную систему хаотично чередующихся протоков, отмелей и островов, сильно заросших растительностью. Здесь создаются благоприятные условия для аккумуляции переносимых рекой илистых наносов, причем на значительной по площади территории. И действительно, большая часть отмелей и островов сложена с поверхности маломощными наилками и тонкими илистыми песками, в которых фиксируются повышенные концентрации ртути (табл. 54).

Таблица 54

Ртуть в донных отложениях Интумакского водохранилища			
Место отбора проб	Характеристика	Среднее, мг/кг (K_C)	Пределы, мг/кг (K_C)
Верховье	Наиллок	1,13 (26)	1–2 (23–26)
	Пески тонкие илистые	0,66 (15)	0,35–0,90 (8–20)
Нижняя часть	Наиллок	0,32 (7)	0,15–0,40 (3–10)
	Пески тонкие	0,046 (1)	0,02–0,08 (0,5–2)
	Сухая корка из водорослей *	0,6 (12)	0,5–0,7 (10–14)

* Фоновое содержание ртути – 0,05 мг/кг сухой массы.

В нижней части водохранилища донные наносы в значительной мере формируются за счет сработки берегов и представляют собой хорошо отмытые пески с фоновыми уровнями ртути. Однако в маломощных (до 3–5 см) наилках, развитых на прибрежных отмелях, уровни ртути превышают фоновые в 3–10 раз, явно указывая на их техногенное происхождение. Интумакское водохранилище, по всей видимости, является одним из главных «перехватчиков» транспортируемого рекой твердого материала. Высокие уровни ртути, обнаруживаемые в илистых отложениях, указывают на существенную техногенную нагрузку на данный водоем. Это подтверждается и анализом сухих остатков отмерших планктонных водорослей с прибрежных отмелей, в которых фиксируются очень высокие (в 10–14 раз выше фона) уровни ртути, что указывает на активное биопоглощение этого

металла планктонными организмами и не исключает вероятность процессов метилирования, одновременно создавая угрозу накопления ртути в пищевых цепях водохранилища. Общая масса ртути в донных наносах этого водоема оценивается в 0,4–0,5 т.

Особенности распределения ртути в донных отложениях реки в пределах участка VII (от Интумакского водохранилища до п. Самарка) наглядно свидетельствуют о масштабах загрязнения р. Нуры (табл. 55). Данный отрезок реки обладает очень сложным геоморфологическим строением, отличаясь наличием протоков, стариц, затонин, излучин, что способствует аккумуляции техногенного материала (см. рис. 10). Встречаются участки русла, где днище более чем на 90% выстлано илами с содержаниями ртути в сотни раз выше фона. Даже там, где русло практически полностью выстлано типичным речным аллювием, встречаются линзы и скопление илов, в которых уровни ртути во много раз выше фона. Характерно, что и в песках ее содержания также велики. При небольшой мощности илов (в среднем 20–30 см, реже 70–120 см) какой-либо видимой дифференциации концентраций ртути в их толще не прослеживается. В отдельных случаях может фиксироваться слабо выраженная тенденция к некоторому относительному обогащению ртутью слоя 20–40 см, реже 40–60 см. Количество ртути, содержащееся в отложениях на данном участке реки, может быть оценено очень приблизительно – примерно в 9,3 т. Однако более важен тот факт, что даже на таком значительном удалении от основного источника загрязнения контрастность техногенных аномалий по-прежнему очень велика, а содержание ртути в отдельных случаях даже выше, нежели на участке реки перед Интумакским водохранилищем. По всей видимости, рассматриваемый отрезок русла представляет собой своеобразную геоморфологическую «ловушку» для значительной части транспортируемого рекой материала, обогащенного ртутью. Следует ожидать, что ниже по течению контрастность аномалий должна заметно снижаться, а в структуре донных наносов будут преобладать песчаные отложения. Действительно, ниже п. Самарка русло реки в значительной степени сложено песчаными и песчано-гравийно-галечными отложениями с фоновыми концентрациями ртути. Лишь на прирусловых отмелях встречаются маломощные наилки, в которых фиксируются слабые аномалии ртути. По мере удаления они постепенно «затухают», а уровни содержания ртути в илистых отложениях приближаются к фоновым.

Таблица 55

Распределение ртути и техногенных илов в русле р. Нуры на участке VII

Створ (расстояние от ГКС, км)	Среднее содержание ртути, мг/кг (K_C)				Максимальная мощность илов, см	Доля илов от площади русла, %	Кол-во ртути в отложениях, т
	техногенный ил	пески	среднее для всех отложений	коэффициент вариации, %			
30 (90,5)	35 (795)	0,4 (9)	34 (727)	51	60	95	9
31 (95,5)	7,9 (180)	0,63 (14)	2,9 (66)	351	30	8	0,16
32 (100,5)	2,5 (57)	1,2 (27)	1,2 (27)	65	20	8	0,1
33 (105,5)	0,8 (18)	0,05 (1,1)	0,47 (11)	115	120	15	0,05
Среднее	11,6 (26)	0,57 (13)	9,6 (219)	145	58	31	9,31

Таким образом, результаты геохимического изучения донных отложений (техногенных илов) свидетельствуют о чрезвычайно сильном, экстремально высоком и экологически критическом уровне загрязнения водной системы р. Нуры ртутью. Зона влияния города прослеживается более чем на 100 км. Интенсивность техногенных аномалий очень велика, а техногенные потоки ртути стабильны по протяженности, площади русла и в толще самих отложений. Структурно-морфологические особенности потоков рассеяния определяются прежде всего мощностью источника загрязнения и во многом связаны с русловой дифференциацией наносов, что определяет неоднородную структуру техногенных аномалий в водотоке, то есть зон загрязнения, а также обуславливает тот факт, что в строении потоков рассеяния выделяется ряд участков с характерным лишь для них распределением элементов. Это подтверждается особенностями поведения ртути в техногенных илах в зонах влияния других источников загрязнения [173].

Как уже отмечалось, в связи с резким уменьшением водности Нуры (из-за существенного уменьшения подачи воды по каналу Джезказган-Караганда в середине 1990-х гг.) резко снизился уровень воды в реке и уменьшились многие другие морфометрические характеристики русла. Это привело к тому, что значительная часть техногенных илов, основная масса которых аккумулировалась у берегов, оказалась на дневной поверхности. Как правило, максимальные мощности (по вертикали) и наибольшие объемы таких отложений (назовем их прирусловыми техногенными илами) встречаются на удалении (по латерали) от современного уреза воды в 1–3 м, в основном в пределах низкой пойменной террасы, которая несколько лет назад являлась частью русла. Распределение ртути в прирусловых техногенных илах (по результатам опробования 1997 г.) показано на рис. 35. Общая масса ртути, аккумулированная в прирусловых илах, оценивается примерно в 70 т.

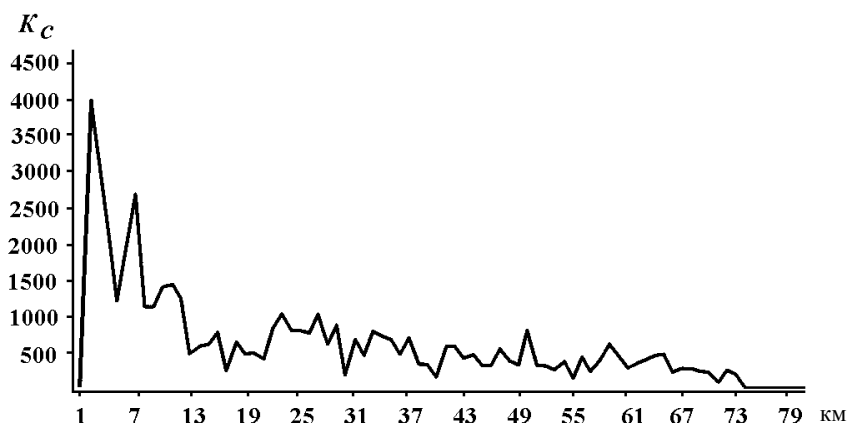


Рис. 35. Ртуть в прирусловых техногенных илах р. Нуры (съёмка 1997 г.).

Определенную разновидность илов составляют техногенные отложения, развитые в бортах и понижениях надпойменной террасы, в старицах, в затонах и затонинах, на островах, прирусловых отмелях. Русло Нуры отличается развитием побочней, кос, осередков, обуславливающих формирование русловой многорукавности. Наличие прибрежных отмелей (побочней) определяет развитие затонин (тупиковых частей плесовых ложин), а развитие русловой многорукавности (проток и рукавов) – затонин (незанесенная отложениями часть протока), отличающихся более спокойным водным режимом и аккумулирующих илы. Развитию затонин и т. п. способствовало резкое снижение уровня воды в реке в последние несколько лет. По результатам исследований 1997–1998 гг. масса ртути, аккумулированная в илах, приуроченных к указанным формам флювиального рельефа, составляет около 4 т (на участке русла протяженностью примерно в 70 км ниже г. Темиртау) [274, 275]. Необходимо отметить, что по сравнению с фоновым русловым аллювием техногенные илы заметно обогащены также другими химическими элементами, особенно в ближней к г. Темиртау зоне. Здесь в илах в повышенных концентрациях присутствуют Li, Ti, V, Co, Mo, Bi (K_c относительно фона находится в пределах 1,5–2, иногда больше), Ba (1,5–3), Cu (2–3), Zn и Sn (2–5), Sr и Pb (5–10), W (10–15), As и Ag (3–30). Как правило, наиболее высокие концентрации элементов типичны для средней (по вертикали) части илов.

8.4. Выводы

Донные отложения рек и особенно техногенные илы, в которых формируются протяженные (десятки километров) полиэлементные геохимические аномалии (потoki рассеяния), наиболее полно отражают параметры и морфологию зон воздействия различных источников загрязнения рек. Пространственные особенности распределения химических элементов в техногенных илах обусловлены геологически незначительным временем об-

разования последних, дискретным характером поступления загрязнителей в водотоки, естественной русловой дифференциацией наносов, литолого-геоморфологическими особенностями строения речных русел, строением и стратификацией илов. Важнейшей особенностью распределения химических элементов в илах является значительная пространственная вариация их концентраций как в толще отложений, так и вниз по руслу реки. Для большинства химических элементов указанная вариация (неоднородность распределения) обычно проявляется на фоне их высоких концентраций. Степень пространственного распределения химических элементов в илах невелика, распределение их обычно отличается высокой степенью согласованности и резкой дифференциации геохимических ассоциаций не наблюдается. Естественная дифференциация и специфика накопления наносов в руслах рек, представляющих собой закономерно построенный морфологический комплекс, осложненный естественными и искусственными геохимическими барьерами, обуславливает неоднородную («пятнистую») площадную структуру геохимических аномалий в донных отложениях водотоков. Обычно ведущие аномалии ассоциации конкретного источника загрязнения характеризуются более значительными по площади русла аномалиями.

Закономерный характер пространственного распределения химических элементов в русловых отложениях может быть осложнен на геохимических барьерах, существование которых обусловлено изменениями геоморфологических особенностей русла и долины как естественными (выполаживание продольного профиля водотока, резкое расширение русла и долины, наличие затонов, островов, устьев аккумулятивного типа и т. д.), так и искусственными (наличие инородных предметов, прудов, плотин и т. п.) причинами. Геохимические барьеры с одной стороны способствуют выводу из водного потока значительных количеств загрязнителей, с другой – приводят к формированию в реках зон повышенной экологической опасности. В небольших водотоках, служащих приемниками городских сточных вод, при определенных геоморфологических условиях, обуславливающих, например, выполаживание продольного профиля, что предопределяет возникновение геохимических (преимущественно седиментационных) барьеров, за относительно короткое время (20–25 лет) могут формироваться зоны интенсивного техногенного загрязнения, которые являются вторичными источниками поступления загрязнителей в реку следующего порядка (прежде всего, за счет вторичного переотложения донных отложений, особенно в периоды паводков и половодий). В общей схеме строения зоны техногенного осадконакопления, обычно выделяются несколько специфических участков русла, отличающихся общим уровнем техногенного загрязнения, степенью его санитарно-токсикологической вредности и особенностями пространственного распределения химических элементов, что определяется своеобразием расположения источников загрязнения, особенностями литолого-геоморфологического строения русла и долины.

Создание в устьях ручьев и малых рек, являющихся во многих городах приемниками сточных вод и поверхностного стока, искусственных прудов-отстойников будет способствовать снижению поступления загрязнителей в основной водоток, прежде всего, за счет осаждения осадочного материала. Периодическая очистка таких водоемов от техногенных отложений исключит вероятность их переотложения и вторичного поступления загрязнителей в водную фазу. Изъятые наносы должны утилизироваться с выбором той или иной приемлемой технологии.

9. Особенности закрепления и перераспределения химических элементов в техногенных илах

Техногенные илы, концентрируя основную массу загрязнителей, поступающих в реки промышленно-урбанизированных ландшафтов, являются источником вторичного загрязнения водной массы и поступления токсичных веществ в гидробионты; они, обладая определенными экотоксикологическими свойствами, также способны оказывать прямое не-

гитивное воздействие на живые организмы. В результате физико-химических и биохимических процессов, протекающих в илах и на границе придонная вода/ил, химические элементы и их соединения могут высвобождаются в водную фазу. Известны случаи, когда после прекращения сброса сточных вод в водотоки, техногенные илы являлись источником поступления поллютантов в поверхностные воды и основной причиной их экстремально высокого накопления в гидробионтах. С этой точки зрения особое значение имеет изучение особенностей закрепления и перераспределения химических элементов в техногенных илах (распределение элементов в гранулометрическом спектре, их минералогеохимические формы нахождения, интенсивность концентрирования в иловых водах, состав обменных катионов, газообразование в илах, вторичные преобразования илов).

9.1. Особенности распределения химических элементов в гранулометрическом спектре техногенных илов

Знание распределения химических элементов в гранулометрическом спектре техногенных илов очень важно, так как дает представление о роли каждой размерной фракции в их накоплении в отложениях в целом. Для распределения многих химических элементов (особенно тяжелых металлов) в природном (фоновом) русловом аллювии обычно характерно увеличение удельных концентраций от грубых к более тонким фракциям [61, 64, 70, 132]. Анализ распределения группы металлов в гранулометрическом спектре техногенных илов р. Пахры (2 км ниже г. Подольска) показал, что практически все они также характеризуются направленным ростом их удельных концентраций от фракции песка к фракции глины, которая является основным концентратором большинства изученных химических элементов (табл. 56) [208, 211, 234, 255]. Исключение составляют Fe, для которого меньшие концентрации установлены для более тонких фракций (его основной концентратор – фракция крупного алеврита 0,10–0,01 мм), и Hg, наиболее высокие уровни которой наблюдаются во фракции 0,25–0,1 мм (мелкий песок). Техногенные аномалии большинства химических элементов проявились за счет увеличения их удельных концентраций практически во всех выделенных фракциях. Исключение составляют Al, Ti и Mn. В частности, содержания Al в песчаных фракциях (по сравнению с местным фоном) и Ti в грубом песке практически не изменились, а концентрации марганца во фракциях менее 0,01 мм, наоборот, заметно понизились. В сравнении с местным фоном наиболее сильно возросли концентрации V, Mn и Hg – в грубом песке, Ti и Cr – в мелком песке, Fe, Zn, Ag и Sn – в крупном алеврите, Pb – в мелком алеврите, Al – в глинистой фракции. Для Ni аномалии практически равной интенсивности проявились во фракциях менее 0,25 мм.

Таблица 56

Распределение металлов в гранулометрических фракциях техногенных илов р. Пахры

Металл	Фракция, мм										Отношение			
	I		II		III		IV		V		II : I	III : I	IV : I	V : I
	1–0,25		0,25–0,10		0,10–0,01		0,01–0,005		<0,005					
	C	K _C	C	K _C	C	K _C	C	K _C	C	K _C				
Al	18400	0,8	26900	0,9	52800	1,8	75600	1,8	87000	3,3	1,4	2,8	4,1	4,7
Mn	250	3,1	344	2,5	448	1,2	492	0,8	472	0,7	1,3	1,8	1,9	1,8
Fe	42800	24	57400	24	85800	36	18200	8,7	15400	24	1,3	2,0	0,4	0,3
Ti	305	0,9	663	2,7	2617	1,9	3414	1,5	4671	1,2	2,1	8,5	11,1	15,3
V	28	2,8	24	1,7	45	1,4	70	1,2	116	1,3	0,8	1,6	2,5	4,1
Cr	108	6,8	110	37	350	6	429	5,1	449	7,5	1,0	3,2	3,9	4,1
Ni	86	2,8	97	7,5	154	6,2	274	7	353	7,5	1,1	1,8	3,1	4,1
Zn	218	1,8	321	2,8	422	3,5	511	2,1	570	2,6	1,4	1,9	2,3	2,6
Ag	1,99	3	1,58	4	3,7	8	4,7	6,7	4,6	5,8	0,8	2,0	2,3	2,3
Sn	66	22	58	18	143	24	256	13,5	261	8,2	0,8	2,1	3,8	3,9
Hg	0,083	83	0,04	40	0,26	5,2	0,22	1,1	0,22	1,1	0,5	3,1	2,6	2,6
Pb	182	6,5	212	16,3	431	19,6	761	23	914	15,8	1,1	2,3	4,1	5,0

Примечание. C – удельное содержание во фракции, мг/кг; K_C – коэффициент концентрации относительно содержания в данной фракции отложений выше города (относительно местного фона).

Следует отметить своеобразное распределение Hg, Cr, Sn и отчасти Pb, наиболее (или достаточно) интенсивные аномалии которых проявились в грубых (песчаных) фракциях. В нативных условиях на крупных частицах техногенного ила (при исследовании его образцов под бинокулярном) наблюдалось своеобразное налипание илисто-коллоидных частиц, что, очевидно, является следствием сорбционных процессов. Не исключено, что эти частицы (не разрушенные в ходе гранулометрического анализа, осуществляемого без использования жестких реагентов), обогащенные указанными металлами, и создают отмеченный эффект, в результате чего интенсивность проявления аномалий в крупных фракциях илов более значительна. Кроме того, определенная часть крупных частиц техногенных илов формируется в результате коагуляции тонкой взвеси (обогащенной ртутью), что особенно характерных для ближних зон воздействия источников загрязнения [194].

Рассмотрение баланса распределения металлов в гранулометрическом спектре илов р. Пахры показало, что практически для всех из них основным носителем является фракция крупного алеврита (0,1–0,01 мм), с которой связано до 50–70% валового содержания элементов. Это, с одной стороны, обусловлено высокой долей данной фракции в отложениях (как следствие поступления техногенной взвеси), с другой – достаточно высокими удельными концентрациями в ней металлов. На долю фракций песка приходится в среднем по 10–20% валового содержания элементов, накапливающихся в илах. Таким образом, основным концентратором металлов в техногенных илах является фракция глины, основным их носителем – фракция крупного алеврита.

В техногенных илах р. Инсар в зоне влияния г. Саранска наиболее высокие концентрации металлов установлены во фракциях мельче 0,25 мм (табл. 57). По сравнению с местным фоном (Зыково) именно в этих фракциях наиболее интенсивно проявились и техногенные аномалии. В краевой части прослеженной зоны загрязнения (в р. Алатырь в районе г. Ардатова) основными концентраторами металлов в илистых и песчаных разновидностях русловых отложений также являются фракции < 0,25 мм. Даже в более крупном водотоке (в р. Суре) на значительном удалении (~ 140 км) от основного источника загрязнения (г. Пензы) фракции мельче 0,25 мм являются основными концентраторами металлов во всех литологических разновидностях русловых отложений. Исключение составляют разнородные пески, в которых максимальные удельные концентрации меди и цинка приурочены к фракции 0,50–0,25 мм.

Таблица 57

Металлы в гранулометрических фракциях донных отложений р. Инсар, мг/кг

Место отбора проб	Никель			Цинк			Кадмий			Свинец		
	I	II	III	I	II	III	I	II	III	I	II	III
Зыково	7	10	15	9	40	51	–	–	–	10	20	25
Устье руч. Никитинский	19	48	68	50	80	100	250	551	641	11	22	150
5 км ниже	20	24	35	45	78	85	225	231	251	12	20	75
Анненково	6	10	42	20	88	102	209	219	311	11	22	51

Примечание. Размер фракций, мм: I – 1–0,5; II – 0,5–0,25; III – < 0,25.

В табл. 58 приведены данные о распределении ртути в различных гранулометрических фракциях техногенных илов и фонового аллювия р. Нуры [171, 173]. Результаты по фоновым отложениям подтверждают хорошо известный факт – закономерное и существенное (в десятки раз) увеличение удельных концентраций ртути от грубых к более тонким фракциям. Основным концентратором ртути в фоновом аллювии является фракция глины, основным носителем – фракция среднего песка, с которой связано более 40% валового содержания металла в отложениях, что обусловлено. Заметное количество ртути (до 25–30%) связано с глинистой фракцией, что в большей степени обусловлено высокими удельными концентрациями металла в данной фракции. В условиях загрязнения аномалии ртути в техногенных илах проявились за счет резкого увеличения ее содержания во всех фракциях и практически на всем изученном отрезке русла р. Нуры. Однако характер распределения этого металла в гранулометрическом спектре илов принципиально иной, чем в

фоновом аллювии. Прежде всего, вблизи основного источника поступления стоков (т. е. в зоне максимального загрязнения) основными концентраторами ртути являются, как правило, более грубые фракции отложений. Особенно четко различие между фоновым аллювием и илами фиксируется различными соотношениями (рис. 36).

Таблица 58

Ртуть в различных гранулометрических фракциях донных отложений р. Нуры

Расстояние от ГКС, км	Горизонт, см	Грубозернистый песок		Крупный песок		Средний песок		Мелкий песок		Тонкий песок		Алеврит		Глина	
		мг/кг	%	мг/кг	%	мг/кг	%	мг/кг	%	мг/кг	%	мг/кг	%	мг/кг	%
3	2–20	100	0,4	600	3,02	1000	90,10	100	1,27	100	2,62	100	0,62	100	1,97
	20–40	1000	5,44	500	3,25	1000	7,84	400	4,26	300	7,96	500	52,95	400	18,3
	40–60	300	1,47	600	3,53	600	66,90	600	9,31	300	9,37	200	1,52	400	7,90
	60–80	300	0,69	100	0,25	500	28,14	500	31,38	300	20,79	200	9,96	100	8,79
	100–120	1500	1,64	1000	1,11	1000	45,61	1000	5,21	500	39,61	500	2,61	200	4,21
9	120–140	100	1,84	300	2,93	300	3,42	300	12,92	300	6,65	300	48,9	400	23,34
	40–60	–	–	50	3,71	10	5,81	20	13,41	100	17,81	100	11,31	100	47,95
	80–100	–	–	4	1,58	3	1,35	42	23,71	50	10,88	60	5,6	200	56,88
32	120–140	–	–	1,2	2,42	0,5	1,13	3	9,0	20	22,24	42	5,41	100	59,80
	20–60	–	–	1,2	8,65	0,45	11,02	0,75	19,01	1,4	8,91	1,2	5,12	5	47,29
105	20–40	–	–	4	2,20	1,3	10,26	3,5	28,47	3,5	7,53	5	7,42	8	46,12
	90–120	–	–	0,35	25,94	0,28	27,94	0,29	20,34	0,9	5,27	1	2,27	1	18,24
Фон	0–20	0,010	0,72	0,031	20,21	0,12	41,15	0,26	5,39	0,50	2,83	0,46	1,55	0,80	28,15

Примечание. мг/кг – удельная концентрация ртути в фракции; % – доля ртути от вала, приходящаяся на фракцию, %.

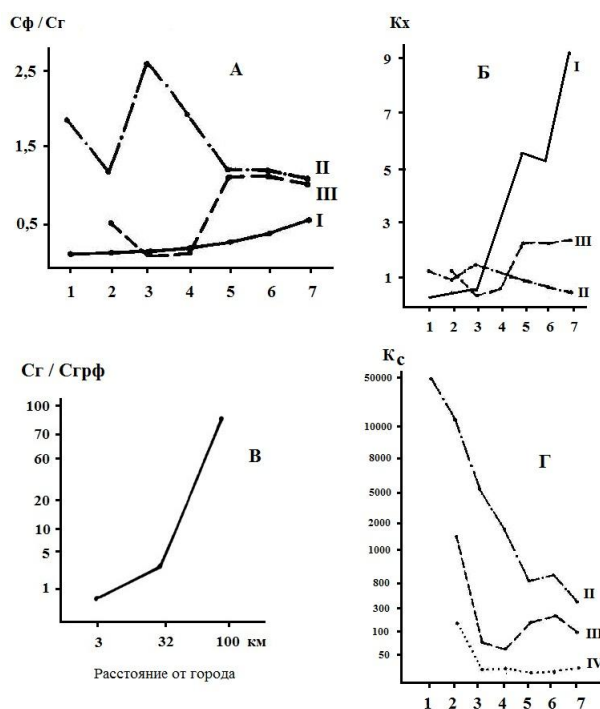


Рис. 36. Распределение ртути в гранулометрическом спектре донных отложений р. Нуры: I – фон, II – Главная канава стоков, III – р. Нура, 9 км ниже ГКС, IV – р. Нура, 32 км ниже ГКС; 1–7 – фракции, мм: 1 – 2–1, 2 – 1–0,5, 3 – 0,5–0,25, 4 – 0,25–0,1, 5 – 0,1–0,063, 6 – 0,063–0,04, 7 – < 0,04; А: C_f – удельная концентрация во фракциях, C_r – удельная концентрация в фракции глины; Б: K_x – отношение удельного содержания ртути во фракции к валовому; В: C_g – удельное содержание в фракции глины, $C_{грф}$ – удельное содержание в грубозернистом песке; Г: интенсивность концентрирования (в K_c) удельных концентраций ртути в разных фракциях относительно фонового содержания.

Графики, приведенные на рис. 36, подтверждают значимость грубых фракций как концентраторов ртути. Интенсивность проявления техногенных аномалий в более грубых фракциях также выражена резко. Как отмечалось выше, такое своеобразие в распределении ртути может быть объяснено особенностями структурно-агрегатного состава техногенных илов. Отметим также, что верхние слои техногенных илов часто представляют собой сильно насыщенную суспензию, состоящую в значительной массе из таких частиц, образующихся в результате коагуляции и флокуляции. Возможно, что при различных тех-

нологических процессах, а также при очистке сточных вод происходит обогащение ртутью более грубых частиц, которые, обладая большей гидравлической крупностью, осаждаются в первую очередь в ближней зоне загрязнения. Обычно доля таких фракций (особенно грубозернистого и крупного песка) в общей массе техногенных илов незначительна (в среднем 6%), поэтому общее количество связанной с ними ртути невелико (первые проценты от вала). Доля фракций среднего, мелкого и тонкого песка уже более существенна и, как правило, именно они являются основными носителями ртути на ближайших от источника загрязнения участках русла. При удалении от источника загрязнения отмечается снижение валовых содержаний ртути и изменение в характере ее распределения в гранулометрическом спектре илов. Роль основных концентраторов переходит к более тонким фракциям – алевритовым и глинистым, причем последние, по сути, являются и основными (часто наряду с мелкими и тонкими песками) носителями ртути. По всей видимости, это связано с определенной дифференциацией русловых наносов и более дальней миграцией тонких частиц – явление хорошо известное и описанное в литературе. Еще более резко отмеченная тенденция проявляется в периферической части прослеженного потока рассеяния. Интересно отметить, что во фракции грубого песка по всему потоку фиксируются достаточно контрастные техногенные аномалии. В общем случае, можно считать, что по мере удаления от источника загрязнения характер и особенности распределения ртути в илах приближаются к фоновым параметрам.

Таким образом, в техногенных илах геохимические аномалии изученных тяжелых металлов проявились (с разной степенью интенсивности) за счет увеличения их удельных концентраций во всех выделяемых фракциях. Практически все изученные химические элементы характеризуются направленным ростом их удельных концентраций от фракций песка к фракции глины, которая является основной фракцией-концентратором металлов. Исключение составляют железо (основной концентратор – фракция крупного алеврита) и ртуть (фракция-концентратор – мелкий или средний песок), что обусловлено особенностями структурно-агрегатного состава техногенных илов. В качестве фракции-носителя для большинства металлов выступает крупный алеврит, с которым связано до 50–70% их валового содержания, что обусловлено высокой долей данной фракции в отложениях и относительно высокими удельными концентрациями металлов в ней. Для ртути основным носителем (в зависимости от удаления от источника загрязнения и горизонта илов) являются фракции среднего или мелкого песка, иногда – тонкого песка или алеврита.

9.2. Формы нахождения тяжелых металлов в техногенных илах и особенности состава иловых вод

Формы нахождения химических элементов, концентрирующихся в донных отложениях водных объектов, достаточно разнообразны. Анализ опубликованных данных показывает, что в большинстве работ речь преимущественно идет о так называемых минералого-геохимических формах нахождения химических элементов в различных отложениях, выделяемых по формально-генетическому признаку. Это понятие – минералого-геохимические формы нахождения химических элементов – введено и обосновано Ю.Е. Саеом и Н.И. Несвижской [125]. В частности, по мнению указанных исследователей, важнейшими минералого-геохимическими формами, включающими элементы-индикаторы во вторичных наложенных ореолах в аллохтонных отложениях, являются: водорастворимые соединения (преимущественно сульфаты и хлориды тяжелых металлов), обменно-сорбированный комплекс, карбонаты и труднорастворимые сульфаты, гидрооксиды железа, марганца, алюминия и кремния, органическое вещество, глинистые минералы, сульфиды (гипергенные, преимущественно пирит). На практике, с эколого-геохимической точки зрения, рационально различать подвижные, относительно подвижные и прочносвязанные формы нахождения химических элементов. В данном случае под

«подвижностью» понимается способность элементов относительно активно включаться в миграционные потоки (например, переходить в растворенное состояние при соответствующих изменениях условий среды, усваиваться живыми организмами и т. д.). Для преобразования прочносвязанных форм необходимо более длительное время их нахождения в гипергенных условиях или более резкие изменения последних, либо участие какого-то специфического фактора (например, кислотных дождей). Естественно, что «относительно подвижные формы нахождения» занимают некое промежуточное положение. В нативных условиях для биологической пищевой цепи практически доступны только геохимически активные формы металлов, особенно легкоподвижные формы (в отечественной литературе их часто называют солевой формой, которая объединяет водорастворимые хлориды и сульфаты, обменно-сорбированные соединения, карбонаты, водонерастворимые сульфаты) и некоторые органоминеральные соединения. Значимость илов как источников вторичного загрязнения в существенной степени определяется именно наличием геохимически активных форм поллютантов. Типичными веществами, в значительных количествах накапливающимися в техногенных илах, являются тяжелые металлы, которые в результате разнообразных процессов, свойственных аллювиальной обстановке осадконакопления, способны высвобождаться из отложений в водную фазу и поглощаться гидробионтами. Интенсивность миграции металлов из илов в поверхностные (речные) воды, существенно увеличивающая эколого-токсикологическую опасность техногенного загрязнения, зависит не только от их валового содержания в отложениях, но и от форм нахождения в последних и степени концентрирования в иловых (поровых) водах. Ниже на конкретных примерах рассматриваются особенности распределения и формы нахождения тяжелых металлов в техногенных илах и интенсивность их концентрирования в иловых водах.

Река Пахра

Пробы русловых отложений (слой 0–30 см) отбирались на следующих опорных участках русла р. Пахры: I – выше г. Подольска (местный фон), II – устье руч. Черного, III, IV, V и VI – соответственно 0,5; 5; 9 и 25 км ниже устья руч. Черного (см. рис. 1). Отбор проб осуществлялся с помощью бура ТБГ-1 в белые полотняные мешочки; пробы высушивались на воздухе, просеивались через сито с диаметром отверстий 1 мм и помещались в бумажные пакеты. Иловые воды (из специально отобранных проб отложений) выделялись с помощью центрифуги. Отбор речных (придонных) вод производился батометром-бутылкой ГР-16 на штанге. Водные пробы фильтровались через мембранные фильтры с диаметром пор 0,45 мкм. Для установления форм нахождения металлов в отложениях использовался фазовый анализ, основанный на последовательной обработке их образцов селективными экстрагентами (табл. 59). Определение металлов в отложениях, в экстрактах из них и в водных пробах (фильтратах) осуществлялось атомной абсорбцией. В табл. 60 приведены данные по формам нахождения Cd, Cu, Ni, Pb в донных отложениях р. Пахры, в табл. 61 – интенсивность их концентрирования в техногенных илах в зоне влияния г. Подольска, в табл. 62 – содержания металлов в иловых и придонных водах [208, 219, 243, 244, 246, 252]. Выше г. Подольска (опорный участок I – местный фон) русло Пахры, как было показано выше, выстлано в основном среднезернистыми песками, химический состав которых близок составу фонового аллювия, что закономерно, поскольку данный участок речного русла испытывает слабое техногенное воздействие. Ниже впадения руч. Черного (основного места сброса сточных вод) в структуре изученного отрезка р. Пахры (зоны техногенного осадконакопления) можно выделить три части: ближнюю (участки IV–VII), среднюю (участок VIII) и краевую (участок XI). Здесь в русле Пахры с разной степенью интенсивности развиты техногенные илы, удельные содержания тяжелых металлов в которых существенно превышают как региональный, так и местный фон.

В пределах местного фона основными формами нахождения кадмия в русловом аллювии являются органические (37% от вала) и силикатные (24,1%); суммарная доля его

кристаллических и силикатных форм достигает 39%. В техногенных илах доминируют сорбционно-карбонатные (наиболее подвижные) формы кадмия (до 58–68% от вала), устойчивые его формы (силикатные и особенно кристаллические) имеют подчиненное значение (14–36% и 4,4–9% соответственно), количество органических соединений, несмотря на высокое содержание органики в илах, невелико (1,5–4%). По мере удаления от источника загрязнения в илах наблюдается резкое снижение общего содержания кадмия (с 17 мг/кг вблизи города до 1,80–0,50 мг/кг в 9–25 км от него) и изменяется соотношение его форм нахождения. Так, в краевой части прослеженной зоны техногенного осадконакопления в илах отмечается заметное снижение доли сорбционно-карбонатных и увеличение органических и силикатных форм кадмия. Наиболее интенсивно техногенные аномалии кадмия города проявлены для его сорбционно-карбонатных форм нахождения.

Таблица 59

Схема последовательной обработки проб донных отложений для извлечения различных форм нахождения тяжелых металлов

№ п/п	Экстрагент	Преобладающие формы и их подвижность
1	Ацетатно-буферная смесь, pH=4,2	Сорбционно-карбонатные; высокая миграционная подвижность
2	Раствор пиродифосфата натрия, pH ~ 13	Органические (металлы, связанные с гумусовыми веществами); повышенная подвижность
3	Раствор 0,15 н HCl	Гидроксидные (металлы, связанные с аморфными оксидами Mn, оксидами и гидроксидами Fe); повышенная подвижность
4	Раствор 6 н HCl	Кристаллические (металлы, связанные с кристаллическими оксидами); относительно устойчивые формы.
5	Остаток *	Силикатные (металлы, входящие в состав решеток обломочных и глинистых минералов); устойчивые формы.

* Рассчитывался путем вычитания содержания суммы предыдущих форм из общей концентрации металла.

Таблица 60

Формы нахождения металлов в донных отложениях р. Пахры

Участок реки	Вал, мг/кг	Формы нахождения									
		Сорбционно-карбонатные		Органические		Гидроксидные		Кристаллические		Силикатные	
		мг/кг *	% **	мг/кг	%	мг/кг	%	мг/кг	%	мг/кг	%
Кадмий											
I	0,54	0,07	13,0	0,20	37,0	0,06	11,1	0,08	14,8	0,13	24,1
II	3,71	2,51	67,7	0,29	7,8	0,10	2,7	0,29	7,8	0,52	14,0
III	17,00	10,0	58,8	0,26	1,5	0,29	1,7	0,75	4,4	5,70	33,6
IV	6,47	4,20	64,9	0,10	1,5	0,11	1,7	0,33	5,1	1,73	26,8
V	1,80	1,08	59,8	0,07	4,0	0,03	2,1	0,11	6,0	0,51	28,1
VI	0,50	0,19	37,8	0,06	13,0	0,02	4,0	0,05	9,0	0,18	36,2
Медь											
I	40	11,56	28,9	18,56	46,4	3,76	9,4	5,56	13,9	0,56	1,4
II	190	42,94	22,6	64,41	33,9	52,63	27,7	15,01	7,9	15,01	7,9
III	530	55,12	10,4	182,85	34,5	157,94	29,8	44,52	8,4	89,57	16,9
IV	120	25,44	21,2	46,68	38,9	33,12	27,6	10,68	8,9	4,08	3,4
V	90	36,09	40,1	22,14	24,6	12,33	13,7	5,85	6,5	13,59	15,1
VI	48	31,77	66,2	9,45	19,7	3,84	8,0	2,37	4,9	0,57	1,2
Никель											
I	24	9,29	38,7	4,63	19,3	2,76	11,5	4,94	20,6	2,38	9,9
II	67	35,31	52,7	5,70	8,5	12,39	18,5	8,17	12,2	5,43	8,1
III	157	55,11	35,1	13,34	8,5	24,65	15,7	18,37	11,7	45,53	29
IV	45	22,23	49,4	4,32	9,6	6,93	15,4	6,35	14,1	5,17	11,5
V	35	13,30	38,0	0,49	1,4	5,32	15,2	5,21	14,9	10,68	30,5
VI	32	14,30	44,7	4,2	13,1	5,6	17,5	6,18	19,3	1,72	5,4
Свинец											
I	35	4,24	12,1	1,05	3,0	8,50	24,3	14,81	42,3	6,40	18,3
III	357	99,96	28,0	6,43	1,8	138,87	38,9	69,62	19,5	42,12	11,8
IV	210	73,50	35,0	6,72	3,2	65,10	31,0	44,10	21,0	20,58	9,8
V	140	55,86	39,9	4,34	3,1	40,74	29,1	28,00	20,0	11,06	7,9
VI	70	35,70	51,0	1,40	2,0	16,10	23,0	10,85	15,5	5,95	8,5

* Удельная концентрация, мг/кг. ** Относительная доля от валового содержания, %.

Таблица 61

Интенсивность концентрирования тяжелых металлов в техногенных илах р. Пахры *

Участок реки	Формы нахождения				
	Сорбционно-карбонатные	Органические	Гидроксидные	Кристаллические	Силикатные
<i>Кадмий</i>					
II	35,8	1,5	1,7	3,6	4,0
III	142,8	1,3	4,8	9,4	43,8
IV	60,0	0,5	1,8	4,1	13,3
V	15,4	0,35	0,5	1,4	3,9
VI	2,7	0,3	0,3	0,6	1,4
<i>Медь</i>					
II	3,7	3,5	14,0	2,7	26,8
III	4,8	9,9	42,0	8,0	159,9
IV	2,2	2,5	8,8	1,9	7,3
V	3,1	1,2	3,3	1,1	24,3
VI	2,7	0,5	1,0	0,4	1,0
<i>Никель</i>					
II	3,8	1,2	4,5	1,6	2,3
III	5,9	2,9	9,0	3,7	19,1
IV	2,4	0,9	2,5	1,3	2,2
V	1,4	0,1	1,9	1,1	4,5
VI	1,5	0,9	2,1	1,3	0,7
<i>Свинец</i>					
III	23,6	6,1	16,3	4,7	6,6
IV	17,3	6,4	7,7	2,9	3,2
V	13,2	4,1	4,8	1,9	1,7
VI	8,4	1,3	1,9	0,7	0,9

* В коэффициентах концентрации относительно фона для конкретных форм содержания.

Таблица 62

Тяжелые металлы в иловых и придонных водах р. Пахры, мкг/л

Участок реки	Иловая вода	Придонная вода
<i>Кадмий</i>		
I	0,5	0,2
II	1,4	0,9
III	3,6	1,0
IV	2,6	1,8
V	2,6	2,0
VI	1,8	0,5
Фон *		0,133
<i>Медь</i>		
I	4	3
II	18	33
III	36	23
IV	60	19
V	32	13
VI	26	9
Фон *		7,62
<i>Никель</i>		
I	4,2	3,8
II	17,5	85,8
III	83,0	54,0
V	59,7	18,6
VI	31,9	12,6
Фон *		2,5
<i>Свинец</i>		
I	5,12	3,21
III	73,0	19,0
IV	60,0	16,6
V	32,0	12,0
VI	12,0	3,8
Фон *		2,17

* В водах рек Московской области [199].

Важной особенностью распределения кадмия в техногенных илах являются его высокие концентрации в иловых водах, существенно превышающие уровни в придонных и фоновых речных водах. Безусловно, кадмий, присутствующий в растворе иловых вод, представляет наиболее подвижную долю его запасов в илах, способную активно включаться в миграционные потоки и участвовать в биогеохимических процессах.

Отмеченные выше особенности распределения и закрепления кадмия в фоновом русловом аллювии и техногенных илах вполне закономерны. Так, в природных водоемах обычно наблюдается корреляция содержания кадмия (при очень низких его валовых концентрациях) с органическим (гумусовым) веществом [82]. Это, очевидно, и находит отражение в значимой доле органических форм данного металла в фоновом аллювии р. Пахры, в органическом веществе которых относительное содержание гумусовых веществ превышает 83%, тогда как в техногенных илах оно составляет 33–46% [67]. Карбонатные соединения кадмия, судя по всему, в заметных количествах образуются непосредственно в ходе очистки сточных вод (для дезинфекции стоков и обеззараживания осадков сточных вод применяются негашеная и хлорная известь, гипохлорит кальция и т. д.) и затем в составе взвеси сточных вод поступают в реку. Например, в осадках сточных вод промышленного города доля форм кадмия, извлекаемых ацетатно-буферной вытяжкой, достигала 52,7% (при его валовом содержании 37,2 мг/кг) [178]. В отложениях устьевой зоны сбросного канала очистных сооружений г. Минска, по которому сточные воды поступают в р. Свислочь, доля поверхностно-сорбированных форм кадмия (при его общем содержании 22,3 мг/кг) составляла 61%, органических – 10% [69]. Известно [67], что в ходе миграции кадмий активно сорбируется тонкими частицами наносов. Илы, развитые в р. Пахре ниже г. Подольска, отличаются от фонового аллювия высокими содержаниями алевритовых и глинистых частиц, а также карбонатных и глинистых минералов, являющихся коллекторами тяжелых металлов. Наблюдаемые пространственные изменения в распределении кадмия и баланса его форм нахождения в отложениях ниже города обусловлены разубоживанием техногенного материала природными наносами и трансформацией вещества илов гипергенными процессами.

Доминирующими формами нахождения меди в донных отложениях фонового участка являются органические (46,4% от вала) и сорбционно-карбонатные (28,9%). Суммарная доля устойчивых (кристаллических и силикатных) форм кадмия в русловом аллювии составляет 15,3%, количество гидроксидных форм невелико и достигает 9,4%. Таким образом, в фоновых условиях медь концентрируется в аллювии главным образом в относительно подвижных формах, однако ее валовые содержания невелики, что свидетельствует о незначительной роли донных отложений в поставке данного металла в водную фазу. Это подтверждается и невысокими содержаниями меди в иловых и придонных водах. В техногенных илах, накапливающихся в ближней зоне воздействия, существенно увеличиваются удельные концентрации и относительная доля гидроксидных и силикатных форм меди (до 27,6–29,8% и 3,4–16,9% соответственно) и снижается доля сорбционно-карбонатных (до 10,4–22,6%) и кристаллических (до 7,9–8,9%) форм нахождения (при заметном увеличении их удельных концентраций). Обращает на себя внимание пространственная неоднородность распределения (на сравнительно незначительном по протяженности отрезке русла) как удельных концентраций, так и относительной доли сорбционно-карбонатных и силикатных форм меди. В целом же в илах преобладают органические (33,9–38,9% от вала) и гидроксидные (27,6–29,8%) формы, достаточно велико содержание сорбционно-карбонатных форм (10,4–22,6%). В илах, накапливающихся в средней части зоны техногенного осадконакопления (участок V), доминирующими формами меди уже являются сорбционно-карбонатные (40,1%) и в меньшей степени – органические (24,6%). Наиболее интенсивно техногенные аномалии меди проявлены для ее силикатных форм нахождения. По мере удаления от источника загрязнения в илах происходит не только снижение валовых концентраций меди, но и еще большее (по сравнению с фоном) изменение баланса ее форм нахождения. Так, в краевой части прослеженной зоны техногенно-

го осадконакопления (участок XI) наблюдается значительное увеличение доли сорбционно-карбонатных форм (с 10,4–22,6% вблизи города до 66,2%), снижение органических (с 34–35% до 19,7%) и гидроксидных (с 27,6–29,8% до 8%) форм нахождения меди. Техногенные аномалии меди проявились здесь только в ее сорбционно-карбонатных формах нахождения. Как следует из приводимого материала, в техногенных илах, как и в фоновом аллювии, также преобладают подвижные, геохимически активные формы нахождения меди, однако, что принципиально, удельное содержание ее подвижных форм в илах намного выше, нежели в фоновом аллювии. Более того, удельные концентрации меди, связанной с сорбционно-карбонатными, органическими или гидроксидными формами, превышают ее валовое фоновое содержание. Это указывает на повышенную эколого-токсикологическую значимость илов и их роль как вторичного источника загрязнения водной массы медью, что, в частности, подтверждается интенсивным концентрированием ее в иловых водах. Безусловно, медь, присутствующая в растворе иловых вод в повышенных концентрациях, представляет наиболее подвижную долю ее запасов в илах, способную активно включаться в миграционные потоки и участвовать в биогеохимических процессах и оказывать непосредственное токсическое воздействие на гидробионты. В частности, минимальные концентрации меди, при которых возможны острые токсические эффекты для гидробионтов, оцениваются в 6–17 мкг/л [82]. Как видим (табл. 62), установленные в иловых водах содержания меди превышают указанные значения.

Отмеченные выше особенности распределения и закрепления меди в фоновом аллювии и техногенных илах вполне закономерны. Так, по данным [283], с гуминовыми веществами пресных вод связано более 90% находящейся в них меди. Установлено, что в составе органического вещества дерново-подзолистых почв, развитых в бассейне р. Пахры и являющихся одним из основных источников питания ее осадочным материалом в фоновых условиях, преобладают гумусовые кислоты (до 68–69% от суммы органического вещества) [2], а в почвах для меди, как правило, велико значение органических форм [49]. Все это, очевидно, находит отражение в более высоком относительном содержании органических форм данного металла в фоновом аллювии р. Пахры, в органическом веществе которых доля гумусовых веществ превышает 83%, тогда как в техногенных илах она снижается до 33–46%. Показательно, что во взвеси двух канадских рек (Сент-Франсис и Ямакса, протекающих через южные районы провинции Квебек) значительная часть меди была представлена органическими формами (соответственно 31 и 52%) [302]. Значимость карбонатных и гидроксидных форм меди в техногенных илах р. Пахры подтверждается очень высокими содержаниями в последних карбонатных минералов и аморфных гидроксидов железа. Как отмечалось выше, собственно карбонатные соединения металлов (в том числе, меди) могут формироваться в ходе очистки сточных вод на городских очистных сооружениях и в составе взвеси сточных вод поступать в реку. Характерной особенностью поведения меди в поверхностных пресных водах является также ее способность сорбироваться тонкими частицами и глинистыми минералами [67, 82], в повышенных количествах содержащихся в илах Пахры, формирующихся ниже г. Подольска. Установленные пространственные изменения в распределении удельных концентраций и баланса форм нахождения меди обусловлены трансформацией техногенных илов гипергенными процессами и разубоживанием природными наносами.

В пределах фонового участка основными формами нахождения никеля в отложениях являются сорбционно-карбонатные (38,7%), кристаллические (20,6%) и органические (19,3%). Доля его гидроксидных и силикатных форм составляет 11,5 и 9,9% соответственно. Таким образом, в фоновом аллювии никель (как и медь) концентрируется в основном в относительно подвижных формах, однако его валовые содержания в аллювии и концентрации в поровых водах невелики, что указывает на незначительную роль донных отложений в поставке этого металла в водную фазу. В илах, формирующихся в ближней зоне осадконакопления, техногенные аномалии никеля наиболее интенсивно проявлены в силикатных, гидроксидных и сорбционно-карбонатных формах. Это отражается в увеличе-

нии доли указанных форм в илах и, соответственно, в уменьшении доли органических и кристаллических форм нахождения этого металла. В общем случае баланс форм нахождения никеля в илах отличается от такового в фоновом аллювии. Обращает на себя внимание пространственная неоднородность распределения (на сравнительно незначительном по протяженности отрезка русла) как удельных концентраций никеля, так и относительной доли (в общем балансе) его сорбционно-карбонатных и силикатных форм нахождения. Тем не менее в илах практически в пределах всей прослеженной зоны техногенного осадкообразования преобладают сорбционно-карбонатные формы нахождения никеля, составляющие 35,1–52,7% от вала. Таким образом, в илах также доминируют подвижные формы никеля, однако, что принципиально, их удельные концентрации намного выше, нежели в фоновом аллювии (нередко удельные концентрации никеля, связанного с сорбционно-карбонатными, органическими или гидроксидными формами, превышают его валовое фоновое содержание). Это, наряду с высокими содержаниями металла в иловых водах, свидетельствует о эколого-токсикологической значимости техногенных илов и их потенциальной роли как вторичного источника загрязнения водной массы.

Ведущая роль сорбционно-карбонатных форм закрепления никеля в русловых отложениях, усиливающаяся в условиях загрязнения, вполне закономерна. Так, собственно карбонатные соединения этого металла, очевидно, формируются в ходе очистки сточных вод на городских очистных сооружениях и в составе взвеси сточных вод поступают в реку. В частности, в осадках сточных вод, образующихся на городских очистных сооружениях в ходе совместной очистки промышленных и бытовых сточных вод, доля форм никеля, извлекаемых ацетатно-аммонийной вытяжкой, достигала 55,6% (при его валовом содержании 320 мг/кг), доля прочносвязанных форм составляла 20,1%, органических – 24,3% [178]. Известно также, что связь никеля с оксидами железа и марганца, которые являются его активными сорбентами, играет важную роль в поведении этого металла в водных системах [67, 82]. Техногенные илы, формирующиеся в р. Пахре в зоне влияния г. Подольска, отличаются высокими содержаниями карбонатных минералов и аморфных гидроксидов железа. Во взвеси канадских рек Сент-Франсис и Ямаска доля никеля, связанного с оксидами железа и марганца, составляла 14 и 24% соответственно [440]. Более высокое относительное содержание в фоновом аллювии органических форм никеля вполне объяснимо известной ролью комплексообразования его с веществами гумусовой природы [67]. Как отмечалось выше, в составе органического вещества дерново-подзолистых почв, развитых в бассейне р. Пахры и являющихся одним из основных источников питания ее осадочным материалом в фоновых условиях, преобладают гумусовые кислоты (до 68–69% от суммы органического вещества) [2]. Это, безусловно, находит отражение в более высоком относительном содержании органических форм данного металла в фоновом аллювии р. Пахры, в органическом веществе которых доля гумусовых веществ превышает 83%, тогда как в техногенных илах она снижается до 33–46%. Согласно [49], никель в верхних горизонтах почв присутствует главным образом в органических формах, часть из которых может быть представлена легкорастворимыми хелатами, что предопределяет их активный вынос и поступление в водные объекты. Техногенные илы, формирующиеся в р. Пахре ниже г. Подольска, отличаются также повышенными содержаниями тонких частиц и глинистых минералов, что предопределяет формирование сорбционных форм металла. Пространственные изменения в распределении удельных концентраций никеля и его форм нахождения в техногенных илах ниже города обусловлены гипергенными процессами и поступлением природных наносов.

В пределах местного фона существенная доля свинца в русловых отложениях представлена его устойчивыми (кристаллическими и силикатными) формами нахождения, в сумме составляющих более 60% от валового содержания, а относительная доля наиболее подвижных (сорбционно-карбонатных) форм невелика (~ 12% от валового содержания) (табл. 89). В илах, формирующихся в р. Пахре в зоне влияния г. Подольска, свинец накапливается преимущественно (до 70–76% от вала) в подвижных и относительно подвижных

(главным образом в сорбционно-карбонатных и гидроксидных) формах. Наиболее устойчивые формы нахождения свинца – кристаллические и особенно силикатные – в зоне влияния города имеют подчиненное значение (в сумме они составляют не более 24–31% от валового содержания). Важно отметить следующее (табл. 89–91). Во-первых, в техногенных илах удельные концентрации сорбционно-карбонатных и гидроксидных форм свинца многократно превышают содержания аналогичных форм в фоновом аллювии. Во-вторых, в зоне загрязнения удельные концентрации указанных форм металла нередко превышают его фоновый валовый уровень. В-третьих, уровни свинца в иловых водах существенно выше его концентраций в придонных водах. Все это, вкупе с высоким общим содержанием свинца, априори свидетельствует о повышенной эколого-токсикологической опасности техногенных илов и их роли в поставке данного металла в водную массу и его усвоении гидробионтами.

В ходе русловой миграции в техногенных илах р. Пахры происходит не только закономерное снижение валовых концентраций свинца, но и изменение баланса его форм нахождения, что, очевидно, в первую очередь связано с преобразованием илов гипергенными (диагенетическими) процессами, в меньшей степени – с влиянием дополнительных источников поставки в русло реки осадочного материала (как природного, так и техногенного). Так, вниз по течению (от г. Подольска) в русловых отложениях р. Пахры отмечается заметное уменьшение относительной доли гидроксидных (с 39 до 23%) и существенное возрастание содержания сорбционно-карбонатных (с 28% до 51%) форм свинца. Это, отчасти, может быть связано с разрушением аморфных («свежих») оксидов и гидроксидов железа и марганца, а также с возрастанием роли сорбционных процессов в осаждении транспортируемого водным потоком металла. Относительное содержание органических соединений свинца изменяется в пределах 1,8–3,2%, что может быть обусловлено варьированием концентрации и состава органического вещества, присутствующего в техногенных илах. Показателен факт некоторого снижения (вниз по течению) относительного содержания в техногенных илах кристаллических (с 19–21 до 15%) и силикатных (с 11,8% до 8–8,5%) форм свинца, свидетельствующий о дальнем переносе техногенного осадочного материала, поступающего в реку со сточными водами.

Обращает на себя внимание относительно слабая связь свинца с органическим (гумусовым) веществом, что, судя по всему, вполне закономерно. Так, например, даже в озерных отложениях, богатых органикой, лишь около 5–10% свинца связано с органическим веществом, главным образом с гуминовыми кислотами [286]. Известно также, что в почвах свинец преимущественно ассоциируется с оксидами марганца и железа, образует карбонаты, сорбируется глинистым веществом [49]. Формированию сорбционных форм свинца способствует своеобразный гранулометрический состав техногенных илов, в которых доля физической глины (фракция размером менее 0,01 мм) составляет 12–16%, а фракция размером менее 0,005 мм – до 5–8%. Указанные частицы являются не только основными фракциями-концентраторами, но и фракциями-носителями свинца в техногенных илах. Известно, что свинец особенно интенсивно аккумулируется в наиболее тонких фракциях осадочных образований [68]. Значимость карбонатных, сорбционных и гидроксидных форм свинца в техногенных илах р. Пахры подтверждается очень высокими содержаниями в последних карбонатных минералов и аморфных гидроксидов железа. Показательно, что относительная доля форм железа, извлекаемых ацетатно-буферной, пирофосфатной и кислотной (раствор 0,15 н HCl) вытяжками, в отложениях Пахры выше города составляет 78%, 8,1% и 1,9%, а ниже – 53,8%, 22,7% и 5,8% соответственно. Собственно карбонатные соединения свинца, безусловно, формируются и в ходе очистки сточных вод на очистных сооружениях и в составе взвеси сточных вод поступают в реку.

Таким образом, техногенные илы, формирующиеся в зоне загрязнения, отличаются от фонового аллювия не только высокими концентрациями Cd, Cu, Ni, Pb, но и принципиально иным соотношением их основных форм нахождения, что проявляется, прежде всего, в заметном увеличении доли подвижных соединений указанных металлов, способных

при определенных условиях переходить в водную фазу и поглощаться гидробионтами. В частности, для кадмия фиксируется резкое увеличение доли сорбционно-карбонатных форм (при существенном снижении доли органических форм). Для меди отмечается рост относительного содержания гидроксидных и (особенно при удалении от города) сорбционно-карбонатных форм нахождения. Для никеля наблюдается определенное увеличение доли сорбционно-карбонатных и гидроксидных форм (при заметном снижении доли органических и кристаллических форм). Для свинца характерен заметный рост относительного содержания сорбционно-карбонатных и небольшое увеличение доли гидроксидных форм (при снижении количества кристаллических и силикатных форм). В зоне техногенного загрязнения все изученные металлы отличаются высокими концентрациями в иловых водах, существенно превышающими их уровни в придонных водах и фоновые содержания в речных водах. Полученные результаты свидетельствуют о важной роли сорбционных процессов в осаждении переносимых водным потоком тяжелых металлов, особенно при удалении от источника загрязнения. Судя по всему, вблизи города значение имеет гидравлическое осаждение техногенной взвеси, в которой металлы присутствуют в «первичных» (например, в карбонатных) формах, образовавшихся в ходе очистки сточных вод на городских очистных сооружениях. Выявленная пространственная дифференциация баланса форм нахождения металлов указывает на их трансформацию непосредственно в илах.

Река Инсар

Для установления форм нахождения металлов в различных отложениях (осадки сточных вод, илы, взвесь) использовалась одна из схем фазового анализа. Выделялись 3 группы форм закрепления металлов: легкоподвижные, органоминеральные, прочие (табл. 63). Естественно, что подобное разделение металлов в существенной мере условно, но, тем не менее, можно полагать, что каждая группа объединяет их соединения, близкие по особенностям своего поведения в условиях окружающей среды, и позволяет оценить миграционную подвижность и эколого-токсикологическую значимость поллютантов [194].

Таблица 63

**Схема последовательной обработки проб донных отложений
для извлечения различных групп форм металлов**

Группы форм	Последовательность обработки навески образца	Возможная интерпретация
Легко-подвижные	Ацетатно-буферная смесь (уксуснокислый буфер с pH=4,2; 1 объем соли 1 N раствора уксуснокислого натрия и 2 объема 1 N уксусной кислоты); соотношение Т:Ж=1:10; 20 мин. на водяной бане (до полного выхода карбонатов); фильтрование для получения фильтрата (вытяжки).	Преобладание обменно-сорбированных (иногда условно называемых поверхностно-сорбированными) и карбонатных форм металлов.
Органо-мине-ральные	Обработка твердого остатка перекисью водорода (30%-ная), соотношение Т:Ж=1:1, выпаривание на водяной бане до образования влажных солей; обработка H ₂ O ₂ повторялась до 3-х раз; затем - промывка буферной смесью (pH 4,2) и фильтрование для получения вытяжки.	Присутствие относительно подвижных органоминеральных (видимо, преобладают) и (в меньшей степени) устойчивых органоминеральных форм металлов; возможен переход некоторых количеств металлов, связанных (адсорбированные и соосажденные) с неустойчивыми (аморфными) гидроксидами Fe, в меньшей степени Mn, Al, возможно Si.
Прочие	Количество прочих форм металла рассчитывалось путем вычитания содержания суммы легкоподвижных и органоминеральных форм конкретного элемента из его валовой концентрации.	Преимущественно металлы, входящие в состав решеток обломочных и глинистых минералов, связанные с гидроксидами Fe, отчасти Al, Mn; возможны сульфиды; металлы, связанные с неустойчивыми гидроксидами, обладают достаточно высокой подвижностью.

Примечание. Определения содержаний металлов, перешедших в вытяжки, осуществлялось атомной абсорбцией.

В фоновом русловом аллювии практически для всех изученных металлов резко преобладает группа так называемых прочих форм и, соответственно, характерны очень низкие значения коэффициентов подвижности (табл. 64). Это закономерно для подобных, выражаясь терминологией старой геологической литературы, потрепанных осадочных отложений, каковыми является русловой аллювий, и обусловлено преимущественным вхождением химических элементов в состав решеток неразложившихся обломочных и терригенных минералов (такую форму нахождения часто называют силикатно-обломочной, или кристаллической). Исключение составляет Mn, отличающийся существенными количествами легкоподвижных и органоминеральных соединений, что, например, может быть следствием формирования карбонатов и свежих оксидных пленок в результате окисления 2-х и 3-валентного Mn под защитой органических комплексов. В частности, такие явления известны для современного аллювия Русской равнины [64]. Типично для фонового аллювия и повышенное содержание органоминеральных и (в меньшей степени) легкоподвижных форм Co, Ni и Cu. Известно, что Ni и Cu отличаются достаточно тесной ассоциацией с карбонатами и легкорастворимыми органическими хелатами [82, 302], а геохимическое поведение кобальта в речной среде очень схоже с поведением марганца [67].

Таблица 64

Формы нахождения химических элементов в фоновом аллювии

Элемент	Вал, мг/кг	Легкоподвижные		Органоминеральные		Прочие	
		мг/кг	%	мг/кг	%	мг/кг	%
Cr	31	0,52	1,7	1,46	4,7	29,02	93,6
Mn	870	136,6	15,7	178,4	20,5	555	63,8
Fe	20500	14,3	0,07	313,7	1,53	20172	98,4
Co	7	0,2	2,5	0,7	10	6,1	87,5
Ni	18	1	5,4	1,8	10	15,2	84,6
Cu	33	0,36	1,1	3,14	9,5	29,5	89,4
Zn	35	0,77	2,2	0,49	1,4	33,74	96,4
Mo	1,6	0,03	2	0,03	2	1,54	96
Cd	0,13	0,0013	1	0,0013	1	0,98	98
Pb	17	1,02	6	0,17	1	15,81	93

Примечание. Здесь и далее в аналогичных таблицах: мг/кг – удельная концентрация; % – доля формы в общем балансе.

Своеобразие физико-химических условий формирования ОСВ отражается не только на их петрохимическом составе, но и на принципиально ином, нежели в фоновом аллювии, балансе форм закрепления химических элементов (табл. 65). Это, прежде всего, проявляется в заметном увеличении доли их легкоподвижных и органоминеральных соединений. Так, для Ni и Cd легкоподвижные формы явно преобладают (более 50% в общем балансе); для Zn, Mn и Co они достигают в среднем 41, 32 и 13% соответственно. Литературные данные свидетельствуют о том, что эти металлы (особенно Cd и Zn) отличаются высокой способностью к формированию сорбционно-карбонатных комплексов [259, 264, 268], Ni в осадках сточных вод активно связывается с твердыми органическими веществами [300]. Высокий выход в данную вытяжку MgO и особенно CaO указывает на преобладание собственно карбонатных форм над обменно-сорбированными. Судя по всему, в ходе очистки сточных вод и в условиях нахождения ОСВ на иловых площадках происходит образование хемотронных карбонатов. В то же время, активное участие Ca и Mg в сорбционно-обменных процессах может сдерживать образование легкоподвижных форм других металлов (например, Pb, Cu и др.), в связи с чем возможно формирование их сульфатных форм (также относительно подвижных). Показательно, что, например, в ОСВ г. Новосибирска доля собственно обменно-сорбированных форм Cd, Zn, Cu, Ni, Cr составляла всего лишь 1–5% от вала [27], тогда как, по данным Ю.В. Алексеева (1983), ацетатно-буферный раствор извлекал из ОСВ более 50% Zn и Ni и практически весь Cd, что неплохо соотносится с данными по ОСВ г. Саранска. Однако следует говорить лишь о выраженной тенденции, а не о явной закономерности, поскольку количественные соотношения различных форм металлов в ОСВ, судя по литературным данным, могут в конкретном случае отра-

жать влияние множества источников загрязнения и разные условия очистки сточных вод. Тем не менее общие механизмы закрепления металлов в ОСВ достаточно универсальны.

Таблица 65

Формы нахождения химических элементов в ОСВ

Элемент	Вал, мг/кг	Легкоподвижные		Органоминеральные		Прочие	
		мг/кг	%	мг/кг	%	мг/кг	%
Cr	1338	8,9	0,7	330	24,7	999,1	74,8
Mn	252	81,8	32,5	28,4	11,3	141,8	56,2
Fe	21040	73	0,4	468	2,2	20499	97,4
Co	8,4	1,11	13,2	1,3	15,5	5,99	71,3
Ni	320	178	55,6	77,7	24,3	64,3	20,1
Cu	866	28,2	3,3	193	22,3	644,8	74,4
Zn	2080	866	41,6	388	18,7	826	39,7
Mo	72	0,4	0,6	1	1,3	70,6	98,1
Ag	6,4	0,1	1,6	0,2	3,2	6,1	96,2
Cd	37,2	19,6	52,7	6,8	18,1	10,8	29,2
Pb	166	3,2	1,9	1,8	0,1	161	98
MgO	5547	1447	26,1	392	7,1	3708	66,8
CaO	39754	18375	46,2	3504	8,8	17875	45

Небольшая доля легкоподвижных форм отмечается для Cu, Pb и Ag (1–4%), а для Cr, Mo и Fe она минимальна (< 1%), что закономерно и определяется используемыми методами и условиями очистки сточных вод, поступающих на городские очистные сооружения. В частности, известно, что применение извести значительно снижает подвижность таких металлов, как Mo, Pb, Cr, сдерживает формирование их легкоподвижных и, отчасти, органических форм, и в конечном счете способствует образованию устойчивых с геохимической точки зрения соединений. За исключением Mo, Ag, Fe и Pb, остальные химические элементы отличаются значимой долей соединений, экстрагируемых перекисью водорода (т. е. органоминеральных, но, как говорилось выше, с некоторой примесью форм, связанных со свежесаживаемыми гидроксидами Fe, Mn и Al): от 11–15% для Mn и Co до 18–24% для Cd, Zn, Cu, Ni, Cr, что для изученных элементов достаточно характерно. Выход CaO и MgO в данную фракцию закономерно невысок, поскольку, как уже отмечалось выше, здесь активно идет образование хемогенных карбонатов и, вероятно, гипса, которые кристаллизуются из иловых растворов. Судя по всему, не исключено также образование вторичных алюмосиликатов и простых силикатов. Интересны материалы, приводимые в [257], согласно которым 24% Ni в ОСВ было связано с органическим веществом, 32% – с карбонатами, что очень близко к данным по осадкам г. Саранска. На важную роль органоминеральных форм нахождения многих металлов в ОСВ указывают и другие исследователи [259, 268].

Несколько труднообъяснимо извлечение небольших количеств «легкоподвижного» и «органического» железа. Можно предположить, что в данном случае экстрагирующими растворами частично извлекались лишь наименее окристаллизованные, аморфные формы этого металла, тогда как подавляющая часть его свежих гидроксидов оставалась в группе прочих форм. Формированию свежих гидроксидов железа способствует наличие в толще ОСВ значимых количеств растворенных фосфатов, в условиях щелочной среды препятствующих превращению аморфных образований железа (например, ферригидрита) в кристаллическую фазу [290]. Не исключено, что некоторые металлы (прежде всего, Cr, Co и Cu) в той или иной степени фиксируются аморфными гидроксидами Fe (а также Mn и Al). В частности, итальянские исследователи показали [259], что заметная доля тяжелых металлов в осадках городских сточных вод была связана с аморфными гидроксидами Fe и Mn. Но, судя по всему, существенная часть железа присутствует в ОСВ все же в виде кристаллических оксидов, с которыми могут быть связаны такие металлы, как Pb, Ag, Mo, отличающиеся явным преобладанием доли прочих форм (> 98%). В нижних горизонтах ОСВ вполне возможно образование сульфидов тяжелых металлов. Ранжирование коэффициен-

тов подвижности позволяет выстроить следующий (по их относительно убыванию) ряд миграционной способности химических элементов, концентрирующих в ОСВ: $Ni > Cd > Zn > Mn > Co > Cr > Cu > Pb > Ag > Mo > Fe$.

Следует подчеркнуть, что удельные концентрации легкоподвижных форм большинства химических элементов в ОСВ г. Саранска заметно превышают их валовые уровни в фоновом аллювии. Даже для Mo и Ag , отличающихся преобладанием прочих форм, удельные концентрации легкоподвижных соединений достигают уровней валовых фоновых содержаний. Это априори указывает на токсикологическую опасность вещества, слагающего ОСВ, для живых организмов и на возможность активного включения поллютантов в миграционные потоки при его поступлении в речную сеть. Еще более важным является тот факт, что в илах существенная доля металлов накапливается в формах, способных к дальнейшей трансформации и включению в биогеохимические циклы. Так, если в фоновом аллювии доминируют кристаллические формы, то в техногенных илах для многих элементов велико значение легкоподвижных (обменно-сорбированных и карбонатных) и органоминеральных форм; безусловно, существенное количество металлов связано со свежесосажденными гидроксидами Fe , Mn и Al , также отличающихся потенциальной подвижностью в условиях речной среды. В илах устьевой части руч. Никитинского фиксируется практически аналогичное, как и в осадках сточных вод, соотношение форм Mn , Ni , Mo , Pb (табл. 66). Одновременно для Cu , Zn и особенно Cd наблюдается возрастание относительной доли легкоподвижных и органоминеральных форм. В техногенных илах Инсара ниже ГОС в сравнении с фоновым аллювием отмечается увеличение относительной доли легкоподвижных форм практически всех изученных металлов (табл. 67). Особенно ярко это проявлено для тех элементов, которые отличаются высокими содержаниями указанных форм в ОСВ (прежде всего, для Cd , Zn , Ni).

Таблица 66

Формы нахождения химических элементов в илах руч. Никитинского
(мг/кг – удельная концентрация; % – доля формы в общем балансе)

Элемент	Вал, мг/кг	Легкоподвижные		Органоминеральные		Прочие	
		мг/кг	%	мг/кг	%	мг/кг	%
Cr	470	30	6,4	240	51	200	42,6
Mn	420	120	28,6	30	7,1	270	64,3
Fe	50000	940	1,9	860	1,7	48200	96,4
Co	20	4	20	1,5	7,5	14,5	72,5
Ni	310	167	53,9	83	26,8	60	19,3
Cu	990	90	9,1	510	51,5	390	39,4
Zn	780	240	30,8	100	12,8	440	56,4
Mo	120	2	1,7	2	1,7	116	96,6
Cd	42	27	64,3	12	28,6	3	7,1
Pb	200	5	2,5	2	1	193	96,5

Таким образом, формы нахождения металлов в техногенных илах р. Инсар в непосредственной близости от источников загрязнения являются своего рода первичными формами (свойственных техногенному осадочному веществу, поступающего со сточными водами). Это указывает на существенную роль в формировании илов на этих участках русла процессов гидравлического (механического) осаждения поступающей взвеси. Вниз по течению реки наблюдается не только закономерное снижение валовых содержаний металлов в техногенных илах, но и уменьшение относительной доли их легкоподвижных форм нахождения, вследствие чего баланс выделяемых групп форм в техногенных илах как бы приближается к балансу, характерному для природного аллювия. Можно сказать, что протекающие в водотоке и в толще илов разнообразные процессы стремятся преобразовать техногенно обусловленный баланс основных групп форм нахождения металлов в достаточно устойчивые их соотношения, свойственные фоновым условиям. Тем не менее, даже в краевой части изученной зоны техногенного осадконакопления (р. Алатырь, участок XII, выше г. Ардатова) илы отличаются от типичных русловых песков не только по-

вышенными концентрациями металлов, но и более высокой долей их легкоподвижных и особенно органоминеральных соединений (табл. 68).

Таблица 67

Пространственное распределение валового содержания (мг/кг) и доли легкоподвижных форм (%) в аллювии и техногенных илах

Место	Хром		Никель		Медь		Цинк		Кадмий		Свинец	
	мг/кг	%	мг/кг	%	мг/кг	%	мг/кг	%	мг/кг	%	мг/кг	%
Инсар, фон	31	1,7	18	5,4	33	1,1	35	2,2	0,13	1	17	6
Инсар, Зыково	-	-	-	-	38	2,7	38	7	-	-	-	-
Лепелейка, устье	123	10	260	39	110	2,7	153	30	2,5	90	37	3
Инсар, центр города	53	2,7	34	19	27	2,3	75	12	-	-	18	2,8
Никитинский, устье	470	6,4	310	53,9	990	9,1	780	30,8	42	64,3	200	2,5
Инсар, 0,5 км ниже	135	7,6	120	28	330	0,5	315	42	17	67	43	2,6
Инсар, створ ГОС	175	5,4	98	30	320	0,5	305	33	22	55	30	1,6
Инсар, 0,2 км ниже	180	11	108	41	243	0,8	245	39	10	89	30	1,6
Инсар, Кр. Дол	45	10	45	31	48	8	135	31	5	50	-	-
Инсар, Шувалово	260	5	183	25	332	0,5	540	71	17	55	83	2
Инсар, Анненково	48	14	48	32	54	10	118	35	5	74	33	8
Инсар, Ромоданово	60	6,3	38	10	80	1	195	26	3	93	-	-
Инсар, Лада	35	5	55	18	30	3,3	85	28	1	80	-	-
Алатырь (участок XII)	70	2,9	34	18	44	1,1	80	8,8	-	-	60	2,5

Таблица 68

Формы металлов в техногенных илах (1) и русловых песках (2) р. Алатыря

Показатель	Cr		Cu		Zn		Mo		Pb	
	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2
Вал, мг/кг	70	30	44	13	80	30	10	5	60	20
Доля легкоподвижных форм, %	2,9	1,7	1,1	0,8	8,8	6,3	15	10	2,5	2,5
Доля органоминеральных, %	5,7	3,3	21,4	15,4	3,8	2	10	10	13,3	10
Доля прочих, %	9,4	95	77,5	83,8	8,4	91,7	75	80	84,2	87,5

Удельные концентрации легкоподвижных форм многих металлов в техногенных илах не только близки валовым фоновым содержаниям, но часто превышают их. Можно сказать, что потенциальный запас металлов, способный к дальнейшей трансформации и усвоению гидробионтами, превышает общий пул элементов в фоновых условиях. Это свидетельствует об экологической опасности илов и их значимости как вторичных источников загрязнения водной фазы и гидробионтов.

Река Нура

При изучении форм нахождения ртути в техногенных илах использовался фазовый химический анализ, в основу которого была положена следующая схема (табл. 69). Естественно, что при указанном последовательном извлечении различных соединений ртути геохимическая интерпретация результатов анализа носит, в определенной степени, условный характер. Однако при массовых исследованиях получаемый материал достаточно объективно отражает реальное соотношение форм нахождения с позиций их геохимической активности.

В табл. 70 приведены результаты изучения форм нахождения ртути в пробах илов, отобранных из разных частей техногенного потока рассеяния – головной, средней и периферийной [171, 173]. При общем чрезвычайно высоком концентрировании ртути в илах аномалии в них проявились за счет увеличения удельных концентраций во всех выделяемых формах, однако интенсивность концентрирования (степень аномальности) различна. Наиболее резко техногенные аномалии проявились в оксидной форме (K_C от 345 до 11931), достаточно резко они фиксируется в прочносвязанной (до 1614) и элементарной (до 3182) формах нахождения. Степень концентрирования ртути, связанной с сульфатной формой, невелика (K_C в среднем 2–3). Выделение сульфатной формы наиболее всего условно в связи с относительно высокой ошибкой фазового анализа и незначительным ко-

личеством выхода данной фракции в ходе анализа. По-видимому, данные соединения ртути, объединяемые в эту форму (сульфатные, легкорастворимые органические и др.), являясь малоустойчивыми играют несущественную роль в общем балансе форм нахождения этого металла. Однако следует отметить, что несмотря на незначительную долю в общем балансе, их удельные концентрации в несколько раз превышают общее содержание в фоновом аллювии. Более того, по мере удаления от источника загрязнения отмечается тенденция к росту как их удельных концентраций, так и относительного содержания, что явно указывает на идущие в илах процессы трансформации более устойчивых форм в легкоподвижные.

Таблица 69

Схема фазового анализа техногенных илов

Последовательная обработка растворятелями	Условное название формы нахождения	Минералого-геохимическая интерпретация форм	Геохимическое поведение
0,1 N HCl	Сульфатная	Сульфат ртути, легкорастворимые органические соединения, хлорид ртути (II)	Неустойчивы, легкоподвижны
6N HCl	Оксидная	Оксиды, гидроксиды, оксихлориды ртути; ртуть, связанная с оксидами и гидроксидами железа, возможны сорбированные формы	Малоустойчивы, подвижны
HNO ₃ - концентрированная	Элементарная	Ртуть металлическая (атомарная)	Относительно подвижны
Остаток	Прочносвязанные	Сульфидные соединения ртути, хлорид ртути (I)	Стабильны, но есть данные о их нестабильности, в частности, возможно окисление сульфидов при наличии ряда окислительных агентов

Таблица 70

Формы нахождения ртути в техногенных илах р. Нуры

Место отбора проб	Горизонт, см	Вал, мг/кг	Сульфатная		Оксидная		Элементарная		Остаток (прочносвязанные)	
			мг/кг	%	мг/кг	%	мг/кг	%	мг/кг	%
1,5 км ниже ГКС	0-20	21	0,06	0,28	15,2	72,38	4,8	22,86	0,94	4,48
	20-40	72	0,1	0,14	20,8	28,88	27,7	38,47	23,4	32,51
	40-60	280	0,7	0,25	180	64,28	15	5,36	84,3	30,11
	60-80	169	0,1	0,06	62,6	37,05	35,3	20,88	71	42,01
	80-100	117	4,5	3,84	46,5	39,75	31	26,5	35	29,91
	100-120	62	0,1	0,17	15,6	25,57	25,6	41,97	19,7	32,29
	120-140	690	0,1	0,02	470	68,11	130	18,84	89,9	13,03
	140-160	310	0,1	0,03	210	67,75	33	10,64	66,9	21,58
	160-180	680	0,2	0,03	525	77,21	140	20,58	14,8	2,18
	180-200	340	0,1	0,03	250	73,52	37	10,89	52,9	15,56
	200-220	70	0,2	0,29	36,5	52,14	12,7	18,14	20,6	29,43
	220-240	35	0,02	0,06	26	74,29	8,9	25,42	0,08	0,23
	240-260	230	0,1	0,04	150	65,22	9,9	4,3	70	30,44
	260-280	32	0	0	24	75	3	9,37	5	15,63
40 км ниже ГКС	0-30	22	0,1	0,45	14,1	64,09	1,6	7,28	6,2	28,18
	30-60	19	0,2	1,05	15,1	79,47	1,4	7,36	2,3	12,12
	0-30	20	0,5	2,5	13	65	1,9	9,5	4,6	23
	30-60	22	0,4	1,81	16	72,73	3,1	14,09	2,5	11,37
90 км ниже ГКС	0-30	60	1,4	2,34	40	66,66	6	10	12,6	21
	30-60	29	0,6	2,07	17,1	58,96	4,2	14,49	7,1	24,48

Примечание. мг/кг – удельная концентрация; % – доля фракции от вала; фоновое общее содержание ртути – 0,044 мг/кг; ГКС – Главная канава стоков.

Оксидные формы ртути, являющиеся в целом малоустойчивыми, особенно формы, связанные (адсорбированные и соосажденные) с оксидами и гидроксидами железа и марганца, преобладают в общем балансе форм, составляя в среднем в ближней зоне ~58%.

Однако фиксируется достаточно выраженная неоднородность распределения как относительных (от 25% до 75%), так и удельных (от 15,2 до 525 мг/кг) содержаний данной формы в разрезе илов. По мере удаления от источника загрязнения как в средней, так и в периферической части потока рассеяния отмечается определенное относительное увеличение (в среднем до 70% и 63% соответственно) доли оксидных форм, резко преобладающих над другими формами. Элементарная форма (представленная атомарной ртутью) в ближней зоне воздействия составляет в среднем около 19% валового содержания. В разрезе илов ее доля, как и абсолютные уровни, также закономерно варьируют. По мере удаления от города как абсолютные содержания, так и относительная доля элементарной ртути в общем балансе форм заметно снижаются. В частности, доля данной формы в средней и периферийной части потока рассеяния составляют в среднем соответственно около 10 и 13%, что является логическим следствием различных процессов трансформации соединений ртути. Прочносвязанные формы, представленные, по всей видимости, сульфидными соединениями ртути, а также каломельной ртутью, в среднем составляют для разных зон потока 19–22%. Как и в случае с другими формами нахождения фиксируются закономерные изменения как относительного, так и абсолютного содержания в разрезе техногенных илов.

Необходимо отметить, что в общем случае фиксируется довольно неплохая схожесть в структуре баланса форм нахождения ртути в техногенных илах и взвеси (рис. 37). Это свидетельствует о ведущей роли, особенно в прошлые годы, взвешенных веществ в формировании контрастных литохимических потоков рассеяния ртути в донных отложениях. Наблюдаемые различия являются, естественно, следствием трансформационных процессов, происходящих как в илах, так и во взвеси.

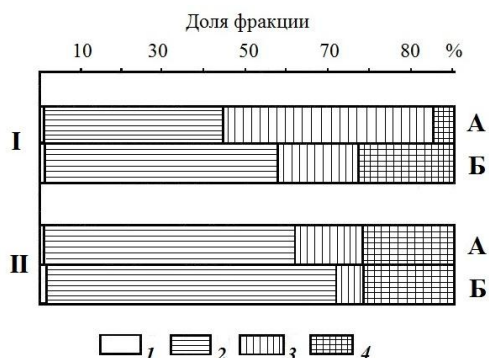


Рис. 37. Соотношение форм нахождения ртути во взвеси (А) и техногенных илах (Б):
I – Главная канава сточных вод, II – р. Нура, 16 км ниже; формы нахождения: 1 – сульфатная, 2 – оксидная, 3 – элементарная, 4 – прочносвязанные.

Итак, значительная часть ртути в техногенных илах накапливается в относительно подвижных формах. По мере удаления от источника загрязнения происходит снижение как валовых содержаний, так и концентраций различных форм ртути. Отмечается достаточно выраженное закономерное изменение в соотношении различных форм вниз по потоку, проявляющееся в определенном, порой значимом увеличении относительной доли оксидных форм, в меньшей степени сульфатных, а также в снижении доли элементарной ртути. Это указывает на геохимическую трансформации форм в процессе миграции, которая сопровождается ее выделением в водную массу. Доля прочносвязанных форм, как правило, не превышает 25–30%. В целом коэффициенты подвижности (соотношение подвижных и прочносвязанных форм) для всей массы илов достаточно велики. К тому же валовые содержания ртути в техногенных илах настолько существенны, что даже более низкий уровень подвижных форм будет определять экотоксикологическую опасность техногенных илов.

Результаты исследования распределения ртути в иловых водах показали их заметную обогащенность этим металлом, причем его концентрации стабильно выше, нежели в речных водах (табл. 71). По всей видимости, на границе вода/илы существует постоянный градиент концентрации растворенных форм ртути, направленный из отложений в воду. При этом фиксируется прямая зависимость содержания ртути в иловой воде от ее концентрации в илах.

Таблица 71

Ртуть в техногенных илах, иловых и поверхностных водах р. Нуры

Место отбора проб (ниже г. Темиртау)	Вода, мкг/л		Ил, мг/кг
	иловая	поверхностная	
1,5 км	4,90	4,0	500
9 км	2,70	1,1	100
17 км	2,60	1,9	78
31 км	0,65	0,5	33

В 1997 г. для установления форм нахождения ртути в эпифитовзвеси и техногенных илах использовался метод, основанный на непрерывном линейно-ступенчатом температурном сканировании образца (пробы) с детектированием образовавшейся атомарной ртути на анализаторе ИМГРЭ-900 [23, 84]. Результаты исследований свидетельствуют о том, что в пределах изученного отрезка русла Нуры в техногенных илах и эпифитовзвеси фиксируются очень высокие концентрации ртути, многократно (в десятки и сотни раз) превышающие ее фоновые уровни в природном аллювии, что свидетельствует об интенсивном техногенном загрязнении реки (рис. 38, табл. 72) [24, 187, 253].

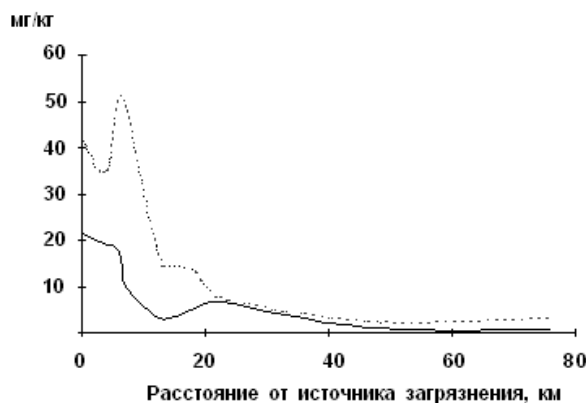


Рис. 38. Ртуть в эпифитовзвеси (сплошная линия) и илах (точки) р. Нуры в зоне влияния г. Темиртау [196].

Наиболее интенсивно ртуть накапливается в илах. Наблюдается также несколько различная пространственная картина распределения зоны ртутного загрязнения в реке, регистрируемая илами и эпифитовзвесью. Так, максимальные валовые уровни ртути в эпифитовзвеси фиксируются вблизи места сброса сточных вод (непосредственно ниже ГКС), в илах — на удалении примерно в 6–10 км. Отмеченные явления закономерны и объясняются различными условиями накопления илов в русле реки и осаждения взвеси на макрофитах [187, 196]. В частности, илы суммируют эффект длительного техногенного воздействия и отражают пространственную структуру загрязнения, сложившуюся в р. Нуры примерно за 40-летнюю деятельность химического завода, в том числе за тот период, когда поставка этого металла в реку была особенно велика (1960–1970 гг.). Эпифитовзвесь концентрирует ртуть, мигрирующую в реке в течение короткого отрезка времени (от начала периода активной вегетации макрофитов до момента отбора проб), т. е. отражает сезонный (временный) уровень техногенного загрязнения.

Ртуть в эпифитовзвеси (1) и техногенных илах (2) [187] *

Ниже ГКС, км	Ком- понент	Ртуть, вал, мг/кг	K_C	Выход ртути (в % от вала) при различных интервалах температуры, °C				
				20–100	100–200	200–300	300–400	400–500
0,05	1	21,36	486	11,2	82,0	2,4	1,4	3,0
	2	33,54	762	9,1	83,7	6,2	0,7	0,3
4,75	1	19,16	436	1,6	82,4	6,8	2,5	6,7
	2	35,19	800	9,1	81,7	8,2	0,7	0,3
6,75	1	17,56	399	7,5	88,9	2,5	0,5	0,6
	2	45,53	1035	16,4	75,3	7,2	0,8	0,3
10	1	9,43	214	28,0	62,5	5,8	2,2	1,5
	2	47,62	1082	37,8	54,6	6,4	0,9	0,4
15	1	3,13	71	18,6	63,5	5,4	3,8	8,7
	2	15,65	356	21,1	74,5	3,5	0,7	0,2
20	1	4,96	113	29,6	56,6	4,6	2,7	6,5
	2	13,15	299	30,5	64,9	3,5	0,7	0,4
25	1	6,53	148	10,6	81,7	2,7	1,4	3,6
	2	7,78	177	43,2	51,8	3,7	0,8	0,5
	2**	18,44	419	26,3	32,0	37,8	1,6	2,3
49	1	0,86	20	24,6	59,2	4,2	4,5	7,5
	2	5,67	129	38,8	51,5	6,7	1,5	1,5
75	1	0,71	16	11,6	56,6	5,2	7,4	19,2
	2	3,73	85	33,3	51,3	11,6	1,9	1,9

* Для илов приведены данные по верхнему (0–60 см) слою; значком ** отмечен слой илов 120–170 см; ГКС – Главная канава стоков, по которой осуществляется сброс сточных вод в реку; K_C – коэффициент концентрации относительно фонового уровня ртути в донных отложениях р. Нуры (= 0,044 мг/кг [171]).

Следует отметить, что метод термического разложения образцов эпифитовзвеси и илов не дает прямой информации о формах нахождения в них ртути, а минералогическая интерпретация полученных результатов (термических спектров выделения ртути) в определенной мере условна, поскольку нельзя однозначно каждый температурный максимум выхода металла связывать с тем или иным его соединением. Не существует и единого мнения в идентификации выделяемых при различных температурных интервалах форм нахождения ртути [44, 55, 84, 107, 148]. Общим, пожалуй, является тот факт, что большинство исследователей отождествляет с низкотемпературными (температура нагрева образца до 150–200°C) фракциями ртути ее наиболее подвижные формы (элементарная ртуть, «свободная» ртуть, сульфаты ртути, легкорастворимые органические соединения), а с высокотемпературными (> 350–400°C) – так называемые прочносвязанные формы (сульфидная ртуть, изоморфная ртуть). Промежуточное положение занимают физически сорбированная и хемосорбированная формы ртути, а также, очевидно, оксиды ртути. Установлено также, что термический спектр выделения ртути из образцов природных компонентов окружающей среды (минералы, горные породы, естественные почвы, фоновый аллювий) принципиально иной, нежели для техногенных образований. Как правило, значимое выделение ртути из природных образцов при температуре ниже 100–150°C наблюдается чрезвычайно редко [84, 107], тогда как для загрязненных почв, илов, шламов, осадков сточных вод практически всегда фиксируется выход существенной доли подобной фракции ртути [84, 186, 196]. Таким образом, термические спектры, отражающие кинетику выхода ртути из исследуемых материалов, в определенной мере могут использоваться для разделения (идентификации) техногенных и природных аномалий ртути, связанных с различными образованиями, причем с позиций оценки потенциальной миграционной способности ртути указанный метод имеет определенные достоинства. В общем случае можно (естественно, в существенной мере условно) различать пять групп соединений (форм, состояний, фракций) ртути, отвечающих соответствующим температурным интервалам [187, 196]: очень мобильные (температура выхода < 100°C), мобильные (100–200°C), отно-

нительно устойчивые (200–300°C), устойчивые (300–400°C), очень устойчивые (> 400°C) формы.

Как следует из данных, приведенных в табл. 72, вблизи города (на первых 6–7 км) ртуть в эпифитовзвеси находится преимущественно в мобильных формах. Вниз по руслу (при закономерном снижении валовых концентраций металла) отмечается существенное увеличение относительного содержания его очень мобильных форм (соответствующих температурной фракции < 100°C) и, в значительно меньшей степени, очень устойчивых форм. Практически аналогичное соотношение различных температурных фракций ртути фиксируется в верхнем (0–60 см) слое илов, в котором по мере удаления от города также происходит увеличение доли ее очень мобильных форм. Максимальный выход фракции ртути, связанной с первым температурным диапазоном, наблюдается в речных илах ближней к городу зоны. Различия с распределением ртути в эпифитовзвеси проявляются в том, что в верхних горизонтах илов (т. е. в наиболее динамичной, геохимически активной их части) отмечается менее значимое возрастание доли более устойчивых форм металла, тогда как в глубоких слоях илов в результате диагенетических процессов наблюдается выраженная тенденция к трансформации мобильных форм ртути в ее более устойчивые соединения. Отмеченная тенденция увеличения доли относительно подвижных форм ртути в ходе ее миграции и участия в седиментационных процессах, судя по всему, достаточно универсальна для условий техногенеза. В частности, об этом свидетельствуют результаты изучения распределения ртути в пробах различных техногенных и техногенно преобразованных отложений, отобранных в своеобразной миграционной цепи, типичной для промышленно-урбанизированных территорий. Так, в ходе очистки сточных вод, при последующей миграции и перераспределении ртути в окружающей среде происходит трансформация ее форм нахождения, как правило, в сторону увеличения относительного содержания геохимически активных соединений (табл. 73). Например, в шламах полей усреднения (здесь смешиваются бытовые и производственные сточные воды) значительная доля ртути связана с устойчивыми и относительно устойчивыми формами (в сумме – около 43%); доля мобильных соединений составляет 53,5%. В осадках сточных вод доля мобильных и очень мобильных форм ртути заметно возрастает (> 63%) и резко снижается количество ее устойчивых и очень устойчивых соединений. В эпифитовзвеси относительные содержания мобильных и очень мобильных соединений ртути еще более увеличиваются (в сумме составляющих более 93%). Аналогичное явление фиксируется для техногенных илов, в которых наблюдается значительный рост доли очень мобильных форм металла. Техногенные илы отличаются и меньшим относительным содержанием устойчивых и очень устойчивых соединений ртути. В загрязненных (в результате орошения сельскохозяйственных угодий водой из р. Нуры или ее разливов во время половодий и паводков) пойменных почвах доля очень мобильных форм снижается до 1,6%; здесь доминируют мобильные формы ртути (около 81%) и заметно возрастает относительное количество ее устойчивых и очень устойчивых соединений.

Таблица 73

Распределение ртути в различных осадочных образованиях [186] *

Компонент	Вал, мг/кг	Выход ртути (% от вала) при различных температурах, С°				
		20–100	100–200	200–300	300–400	400–500
Шлам	422,61	1,8	53,5	23,2	19,6	2,0
ОСВ	233,19	32,4	32,7	32,4	2,1	0,4
Эпифитовзвесь	21,36	11,2	82,0	2,4	1,3	3,0
Ил (0–60 см)	47,62	37,7	54,5	6,4	0,9	0,4
Почва (0–10 см)	6,81	1,6	80,8	5,4	4,5	9,7

* Шлам – поля усреднения очистных сооружений г. Темиртау; ОСВ – иловые карты, там же; эпифитовзвесь – р. Нура ниже места сброса стоков, поступающих с очистных сооружений г. Темиртау; ил – р. Нура, там же; почва – пойма ниже г. Темиртау, заливаемая в половодье и паводки.

Таким образом, сопряженное изучение распределения ртути в различных компонентах водной среды, основанное на применении термического атомно-абсорбционного метода, позволяет оценить потенциальную подвижность и выявить особенности поведения этого металла в речной системе. В ходе миграции и перераспределения в окружающей среде ртути, поступающей от техногенных источников загрязнения, происходит трансформация ее форм нахождения. Для эпифитовзвеси и техногенных илов наиболее четко проявлены два противоположных с геохимической точки зрения процесса – более выраженное увеличение относительного содержания очень мобильных соединений и менее проявленное увеличение доли очень устойчивых форм ртути. Это свидетельствует, с одной стороны, о возрастании экологической опасности металла, о возможности его перехода из илов и эпифитовзвеси в раствор речных вод и включения в водные пищевые цепи, с другой – о формировании в руслах рек устойчивых во времени и пространстве зон ртутного загрязнения, фиксируемых техногенными илами, являющихся основным концентратом ртути в загрязненных реках. Тем не менее речная эпифитовзвесь, интенсивно накапливая этот металл, играет определенную роль в процессах перераспределения и трансформации его соединений в речной среде. После отмирания растений эпифитовзвесь служит вторичным источником загрязнения водной массы и участвует в формировании химического состава донных отложений.

9.3. Обменные катионы в техногенных илах

Важным свойством различных отложений (в том числе, речных) является физико-химическая поглотительная (обменная) способность (обменная адсорбция) [28]. Как известно, она заключается в том, что отложения способны обменивать некоторую часть содержащихся в их твердой фазе катионов на эквивалентное количество катионов, находящихся в соприкасающемся с нею растворе (например, с иловыми водами). Между катионами твердой фазы отложений и катионами водного (илового) раствора устанавливается равновесие. Поглощаемый из раствора при этом катион (или катионы, если их в растворе несколько), в том или другом количестве исчезают из раствора и становятся в соединения твердой фазы отложений, а вместо них в раствор переходит из твердой фазы эквивалентное количество другого или других катионов. Подобный обмен катионов может в зависимости от рода катионов в той или другой степени повлиять на физические и химические свойства отложений, так как те и другие находятся в тесной зависимости от рода катионов, входящих в поглощенном состоянии в твердую фазу отложений. Сумма всех поглощенных (обменных) катионов, могущих быть вытесненными из отложений, называется емкостью поглощения (емкостью обмена). Величина емкости обмена катионов зависит от гранулометрического состава, минералогических особенностей (особенно илистой фракции), содержания аморфных и органических веществ и природы последних, реакции среды [28, 32, 34, 45, 78].

Сведения о составе обменных катионов современных русловых отложений и особенно техногенных илов в доступной литературе практически отсутствуют. Автору удалось изучить состав обменного комплекса фонового аллювия, осадков сточных вод (ОСВ) и техногенных илов (табл. 74, 75, рис. 39). Как видим, техногенные образования (илы и ОСВ) характеризуются (по сравнению с фоновым аллювием) чрезвычайно высокими значениями сухого остатка, высокой обменной кислотностью и значительными содержаниями обменных ионов. Емкость катионного обмена фонового аллювия невысока – 4,84 мг-экв/100 г отложений, техногенных образований – возрастает в 3–10 раз, достигая в некоторых случаях 38–41 мг-экв/100 г для техногенных илов и 44,25 мг-экв/100 г для ОСВ. Наибольшие значения емкости обмена катионов закономерно характерны для отложений с низкими значениями pH. Как в фоновом аллювии, так и в техногенных отложениях в составе обменных катионов доминирует (68–81% от суммы) кальций, доля обменного маг-

ния также значительна (32–36% от суммы). Показательно, что количество обменного NH_4^+ заметно превышает обменные натрий и калий (иногда на порядок). Техногенные образования отличаются также повышенными (в 2–10 раз) содержаниями NO_3^- . Наблюдаемые колебания значений емкости поглощения обусловлены пространственными различиями вещественного (особенно гранулометрического и минерального) состава отложений, а также количества и группового состав органического вещества. Судя по всему, основными носителями адсорбционных свойств техногенных илов являются аморфное и органическое вещество, гидроксиды железа, карбонатные и (в некоторых случаях) глинистые минералы.

Таблица 74

**Обменные ионы в фоновом аллювии р. Пахры, техногенных илах ее притоков
и в осадках сточных вод г. Подольска**

Место	pH	Сухой ос- таток, мг/100 г	мг-экв/100 г						Обменная кислотность, мг-экв/100 г
			NO ₃ ⁻	NH ₄ ⁺	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	
Фоновый аллювий									
Верховье р. Пахры	7,4	11,8	0,01	0,05	0,01	0,03	3,62	1,13	< 0,009
Осадки городских сточных вод									
г. Подольск	4,8	400,0	0,11	1,11	0,26	0,44	33,68	8,76	0,605
Техногенные илы									
р. Мураниха, аэр. Домодедово	4,7	276,5	0,09	1,87	0,07	0,09	25,70	6,99	0,639
р. Петрица, верховье	4,6	396,3	0,04	1,53	0,19	0,43	27,45	9,01	0,675
р. Петрица, верховье	6,2	320,3	0,05	1,46	0,11	0,35	33,18	6,25	0,153
р. Петрица, г. Климовск	7,4	301,3	0,05	0,24	0,11	0,40	27,45	6,74	0,054
р. Петрица, г. Климовск	7,4	139,8	0,01	0,10	0,02	0,06	10,51	3,50	0,036
р. Петрица, г. Климовск	7,4	197,5	0,03	0,14	0,04	0,15	13,97	4,01	0,027
р. Петрица, г. Климовск	7,3	275,5	0,05	0,44	0,05	0,24	26,95	5,24	0,072
Устье р. Петрицы	6,6	186,5	0,02	0,36	0,04	0,14	16,72	6,99	0,087
Среднее	6,5	261,7	0,04	0,77	0,08	0,23	22,74	6,09	0,22

Таблица 75

**Обменные катионы в фоновом аллювии р. Пахры, техногенных илах ее притоков
и в осадках сточных вод г. Подольска**

	Сумма катионов, мг-экв/100 г	В % от суммы				
		NH ₄ ⁺	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺
Фоновый аллювий						
Верховье р. Пахры	4,84	1,03	0,21	0,62	74,79	23,35
Осадки городских сточных вод						
г. Подольск	44,25	2,51	0,59	0,99	76,11	19,80
Техногенные илы						
р. Мураниха, аэр. Домодедово	34,72	5,39	0,20	0,26	74,02	20,13
р. Петрица, верховье	38,61	3,96	0,49	1,11	71,10	23,34
р. Петрица, верховье	41,35	3,53	0,27	0,85	80,24	15,11
р. Петрица, г. Климовск	34,94	0,69	0,32	1,14	78,56	19,29
р. Петрица, г. Климовск	14,19	0,70	0,14	0,42	74,07	24,67
р. Петрица, г. Климовск	18,31	0,76	0,22	0,82	76,30	21,90
р. Петрица, г. Климовск	32,92	1,33	0,15	0,73	81,87	15,92
Устье р. Петрицы	24,25	1,49	0,16	0,58	68,95	28,82
Среднее	29,91	2,23	0,24	0,74	75,63	21,15

В общем случае техногенные илы характеризуются достаточно высокой емкостью поглощения (обмена) катионов, изменяющейся от 14,19 до 41,36 мг-экв/100 г (среднее 29,91). Для сравнения, емкость поглощения катионов илистой фракции (< 0,001 мм) дерново-подзолистых почв, широко развитых в бассейне р. Пахры, находится в пределах 36–56 мг-экв/100 г фракции [32]. Емкость катионного обмена песка составляет – 2–4, супеси – 4–6, суглинков – 6–12, глина тяжелой – 10–15 мг-экв/100 г [81], каолинита – 3–15, монтмориллонита – 80–150, иллита – 10–40, вермикулит – 100–150, хлорита – 10–40, органическое вещество – 150–500 мг-экв/100 г [34], аллювиальных почв нижней части р. Миссисипи – 21–34 м-экв/100 г (кальций – 12,4–28,8, магний – 3,6–10,5, калий – 0,4–0,7, натрий – 0,1–0,3 м-экв/100 г) [267], донных отложений р. Дамодар (Индия) – 12,5, р. Гудзон

(США) – 5,4–24,5 мг-экв/100 г [6], глубоководных глинистых илов северо-западной части Тихого океана колеблется в пределах 12,81–20,58 мг-экв/100 г [45]. Изучение обменного комплекса отложений Иваньковского водохранилища показало, что обменные катионы по среднему содержанию образуют ряд « $\text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^+ > \text{Na}^+$ », причем доля обменных кальция и магния достигает 95% от суммы всех катионов, т. е. является определяющей [12]. От песков к илам сумма обменных катионов увеличивается, в илах она более чем в 10 раз превышает сумму для песков. Средние значения суммы обменных катионов для песков составляют 3,77 мг-экв/100 г и увеличиваются до 47,70 мг-экв/100 г для серых илов. Близкие данные получены для Рыбинского [60] и днепровских водохранилищ [100].

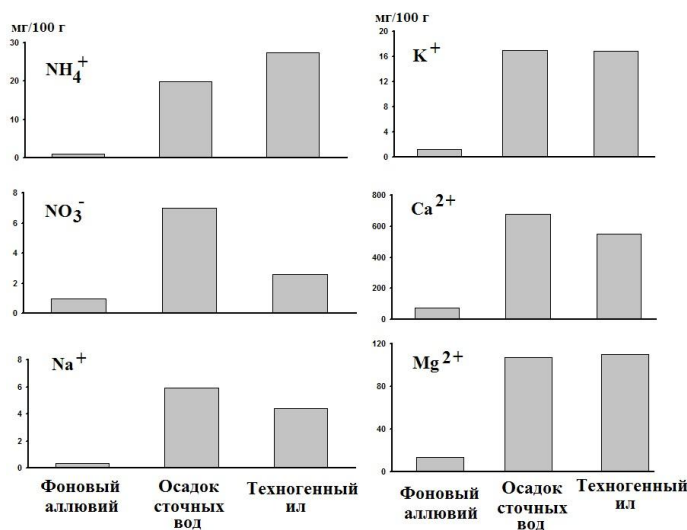


Рис. 39. Обменные ионы в различных отложениях.

Таким образом, техногенные илы и ОСВ характеризуются (по сравнению с фоновым аллювием) высокими значениями сухого остатка, высокой обменной кислотностью и значительными содержаниями обменных ионов. Если емкость катионного обмена фонового аллювия составляет 4,84 мг-экв/100 г отложений, то техногенных образований возрастает в 3–10 раз, достигая 38–41 мг-экв/100 г для техногенных илов и 44,25 мг-экв/100 г для ОСВ. Наибольшие значения емкости обмена катионов закономерно характерны для отложений с низкими значениями pH. Во всех отложениях в составе обменных катионов доминирует (68–81% от суммы) кальций, доля обменного магния также значительна (32–36%). Количество обменного NH_4^+ заметно превышает содержание обменных натрия и калия. Техногенные образования отличаются повышенными (в 2–10 раз) содержаниями NO_3^- . Наблюдаемые колебания значений емкости поглощения обусловлены пространственными различиями вещественного состава отложений, а также количества и группового состава органического вещества. Основными носителями адсорбционных свойств техногенных илов являются аморфное и органическое вещество, гидроксиды железа, карбонатные и глинистые минералы.

9.4. Вторичные преобразования илов и процессы высвобождения загрязнителей

В общем случае вторичные (диагенетические) преобразования техногенных илов могут быть связаны главным образом с трансформацией органической, карбонатной и илисто-глинистой составляющих, преобразованием соединений железа и формированием «свежих» гидроксидов Fe, Mn и Al и их гидрозолей, вторичных алюмосиликатов и аморфных минералов (вторичных хлоритов, сидерита, аллофана, вторичных карбонатных и ор-

ганоминеральных новообразований и др.), с переходом аморфных гидроксидов Fe, Mn и Al в кристаллические (в гетит, гематит, лимонит, гиббсит и др.), с потерей илами при их уплотнении несвязанной воды, с относительным увеличением содержания устойчивых титанистых минералов, а также в существенной мере с разубоживанием техногенного материала природным аллювием, основу которого составляет кремнезем (устойчивые кварц и кремнь). В результате окислительно-восстановительных процессов не исключен переход закисей Fe и Mn в минералы оксидов тех же элементов. В самой верхней (наиболее динамичной) части техногенных илов следует ожидать развития микробиологических процессов, способных влиять на изменение физико-химических условий и перераспределение химических веществ как в толще илов, так и между иловой и придонной водой. Этому же будет способствовать деятельность макрофитов, обычно интенсивно развитых в местах скопления техногенных илов. Относительно медленная минерализация органической составляющей илов должна содействовать формированию подвижных, геохимически активных соединений тяжелых металлов, которые, например, могут поглощаться водной растительностью или выделяться в иловые и затем в придонные речные воды.

Формирование техногенных илов в условиях гидродинамически активной обстановки речного русла и, как правило, при сравнительно небольшой глубине малых рек определяют физико-химическую неустойчивость среды осадконакопления, осложняемую сезонным фактором, и развитие окислительно-восстановительных процессов, особенно в верхнем слое отложений, которые направлены к установлению равновесия между окисленной минеральной компонентой илов и органическим веществом, выступающим в этих процессах в роли восстановителя. В ходе этих процессов претерпевают изменения и органическая, и неорганическая составляющие отложений. Это, в частности, не исключает активной ремобилизации тяжелых металлов из отложений. Можно предположить, что наиболее активно вторичные преобразования вещества илов, обязанные прежде всего окислительно-восстановительным процессам, будут проявляться в изменении форм нахождения химических элементов и состава иловых вод, в перераспределении элементов в толще илов с образованием локальных слоев, обогащенных теми или иными химическими веществами, а также в разнонаправленном обмене химическими элементами между илами, иловой водой, наддонной водой и, очевидно, подрусовыми водами. Безусловно, в ходе химического и бактериального разложения вещества илов сперва в иловую, а затем в речную воду будут переходить различные органические соединения и тяжелые металлы.

В более глубоких слоях техногенных илов практически всегда существуют горизонты, обедненные кислородом; здесь не исключено появление глеевой и даже (особенно зимой) сероводородной обстановок. Как уже отмечалось выше, значения показателя окисления Fe в основной толще илов практически всегда меньше единицы и больше лишь в горизонтах 20–60 и 240–300 см. Развитию восстановительных (глеевых) условий благоприятствуют высокое содержание в донных отложениях глинистых фракций и (в затонинах) замедленный характер водообмена. Известно, что содержание кислорода даже в водах фоновых («чистых») равнинных рек на глубине до 0,6 м составляет 75–95% полного насыщения [192]. Дефицит кислорода появляется при величине насыщения ниже 60%. В условиях техногенного загрязнения вероятность возникновения условий с резким дефицитом кислорода особенно велика. При осаждении техногенной взвеси на дно интенсивность ее окисления снижается, что, в свою очередь, связано с уменьшением интенсивности турбулентного перемешивания воды в непосредственной близости от поверхности речных отложений. В таких случаях растворенный в воде кислород, несомненно, изымается верхним слоем илов, практически не поступая в их более глубокие слои, что в конечном счете и приведет к возникновению восстановительных условий, а заметный дефицит кислорода в придонных слоях, в свою очередь, будет способствовать накоплению органического вещества, находящегося в максимальной степени восстановленности. В условиях дефицита кислорода в илах, обогащенных органическим веществом и характеризующихся повышенными содержаниями серы, могут протекать процессы сульфатредукции с образовани-

ем сероводорода (особенно зимой) и сульфидов металлов. Однако, судя по всему, свободный сероводород в условиях преимущественно слабощелочной среды иловых вод представлен в отложениях главным образом гидросульфидом (SH^-) и лишь незначительная часть молекулярным H_2S . К тому же, наличие достаточных количеств свободного железа в иловых водах и илах сдерживают образование значительных количеств свободного сероводорода. Тем не менее, прежде всего зимой, появление сероводородной обстановки, пусть даже эпизодически, в мощных толщах илов вполне вероятно. В таких условиях, как известно [87], в донных отложениях достаточно активно идет процесс микробиального дехлорирования хлорорганических соединений, которые практически всегда присутствуют в илистых речных отложениях в зонах влияния городов. Но есть все основания полагать, что в условиях речной среды процессы связывания и превращения сероводорода в толще илов опережают процесс его образования, т. е. пока в илах имеется ресурс реакционно-способного железа, доступного для связывания в сульфид (как и для формирования сульфидов других металлов), образовавшийся сероводород связывается нацело на месте, происходит увеличение серы сероводорода, но свободный сероводород в отложениях отсутствует. Не исключено, что в глеевой обстановке при активной деятельности сульфат-редуцирующих микроорганизмов процессе восстановления сульфатов может активизироваться настолько, что запаса железа (и тем более других металлов) в илах не будет хватать для связывания образующегося сероводорода, вследствие чего может явиться стабилизация восстановленных форм серы и появление свободного сероводорода в толще техногенных илов, которые из открытой уже превратятся в относительно закрытую систему.

Данные по распределению и формам нахождения Cd, Cu, Ni, Pb в техногенных илах позволяют наметить основные группы геохимических процессов, которые могут способствовать их поступлению в водную фазу и усвоению гидробионтами: 1) понижение pH (растворение карбонатов и сорбированных соединений); 2) развитие глеевой обстановки в местах интенсивного накопления илов (разложение Fe-Mn оксидов); 3) деятельность микроорганизмов (разложение органических соединений и Fe-Mn оксидов); 4) увеличение минерализации речных вод, особенно за счет хлоридов, и поступление в реки различных комплексообразователей, прежде всего, поверхностно-активных веществ (процессы десорбции и ионного обмена); 5) взмучивание донных отложений (выделение металлов из раствора иловых вод и тонких частиц); 6) деятельность бентосных организмов и макрофитов (поглощение металлов из иловых вод и илов). Все указанные процессы и явления достаточно типичны для рек и особенно ярко проявляются в техногенных условиях (резкие изменения кислотно-щелочных и окислительно-восстановительных условий, существование участков русла с интенсивным накоплением илов, поступление более минерализованных сточных вод с высокими содержаниями хлоридов, высокие содержание различных комплексообразователей и особенно СПАВ и др.). Это определяет роль техногенных илов как вторичного источника загрязнения водной массы, указывает на возможность их прямого токсического воздействия на живые организмы и свидетельствует о необходимости изучения форм нахождения металлов при проведении оценочных работ и осуществлении экологического мониторинга в промышленно-урбанизированных районах.

Разнообразный характер концентрирования ртути в гранулометрических фракциях и одновременное присутствие нескольких ее соединений в техногенных илах обусловлены условиями формирования последних, периодической сменой гидрохимических условий и общей окислительной обстановки, а также естественным ходом развития русловых процессов. Ртуть, входящая в состав растворимых соединений, прежде всего связанная с сульфатными и оксидными формами, является геохимически активной и может интенсивно включаться в миграцию. Присутствие в илах элементарной ртути также вполне закономерно, поскольку ртуть способна восстанавливаться до элементарного состояния из многих ее соединений, имеющиеся данные свидетельствуют о вероятности достаточно активной трансформации металлической ртути в водной среде, главным образом в результате окислительно-восстановительных реакций [108]. Окислению металлической ртути в

значительной мере способствует присутствие в водной среде органических веществ, что обычно характерно для загрязненных водных объектов. Сульфидные соединения ртути, отличаясь высокой стабильностью, могут постепенно окисляться под действием ряда окислительных агентов. В частности, в присутствии кислорода нерастворимый сульфид ртути может окисляться в растворимые соли – сульфит и сульфат ртути, что приводит к ионизации металла и его последующему участию в различных химических реакциях [118]. В целом можно утверждать, что результаты изучения особенностей распределения и форм нахождения ртути в техногенных илах указывают на потенциальную значимость последних как источника вторичного загрязнения вод и биоты. Литературные данные указывают на то, что важным механизмом, определяющим роль и значимость донных отложений в круговороте ртути в водных объектах, являются происходящие в них процессы ее метилирования, способствующие активному включению этого металла в водные пищевые цепи.

Одним из факторов, способствующих переходу ртути в воду, является изменение гидродинамических условий. Так, при увеличении скорости течения (а также в результате деятельности бентосных организмов) происходит взмучивание верхнего слоя илов, их переход во взвешенное состояние и в итоге более тесный контакт с водой, что может приводить к десорбции ртути. Кроме того, возможен и переход из иловых вод, заключенных в объеме взмученных осадков. Преимуществом связь ртути с тонкими частицами техногенных илов на большей части изученного участка реки свидетельствует о ее потенциальной миграционной способности. Эти отложения гидродинамически достаточно подвижны, особенно в паводки, половодья, при попусках воды из водохранилищ, при механическом воздействии на них. Все это способствует их взмучиванию, перемещению по руслу и интенсифицирует процессы выделения ртути в водную фазу. Кроме того, хорошо известно, что в речном потоке постоянно происходит обмен частицами между дном и основной толщей водного потока. Повышенная мутность природной воды увеличивает способность потока переносить и более крупные, обогащенные ртутью, частицы, которые могут перемещаться также качением и сальтацией. Изменения вязкости воды за счет появления даже незначительного положительного градиента температуры, что характерно для загрязненных участков рек вследствие поступления более теплых сточных вод (особенно в холодный период), может также приводить к увеличению транспортирующей способности потока. В итоге, все эти процессы будут способствовать распространению ртутьсодержащих наносов вниз по реке и выделению ртути в водную толщу, а также ее поступлению с оросительными водами и при разливах на пойму. Хорошо известно, что в восстановительных условиях и при pH 6–8 происходит активное восстановление гидроксидов железа и марганца с образованием соединений этих элементов низкой валентности, обладающих гораздо более высокой миграционной способностью. Одновременно в раствор переходит и связанная с ними ртуть. Этот процесс активизируется при взмучивании. В частности, на отдельных участках русла р. Нуры фиксировалось одновременное повышение содержаний растворенных форм железа, марганца и ртути.

Вне гидродинамического фактора миграционный поток ртути из донных отложений в воду определяется в значительной мере концентрационной диффузией. Молекулярная диффузия растворенных соединений многих элементов является универсальным процессом их удаления из отложений в воду, существует практически в любом водном объекте и поддерживается за счет градиента концентрации веществ вблизи границы вода / дно. Для большинства компонентов этот градиент фиксируется даже в природных водоемах при незначительных содержаниях ртути в отложениях и водах. Это наблюдалось нами в натурных условиях для широкой группы химических элементов, включая ртуть [309]. Водная растительность в течение вегетационного периода извлекает ртуть из донных отложений. Осенью, после отмирания макрофитов, часть этой ртути возвращается в донные отложения с продуктами распада, часть выделяется в воду. Кроме того, в период вегетации в воду может поступать определенное количество соединений ртути с прижизненными выделениями высшей водной растительности.

Определенную роль в удалении из донных отложений загрязнителей, включая тяжелые металлы, играют процессы газовой выделения, которые в загрязненных реках могут быть значимыми из-за высокого содержания органических веществ, деструкция которых предопределяет образование в техногенных илах свободных (спонтанных) газов (CO_2 , H_2 , N_2 , H_2S , CH_4 , NH_3 , возможно H_2). Так, при механическом воздействии на илы практически всегда наблюдается процесс донного газовой выделения и появления на поверхности воды газовых пузырьков. Наличие значительных количеств газов в отложениях приводит к изменению физико-механических и химических свойств последних и увеличивает их экологотоксикологическую опасность. Газовыделение и особенно образующиеся газовые пузырьки способствуют переносу различных загрязнителей (особенно органических) из толщи загрязненных отложений в основную водную массу [26, 75, 270, 278, 280, 296]. В общем случае можно говорить о трех механизмах выделения газов из донных отложений: молекулярная диффузия растворенных газов, образование и конвекция газовых пузырьков, транспорт газов через высшую водную растительность [265, 266]. Для рек, очевидно, наибольшее значение имеют первые два механизма. По данным [310], газовые пузырьки (обычно эллипсоидной формы) поглощают из поровых (иловых) вод загрязнители, которые вместе с потоком газа поступают в водную толщу, где могут сорбироваться взвешенными в воде веществами и эмитировать в атмосферный воздух (рис. 40).

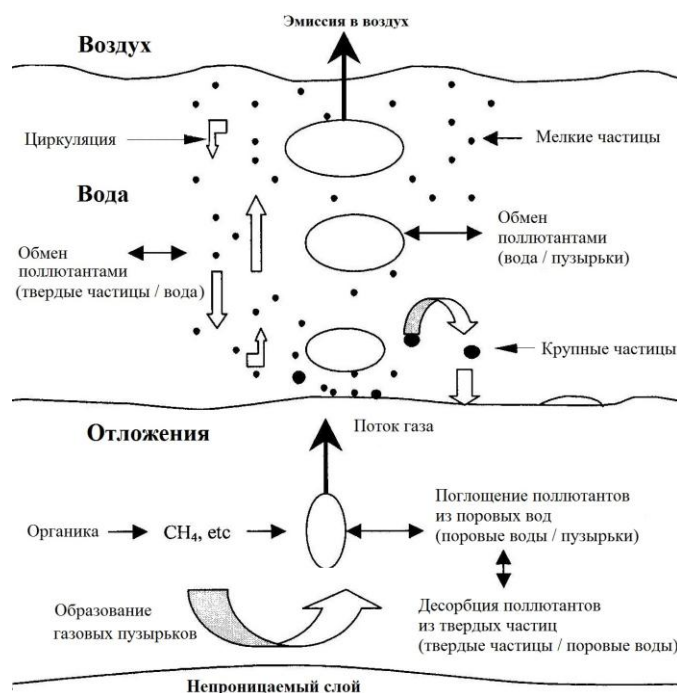


Рис. 40. Схема потока газов и связывания им загрязнителей в загрязненном водотоке [310].

Отметим также, что химические элементы и их соединения, концентрирующиеся в техногенных илах, могут вовлекаться в круговорот при поедании ила гидробионтами или при его случайном попадании в их организм.

9.5. Выводы

В техногенных илах геохимические аномалии тяжелых металлов проявились (с разной степенью интенсивности) за счет увеличения их удельных концентраций во всех гранулометрических фракциях. Практически все изученные химические элементы характеризуются направленным ростом их удельных концентраций от фракций песка к фракции

глины. Исключение составляют железо (основной концентратор – фракция крупного алеврита) и ртуть (фракция-концентратор – мелкий или средний песок), что обусловлено особенностями структурно-агрегатного состава техногенных илов. В качестве фракции-носителя для большинства металлов выступает крупный алеврит, с которым связано до 50–70% их валового содержания. Для ртути основным носителем (в зависимости от удаления от источника загрязнения и горизонта илов) являются фракции среднего или мелкого песка (вблизи источника загрязнения) и фракции тонкого песка или алеврита (при удалении от источника загрязнения).

Техногенные илы отличаются от фонового аллювия принципиально иным соотношением основных форм нахождения тяжелых металлов, что проявляется в увеличении доли их подвижных соединений, способных переходить в водную фазу и поглощаться гидробионтами. Удельные концентрации подвижных форм многих металлов в илах не только близки валовым фоновым содержаниям, но часто превышают их. Для кадмия фиксируется резкое увеличение доли сорбционно-карбонатных форм (при существенном снижении доли органических форм). Для меди отмечается рост относительного содержания гидроксидных и (особенно при удалении от города) сорбционно-карбонатных форм нахождения. Для никеля наблюдается определенное увеличение доли сорбционно-карбонатных и гидроксидных форм (при заметном снижении доли органических и кристаллических форм). Для свинца характерен заметный рост относительного содержания сорбционно-карбонатных и небольшое увеличение доли гидроксидных форм (при снижении количества кристаллических и силикатных форм). Формы нахождения металлов в техногенных илах вблизи источников загрязнения являются своего рода первичными формами (свойственными осадочному веществу, поступающего со сточными водами). Это указывает на существенную роль в формировании илов на этих участках русла процессов гидравлического (механического) осаждения поступающей взвеси. При удалении от источника загрязнения важную роль в осаждении переносимых водным потоком тяжелых металлов играют сорбционные процессы. Обычно вниз по течению наблюдается уменьшение относительной доли легкоподвижных форм нахождения металлов, а баланс (соотношение) их основных форм нахождения приближается к таковому в фоновом аллювии. Тем не менее в большинстве случаев потенциальный запас металлов, способных к дальнейшей трансформации и усвоению гидробионтами, превышает общий пул элементов в фоновых условиях.

Значительная часть ртути в техногенных илах накапливается в относительно подвижных формах. По мере удаления от источника загрязнения происходит снижение как валовых содержаний, так и удельных концентраций основных форм ртути. Отмечается закономерное изменение в соотношении различных форм вниз по потоку, проявляющееся в определенном, порой значимом увеличении относительной доли оксидных форм, в меньшей степени сульфатных, а также в снижении доли элементарной ртути. Это указывает на геохимическую трансформации форм ртути в процессе миграции, которая сопровождается ее выделением в водную массу. Доля прочносвязанных форм, как правило, не превышает 25–30%. Коэффициенты подвижности ртути для всей массы илов достаточно велики. Фиксируется неплохая схожесть в структуре баланса форм нахождения ртути в техногенных илах и взвеси, что свидетельствует о ведущей роли взвешенных веществ в формировании потоков рассеяния ртути в донных отложениях. Сопряженное изучение распределения и форм нахождения ртути в илах и эпифитовзвеси показало, что в ходе миграции наиболее четко проявлены два противоположных с геохимической точки зрения процесса – более выраженное увеличение относительного содержания очень мобильных соединений и менее проявленное увеличение доли очень устойчивых форм ртути. Это свидетельствует о возрастании экологической опасности металла, о возможности его перехода из илов и эпифитовзвеси в раствор речных вод и включения в водные пищевые цепи, а также о формировании в руслах рек устойчивых во времени и пространстве зон ртутного загрязнения, фиксируемых техногенными илами, являющихся основным концентратором ртути в загрязненных реках. Речная эпифитовзвесь, интенсивно накапливая

этот металл, играет определенную роль в процессах перераспределения и трансформации его соединений в речной среде. После отмирания растений эпифитовзвесь служит вторичным источником загрязнения водной массы и участвует в формировании химического состава донных отложений.

В зоне техногенного загрязнения тяжелые металлы отличаются высокими концентрациями в иловых водах, существенно превышающими их уровни в придонных водах и фоновые содержания в речных водах. По всей видимости, на границе вода/илы существует постоянный градиент концентрации растворенных форм тяжелых металлов, направленный из отложений в воду. Для ртути установлена прямая зависимость ее содержания в иловой воде от концентрации в техногенных илах.

Деструкция органического вещества, присутствующего в значительных количествах в техногенных илах, интенсифицирует процессы газообразования (CO_2 , H_2 , N_2 , H_2S , CH_4) в загрязненных водотоках. Образование газов в отложениях приводит к изменению физико-механических и химических свойств последних, увеличивает их экологотоксикологическую опасность, влияет на поведение целого ряда химических элементов, в том числе, тяжелых металлов, изменяет газовый режим водотоков в зонах техногенного загрязнения. Газовыделение способствует переносу различных поллютантов из толщи отложений и придонных слоев в основной водный поток, является определенным источником поступления некоторых газов в атмосферу.

Техногенные илы характеризуются высокими значениями сухого остатка, высокой обменной кислотностью и значительными содержаниями обменных ионов. Если емкость катионного обмена фонового аллювия составляет 4,84 мг-экв/100 г отложений, то техногенных илов возрастает в 3–10 раз, достигая 38–41 мг-экв/100 г. Наибольшие значения емкости обмена катионов закономерно характерны для отложений с низкими значениями pH. В составе обменных катионов доминирует (68–81% от суммы) кальций, доля обменного магния также значительна (32–36%). Количество обменного NH_4^+ заметно превышает содержание обменных натрия и калия. Техногенные илы отличаются повышенными содержаниями NO_3^- . Наблюдаемые колебания значений емкости поглощения обусловлены пространственными различиями вещественного состава отложений, а также количества и группового состава органического вещества. Основными носителями адсорбционных свойств техногенных илов являются аморфное и органическое вещество, гидроксиды железа, карбонатные и глинистые минералы.

Вторичные (диагенетические) преобразования техногенных илов могут быть связаны с трансформацией органической, карбонатной и илесто-глинистой составляющих, преобразованием соединений железа и формированием «свежих» гидроксидов Fe, Mn и Al и их гидрозолей, вторичных алюмосиликатов и аморфных минералов, с переходом аморфных гидроксидов Fe, Mn и Al в кристаллические, с потерей илами при их уплотнении несвязанной воды, с относительным увеличением содержания устойчивых титанистых минералов, а также в существенной мере с разубоживанием техногенного материала природным аллювием. В прогнозе техногенные илы, концентрируя основную массу поллютантов, поступающих в реки промышленно-урбанизированных ландшафтов, представляют собой мощный источник вторичного загрязнения водной массы и поступления токсичных веществ в гидробионты, что является следствием разнообразных физико-химических, биохимических и гидродинамических процессов, протекающих в речных системах, особенно непосредственно в отложениях и на границе придонная вода/ил.

Заключение

Русловой аллювий равнинных рек представляет собой гетерогенное осадочное образование, алло- и автохтонные компоненты которого отражают различные физические, химические и биохимические процессы, приводящие к его образованию. В природных (фо-

новых) условиях его формирование и морфологическое проявление обусловлены направленностью и интенсивностью эрозионно-аккумулятивных процессов, протекающих в пределах водосборного бассейна и непосредственно в руслах рек. Конечный результат сопряженного действия указанных процессов, проявляющийся в накоплении аллювиальных отложений, образующих в реках закономерно построенный и достаточно сложный морфологический комплекс, существенно зависит от гидрологического режима водотоков, который, в свою очередь, определяется взаимодействием факторов, прямо или косвенно влияющих на формирование речного стока. Для вещественного состава руслового аллювия и его пространственного преобразования особое значение имеют механическая дифференциация и фракционирование твердых фаз, физико-химические параметры среды аллювиального осадконакопления и процессы, определяющие поведение химических элементов в водной толще и донных отложениях, а также сезонные изменения водного режима реки, гидравлика потока и степень насыщенности его осадочным материалом. Тем не менее в большинстве случаев современный русловой аллювий представлен так называемой литогенной фацией, являющейся результатом преимущественно механического накопления осадочного (в основном песчаного) материала в руслах рек, важнейшие литологические, минералогические и геохимические характеристики которого в существенной мере предопределяются особенностями геологического строения и растительно-почвенного покрова водосборов.

В техногенных ландшафтах в аллювиальном седиментогенезе участвуют значительные массы осадочного материала, появление которого в осадочном цикле связано с хозяйственной деятельностью человека. Модули твердого стока в таких районах возрастают (по сравнению с зональными значениями) на один-два порядка, при этом техногенный осадочный материал характеризуется специфическим вещественным составом и высокими концентрациями разнообразных химических элементов и их соединений. Поступление в реки значительных объемов техногенного осадочного материала отражается на процессах аллювиального седиментогенеза и приводит к формированию в реках освоенных районов нового типа русловых отложений – техногенных илов, важнейшими морфологическими свойствами которых, обладающих в местах наибольшего накопления определенной стратификацией, обусловленной условиями их накопления и вторичным преобразованием, являются темно-серый или черный цвет, специфический (химический, фекальный, иногда сероводородный) запах, преимущественно вязкотекучая или мягкопластичная консистенция, высокие содержания тонких (алеврито-илистых) частиц и органического вещества. Указанные свойства относительно стабильны как в толще илов, вертикальная мощность которых изменяется от 0,2–0,5 до 2–3,5 м, так и на значительной протяженности (многие десятки километров) русла. Техногенные илы резко отличаются от природного (фонового) руслового аллювия морфологическим обликом, вещественным составом, физико-химическими и геохимическими свойствами.

Фоновый аллювий представляет собой преимущественно разнотернистый (чаще средне- и мелкозернистый) песок с включениями гравия и гальки и малым содержанием алевритовых и глинистых фракций и характеризуется относительно неплохой сортировкой слагающих его частиц. Доля песчаных фракций в фоновом аллювии достигает 80–95%, глинистых частиц – 0,6–3%. Основные морфометрические характеристики и показатели аллювия (медианный диаметр, средний арифметический диаметр, коэффициенты сортировки, асимметрии и глинистости) близки зональным значениям, свойственных данному природному региону. В зонах техногенного загрязнения в руслах рек формируются отложения, представляющие собой песчанистые или мелкоалевритовые (иногда крупноалевритовые) илы, отличающиеся плохой сортировкой слагающих их частиц. Доля песчаных фракций в техногенных илах снижается до 40–60%, алевритовых – увеличивается до 25–50%, глинистых – до 8–26%. Своими основными морфометрическими характеристиками и показателями (медианный диаметр, средний арифметический диаметр, коэффициенты сортировки, асимметрии и глинистости) илы резко отличаются от фонового аллю-

вия. Если средний (медианный) размер частиц фонового аллювия изменяется в пределах $\sim 0,1\text{--}0,2$ мм, то средний (медианный) размер частиц, слагающих техногенные илы, составляет $0,015\text{--}0,078$ мм. Характерной особенностью гранулометрического состава илов является резкое увеличение количества частиц, отвечающих размерности физической глины – до $10\text{--}31\%$ (против $1\text{--}3,5\%$ в фоновом аллювии), что во многом определяет важнейшие физические свойства илов (пластичность, липкость, связность, способность удерживать влагу и химические вещества). Гранулометрический состав илов отражает особенности состава осадков сточных вод, образующихся на городских очистных сооружениях – основном источнике поступления техногенного осадочного материала в реки промышленно-урбанизированных районов. По мере удаления от источника загрязнения в илах отмечается общее снижение содержания тонких фракций (алеврита и глины) и обогащение нижних слоев (в сравнении с верхними) песчаными и обеднение глинистыми и алевритовыми частицами, что является следствием дифференциации транспортируемого водным потоком осадочного материала и процессов его переотложения, которые более активно вовлекают в русловой перенос тонкие фракции наносов.

С инженерно-геологической точки зрения фоновый аллювий относится к несвязанным грунтам, гранулометрический состав которых отражает естественную дифференциацию осадочного материала, поступающего с водосборной территории, русловыми процессами. Техногенные илы относятся к связанным грунтам и представляют собой преимущественно плохо отсортированные песчанистые, мелкоалевритовые и крупноалевритовые илы. Отличаясь высоким количеством илисто-глинистых частиц (особенно физической глины) и органических веществ, техногенные илы обладают повышенной устойчивостью к размыву, формируют различные формы руслового рельефа и тем самым влияют на ход руслового процесса и динамику речного русла. Нередко накопление техногенных илов предопределяется благоприятными геоморфологическими условиями (расширение речной долины, формирование широкопойменного русла, наличие многочисленных меандр, выполаживание продольного профиля русла), развитием зарослей макрофитов, невысокой скоростью течения в меженные периоды и гидротехническими сооружениями (плотины, мостовые переходы и т. п.).

Минеральный состав фонового руслового аллювия близок к составу пород питающих и терригенно-минеральных провинций. Влияние других факторов (неотектоники, миграционной способности минералов, гранулометрического состава отложений и т. д.) осуществляется на фоне того качественного и количественного наборов минералов, которые определяются материнскими (питающими) породами. Обычно в природных условиях в пределах единой питающей провинции не отмечается резких пространственных изменений минерального состава руслового аллювия. Как правило, наблюдаемые изменения его качественного и количественного состава не существенны и не приводят к кардинальному изменению свойственных данной реке минеральных ассоциаций. В зонах техногенного воздействия основные изменения минерального состава современных русловых отложений проявляются в нарушении характерных для фонового аллювия количественных соотношений ассоциирующих друг с другом в природных условиях минералов. Степень указанного изменения существенно возрастает с увеличением интенсивности техногенного воздействия (в ряду «фон – сельскохозяйственный район – город – свалка отходов»), что обусловлено увеличением темпов и объемов поступления техногенного осадочного материала в водотоки, а также своеобразием условий среды осадконакопления. В легкой фракции русловых отложений (в указанном выше ряду) наблюдается направленное снижение содержания основных породообразующих минералов – кварца и полевых шпатов, измененных минералов, обломков пород, микроклина и отмечается значительный рост количества минеральных новообразований (карбонатных минералов, лимонитизированных обломков), а также заметное увеличение содержания аутигенного глауконита и кислых (Na–Ca) плагиоклазов, фиксируется появление хлорита, мусковита, халцедоновых обломков, вулканического основного и кислого стекла. В тяжелой фракции илов происходит суще-

ственное увеличение содержаний гидроксидов железа и заметное снижение количества эпидота. Наблюдается также направленное увеличение суммарного количества минералов, обладающих выраженной магнитной восприимчивостью. В илах встречаются такие минералы, как портландит, муллит, пирит-марказит, апатит, дистен, типичные для различных отходов и выбросов (угольной золы, промышленной пыли, промышленных шламов, осадков сточных вод и др.). Содержание глинистых минералов в техногенных илах достигает 0,2–3,4%, тогда как в фоновом аллювии их не более 0,1%. В илах отмечаются более высокие содержания таких устойчивых в зоне гипергенеза акцессорных минералов, как ставролит, дистен, рутил, анатаз, турмалин (суммарно 18–21% против 14% в фоновом аллювии), что отражается в росте коэффициента устойчивости (с 0,6 до 1,5–2); фиксируется заметное снижение доли минералов низкой гидродинамической устойчивости (с 48% до 22–32%) и минералов низкой миграционной способности (с 5% до 3–4%). Техногенные илы характеризуются присутствием значительного количества аморфного (рентгеноаморфного) вещества, содержание которого достигает 30% и более, тогда как в фоновом аллювии оно не превышает 10–11%. Аморфное вещество, присутствующее в илах, играет важную геохимическую роль, существенно увеличивает их коллоидальную активность, набухание, липкость и гидрофильность. Если фоновый аллювий характеризуется средней химической зрелостью, то техногенные илы (как молодые осадочные образования, находящиеся в стадии активного постседиментационного преобразования) отличаются низкой химической зрелостью. Определенную роль в формировании морфологического облика вещественного состава речных отложений в зонах техногенного загрязнения играют искусственные материалы и частицы, поступающие в водотоки с поверхностным стоком, сточными водами и отходами. В исключительных случаях в руслах загрязненных рек формируются седиментиты, представляющие собой своеобразные техногенные осадочные породы. Минералогические особенности техногенных илов во многом обуславливают своеобразие их химического состава, а высокие содержания в них аморфного вещества, карбонатных минералов, гидроксидов железа, других новообразований, аутигенных и глинистых минералов предопределяют потенциальные вторичные преобразования илов и поведение связанных с ними химических элементов (особенно тяжелых металлов).

Фоновый аллювий, длительное время находящийся в метастабильных условиях зоны окисления, с геохимической точки зрения представляет собой зрелые, относительно устойчивые осадочные образования, которые характеризуются более высокой степенью дифференциации слагающего их материала. Его петрохимический состав закономерно близок составу четвертичных отложений и почв, слагающих водосборные бассейны, что проявляется в доминировании кремнезема (75–82%) и глинозема (4,5–11,5%). Это является следствием минерального состава (преобладание кварца, присутствие полевых шпатов) и формирования литогенной фации аллювия. Содержание других оксидов и органического вещества обычно невелико. Техногенные илы являются образованиями незрелыми, продолжительность их формирования (с геологической точки зрения) невелика; они отличаются низкими значениями показателей степени дифференциации и способностью к активным диагенетическим изменениям слагающего их вещества, что в существенной мере и определяет дальнейшую судьбу связанных с ними органических и неорганических поллютантов. Их петрохимический состав очень своеобразен и близок к составу осадков сточных вод, образующихся на городских очистных сооружениях – основном источнике поступления в реки техногенного осадочного материала. Содержание кремнезема в илах нередко снижается до 42–62%, существенно возрастает количество органического вещества (значения показателя ППП илов – 10–26% и более против 1,67–3,6% в фоновом аллювии) и оксидов кальция (с 0,8–3,6% в фоновом аллювии до 6–10% и более в илах). Илы стабильно отличаются повышенными содержаниями соединений железа, титана и серы.

Групповой (компонентный) состав органического вещества (ОВ) фоновом аллювия близок составу органического вещества осадочных пород и особенно почв, слагающих водосборную территорию, поскольку определяется главным образом механической диф-

ференциацией поступающего аллохтонного осадочного материала и в существенно меньшей степени накоплением автохтонной органики. Это обуславливает невысокое содержание ОВ в фоновом аллювии ($C_{\text{орг}} = 0,65\%$) и преобладание в его составе гумусовых кислот (81,8% от $C_{\text{орг}}$) при незначительной доле остаточного ОВ (16,7%) и липидов (1,5%). Фоновый аллювий характеризуется фульватно-гуматным типом ОВ и очень высокой степенью его гумификации, что свидетельствует о преобладании в природных условиях окислительных процессов. Техногенные илы, формирующиеся в зоне влияния промышленного города, отличаются более высоким содержанием ОВ ($C_{\text{орг}} 1,26\text{--}2,60\%$, среднее 1,87%), причем наиболее резко в них увеличиваются удельные концентрации липидов (в 6–59 раз по сравнению с фоновым аллювием) и нерастворимого ОВ (в 3–11 раз). В существенно меньшей степени (в 1,3–1,6 раза) возрастает удельное содержание гумусовых кислот, в составе которых уже доминируют фульвокислоты. Илы отличаются от фонового аллювия принципиально иной структурой группового состава содержащегося в них ОВ: относительная доля липидов возрастает до 10–20%, остаточного органического вещества – до 27,3–48,6%, а гумусовых кислот снижается до 29,6–57,1%. Вблизи источника загрязнения ОВ илов характеризуется средней и высокой степенью гумификации, фульватным и гуматным типом гумуса, что указывает на преобладание восстановительных процессов. По мере удаления от города уменьшение общего содержания ОВ в илах происходит в основном за счет снижения в них количества гуминовых кислот и труднорастворимых органических соединений. В техногенных илах количество органического углерода заметно превышает содержание карбонатного углерода, что отличает их от фонового аллювия и других осадочных образований. В формировании физических свойств, текстуры и структуры техногенных илов, их цвета и запаха важную роль играют нефтепродукты, содержания которых в зонах наиболее интенсивного загрязнения достигают нескольких сотен мг/кг и более. Типичными органическими поллютантами, практически повсеместно присутствующими в донных отложениях рек промышленно-урбанизированных районов, являются ПАУ (включая бенз(а)пирен – надежный маркер техногенного воздействия), ПХБ и другие соединения. ОВ, концентрирующееся в техногенных илах, априори определяет их физико-химические свойства и играет важную роль в поведении тяжелых металлов. Высокое содержание ОВ в техногенных илах обуславливает дополнительные расходы кислорода на его окисление, что способствует формированию в речном русле анаэробных (глеевых) условий, при которых усиливается миграционная подвижность металлов и их способность к обмену между отложениями и водой. Липиды, в значительных количествах присутствующие в техногенных илах и являющиеся наиболее лабильной частью ОВ, могут способствовать формированию подвижных, геохимически активных форм металлов, а повышенное содержание трудногидролизуемого ОВ – увеличению запасов их прочносвязанных форм.

Все виды промышленного и сельскохозяйственного производства обуславливают формирование в реках, принимающих сточные воды и поверхностный сток с освоенных территорий, техногенных геохимических аномалий, наиболее ярко проявляющихся в донных отложениях водотоков, где накапливаются определенные группы химических элементов – техногенные геохимические ассоциации, характеристики которых отражают важнейшие особенности техногенного загрязнения. Качественные и количественные параметры геохимических ассоциаций, свойственных донным отложениям рек сельскохозяйственных районов, определяются спецификой хозяйственного использования водосборных территорий, при этом значение имеет применение минеральных и органических удобрений, поступление сточных вод и отходов животноводства. Для большинства химических элементов, концентрирующихся в донных отложениях, типичны коэффициенты концентрации (K_C) в пределах 1,5–7; для Hg и Ag в зонах влияния животноводческих комплексов отмечены более высокие значения этого коэффициента. Для зон воздействия животноводческих комплексов типично интенсивное накопление в речных отложениях Hg, Ag, Zn, As, Se, P, в меньшей степени Sn, Mo, Cd; для районов земледелия и комплексного сельскохозяйственного использования – P и Ag, иногда As, Mn, Sn, Cd; в зонах влияния

агропоселков – Ag и P, в меньшей степени Bi, Ni, Zn, Pb; для дачных поселков – P, Sn, Mn, Ga. Наибольшая степень санитарно-токсикологической вредности (опасная) и наиболее интенсивный уровень загрязнения (высокий) характерны для участков рек, испытывающих воздействие животноводческих комплексов. Водотоки других сельскохозяйственных территорий отличаются умеренной степенью санитарно-токсикологической вредности и преимущественно средним уровнем загрязнения. Воздействие различных промышленно-урбанизированных объектов (город, поселок, промышленная зона, завод, фабрика) на водотоки отражается качественно сходной геохимической ассоциацией, накапливающейся в донных отложениях (техногенных илах). Практически повсеместно присутствуют Hg, Ag, Cd, Co, Cu, Ba, Zn, Cr, P, Sc, Sr. Наиболее высокими значениями K_C отличаются халькофильные элементы (обладающие малым кларком, высокой технофильностью и токсичностью). Качественные и количественные параметры загрязнения водотоков (примерно равных порядков) в большей степени зависят от производственной инфраструктуры поселений, нежели от их размеров. Обычно наиболее интенсивные и комплексные по составу аномалии типичны для предприятий (промзон), использующих в технологическом цикле физико-химические процессы, осуществляющие получение и переработку цветных металлов и т. п. Воздействие конкретного поселения, промзоны или конкретного производства отражается формированием в донных отложениях водотока геохимической ассоциации, отличающейся особыми количественными характеристиками. Геохимическая (эколого-геохимическая) специализация производств, предприятий, промзон (как техногенных источников загрязнения водных систем) проявляется главным образом в различной интенсивности концентрирования (степени аномальности) химических элементов, в меньшей степени в появлении аномальных элементов, характерных лишь для данного объекта. Многие изученные водотоки Московской области, Республики Мордовия и Центрального Казахстана характеризуются существенным уровнем техногенного загрязнения и опасной степенью его санитарно-токсикологической вредности.

Донные отложения рек и особенно техногенные илы, в которых формируются протяженные (десятки километров) полиэлементные геохимические аномалии (потoki рассеяния), наиболее полно отражают параметры и морфологию зон воздействия различных источников загрязнения рек. Пространственные особенности распределения химических элементов в техногенных илах обусловлены геологически незначительным временем образования последних, дискретным характером поступления поллютантов в водотоки, естественной русловой дифференциацией наносов, литолого-геоморфологическими особенностями речных русел, свойствами и стратификацией илов. Важнейшей особенностью распределения химических элементов в илах является значительная пространственная вариация их концентраций как в толще отложений – вертикальная, так и вниз по руслу реки – латеральная. Для большинства химических элементов указанная вариация (неоднородность распределения) обычно проявляется на фоне их высоких концентраций. Степень пространственного разделения химических элементов (их ассоциаций) в илах невелика, распределение их обычно отличается высокой степенью согласованности и резкого разделения геохимических ассоциаций не наблюдается. Естественная дифференциация и специфика накопления наносов в руслах рек, представляющих собой закономерно построенный морфологический комплекс, осложненный естественными и искусственными геохимическими барьерами, обуславливает неоднородную («пятнистую») площадную структуру геохимических аномалий в донных отложениях водотоков. Обычно ведущие химические элементы техногенной ассоциации, характерной для того или иного источника загрязнения, отличаются более значительными по площади русла аномалиями. Закономерный характер пространственного распределения химических элементов в русловых отложениях может быть осложнен на геохимических барьерах, существование которых обусловлено изменениями геоморфологических особенностей русла и долины как естественными (выполаживание продольного профиля водотока, резкое расширение русла и долины, наличие затонов, островов, устьев аккумулятивного типа и т. д.), так и искусственными

ми (наличие прудов, плотин, инородных предметов и т. д.) причинами. Геохимические барьеры, с одной стороны, способствуют выводу из водного потока значительных количеств поллютантов, с другой – приводят к формированию в реках зон повышенной экологической опасности. На небольших водотоках, служащих приемниками городских сточных вод, при определенных условиях, обуславливающих возникновение геохимических (седиментационных) барьеров, за относительно короткое время могут формироваться зоны интенсивного техногенного загрязнения, которые являются вторичными источниками поступления поллютантов в реку следующего порядка (за счет вторичного переотложения наносов, особенно в периоды паводков и половодий, и др.).

Распределение химических элементов в гранулометрическом спектре фонового руслового аллювия обычно характеризуется увеличением их удельных концентраций от грубых к более тонким фракциям. Аналогичный характер распределения большинства изученных химических элементов, но при их более высоких удельных содержаниях в конкретных фракциях, наблюдается и в техногенных илах. Исключение составляют железо (основной концентратор – фракция крупного алеврита) и ртуть (фракция-концентратор – мелкий или средний песок), что обусловлено особенностями структурно-агрегатного состава техногенных илов. В качестве фракции-носителя для большинства металлов выступает крупный алеврит, с которым связано до 50–70% их валового содержания. Для ртути основным носителем в техногенных илах являются фракции среднего или мелкого песка (вблизи источника загрязнения) и фракции тонкого песка или алеврита (при удалении от источника загрязнения).

Техногенные илы отличаются от фонового аллювия иным соотношением основных минералого-геохимических форм нахождения тяжелых металлов, что, прежде всего, проявляется в заметном увеличении доли их подвижных соединений, способных переходить в водную фазу и усваиваться гидробионтами. Удельные концентрации подвижных форм многих металлов в техногенных илах не только близки валовым фоновым содержаниям, но часто превышают их. Для кадмия фиксируется резкое увеличение доли сорбционно-карбонатных форм (при существенном снижении доли органических форм). Для меди отмечается рост относительного содержания гидроксидных и (особенно при удалении от города) сорбционно-карбонатных форм нахождения. Для никеля наблюдается увеличение доли сорбционно-карбонатных и гидроксидных форм (при заметном снижении доли органических и кристаллических форм). Для свинца характерен заметный рост относительного содержания сорбционно-карбонатных и небольшое увеличение доли гидроксидных форм (при снижении количества кристаллических и силикатных форм). Ртуть в техногенных илах накапливается преимущественно в относительно подвижных формах. По мере удаления от источника загрязнения происходит снижение как валовых содержаний, так и удельных концентраций различных форм ртути. Отмечается достаточно выраженное закономерное изменение в соотношении различных форм вниз по потоку, проявляющееся в определенном, порой значимом увеличении относительной доли оксидных форм, в меньшей степени сульфатных, а также в снижении доли элементарной ртути. Это указывает на геохимическую трансформации форм ртути в процессе миграции, которая сопровождается ее выделением в водную массу. Доля прочносвязанных форм, как правило, не превышает 25–30%. Формы нахождения тяжелых металлов в техногенных илах вблизи источников загрязнения являются своего рода первичными формами, т. е. близки формам нахождения в осадочном материале (техногенной взвеси), поступающего в реки со сточными водами. Это указывает на существенную роль в формировании илов на этих участках русла процессов гидравлического (механического) осаждения техногенной взвеси. При удалении от источника загрязнения важную роль в осаждении переносимых водным потоком тяжелых металлов играют сорбционные процессы. Обычно вниз по течению наблюдается уменьшение относительной доли легкоподвижных форм нахождения металлов, а баланс (соотношение) их основных форм нахождения приближается к таковому в фоновом аллювии. Тем не менее в большинстве случаев потенциальный запас металлов, способных к даль-

нейшей трансформации и усвоению гидробионтами, в техногенных илах превышает общий пул химических элементов в фоновых условиях. Иловые воды зон техногенного загрязнения отличаются высокими концентрациями химических элементов и их соединений, существенно превышающими их уровни в придонных водах и фоновые содержания в речных водах. Это свидетельствует о наличии на границе вода/илы постоянного градиента концентрации их растворенных форм, направленного из отложений в воду. Для ртути установлена прямая зависимость ее содержания в иловой воде от концентрации в техногенных илах.

Техногенные илы характеризуются высокими значениями сухого остатка, высокой обменной кислотностью и значительными содержаниями обменных ионов. Если емкость катионного обмена фоновых аллювий составляет 4,84 мг-экв/100 г отложений, то техногенных илов возрастает в 3–10 раз, достигая 38–41 мг-экв/100 г. Наибольшие значения емкости обмена катионов закономерно характерны для отложений с низкими значениями pH. В составе обменных катионов доминирует (68–81% от суммы) кальций, доля обменного магния также значительна (32–36%). Количество обменного NH_4^+ заметно превышает содержание обменных натрия и калия. Техногенные илы отличаются повышенными содержаниями NO_3^- . Наблюдаемые колебания значений емкости поглощения обусловлены пространственными различиями вещественного состава отложений, а также количества и группового состава органического вещества. Основными носителями адсорбционных свойств техногенных илов являются аморфное и органическое вещество, гидроксиды железа, карбонатные и глинистые минералы.

Вторичные (диагенетические) преобразования техногенных илов могут быть связаны с трансформацией органической, карбонатной и илисто-глинистой составляющих, преобразованием соединений железа и формированием «свежих» гидроксидов Fe, Mn и Al и их гидрозолей, вторичных алюмосиликатов и аморфных минералов, с переходом аморфных гидроксидов Fe, Mn и Al в кристаллические, с потерей илами при их уплотнении несвязанной воды, с относительным увеличением содержания устойчивых титанистых минералов, а также в существенной мере с разубоживанием техногенного материала природным аллювием. Деструкция органического вещества, присутствующего в значительных количествах в техногенных илах, интенсифицирует процессы газообразования (CO_2 , H_2 , N_2 , H_2S , CH_4) в загрязненных водотоках. Образование газов в отложениях приводит к изменению физико-механических и химических свойств последних, увеличивает их эколого-токсикологическую опасность, влияет на поведение целого ряда химических элементов, в том числе, тяжелых металлов, изменяет газовый режим водотоков в зонах техногенного загрязнения. Газовыделение способствует переносу различных поллютантов из толщи отложений и придонных слоев в основной водный поток, является определенным источником поступления некоторых газов в атмосферу.

Таким образом, в прогнозе техногенные илы, концентрируя основную массу поллютантов, поступающих в реки промышленно-урбанизированных ландшафтов, представляют собой мощный источник вторичного загрязнения водной массы и поступления токсичных веществ в гидробионты, действие которого обеспечивается разнообразными физико-химическими, биохимическими и гидродинамическими процессами, протекающими в речных системах, в том числе непосредственно в отложениях и на границе придонная вода/ил. Руслу загрязненных рек представляют собой своеобразные природные лаборатории, позволяющие изучать литологические, физико-химические, геохимические и другие аспекты аллювиального литогенеза.

Это, в сущности, и определяет необходимость дальнейшего изучения современных речных отложений и, прежде всего, техногенных илов с учетом следующих положений:

- 1) донные отложения рек играют важную роль в формировании химического состава природных вод и определяют многие особенности экологии водных систем;
- 2) донные отложения рек служат надежным индикатором техногенного загрязнения; изучение их литолого-геохимических особенностей позволяет определить состав, устано-

вить масштабы и оценить интенсивность техногенного воздействия на водотоки, а также выявить структурно-морфологические особенности зон техногенного загрязнения;

3) масштабы и интенсивность техногенного осадконакопления в реках промышленно-урбанизированных районов настолько велики, что здесь формируется особый тип алювиальных отложений (техногенные илы, или технопель), которые определяют эколого-геохимические особенности речных систем, специфику проявления русловых процессов и представляют непосредственную угрозу всему живому;

4) техногенные илы, депонируя загрязняющие вещества, до определенной степени обезвреживают токсичные выбросы техногенеза, особенно на начальных этапах загрязнения; однако буферная способность илов по отношению к поллютантам не беспредельна; даже в случае полного прекращения поступления сточных вод в водный объект илы длительное время являются вторичным источником загрязнения водной массы, биоты, пойменных ландшафтов, а химические реакции и микробиологические процессы, происходящие в них, способствуют образованию подвижных (геохимически активных) и токсичных соединений многих поллютантов;

5) оценка экологического состояния речных систем должна проводиться с учетом вещественного состава, геохимических свойств и токсикологической опасности техногенных илов;

6) накопление техногенных илов в руслах и долинах рек с утилитарной точки зрения следует рассматривать как своего рода несанкционированное размещение в окружающей среде опасных отходов; в критических ситуациях необходимы изъятие и утилизация таких отложений, что обуславливает необходимость разработки экологически обоснованных методов и приемов ремедиации рек и технологий последующей утилизации загрязненного материала.

Литература

1. *Абрамович Д.И.* Река Пахра как пример малых рек. – М.: Изд-во АН СССР, 1946. – 52 с.
2. *Александрова Л.И.* Органическое вещество почвы и процессы его трансформации. – Л.: Наука, 1980. – 288 с.
3. *Алексеевский Н.И.* Формирование и движение речных наносов. – М.: Изд-во МГУ, 1998. – 202 с.
4. *Аммосова Я.М., Орлов Д.С., Садовникова Л.К.* Почвенные липоиды // Природа органического вещества современных и ископаемых осадков. – М.: Наука, 1973, с. 91–101.
5. *Артемьев В.Е.* Геохимия органического вещества в системе река-море. – М.: Наука, 1993. – 204 с.
6. *Бабенков Е.Д.* Очистка воды коагулянтами. – М.: Наука, 1977. – 356 с.
7. *Баранова А.Г., Бikuнова М.В., Каледа И.А.* К вопросу определения содержания в городских сточных водах тонкой взвеси // Тез. докл. обл. конф. «Повышение эффективности работы предприятий водоочистки и водоотведения». – Куйбышев, 1990, с. 13–14.
8. *Батулин В.П.* Петрографический анализ геологического прошлого по терригенным компонентам. – М. –Л.: Изд-во АН СССР, 1947. – 338 с.
9. *Бергер М.Г.* Терригенная минералогия. – М.: Недра, 1986. – 227 с.
10. *Беркович К.М., Чалов Р.С., Чернов А.В.* Экологическое русловедение. – М.: ГЕОС, 2002. – 332 с.
11. *Боровков В.С.* Русловые процессы и динамика речных потоков на урбанизированных территориях. – Л.: Гидрометеиздат, 1989. – 286 с.
12. *Бреховских В.Ф., Казмирук Т.Н., Казмирук В.Д.* Донные отложения Иваньковского водохранилища: состояние, состав, свойства. – М.: Наука, 2006. – 176 с.

13. Буренков Э.К., Янин Е.П., Кижаскин С.А. и др. Эколого-геохимическая оценка состояния окружающей среды г. Саранска. – М.: ИМГРЭ, 1993. – 115 с.
14. Бутаков Г.П., Голосов В.Н., Дедков А.П. и др. Малые реки как наиболее уязвимое звено речной сети // Эрозионные и русловые процессы. Вып. 2. – М.: Изд-во МГУ, 1996, с. 56–70.
15. Варшал Г.М., Кощеева И.Я., Сироткина И.С. и др. Изучение органических веществ поверхностных вод и их взаимодействия с ионами металлов // Геохимия, 1979, № 4, с. 598–607.
16. Вассоевич Н.Б. Основные закономерности, характеризующие органическое вещество современных и ископаемых осадков // Природа органического вещества современных и ископаемых осадков. – М.: Наука, 1973, с. 11–59.
17. Вернадский В.И. Избранные сочинения. Т. 1. – М.: Изд-во АН СССР, 1954. – 696 с.
18. Вернадский В.И. Избранные сочинения. Т. 2. – М.: Изд-во АН СССР, 1955. – 616 с.
19. Вернадский В.И. Избранные сочинения. Т. 4. Кн. 2. – М.: Изд-во АН СССР. 1960. – 651 с.
21. Виноградов А.П. Среднее содержание химических элементов в главных типах изверженных горных пород земной коры // Геохимия, 1962, № 7, с. 565–571.
21. Воейков А.И. Избранные сочинения. Т. IV. – М.: Изд-во АН СССР, 1957. – 358 с.
22. Войтинская Ю.А. Снижение гидравлических сопротивлений трубопроводов, транспортирующих воду // Водоснабжение и санитарная техника, 1973, № 5, с. 5–8.
23. Волох А.А., Колесов А.А., Чернова А.Е. Определение термоформ ртути методом атомной абсорбции // Геохимические исследования городских агломераций. – М., ИМГРЭ, 1998, с. 126–132.
24. Волох А.А., Янин Е.П. Использование термического атомно-абсорбционного анализа для оценки техногенных аномалий ртути в реках // Прикладная геохимия. Вып. 4: Аналитические исследования. – М.: ИМГРЭ, 2003, с. 279–288.
25. Воронкевич С.Д. Теоретические основы искусственного литогенеза // Теоретические основы инженерной геологии. – М.: Недра, 1985, с. 112–145.
26. Вредные химические вещества. Неорганические соединения V–VIII групп: Справ. изд. – Л.: Химия, 1989. – 592 с.
27. Гармаш Г.А., Гармаш Н.Ф. Влияние тяжелых металлов, вносимых в почву с осадком сточных вод, на урожайность пшеницы и качество продукции // Агрохимия, 1989, № 7, с. 69–75.
28. Гедройц К.К. Избранные сочинения в трех томах. Т. 1. – М.: Сельхозгиз, 1955. – 559 с.
29. Геохимические барьеры в зоне гипергенеза. – М.: Изд-во МГУ, 2002. – 395 с.
30. Гипергенные окислы железа в геологических процессах. – М.: Наука, 1975. – 207 с.
31. Глазовская М.А. Геохимия природных и техногенных ландшафтов СССР. – М.: Высшая школа, 1988. – 328 с.
32. Горбунов Н.И. Высокодисперсные минералы и методы их изучения. – М.: Изд-во АН СССР, 1963. – 302 с.
33. Горцев В. И. География Мордовской АССР. – Саранск: Мордов. кн. изд-во, 1970. – 132 с.
34. Грим Р. Минералогия и практическое использование глин: Пер. с англ. – М.: Мир, 1967. – 511 с.
35. Грин Г.Б., Демин А.П., Федорова Б.Г. Канал Иртыш-Караганда. – М.: Наука, 1987. – 153 с.
36. Громова Е.В. Минералогический состав осадков дельты р. Дона // ДАН СССР. 1953, т. 91, № 2, с. 393–395.

37. Данилов И.Д. Полярный литогенез. – М.: Недра, 1978. – 238 с.
38. Данюшевская А.И., Петрова В.И., Яшин Д.С. и др. Органическое вещество донных отложений полярных зон Мирового океана. – Л.: Недра, 1990. – 280 с.
39. Добровольский В.В. Гипергенез четвертичного периода. – М.: Мысль, 1966. – 238 с.
40. Драйвер Дж. Геохимия природных вод: Пер. с англ. – М.: Мир, 1985. – 440 с.
41. Евилевич А.З., Евилевич М.А. Утилизация осадков сточных вод. – Л.: Стройиздат, 1988. – 248 с.
42. Еськов Б.Г. Инженерно-геологические особенности аллювия Верхнего Днепра. – Киев: Наукова думка, 1970. – 156 с.
43. Ефремова С.В., Стафеев К.Г. Петрохимические методы исследования горных пород. – М.: Недра, 1985. – 511 с.
44. Жеребцов Ю.Д., Политиков М.И., Сикорский В.Ю. Технология ртутOMETрических поисков рудных месторождений. – М.: Недра, 1992. – 176 с.
45. Зайцева Е.Д. Емкость обмена катионов донных отложений северо-западной части Тихого океана // ДАН СССР, 1957, т. 113, № 5, с. 1106–1109,
46. Захарова Е.М. Минералогия россыпей. – М.: Недра, 1994. – 271 с.
47. Золошлаковые материалы и золоотвалы. – М.: Энергия, 1978. – 295 с.
48. Ивлиева О.В. Техногенная седиментация Таганрогского залива (Азовское море): Автореф. дис. канд. геол.-мин. н. – Ростов-на-Дону, 1997. – 23 с.
49. Кабата-Пендиас А., Пендиас Х. Микроэлементы в почвах и растениях: Пер. с англ. – М.: Мир, 1989. – 439 с.
50. Казанский Ю.П. Выветривание и его роль в осадконакоплении. – М.: Наука, 1969. – 127 с.
51. Каздым А.А. Аутигенные биоминералы культурных слоев и почвогрунтов // Минералогия и жизнь: биоминеральные гомологии: Докл. 3 Междунар. семинара. Сыктывкар, 5-8 июня, 2000. – Сыктывкар: Геопринт, 2000, с. 93–94.
52. Каздым А.А. Техногенные минералы культурных слоев города // Минералогия техногенеза – 2001. – Миасс: ИМин УрО РАН, 2001, с. 40–61.
53. Каздым А.А. Культурный слой как один из видов техногенного литогенеза и его литогеохимические особенности // Минералогия техногенеза – 2002. – Миасс: ИМин УрО РАН, 2002, с. 226–247.
54. Караганда. Карагандинская область: Энциклопедия. – Алма-Ата: Гл. ред. Казахской советской энциклопедии, 1986. – 713 с.
55. Карасик М.А., Кирикилица С.И., Герасимова Л.И. Атмогеохимические методы поисков рудных месторождений. – М., Недра, 1986. – 247 с.
56. Ковда В.А. Биогеохимия почвенного покрова. – М.: Наука, 1985. – 261 с.
57. Кононова М.М. Органическое вещество почвы. – М.: Изд-во АН СССР, 1963. – 314 с.
58. Кононова М.М., Бельчикова Н.П. Ускоренные методы определения состава гумуса минеральных почв // Почвоведение, 1961, № 10, с. 75–87.
59. Котлов Ф.В. Изменение геологической среды под влиянием деятельности человека. – М.: Наука, 1978. – 264 с.
60. Кудрявцева Д.Д. Физико-химические свойства донных (иловых) отложений Волжского отрога Рыбинского водохранилища // Тр. Биол. станции Борок, 1950, вып. 1, с. 97–104.
61. Кузнецов В.А. Геохимия аллювиального литогенеза. – Минск: Наука и техника, 1973. – 280 с.
62. Кузнецов В.А. Геохимия речных долин. – Минск: Наука и техника, 1986. – 303 с.
63. Кузнецов В.А. Геохимические барьеры и их положение в речных долинах // Литасфера, 1998, № 8, с. 27–33.

64. *Лазаренко А.А.* Литология аллювия равнинных рек гумидной зоны. – М.: Наука, 1964. – 236 с.
65. *Латыпова В.З., Селиваноская С.Ю.* Некоторые аспекты нормирования качества и утилизации осадков сточных вод // Экологическая химия, 1999, 8, № 2, с. 119–129.
66. *Лёр Р.* Переработка и использование сельскохозяйственных отходов: Пер. с англ. – М.: Колос, 1979. – 415 с.
67. *Линник П.Н., Набиванец Б.И.* Формы миграции металлов в пресных поверхностных водах. – Л.: Гидрометеиздат, 1986. – 270 с.
68. *Лубченко И.Ю.* Геохимия свинца в осадках современных водоемов. – М.: Наука, 1977. – 78 с.
69. *Лукашев В.К., Окунь Л.В.* Загрязнение тяжелыми металлами окружающей среды г. Минска. – Минск: ИГН АНБ, 1996. – 80 с.
70. *Лунев Б.С.* Дифференциация осадков в современном аллювии. Пермь: Изд-во Пермского ун-та, 1967. – 333 с.
71. *Маккавеев Н.И.* Русло реки и эрозия в ее бассейне. – М.: Изд-во АН СССР, 1955. – 348 с.
72. *Маккавеев Н.И., Чалов Р.С.* Русловые процессы. – М.: Изд-во МГУ, 1986. – 264 с.
73. *Малые реки (Вопросы географии, сб. 118).* – М.: Мысль, 1981. – 223 с.
74. *Манская С.М., Кодина Л.А.* Геохимия лигнина. – М.: Недра, 1975. – 232 с.
75. *Мартынова М.В.* Донные отложения как составляющая лимнических экосистем. – М.: Наука, 2010. – 243 с.
76. *Марш Г.* Человек и Природа или о влиянии человека на изменение физико-географических условий природы: Пер. с англ. – СПб.: Изд. Полякова и К^о, 1866. – 587 с.
77. *Мейсон Б.* Основы геохимии: Пер. с англ. – М.: Недра, 1971. – 312 с.
78. *Методическое руководство по петрографо-минералогическому изучению глин.* – М.: Госгеолтехиздат, 1957. – 448 с.
79. *Милло Ж.* Геология глин: Пер. с фр. – М.: Недра, 1968. – 359 с.
80. *Мирихулава Ц.Е.* Основы физики и механики эрозии русел. – Л.: Гидрометеиздат, 1988. – 303 с.
81. *Морозов А.Н.* Особенность концепции и особенности местных методик, используемых для вычисления водопотребления растений и графиков полива, ФАО в НИЦ МКВК, 1997 // http://water-salt.narod.ru/rosk_met.htm.
82. *Мур Дж., Рамамурти С.* Тяжелые металлы в природных водах: Контроль и оценка влияния: Пер. с англ. – М.: Мир, 1987. – 288 с.
83. *Никаноров А.М., Страдомская А.Г.* Химический состав органических и минеральных веществ иловых донных отложений незагрязненных водных объектов // Водные ресурсы, 2006, № 1, с. 71–77.
84. *Новокрещёнов А.П., Волох А.А.* Возможности применения термоформ ртути в экологическом мониторинге // Эколого-геохимические проблемы ртути. – М.: ИМГРЭ, 2000, с. 125–129.
85. *Огородникова Е.Н., Ковылин Ю.А., Николаева С.К.* Минеральный состав зол гидроудаления Березовской ГРЭС – источник загрязнения природной среды // Геоэкология, 1994, № 2, с. 58–66.
86. *Оллиер К.* Выветривание: Пер. с англ. – М.: Недра, 1987. – 348 с.
87. *Опекунов А.Ю.* Особенности техногенного загрязнения донных осадков водотоков в условиях сульфат-редукции // Экологические проблемы бассейнов крупных рек – 2: Тез. докл. Междунар. конф., Тольятти, 14–18 сент., 1998. – Тольятти, 1998, с. 152–153.
88. *Опекунов А.Ю.* К вопросу классификации техногенных илов // Сергеевские чтения. Вып. 6: Инженерная геология и охрана геологической среды. – М.: ГЕОС, 2004, с. 86–90.
89. *Опекунов А.Ю.* Аквальный техноседиментогенез. – СПб.: Наука, 2005. – 278 с.

90. *Опекунов А.Ю., Холмянский М.А.* Техноседиментогенез – формирование новейших осадочных образований // Тез. докл. II Междунар. сов. «Геохимия биосферы». – Новороссийск, 1999, с. 25–25.
91. *Орлов Д.С., Гришина Л.А.* Практикум по химии гумуса. – М.: Изд-во МГУ, 1981. – 272 с.
92. *Осовецкий Б.М.* О связи минерального состава тяжелой фракции аллювиальных отложений с их гранулометрией // Литология и полезные ископаемые, 1974, № 1, с. 96–109.
93. *Осовецкий Б.М.* Вещественный состав современного аллювия р. Кубани и условия его формирования // Литология и полезные ископаемые, 1977, № 1, с. 66–80.
94. *Осовецкий Б.М.* Тяжелая фракция аллювия. – Иркутск: Изд-во Иркутского ун-та, 1986. – 259 с.
95. *Осовецкий Б.М.* Дробная гранулометрия аллювия. – Пермь: Изд-во Пермского ун-та, 1993. – 343 с.
96. *Осовецкий Б.М.* Геохимические исследования по тяжелым минералам. – Пермь: Изд-во Пермского ун-та, 2003. – 192 с.
97. *Осовецкий Б.М., Меньшикова Е.А.* Миграция техногенных компонентов в речных долинах и ее влияние на состояние экосистем // Вестник Пермского ун-та. Экология – Пермь, 1996, с. 113–128.
98. *Охманович В.Ф.* Водные ресурсы Казахстана и Карагандинско-Темиртауской агломерации и их использование // Вопросы географии Казахстана, 1968, вып. 14, с. 74–82.
99. *Павлов А.П.* Избранные сочинения. Вып. 1. – М.: Изд-во МОИН, 1948. – 216 с.
100. *Паламарчук И.К.* О составе обменных катионов в грунтах днепровских водохранилищ // Гидробиологический журнал, 1972, 8, № 5, с. 75–79.
101. *Поликарпочкин В.В.* Вторичные ореолы и потоки рассеяния. – Новосибирск, 1976. – 407 с.
102. *Поляков С.С.* Состав и свойства моренных отложений Московской области // Уч. зап. МГУ. Грунтоведение, 1956, вып. 8, с. 61–84.
103. *Пономарева В.В., Плотникова Т.А.* Методика и некоторые результаты фракционирования гумуса черноземов // Почвоведение, 1968, № 11, с. 104–117.
104. *Постникова В.П., Яхонтова Л.К.* Минералогия зоны гипергенеза оловорудных месторождений Комсомольского района. – Владивосток: ДВНЦ АН СССР, 1984. – 124 с.
105. *Потапов С.С., Потапов Д.С., Блинов С.М.* Формирование современных техногенных конгломератов // Уральский геологический журнал, 2004, № 2, с. 157–163.
106. Предельно-допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования: Гигиенические нормативы. – М.: Минздрав России, 1998. – 126 с.
107. *Разенкова Н.И., Волох А.А.* Виды и формы ртути в природных и антропогенных объектах // Эколого-геохимические проблемы ртути. – М.: ИМГРЭ, 2000, с. 99–108.
108. *Разенкова Н.И., Самойлова Ю.С.* Ртуть в зоне окисления. – М.: Недра, 1975. – 73 с.
109. *Разенкова Н.И., Филиппова Т.В., Янин Е.П.* О формах нахождения тяжелых металлов в техногенном потоке // Методы изучения техногенных геохимических аномалий. – М.: ИМГРЭ, 1984, с. 66–69.
110. *Разенкова Н.И., Янин Е.П.* Трансформация состава органического вещества речных отложений в зоне техногенного воздействия // Прикладная геохимия: Вып. 6: Экологическая геохимия Москвы и Подмосковья. – М.: ИМГРЭ, 2004, с. 221–226.
111. *Ревич Б.А., Саэт Ю.Е., Смирнова Р.С., Сорокина Е.П.* Методические рекомендации по геохимической оценке загрязнения территорий городов химическими элементами. – М.: ИМГРЭ, 1982. – 112 с.
112. *Реклю Э.* Земля. Описание жизни Земного шара. В 12 т. Т. 4: Пер. с франц. – М.: Изд. Т-ва И.Д. Сытина, 1914. – 144 с.

113. Ресурсы поверхностных вод СССР. Т. 10. Кн. 1. – М.: Гидрометеиздат, 1973. – 476 с.
114. Ресурсы поверхностных вод СССР. Т. 10. Кн. 2. – М.: Гидрометеиздат, 1973. – 499 с.
115. *Розанов Л.Л.* Теоретические основы геотехноморфологии. – М.: ИГРАН СССР, 1990. – 189 с.
116. *Ронов А.Б., Михайловская М.С., Солодкова И.И.* Эволюция химического и минералогического состава песчаных пород // *Химия земной коры*. Т. 1. – М.: Изд-во АН СССР 1963, 4 с. 201–252.
117. *Ронов А.Б., Ярошевский А.А.* Новая модель химического строения земной коры // *Геохимия*, 1976, № 12, с. 1763–1795.
118. Ртуть. Критерии санитарно-гигиенического состояния окружающей среды. – М.: Медицина, 1979. – 149 с.
119. Руслевой режим рек Северной Евразии. – М.: Географ. ф-т МГУ, 1995. – 336 с.
120. *Рухин Л.Б.* Основы литологии. – Л.: Недра, 1969. – 703 с.
121. *Савченко В.В., Шиманович С.Л., Колосова Т.Е., Мурашко Л.И.* Техногенные образования в современном аллювии Березины // *Літасфера*, 1995, № 3, с. 92–97.
122. *Сает Ю.Е.* Антропогенные геохимические аномалии (особенности, методика изучения и экологическое значение): Автореф. дис.... д-ра геол.-мин. н. – М.: ИМГРЭ, 1982. – 53 с.
123. *Сает Ю.Е., Алексинская Л.Н., Янин Е.П.* Методические рекомендации по геохимической оценке загрязнения поверхностных водотоков химическими элементами. – М.: ИМГРЭ, 1982. – 74 с.
124. *Сает Ю.Е., Ачкасов А.И., Башаркевич И.Л., Онищенко Т.Л., Саркисян С.Ш., Трефилова Н.Я., Янин Е.П.* Геохимические особенности сельскохозяйственных территорий // *Проблемы геохимической экологии*. – М.: Наука, 1991, с. 147–171.
125. *Сает Ю.Е., Несвижская Н.И.* Изучение форм нахождения элементов во вторичных ореолах рассеяния. – М.: ВИЭМС, 1974. – 45 с.
126. *Сает Ю.Е., Ревич Б.А., Янин Е.П. и др.* Геохимия окружающей среды. – М.: Недра, 1990. – 335 с.
127. *Сает Ю.Е., Янин Е.П.* Геохимические закономерности образования антропогенных потоков рассеяния химических элементов в малых реках // *Методы изучения техногенных геохимических аномалий*. – М.: ИМГРЭ, 1984, с. 31–44.
128. *Сает Ю.Е., Янин Е.П.* Методические рекомендации по геохимической оценке состояния поверхностных вод. – М.: ИМГРЭ, 1985. – 48 с.
129. *Сает Ю.Е., Янин Е.П.* О комплексном составе техногенных гидрохимических аномалий // *Водные ресурсы*, 1991, № 2, с. 135–140.
130. *Сает Ю.Е., Янин Е.П., Григорьева О.Г., Сорокина Е.П.* Микроэлементы в донных отложениях рек как индикаторы загрязнения антропогенных ландшафтов // *Геохимические методы мониторинга*. – Минск: Наука и техника, 1980, с. 95–108.
131. *Силаев В.И., Сокерин М.Ю., Тихомиров В.Д. и др.* Гидроксиды марганца в аллювии как пример аквагенного минералообразования // *Литология и полезные ископаемые*, 2000, № 4, с. 364–375.
132. *Синельников В.Е.* Механизм самоочищения водоемов. – М.: Стройиздат, 1980. – 111 с.
133. *Снищенко Б.Ф.* Руслевой процесс на урбанизированных участках рек // *Гидрологические аспекты урбанизации*. – М.: МФГО СССР, 1978, с. 51–60.
134. *Сорокина Е.П.* Геохимическая структура техногенных ореолов промышленных зон различного типа // *Новые области применения геохимических методов*. – М.: ИМГРЭ, 1981, с. 8–13.
135. *Сорокина Е.П.* Картографирование техногенных аномалий в целях геохимической оценки урбанизированных территорий // *Вопросы географии*, 1983, № 120, с. 55–67.

136. *Сорокина Е.П., Агальцова Е.Б., Григорьева О.Г., Саев Ю.Е.* Выявление геохимических ассоциаций элементов как метод исследования техногенных аномалий // Миграция загрязняющих веществ в почвах и сопредельных средах. – Л.: Гидрометеиздат, 1980, с. 91–99.
137. *Сорокина Е.П., Кулачкова О.Г., Онищенко Т.Л.* Сравнительный геохимический анализ воздействия на окружающую среду промышленных предприятий различного типа // Методы изучения техногенных геохимических аномалий. – М.: ИМГРЭ, 1984, с. 9–20.
138. Состав и свойства золы и шлака ТЭС. Справ. пособие. – Л.: Энергоатомиздат, 1985. – 285 с.
139. *Спицын А.Н., Фекличев В.Г.* Исследование химико-минерального состава и свойств высококремнистой золы золоотвалов ТЭЦ // Зап. ВМО, 1995, № 3, с. 86–95.
140. Справочник по водным ресурсам СССР. Т. 13: Северный Казакстан. – Л.: ГГИ, 1933. – 950 с.
141. *Станкеев Е.А.* Генетическая минералогия. – М.: Недра, 1986. – 272 с.
142. Сток наносов. Его изучение и географическое распределение. – Л.: Гидрометеиздат, 1977. – 240 с.
143. *Страхов Н.М.* Типы литогенеза и их эволюция в истории Земли. – М.: Госгеолтехиздат, 1963. – 535 с.
144. *Страхов Н.М.* Избранные труды. Общие проблемы геологии, литологии и геохимии. – М.: Наука, 1983. – 640 с.
145. *Страхов Н.М., Бродская Н.Г., Князева Л.М. и др.* Образование осадков в современных водоемах. – М.: Изд-во АН СССР, 1954. – 791 с.
146. *Сундборг О.* Проблемы осадконакопления в речных бассейнах // Природа и ресурсы, 1983, № 2, с. 12–24.
147. *Сундуков В. М.* Водные богатства Мордовской АССР и их использование. – Саранск: Мордов. кн. изд-во, 1955. – 52 с.
148. *Таусон В.Л., Гелетий В.Ф., Меньшиков В.И.* Уровни содержания, характер распределения и формы нахождения ртути как индикаторы источников ртутного загрязнения природной среды // Химия в интересах устойчивого развития, 1995, № 1–2, с. 151–159.
149. Типы седиментогенеза и литогенеза и их эволюция в истории Земли. Мат-лы 5-го Всерос. литологического сов. (Екатеринбург, 14–16 октября 2008 г.). – Екатеринбург: ИГГ УрО РАН, 2008, т. 1 – 451 с., т. 2. – 498 с.
150. *Тришина Т.А., Ульянов В.Ф.* Сельскохозяйственное использование ОСВ // Химизация сельского хозяйства, 1992, № 1, с. 94–99.
151. *Туровский И.С.* Обработка осадков сточных вод. – М.: Стройиздат, 1988. – 256 с.
152. *Ферсман А.Е.* Геохимия. Т. 2. – Л.: ОНТИ-Химтеорет, 1934. – 254 с.
153. *Ферсман А.Е.* Геохимия: Т. 3. – Л.: Госхимтехиздат, 1937. – 503 с.
154. Химия промышленных сточных вод: Пер. с англ. – М.: Химия, 1983. – 360 с.
155. *Хрусталева Ю.П., Беспалова Л.А., Ивлиева О.В.* Роль техногенного материала в седиментогенезе Азовского моря // Литология и полезные ископаемые, 1999, № 1, с. 3–11.
156. *Хрусталева Ю.П., Ивлиева О.В.* Техногенная составляющая твердого стока рек Азовского моря // Водные ресурсы, 2000, № 4, с. 466–468.
157. *Чалов Р.С.* Русловедение: теория, география, практика. Т. 1: Русловые процессы: факторы, механизмы, формы проявления и условия формирования речных русел. – М.: Изд-во ЛКИ, 2008. – 608 с.
158. *Чухров Ф.В.* Коллоиды в земной коре. – М.: Изд-во АН СССР, 1955. – 671 с.
159. *Цыпленков В.П.* Быстрый колориметрический метод определения содержания гумуса в почвах и почвенных растворах // Почвоведение, 1963, № 10, с. 91–95.
160. *Шанцер Е.В.* Очерки учения о генетических типах континентальных осадочных образований. – М.: Наука, 1966. – 240 с.
161. Экологическая химия: Пер с нем. – М.: Мир. 1996. – 396 с.

162. Янин Е.П. Изучение химического состава донных отложений водотоков при санитарном контроле качества поверхностных вод // Мат-лы научн.-техн. конф. «Актуальные вопросы гигиены труда». – М., 1980, с. 76–81.
163. Янин Е.П. Антропогенные потоки рассеяния химических элементов в поверхностных водотоках // Исследование окружающей среды геохимическими методами. – М.: ИМГРЭ, 1982, с. 43–56.
164. Янин Е.П. Особенности формирования стока взвешенных наносов малых рек в условиях техногенеза // Выявление зон загрязнения окружающей среды токсичными химическими элементами. – Челябинск: УДНТП, 1984, с. 19–20.
165. Янин Е.П. Геохимические особенности малых рек сельскохозяйственных ландшафтов // География и природные ресурсы, 1985, № 1, с. 167–168.
166. Янин Е.П. Структурно-морфологические особенности антропогенных потоков рассеяния химических элементов в донных отложениях малых рек // Геохимия техногенеза, ч. II. – Иркутск: СибГЕОХИ, 1985, с. 112–115.
167. Янин Е.П. Геохимические закономерности формирования антропогенных потоков рассеяния химических элементов в малых реках: Автореф. дис... канд. геол.-мин. н. – М.: ИМГРЭ, 1985. – 25 с.
168. Янин Е.П. Техногенные потоки рассеяния химических элементов в донных отложениях поверхностных водотоков // Советская геология, 1988, № 10, с. 101–109.
169. Янин Е.П. Биогеохимическая индикация загрязнения водных систем ртутью // Биогеохимические методы при изучении окружающей среды. – М.: ИМГРЭ, 1989, с. 35–37.
170. Янин Е.П. Ртуть в ирригационных ландшафтах поймы реки Нуры в условиях интенсивного промышленного воздействия // Биогеохимические методы при изучении окружающей среды. – М.: ИМГРЭ, 1989, с. 15–25.
171. Янин Е.П. Экогеохимическая оценка загрязнения реки Нуры ртутью. – М.: ИМГРЭ, 1989. – 43 с.
172. Янин Е.П. Гидрохимические исследования городских агломераций // Экологическая геохимия городских агломераций. – М.: Геоинформмарк, 1991, с. 45–68.
173. Янин Е.П. Ртуть в окружающей среде промышленного города. – М.: ИМГРЭ, 1992. – 169 с.
174. Янин Е.П. Экологическая геохимия горнопромышленных территорий. – М.: Геоинформмарк. 1993. – 50 с.
175. Янин Е.П. Особенности поступления и распределения ртути в воде р. Нуры (Центральный Казахстан) // Геоэкологические исследования и охрана недр, 1993, вып. 3, с. 15–24.
176. Янин Е.П. Геохимические особенности и экологическое значение техногенных илов // Разведка и охрана недр, 1994, № 5, с. 35–37.
177. Янин Е.П. Тяжелые металлы в эпифитовзвеси – индикаторы техногенного загрязнения рек // Разведка и охрана недр, 1995, № 6, с. 27–28.
178. Янин Е.П. Геохимические особенности осадков сточных вод промышленного города. – М.: ИМГРЭ, 1996. – 41 с.
179. Янин Е.П. Асбест в окружающей среде. (Введение в экологическое асбестоведение). – М.: ИМГРЭ, 1997. – 176 с.
180. Янин Е.П. Полихлорированные бифенилы в окружающей среде (экологогигиенические аспекты). – М.: Диалог-МГУ, 1997. – 35 с.
181. Янин Е.П. Электротехническая промышленность и окружающая среда (эколого-геохимические аспекты). – М.: Диалог-МГУ, 1998. – 281 с.
182. Янин Е.П. Введение в экологическую геохимию. – М.: ИМГРЭ, 1999. – 68 с.
183. Янин Е.П. Принципы и методические основы эколого-геохимических исследований // Отечественная геология, 1999, № 1, с. 54–58.

184. Янин Е.П. Техногенез и эколого-геохимические аспекты аллювиального осадконакопления в реках промышленно-урбанизированных территорий // Геол. вестник Центр. районов России, 1999, № 4, с. 41–47.
185. Янин Е.П. Эпифитовзвесь – индикатор загрязнения речных систем тяжелыми металлами // Водные ресурсы, 1999, т. 26, № 6, с. 731–734.
186. Янин Е.П. Ртуть в осадках городских сточных вод // Эколого-геохимические проблемы ртути. – М.: ИМГРЭ, 2000, с. 143–152.
187. Янин Е.П. Ртуть в эпифитовзвеси реки Нуры (Казахстан) как индикатор техногенного загрязнения // Геология и геофизика, 2000, № 7, с. 1074–1077.
188. Янин Е.П. Эколого-геохимические аспекты аллювиального осадконакопления в реках промышленно-урбанизированных территорий // Междунар. конф. «Экологическая геология и рациональное недропользование, 16–18 мая 2000 г., Санкт-Петербург. Научн. чтения им. акад. Ф.Ю. Левинсона-Лессинга. Мат-лы конф. – СПб., 2000, с. 395–396.
189. Янин Е.П. Изменение гранулометрического состава и минералогических особенностей донных отложений малых рек в условиях техногенеза // Геол. вестник Центр. районов, 2001, № 1, с. 56–60.
190. Янин Е.П. Эколого-геохимические аспекты аллювиального осадкообразования в городских агломерациях // Прикладная геохимия. Вып. 2. Экологическая геохимия. – М.: ИМГРЭ, 2001, с. 389–414.
191. Янин Е.П. Источники и пути поступления загрязняющих веществ в реки промышленно-урбанизированных районов // Научные и технические аспекты охраны окружающей среды, 2002, № 6, с. 2–56.
192. Янин Е.П. Русловые отложения равнинных рек (геохимические особенности условий формирования и состава). – М.: ИМГРЭ, 2002. – 139 с.
193. Янин Е.П. Техногенные геохимические ассоциации в донных отложениях малых рек (состав, особенности, методы оценки). – М.: ИМГРЭ, 2002. – 52 с.
194. Янин Е.П. Техногенные речные илы в зоне влияния промышленного города (формирование, состав, геохимические особенности). – М.: ИМГРЭ, 2002. – 100 с.
195. Янин Е.П. Эколого-геохимическая оценка состояния окружающей среды города Саранска. Состав техногенного загрязнения // Экологический вестник Мордовии, 2002, № 1, с. 25–33.
196. Янин Е.П. Эпифитовзвесь – новый индикатор загрязнения речных систем тяжелыми металлами. – М.: ИМГРЭ, 2002. – 51 с.
197. Янин Е.П. История одной научной программы (В.В. Докучаев – инициатор комплексных исследований окружающей среды городских агломераций). – М.: ИМГРЭ, 2003. – 56 с.
198. Янин Е.П. Промышленная пыль в городской среде (геохимические особенности и экологическая оценка). – М.: ИМГРЭ, 2003. – 82 с.
199. Янин Е.П. Тяжелые металлы в малой реке в зоне влияния промышленного города. – М.: ИМГРЭ, 2003. – 89 с.
200. Янин Е.П. Экологическая геохимия и проблемы биогенной миграции химических элементов 3-го рода // Техногенез и биогеохимическая эволюция таксонов биосферы (Тр. Биогеохим. лаб., т. 24). – М.: Наука, 2003, с. 37–75.
201. Янин Е.П. Источники и пути поступления тяжелых металлов в реки агроландшафтов. – М.: ИМГРЭ, 2004. – 40 с.
202. Янин Е.П. Источники и пути поступления тяжелых металлов в реки сельскохозяйственных районов // Экологическая экспертиза, 2004, № 4, с. 67–90.
203. Янин Е.П. Органические вещества техногенного происхождения в водах городских рек // Экологическая экспертиза, 2004, № 4, с. 42–67.
204. Янин Е.П. Особенности распределения тяжелых металлов в воде малой реки в зоне влияния промышленного города // Докл. III Междунар. научн.-практ. конф. «Тяже-

лые металлы, радионуклиды и элементы-биофилы в окружающей среде» (7–9 октября 2004 г.). Т. 1. – Семипалатинск, 2004, с. 218–222.

205. Янин Е.П. Петрохимический состав и минералогические особенности техногенных илов р. Нуры // Докл. III Междунар. научн.-практ. конф. «Тяжелые металлы, радионуклиды и элементы-биофилы в окружающей среде» (7–9 октября 2004 г.). Т. 1. – Семипалатинск, 2004, с. 211–217.

206. Янин Е.П. Промышленная пыль (разновидности, источники, химический состав) // Научные и технические аспекты охраны окружающей среды, 2004, № 6, с. 2–107.

207. Янин Е.П. Тальк в окружающей среде (эколого-гигиенические аспекты практического использования) // Экологическая экспертиза, 2004, № 4, с. 20–25.

208. Янин Е.П. Техногенные илы в реках Московской области (геохимические особенности и экологическая оценка). – М.: ИМГРЭ, 2004. – 95 с.

209. Янин Е.П. Химический состав и минералогические особенности техногенных речных илов // Прикладная геохимия. Вып. 6. Экологическая геохимия Москвы и Подмосквья. – М.: ИМГРЭ, 2004, с. 195–221.

210. Янин Е.П. Химический состав и минералогические особенности техногенных илов реки Нуры. – М.: ИМГРЭ, 2004. – 22 с.

211. Янин Е.П. Гранулометрический состав техногенных речных илов и его эколого-геохимическая роль // Прикладная геохимия. Вып. 7. Кн. 2. – М.: ИМГРЭ, 2005, с. 281–288.

212. Янин Е.П. Использование эпифитовзвеси для выявления и оценки техногенного загрязнения рек химическими элементами // Экологические системы и приборы, 2005, № 11, с. 15–22.

213. Янин Е.П. Источники и особенности загрязнения речных систем в горнорудных районах // Научные и технические аспекты охраны окружающей среды, 2005, № 1, с. 2–33.

214. Янин Е.П. Гранулометрический состав техногенных илов реки Инсар и его изменения в зоне влияния города Саранска // Тяжелые металлы и радионуклиды в окружающей среде. Мат-лы IV междунар. научн.-практ. конф. СГПИ, 19–21 октября 2006 г. Т. 2. – Семипалатинск, 2006, с. 301–309.

215. Янин Е.П. Изменение химического состава и техногенная метаморфизация речных вод в промышленно-урбанизированных районах // Научные и технические аспекты охраны окружающей среды, 2006, № 3, с. 2–27.

216. Янин Е.П. Общие условия и основные факторы формирования водного стока в городских ландшафтах // Проблемы окружающей среды и природных ресурсов, 2006, № 9, с. 73–111.

217. Янин Е.П. Органические поллютанты в техногенных речных илах // Научные и технические аспекты охраны окружающей среды, 2006, № 5, с. 2–26.

218. Янин Е.П. Техногенные геохимические ассоциации в донных отложениях малых рек Московской области (состав, особенности, методы оценки) // Экологические системы и приборы, 2006, № 3, с. 24–33.

219. Янин Е.П. Формы нахождения тяжелых металлов в техногенных илах реки Пахры // Геохимия биосферы: Докл. Междунар. научн. конф. Москва, 15–18 ноября 2006 г. – Смоленск: Ойкумена, 2006, с. 395–396.

220. Янин Е.П. Коррозия металлов и металлических конструкций как источник загрязнения окружающей среды // Проблемы окружающей среды и природных ресурсов, 2007, № 6, с. 46–92.

221. Янин Е.П. Особенности минерального состава русловых отложений реки Пахры (Московская область) в зонах техногенного воздействия // Бюлл. МОИП. Отдел Геол., 2007, 82, вып. 5, с. 48–55.

222. Янин Е.П. Поверхностный сток с городских территорий как источник загрязнения речных систем // Научные и технические аспекты охраны окружающей среды, 2007, № 4, с. 2–104.

223. Янин Е.П. Роль техногенеза в формировании минерального состава речных отложений (на примере р. Пахры, Московская область) // Экологические системы и приборы, 2007, № 5, с. 34–41.
224. Янин Е.П. Формирование и геохимические особенности техногенных речных илов (на примере рек Инсар и Алатырь, Республика Мордовия) // Проблемы окружающей среды и природных ресурсов, 2007, № 7, с. 71–86.
225. Янин Е.П. Асбест в водных объектах (источники поступления и особенности распределения) // Проблемы окружающей среды и природных ресурсов, 2008, № 11, с. 77–108.
226. Янин Е.П. Особенности состава органического вещества русловых отложений малых рек в зонах техногенного загрязнения // Экологические системы и приборы, 2008, № 2, с. 18–20.
227. Янин Е.П. Платиновые металлы в окружающей среде (распространенность, источники, техногенное загрязнение, рециклинг) // Научные и технические аспекты охраны окружающей среды, 2008, № 5, с. 2–94.
228. Янин Е.П. Радионуклиды в осадках городских сточных вод (источники, распределение, поступление в водные системы) // Научные и технические аспекты охраны окружающей среды, 2008, № 6, с. 81–122.
229. Янин Е.П. Роль техногенеза в формировании минерального состава речных отложений // Электронный научно-информационный журнал «Вестник Отделения наук о Земле РАН», 2008, №1 (26) (ISSN 1819 – 6586) // URL: http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h_dgggms/1-2008/informbul-1_2008/geoecol-6.pdf.
230. Янин Е.П. Экологическая роль и биогеохимические особенности речной эпитовзвеси в условиях техногенного загрязнения // Научные и технические аспекты охраны окружающей среды, 2008, № 6, с. 2–14.
231. Янин Е.П. Гранулометрический состав донных отложений реки Пахры в зоне влияния города Подольска // Проблемы окружающей среды и природных ресурсов, 2009, № 9, с. 56–61.
232. Янин Е.П. Ил // Новая Российская энциклопедия: В 12 т. Том 6 (2). – М.: ООО «Издательство «Энциклопедия»: ИД «ИНФРА-М», 2009, с. 266.
233. Янин Е.П. Осадки городских сточных вод как источник биологического загрязнения окружающей среды // Экологическая экспертиза, 2009, № 2, с. 48–77.
234. Янин Е.П. Особенности гранулометрического состава русловых отложений малой реки в зоне влияния промышленного города // Изв. вузов. Геология и разведка, 2009, № 3, с. 69–74.
235. Янин Е.П. Особенности распределения химических элементов в почвах промышленных зон // Проблемы окружающей среды и природных ресурсов, 2009, № 9, с. 62–69.
236. Янин Е.П. Оценка интенсивности техногенного загрязнения малых рек химическими элементами по их накоплению в донных отложениях // Экономика природопользования, 2009, № 5, с. 87–94.
237. Янин Е.П. Петрохимический состав речных отложений и его использование для идентификации зон техногенного загрязнения // Проблемы окружающей среды и природных ресурсов, 2009, № 9, с. 50–55.
238. Янин Е.П. Принципы, методы и задачи эколого-геохимических исследований в системе государственного мониторинга геологической среды // Научные и технические аспекты охраны окружающей среды, 2009, № 5, с. 69–75.
239. Янин Е.П. Роль техногенеза в формировании гранулометрического состава речных отложений // Экологические системы и приборы, 2009, № 5, с. 32–37.
240. Янин Е.П. Техногенез и его роль в формировании минерального состава речных отложений // Проблемы окружающей среды и природных ресурсов, 2009, № 9, с. 3–50.

241. Янин Е.П. Техногенные геохимические ассоциации в донных отложениях малых рек агроландшафтов (формирование, состав, экологическая оценка) // Теоретическая и прикладная экология, 2009, № 1, с. 66–71.
242. Янин Е.П. Органическое вещество в техногенных речных илах // Успехи органической геохимии: Мат-лы Всерос. науч. конф. (11–15 окт. 2010 г.). – Новосибирск : ИНГГ СО РАН, 2010, с. 364–366.
243. Янин Е.П. Особенности накопления никеля в техногенных речных илах // Проблемы окружающей среды и природных ресурсов, 2010, № 5, с. 71–76.
244. Янин Е.П. Особенности накопления свинца в донных отложениях малой реки в зоне влияния промышленного города // Экологические системы и приборы, 2010, № 1, с. 18–20.
245. Янин Е.П. Особенности накопления тяжелых металлов в техногенных илах устьевых зон малых водотоков // Проблемы окружающей среды и природных ресурсов, 2010, № 6, с. 86–90.
246. Янин Е.П. Особенности распределения и оценка миграционной подвижности меди в техногенных речных илах (на примере р. Пахры, Московская область) // Проблемы окружающей среды и природных ресурсов, 2010, № 6, с. 90–96.
247. Янин Е.П. Техногенные геохимические преобразования речных систем и их учет при организации водопользования // Экономика природопользования, 2010, № 4, с. 34–37.
248. Янин Е.П. Техногенный седиментогенез в реках промышленно-урбанизированных районов и проблемы рационального водопользования // Экономика природопользования, 2010, № 4, с. 52–55.
249. Янин Е.П. Химические элементы в русловых отложениях малых рек агроландшафтов (оценка интенсивности накопления и экологической значимости) // Аграрная Россия, 2010, № 4, с. 27–30.
250. Янин Е.П. Экологическая геохимия: предмет и методические основы (к 75-летию со дня рождения Ю.Е. Саета) // Проблемы окружающей среды и природных ресурсов, 2010, № 5, с. 57–70.
251. Янин Е.П. Методические особенности изучения руслового аллювия малых рек в фоновых условиях // Проблемы окружающей среды и природных ресурсов, 2011, № 4, с. 32–43.
252. Янин Е.П. Формы нахождения кадмия в техногенных илах реки Пахры и оценка его миграционных способностей // География и природные ресурсы, 2011, № 1, с. 42–46.
253. Янин Е.П. Экспрессная оценка миграционной подвижности ртути в эпифитов-звеси и техногенных речных илах // Проблемы окружающей среды и природных ресурсов, 2001, № 6, с. 78–85.
254. Янин Е.П., Ахтямова Г.Г. Техногенные частицы и их роль в формировании вещественного состава современных речных отложений // Проблемы окружающей среды и природных ресурсов, 2007, № 1, с. 30–43.
255. Янин Е.П., Разенкова Н.И., Журавлева М.Г. Техногенные илы – потенциальный источник вторичного загрязнения речных систем // Геоэкологические исследования и охрана недр, 1992, вып. 1, с. 43–52.
256. Яхонтова Л. К., Зверева В. П. Основы минералогии гипергенеза. – Владивосток: Дальнаука, 2000. – 336 с.
257. Adriano D.C. Trace elements in the terrestrial environment. – New York: Springer-Verlag, 1986. – 533 p.
258. Allen J.R.L. A review of the origin and characteristics of recent alluvial sediments // Sedimentology, 1965, № 2, p. 89–191.
259. Basile G., Coppola S., Gentile V. Caratterizzazione delle diverse forme di metalli pesanti nel fango grezzo e stabilizzato // Inquinamento, 1984, 26, № 6, p. 51–54.
260. Bowen H.J.M. Environmental Chemistry of the Elements. – London: Academic Press, 1979. – 317 p.

261. *Breger I.A.* Geochemistry of lipids // J. Amer. Oil Chemists' Society, 1966, v. 43, № 4, p. 197–202.
262. *Bodzek D., Janoszka B., Warzecha L.* The analysis of PAHs nitrogen derivatives in the sewage sludges of Upper Silesia // Water, Air, and Soil Pollut., 1996, 89, № 3-4, p. 417–427.
263. *Bunch R.L., Barth E.F., Ettinger M.B.* Organic materials in secondary effluent // J. Water Pollut. Control. Fed., 1961, v. 33, № 2, c. 122–126.
264. Cadmium in the environment. Part I. Ecological cycling. – N.Y.: Wiley-Interscience, 1980. – 682 p.
265. *Chanton J.P., Martens C.S., Kelly C.A.* Gas transport from methane-saturated, tidal freshwater and wetland sediments // Limnol. and Oceanogr., 1989, v. 34, № 5, p. 807–819.
266. *Chanton J.P., Dacey J.W.H.* Effects of vegetation on methane flux, reservoirs, and carbon isotopic composition // Trace Gas Emissions from Plants. – San Diego: Academic Press, 1991, p. 65–92.
267. *Driskell B.N.* Chemical, Physical, and Mineralogical Properties of Certain Soil Profiles in the Lower Mississippi Delta // Clays and Clay Minerals; 1954, v. 3; № 1; p. 384–388.
268. *Dudka S., Chlopecka A.* Effect of solid-phase speciation on metal mobility and phytoavailability in sludge amended soil // Water, Air, and Soil Pollut., 1990, 51, № 1–2, p. 153–160.
269. *Eberl D.D.* Quantitative mineralogy of Yukon River system: Change with reach and season, and determining sediment provenance // Amer. Mineralogist, 2004, v. 89, p. 1784–1794.
270. *Fendinger N.J., Adams D.D., Glatfelter D.E.* The role of gas ebullition in the transport of organic contaminants from sediments // Sci. Total Environ., 1992, 112, № 2–3, p. 189–201.
271. *Förstner U., Wittmann G.T.W.* Metal pollution in the aquatic environment. – Berlin etc.: Springer-Verlag, 1979. – 486 p.
272. *Friege H., Buysch H.P., Leuchs W. et al.* Belastung von Klärschlämmen und Böden mit organischen Schadstoffen. Untersuchungen und Konsequenzen // Korrespond. Abwasser., 1989, 36, № 5, p. 601–608.
273. *Fromme H., Kuchler T., Otto T. et al.* Occurrence of phthalates and bisphenol A and F in the environment // Water Res., 2002, 36, № 6, p. 1429–1438.
274. *Heaven S., Ilyushenko M.A., Tanton T.W., Ullrich S.M., Yanin E.P.* Mercury in the River Nura and its floodplain, Central Kazakhstan: I. River sediments and water // The Science of the Total Environment, 2000, v. 260, № 1–3, p. 35–44.
275. *Heaven S., Ilyushenko M.A., Kamberov I.M., Politicov M.I., Tanton T.W., Ullrich S.M., Yanin E.P.* Mercury in the River Nura and its floodplain, Central Kazakhstan: II. Floodplain soils and riverbank silt deposits // The Science of the Total Environment, 2000, v. 260, № 1–3, p. 45–55.
276. *Hiraide M., Ishii M., Mizuke A.* Speciation of iron in river water // Anal. Sci., 1988, 4, № 6, p. 605–609.
277. *Ishikawa S., Sakazaki Y., Eguchi Y., Suetomi R., Nakamura E.* Identification of chemical substances in industrial wastes and their pyrolytic decomposition products // Chemosphere, 2005, v. 59, p. 1343–1353.
278. *Jones C.A., Lick W.* Contaminant flux due to sediment erosion and deposition // Abstracts from the 45 Conf. on Great Lakes Research. Winnipeg, June 2–6, 2002. Ann Arbor (Mich.): Int. Assoc. Great Lakes Res., 2002, p. 63.
279. *Kunte H.* Polyzyklische, aromatische Kohlenwasserstoffe in landwirtschaftlich genutzten Böden // Zbl. Bakteriologie, Reihe B, 1977, 164, № 5/6, s. 469–475.
280. *Lick W.* Sediment water fluxes of hydrophobic organic chemicals // Abstracts from the 45 Conference on Great Lakes Research. Winnipeg, June 2–6, 2002. Ann Arbor (Mich.): Int. Assoc. Great Lakes Res., 2002, p. 74.
281. *Manka J., Rebhun M., Mandelbaum A., Bortinger A.* Characterization of organics in secondary effluents // Environ. Sci. Technol., 1974, v. 8, p. 1017–1020.

282. *Marsh G.P.* Man and nature; or, Physical geography as modified by human action. – New York: Charles Scribner, 1964. – 560 p.
283. *Mantoura F.R.C., Dickson A., Riley J.P.* The complexation of metals with humic materials in natural waters // *Estuarine and Coastal Marine Science*, 1978. V. 6. P. 1573–1583.
284. *Matthess G.* The role of natural organics on water interaction with soil and rock // *IAHS-AISH publ.*, 1984, № 150, p. 11–21.
285. *Moxham R.L.* Minor element distribution in some metamorphic pyroxenes // *Can. Mineral.*, 1960, v. 6, p. 522–545.
286. *Nriagu J.O., Coker R.D.* Trace metals in humic and fulvic acids from Lake Ontario sediments // *Environ. Sci. Technol.*, 1980, v. 11, p. 429–435.
287. *O'Connor G.A., Kiehl D., Eiceman G.A., Ryan J.A.* Plant uptake of sludge-borne PCBs // *J. Environ. Qual.*, 1990, 19, № 1, p. 113–118.
288. *Offenbacher G.* Gehalte an organischen Schadstoffen in Wasser und Klärschlamm // *Forsch. und Berat. C.*, 1989, № 46, s. 107–121.
289. *Organic compounds in aquatic environments.* – New York: Marcel Dekker, 1971. – 638 p.
290. *Paige C.R., Snodgrass W.J., Nicholson P.V. et al.* The effect of phosphate on the transformation of ferrihydrite into crystalline products in alkaline media // *Water, Air, and Soil Pollut.*, 1997, 97, № 3–4, p. 397–412.
291. *Pascual J.A., García C., Hernandez T., Ayuso M.* Changes in the microbial activity of arid soil amended with urban organic wastes // *Biol. Fertil. Soils*, 1997, v. 24, p. 429–434.
292. *Payet C., Bryselbout C., Morel J.L., Lichtfouse E.* Organic geochemistry of sewage sludge. I. Lipid fractionation by thin layer chromatography // *Analysis*, 1999, v. 27, № 5, p. 396–398.
293. *Pawson R.R., Lord D.R., Evans M.G., Allott T.E.H.* Fluvial organic carbon flux from an eroding peatland catchment, southern Pennines, UK // *Hydrol. Earth Syst. Sci.*, 2008, v. 12, p. 625–634.
294. *Plater A.J., Ridgway J., Appleby P.G. et al.* Historical contaminant fluxes in the Tees estuary, UK: Geochemical, magnetic and radionuclide evidence // *Mar. Pollut. Bull.*, 1999, 37, № 3–7, p. 343–360.
295. *Prasad B., Banerjee N.N., Dhar B.B.* Environmental assessment of coal ash disposal: A review // *J. Sci. and Ind. Res.*, 1996, 55, № 10, p. 772–780.
296. *Razavi N.R.* Role of bubbling from aquatic sediments in mercury transfer to a benthic invertebrate in the St. Lawrence River, Cornwall, Ontario. A thesis submitted to the Department of Biology in conformity with the requirements for the degree of Master of Science. QUEEN'S UNIVERSITY, Kingston, Ontario, Canada, 2008. – 120 p.
297. *Russel R.D.* The size distribution of minerals in Mississippi River sands // *J. Sediment. Petrol.*, 1936, 6, № 6.
298. *Russel R.D.* Mineral composition of Mississippi River sands // *Bull. Geol. Soc. Amer.*, 1936, 6, № 6.
299. *Sherlock R.* Man as a geological agent. An account of his action on inanimate nature. – London, 1922. – 372 p.
300. *Sterritt R.M., Lester J.N.* Mechanisms of heavy metal concentration into sewage sludge // *Process. and Use Sewage Sludge. Proc. 3 Int. Symp.*, Brighton, Sept. 27–30, 1983. – Dordrecht e. a., 1984, p. 172–175.
301. *Swain F.M.* Non-marine organic geochemistry. – Cambridge: Cambridge Univ. Press, 1970. – 445 p.
302. *Tessier A., Campbell P.G.C., Bisson M.* Trace metal speciation in the Yamaska and St. François Rivers (Quebec) // *Canadian Journal of Earth Sciences*, 1980, 17, p. 90–105.
303. *The Waterloo Symposium on the Role of Erosion and Sediment Transport in Nutrient and Contaminant Transfer*, Waterloo. July, 2000 // *IAHS Publ.*, 2000, 263, p. 3–307.

304. *West R.H., Hatcher P.G.* Polychlorinated biphenils in sewage sludge and sediments of the New York Bight // *Mar. Pollut. Bull.*, 1980, 11, p. 126–129.
305. *Wild S.R., Berow M.L., McGrath S.P., Jones K.C.* Polynuclear aromatic hydrocarbons is crops from long-term field experiments amended with sewage sludge // *Environ. Pollut.*, 1992, 76, № 1, p. 25–32.
306. *Yanin E.P.* Mercury in surroundings of the city of Temirtau, Central Kazakhstan. – Moscow, IMGRE, 1997. – 30 p.
307. *Yanin E.P.* Electrical Engineering Industry and the Urban Environment (man-made pollution and ecological effects). – Dialog-MGU Publishers, Moscow, 1998. – 37 p.
308. *Yanin E.P., Moskalenko N.N.* Monitoring and Assessment of Mercury Pollution in the Vicinity of Electrical Engineering Plants in the CIS // *Mercury Contaminated Sites: Characterization, Risk Assessment and Remediation*. – Springer Environmental Science Book Series, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg, 1999, p. 221–235.
309. *Yanin E.P., Sayet Y.E., Kashina L.I.* Hydrochemistry of Lake Glubokoe // *Hydrobiologia*, 1986, v. 141, № 1–2, p. 11–23.
310. *Yuan Q.Z.* Experimental and modeling studies of contaminant transport in capped sediments during gas bubble ebullition. A Dissertation Submitted to the Graduate Faculty of the Louisiana State University and Agricultural and Mechanical College in partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Philosophy in The Cain Department of Chemical Engineering. Tianjin Institute of Light Industry, China, 2007. – 215 p. // <http://etd.lsu.edu/docs/available/etd-12142006-110928/unrestricted/qzyuandissert.pdf>
311. *Zorpas A.A., Arapoglou D., Panagiotis K.* Waste paper and clinoptilolite as a bulking material with dewatered anaerobically stabilized primary sewage sludge (DASPSS) for compost production // *Waste management*, 2003, v. 23, p. 27–35.