

КОМИТЕТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ ПО ГЕОЛОГИИ
и ИСПОЛЬЗОВАНИЮ НЕДР
РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
ИНСТИТУТ МИНЕРАЛОГИИ, ГЕОХИМИИ И КРИСТАЛЛОХИМИИ
РЕДКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

Е.П. ЯНИН

ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ
ОСАДКОВ СТОЧНЫХ ВОД
ПРОМЫШЛЕННОГО ГОРОДА
(на примере САРАНСКА)

МОСКВА - 1996

ЯНИН Е.П.

Геохимические особенности осадков сточных вод промышленного города (на примере Саранска). - М.: ИИГРЭ, 1995. - 41 с.

Изучен химический состав и установлены важнейшие геохимические особенности осадков сточных вод (ОСВ), образующихся на очистных сооружениях города Саранска. Даются их экотоксикологическая оценка, рассматриваются особенности концентрирования и формы нахождения химических элементов в осадках сточных вод и техногенных илах. Показано, что осадки по химическому составу и геохимическим особенностям являются новым типом современных техногенных образований (отложений), а по экотоксикологическим характеристикам относятся к категории опасных отходов.

О Т В Е Т С Т В Е Н Н Ы Й Р Е Д А К Т О Р:

член-корреспондент РАН
Э.К. Б У Р Е Н К О В

Р е ч е н з и е м:

канд. геогр. наук А.И. Ачкасов,
канд. геогр. наук Е.Е. Талленкова

ВВЕДЕНИЕ

В промышленных городах одним из наиболее объемных и опасных видов отходов являются осадки сточных вод (ОСВ), образующиеся на городских очистных сооружениях. Эти многотоннажные отходы содержат значительные количества различных поллютантов, способных рассеиваться в окружающей среде при хранении, утилизации и использовании осадков. В большинстве случаев ОСВ практически бесконтрольно хранятся на иловых площадках, складируются непосредственно на территории очистных сооружений или вывозятся на свалки бытовых и промышленных отходов, как правило, без соответствующей обработки. Например, из всего количества осадков, ежегодно образующихся на очистных сооружениях городов России, лишь 10-15% обрабатывается в соответствии с требованиями современной технологии т.е. уплотняется, стабилизируется, обезвоживается и используется в качестве удобрения, либо вывозится в отвалы [1].

Типичным случаем является необоснованное использование ОСВ для засыпки оврагов, в том числе в пределах населенных пунктов, для подсыпки пойменных дамб, дорожных насыпей и т.п., а также применение осадков в качестве агромелиорантов без должного изучения их химического состава. Залповые и аварийные сбросы сточных вод обуславливают поступление осадков в поверхность водных объектов. Известны случаи целенаправленного размыва и сбросывания ОСВ в водотоки и водоемы. Важнейшим последствием поступления в реки твердого материала, содержащегося в сточных водах, является образование нового типа современных руслоных отложений – техногенных илов, концентрирующих основную массу попутантов и играющих роль вторичного источника загрязнения водной среды и пойменных ландшафтов [32].

Захоронение, утилизация и экологически оправданное использование ОСВ могут базироваться только лишь на детальном знании их химического состава и геохимических свойств. Среди присущих в осадках попутантов особое значение имеют химические элементы, прежде всего тяжелые металлы, высокие концентрации которых в значительной степени определяют повышенную экотоксикологическую опасность ОСВ и создают основные трудности при их обезвреживании с целью утилизации и использования. В

общем случае актуальность детального геохимического изучения осадков сточных вод определяется необходимостью их инвентаризации как опасного вида отходов, как возможных (в перспективе) источников полезных компонентов и потенциальных агромелиорантов, как источника сырья для производства строительных материалов и дорожного покрытия, а также в связи с необходимостью принятия обоснованных решений по их захоронению и утилизации. Особое значение имеет и методический аспект изучения ОСВ, поскольку знание химического состава осадков позволяет потенциально оценить уровень техногенной нагрузки на водные объекты и установить комплекс затрагивающих их веществ в тех или иных районах.

В рамках комплексной программы эколого-геохимических иссл

ледований окружающей среды г.Саранска были изучены химический состав и геохимические особенности ОСВ, образующихся на очистных сооружениях города, на которые поступает бытовой сток и сточные воды многих промышленных предприятий [5].

Осадки сточных вод опробовались непосредственно из иловых плоскодок, расположенных вблизи комплекса городских очистных сооружений на берегу р.Инсар у северо-восточной окраины города Саранска. Всего было отобрано 20 так называемых осредненных (состоящих из 3-5 первичных) проб, которые обрабатывались и исследовались в соответствии с существующими рекомендациями [14, 20, 21, 23] на широкий круг химических элементов и соединений.

1. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ ОБ ОСАДКАХ ГОРОДСКИХ СТОЧНЫХ ВОД

Осадки сточных вод представляют собой многокомпонентные минерально-органические суспензии, выделяемые из сточных вод в процессе их очистки. В зависимости от типа сооружений, применяемых для очистки сточных вод и обработки осадков, последние обычно подразделяют на следующие виды [7, 30]:

1) грубые примеси (отбросы), задерживаемые решетками;

2) тяжелые примеси (песок), задерживаемые песковками;

3) плавающие примеси (жировые, вещества), всплывающие в отстойниках;

4) сырой осадок - суспензия, включающая в основном осаденные взвешенные вещества, которые задерживаются первичными отстойниками;

5) активный ил, задерживаемый во вторичных отстойниках (комплекс микроорганизмов коллоидного типа с адсорбированными и частично окисленными полигангтами, извлечеными из сточных вод в процессе биологической очистки);

6) осадок, анаэробно сброшенный в осветителях-перегнивательях, двухъярусных отстойниках и метантенках (анаэробному сбраживанию может подвергаться осадок, содержащий органические вещества, либо его смесь с избыточным активным илом);

7) аэробно стабилизированный активный ил или его смесь с осадком из первичных отстойников в сооружениях типа аэротенков; осадок из первичных отстойников в сооружениях типа аэротенков;

8) стущенный или уплотненный осадок в сгустителях или улотителях;

9) осадок, обезвоженный на механических аппаратах;

10) осадок, подсушенный на иловых плоскодках;

11) осадок, термически высушенный в различных сушилках.

В процессе механической и биологической очистки сточных вод образуются в основном два вида осадков: сырой осадок первичных отстойников и избыточный активный ил [7, 30]. Сырой осадок из первичных отстойников отличается большой неоднородностью и представляет собой суспензию серого или светло-коричневого цвета с кисловатым запахом. Вследствие большого (до 70%) количества органических веществ (до 70%) он быстро загнивает, приобретая темно-серый или черный цвет, с выделением

неприятного запаха. Средняя влажность сырого осадка составляет 93–95%. Активный ил представляет собой супензию, содержащую аморфные хлопья, включающие аэробные микроорганизмы и простейшие с адсорбированными на их поверхности полигонтами. При хранении и уплотнении он также быстро загнивает. Средняя влажность уплотненного избыточного активного ила составляет 97–98%.

Основным методом обработки ОСВ, как правило, является сбраживание в метантенках с последующим обезвоживанием в искусственных или естественных условиях. Сброшенные осадки отличаются более однородной структурой и представляют собой супензии черного или темно-серого цвета. При сбраживании смеси сырого осадка и избыточного активного ила средняя влажность осадка, выгружаемого из метантенков, достигает 97% [30]. В практике обезвоживания и обеззараживания осадков по-прежнему широко распространена многолетняя выдержка их на иловых картах и плоцдачах для хранения. Например, во многих городах России на большинстве очистных станций ОСВ подвергаются именно обезвоживанию путем подсушки на иловых плоцдачах. Подсушенный осадок в большинстве случаев хранится на специальных плоцдачах, расположенных на территории очистных сооружений. Влажность осадков с иловых плоцдач в среднем колеблется в пределах 75–82%, зольность составляет 40–90% [21].

Большая часть влаги осадков сточных вод находится в связанным состоянии, поэтому они обладают плохой водостойкостью, которая во многом зависит от размера частиц их твердой фазы. По имеющимся сведениям до 68–70% влаги ОСВ относится к свободной воде, около 21–23% – к коллоидно-вязанной и до 4–6% – к химически связанный воде [7]. Гранулометрический состав осадков отличается большой неоднородностью, причем размеры отдельных частиц колеблются от 10 мкм и более до частиц коллоидной и макромультирующей дисперсности, что позволяет рассматривать ОСВ как неоднородные коллоиды с повышенной вязкостью [30]. По данным московских станций аэрации, в свежем осадке первичных отстойников масса частиц размером менее 1 мкм составляет 50–88% общей массы сухого вещества; в активном иле число таких частиц достигает 98%. Изучение дисперсионного состава частиц твердой фазы осадков лоблиинской станции аэрации показало, что в среднем

около 90% частиц имеет размер менее 0,15 мкм, тогда как в собранной в мезофильных условиях смеси осадков первичных отстойников и активного ила таких частиц 65%, а в осадке первичных отстойников – 45%.

ОСВ содержит многие виды возбудителей болезней человека и животных, среди которых них есть вирусы (например, вирус гепатита), бактерии (альбинонеллы, шигеллы, кишечная палочка, клостириум, лептострипа, микробактерии), простейшие, trematodes (шистозы), нематоды и цестоды. Наибольшую опасность представляют сальмонеллы, вирусы и яйца гельминтов [13, 18, 30]. В общем случае бактериальная загрязненность осадков чрезвычайно велика. Например, в 1 куб. см первичного ила влажностью 94,3% содержится около 42 млн. бактерий, а в 1 г сухого вещества – от 740 тыс. до 1 млн. В осадках сточных вод, сбрасываемых через канализационный коллектор в поре в районе г. Барселоны, концентрация яиц гельминтов составляла 20–340 экз./кг [38]. При этом в 30% всех проб содержались яйца не менее 4 видов паразитов (нematоды и цестоды), а в зоне влияния сбросов гельминтами были заражены все пробы донных отложений.

Элементарный состав сухого вещества колеблется в широких пределах. Осадки содержат соединения кремния, алюминия, железа, кальция, магния, калия, натрия и др., а также различные масла, жиры, азотистые соединения, бензольные вещества, альфа-цеплюлозу и гемицеллюлозу; в сырых осадках присутствуют белковые вещества, а в сброшенных – гуминовые соединения. ОСВ содержит большое количество органических веществ и питательных элементов, поэтому они представляют собой потенциальное сырье для получения органических удобрений. ОСВ и компости на основе их по удобительной ценности не уступают традиционным органическим удобрениям [11, 18, 29]. Однако, помимо органических веществ и питательных элементов в осадках присутствуют в значительных количествах различные токсичные компоненты, среди которых – тяжелые металлы и другие химические элементы, пестициды, углеводороды, в том числе два опасных канцерогена – бен(а)пирен и бензофлуорантен, полихлорированные бифенилы, нитрозамины и другие соединения [2, 3, 7, 9, 18, 22, 29, 30].

Химический состав ОСВ даже в пределах конкретных очистных сооружений очень непостоянен и в большинстве случаев определя-

ется свойствами промышленных сточных вод, поступающих на городские очистные комплексы. В общем случае по уровню содержания (интенсивности концентрирования) токсичных элементов и составу их ассоциаций (набору химических элементов) различают осадки промышленных и осадки малопромышленных городов [26]. При этом конкретный город обычно характеризуется специфическими параметрами указанных ассоциаций. Тем не менее, ОСВ практически всех городов, как правило, в высокой степени обогащены тяжелыми металлами. Даже в городах, где имеется только легкая промышленность, осадки в десятки раз обогащены (в сравнении со средним содержанием в земной коре) серебром, ртутью, кадмием, цинком, хромом, иногда висмутом и кадмием. В ОСВ промышленных городов наиболее интенсивно концентрируются серебро, ртуть, кадмий, цинк, хром, вольфрам, молибден, олово, медь, никель, уран, концентрации которых в десятки и сотни раз превышают клярковые содержания.

Среди других свойств и характеристик осадков сточных вод, имеющих первостепенное значение для процессов их обработки и обеззараживания, следует назвать удельное сопротивление осадков фильтрации, теплофизические параметры осадков, пластично-вязкие свойства.

При ориентировочных расчетах количество смеси осадка первичных отстойников и уплотненного избыточного активного ила, образующееся на очистных сооружениях, при средней влажности 96,2% может приниматься равным 0,5-1% объема очищаемых сточных вод, а плотность 1 [30]; по данным П. Бергтока и Л. Рада [4], объем полученного ила в зависимости от состава сточных вод и способа их очистки колеблется в пределах 1-3%. А. З. Евилевич и М. А. Евилевич [7] приводят данные о том, что количество сухих остатков от бытовых сточных вод после механической и биологической очистки определяется из расчета задерживаемых 80 г/чел. в сутки, или около 400 г/куб.м., а среднее удельное количество осадков от сточных вод промышленных предприятий – из расчета задерживаемых примерно 0,8-0,9 г/л.

По оценке Б.Н. Ласкорина (1981), осадки промышленных и бытовых сточных вод в развитых странах составляют до 35% в структуре всех отходов. Мировое производство ОСВ оценивается в 20 млрд. т [29]. В Швеции ежегодно образуется около 170 тыс. т сухого осадка сточных вод, в Англии – около 1 млн. т, в Румы-

нии – 150 тыс. т сухого ила [22]. В Германии годовое образование осадков в пересчете на сухое вещество оценивается в 2,5 млн. т [37].

На 1.01.1985 г. в Российской Федерации имелось 2873 фильтрующих накопителей отходов производства, сточных вод и их осадков, причем 977 из них не имели защитного экрана. Общая площадь накопителей составляла 66,1 тыс. га, а общий объем – 3788 млн. куб.м [16]. Ежегодный объем осадков, образующихся на очистных сооружениях городов России при влажности 96-97%, составляет около 80 млн. куб. м [1], причем количество их неуклонно растет (табл. 1).

В развитых странах до 50-60% осадков сточных вод вывозится в шамонакопители для временного хранения или захоронения в отвалах; 10-15% осадков после обезвоживания подвергается сжиганию с последующим применением золы в основном в дорожном строительстве [1]. Определенная часть ОСВ используется в сельском хозяйстве Франции, Нидерландов, США, Польши и Швейцарии соответственно 24, 35, 40, 50 и 74% всего количества накапливавшихся ОСВ. В Германии в сельском хозяйстве используется до 30% всего количества ОСВ, примерно 60% депонируется на свалках и 10% сжигается [37]. Размещение осадков на сельскохозяйственных угодьях обходится до 300 марок за 1 т сухого вещества, депонирование с предварительным обезвоживанием – в 400-1200 марок, сжигание – от 600 до 900 марок. В сельскохозяйственных районах Германии использование ОСВ в сельском хозяйстве достигает 80%, а опыт г. Мюнхена показывает, что можно успешно утилизировать все накапливающиеся ежегодно осадки сточных (бытовых) вод [29]. В бывшем СССР в сельском хозяйстве использовалось не более 20% ОСВ. Изучение путей ликвидации осадков сточных вод в г. Чикаго, г. Лос-Анджелес и в округе Нью-Йорка (в определенной мере отражающих состояние данного вопроса в США) показало, что сброс в океан составляет 15% от общего количества их, захоронение – 25%, агростройование – 25%, сжигание – 35% [7]. Альтернативные методы использования и утилизации ОСВ (производство строиматериалов, пиролиз и др.) крупномасштабного применения в мире все еще не получили.

Т а б л и ца 1. Объемы накопления ОСВ в России [21]

ОСВ	1982	1983	1984	1985	1990
Жидкие, млн. м ³ /год	70	73	76	80	100

Масса, млн. т
Механически обезвоженные, млн. т сух.
вещества/год

2,1	2,3	2,4	2,5	3,9
0,11	0,12	0,18	0,25	0,59

Т а б л и ца 2. Требования к ОСВ, используемых как удобрения [11]

Показатели	Норма
Массовая доля влаги, %, не более	82
Массовая доля органического вещества, % на сухой продукт, не менее рн, не менее	20 6,5
Массовая доля элементов на сухой вес:	
азот общий, %, не менее	0,6 0,03
азот аммиачный, то же	
азот нитратный, мг/кг, не менее	300 1,5
фосфор общий, %, не менее	100 0,15
калий подвижный, мг/100 г, не менее	30
стронций, мг/кг, не более	300
свинец, то же	1000
мышьяк, -->--	20
рутуть, -->--	15
кадмий, -->--	30
никель, -->--	400
хром, -->--	1200
марганец, -->--	2000
цинк, -->--	4000
меди, -->--	1500
колитигр, г, не менее	0,1
Яича гельминтов, патогенные энтеробактерии и	
энтероколитики	Отсутствие

В настоящее время в России в качестве удобрения используются обеззараженные осадки сточных вод, отвечающие соответствующим нормативам, разработанным в свое время (в 1988 г.) Минздравом СССР и Минжилкомхозом РСФСР (табл. 2). Считается, что при использовании такого осадка в дозах не более 10 т/га по сухому веществу не возникает избыточного (свыше ПДК) накопления химических элементов в почвах и растениях. Во многих странах разработаны или рекомендованы ПДК некоторых химических элементов в осадках сточных вод, предполагаемых для сельскохозяйственного использования (табл. 3).

К основным факторам, ограничивающим возможное использование ОСВ городов, могут быть отнесены:

- 1) неудовлетворительные физико-механические свойства осадков, накапливаемых на иловых площадках;
- 2) сброс в городскую канализацию сточных вод промышленных предприятий без должной очистки;
- 3) слабое внедрение на очистных сооружениях современных технологий по обезвреживанию и подготовке осадков к их возможному использованию;
- 4) отсутствие надежных данных об улборитальной ценности ОСВ, о распределении в них различных поллютантов, в том числе тяжелых металлов, а также сведений о формах нахождения последних;
- 5) отсутствие у "производителей" и возможных потребителей осадков информации об особенностях их использования.

2. ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ И ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ОСАДКОВ СТОЧНЫХ ВОД

Саранск (с населением около 360 тыс. человек) является крупнейшим промышленным Центром России, в котором расположены предприятия электротехнического, электронного и приборостроительного профиля, кабельное производство, заводы автосамосвалов, инструментальный, механический, экскаваторный и др. В пределах города Саранска в поверхностные водотоки ежегодно отводится около 50 млн. куб. м сбрасывается без очистки или недостаточно

Таблица 3. Предельно допустимые концентрации химических элементов в осадках сточных вод, мг/кг [2, 18, 22, 29, 35, 36]

Химический элемент	ЕЭС	Австрия	Бельгия	Дания	Нидерланды	США	ФРГ	Франция	Швейцария	Швеция
Хром	-	500	500	40-120	500	1000	1200	200	1000	1000
Марганец	-	-	500	-	-	-	-	500	-	-
Кобальт	-	100	20	6-120	-	-	-	20	100	50
Никель	300	100	100	20-60	100	200	200	-	200	500
Медь	1000	500	500	300-900	600	1000	1200	1500	1000	3000
Цинк	2500	2000	2000	2000-4000	2000	2000	3000	3000	3000	10000
Мышьяк	-	20	10	-	10	-	-	-	-	-
Селен	-	-	25	-	-	-	-	-	-	-
Молибден	-	20	-	-	-	-	-	-	20	-
Кадмий	20	10	10	8	10	-	20	15	30	15
Ртуть	-	10	10	6	10	10	25	8	10	8
Свинец	750	500	300	485	500	1000	1200	300	1000	300

"точно очищенными. Это свидетельствует о том, что общегородские и локальные очистные сооружения функционируют с перегрузкой и явно не справляются с поступающими на них стоками, что подтверждается чрезвычайно высоким уровнем загрязнения реки Инсар и его притоков, принимавших указанные сточные воды [5]. Следует отметить, что значительная часть недостаточно очищенных производственных сточных вод указаных выше предприятий собирается в городскую канализацию и поступает на общегородские очистные сооружения. Это во многом и определяет химический состав и геохимические особенности образующихся осадков городских сточных вод.

Ориентировочные расчеты, основанные на утомленных выше допущениях, показывают, что на очистных сооружениях города ежегодно образуется не менее 25 тыс. т осадков сточных вод (сухого вещества), представляющих собой многокомпонентную смесь (илисто-коллоидного типа) минеральных и органических веществ и обладающих специфическим химическим составом. Как известно, качество очищаемых сточных вод и степень очистки влияет как на количество образующихся ОСВ, так и на их состав, поэтому при "нормальной" работе очистных сооружений следует ожидать образования еще большего количества осадков и с более высокими содержаниями полигиантантов.

Осадки сточных вод перед их перенесением на иловые площадки представляют собой весьма резко обводненную среду. При естественной сушке на иловых картах вследствие обезвоживания влажность осадков убывает, но все еще остается большой. Одновременно с обезвоживанием происходит нарушение сложившихся физико-химических связей. Из-за обводненности и наличия значительного количества органического вещества свежесформированные осадки являются местом обитания огромных масс микроорганизмов, жизнедеятельность которых в условиях площадок дает толчок как преобразованию физико-химических параметров среды, так и химико-минералогическим превращениям вещества в осадке. Значительное количество различных ингредиентов накапливается в иловом растворе, которые при насыщении последнего и при снижении обводненности могут пересыпать иловый раствор и вновь уходить в осадок в виде твердых фаз, формируя минеральные и органо-минеральные новообразования и, вероятно, собственно аутогенные ми-

нералы. Существенная часть растворенных веществ мигрирует с инфильтрующими водами, загрязнения грутовые воды, а также уносится в атмосферу при выпаривании и/или с пылью. (Необходимо отметить, что процессы минералообразования в подобных условиях практически не изучены, хотя данный вопрос представляется очень актуальным в связи с общей проблемой техногенного минералообразования. Не менее важным является и установление важнейших процессов диагенеза, преобразующих промышленные отходы в условиях окружающей среды). Жизнедеятельность присутствующих в осадках бактерий несомненно приводит к появлению в иловой воде избыточных масс амиака, диоксида углерода, водорода и других газов, получающихся при разложении органики. Это сопровождается увеличением в иловых водах концентраций бикарбонатов кальция, содержаний магния, железа, ряда других элементов. Поскольку микроорганизмы уничтожают свободный кислород, то среди из окислительной может превращаться (в нижних слоях) в восстановительную, что должно приводить к редукции железа и других металлов с образованием соединений низкой валентности, обладающих высокой миграционной способностью. Позже в редукцию вступают сульфаты, превращающиеся за счет водорода органических соединений при участии соответствующих бактерий в сероводород. Вполне вероятно, что существенную роль может играть перераспределение вторичных минералов, возникавших в ОСВ, связанные с резкой пестротой физико-химических условий, существующих в толще осадков. Это, по-видимому, отчасти и определяет хорошо известную неоднородность химического состава осадков сточных вод даже в пределах одной иловой площадки. Несомненно, что характер и направленность диагенетических процессов, протекающих в размешенных на иловых площадках осадках, в значительной степени обусловлены органическим характером отложений.

Важнейшей особенностью ОСВ, заметно отличающей их от природных осадочных образований (почв, флювных донных отложений, осадочных город), является чрезвычайно высокое содержание органических веществ, что находит отражение в соответствующих значениях потерь при прокаливании, а также резко пониженное количество кремнезема (табл. 4). Осадки сточных вод, кроме того, отличаются заметно повышенными содержаниями CaO, фосфора, серы, особенно свободной, и карбонатов. Если природные осадоч-

Таблица 4. Сравнительная характеристика валового химического состава ОСВ

Компонент, % сух. масса	ОСВ, среднее (пределы)	Почвы	Аллювий	Илы	Q-отложения Русской равнины, [22]
SiO ₂	23,87 (15,54-38,35)	73,69	81,63	58,42	73,58
TiO ₂	0,25 (0,19-0,31)	0,54	0,33	0,64	0,34
Al ₂ O ₃	4,70 (3,56-5,73)	6,41	5,22	10,98	6,55
Fe ₂ O ₃	1,04 (0,36-2,12)	2,59	4,03	3,73	2,10
FeO	3,00 (2,54-3,55)	0,47	0,57	2,66	0,94
MnO	0,04 (0,03-0,05)	0,20	0,078	0,079	0,044
CaO	8,00 (7,57-9,72)	0,47	0,78	2,20	5,23
MgO	1,40 (1,24-1,65)	0,70	0,37	1,36	1,94
Na ₂ O	0,58 (0,55-0,63)	0,55	0,56	0,92	0,30
K ₂ O	0,84 (0,66-1,00)	1,48	1,05	1,89	2,36
P ₂ O ₅	3,00 (2,54-4,38)	0,14	0,19	0,62	-
H ₂ O	4,81 (3,31-5,56)	4,98	1,37	2,58	-
III	46,08 (34,92-57,79)	7,20	3,66	12,23	2,22
S	1,79 (1,53-2,13)	<0,10	<0,10	0,32	-
CO ₂	2,75 (2,64-3,19)	0,22	0,66	1,32	-

Примечание: III - здесь и далее "потери при прокаливании".

ные образования, как правило, характеризуются преобладанием окисного железа над закисным [27], то в ОСВ наблюдается обратная ситуация. Так, если показатель окисления железа в осадках сточных вод в среднем составляет 0,31, то в почвах, аллювиев и четвертичных отложениях Русской равнины соответственно 4,89, 1,26 и 2,02.

Балловый химический состав ОСВ чрезвычайно неоднороден, что, как отмечалось ранее, во многом является закономерным следствием нестабильности физико-химических условий, существующих в толще осадков. Наибольшая амплитуда содержаний характерна для соединений железа и фосфора, но особенно и прежде всего для кремния и органического вещества, т.е. компонентов, определяющих облик самих осадков, так и в значительной мере ход указанных процессов. Тем не менее, следует отметить, что даже с учетом существующей вариабельности содержаний различных компонентов осадки сточных вод "сохраняют" свою специфичность как техногенные отходы, так и как своеобразный вид современных (новейших) отложений.

Осадки сточных вод по своему морфологическому облику и валовому химическому составу довольно близки к так называемым техногенным илам, т.е. загрязненным донным отложениям, формирующимися в русле реки Инсар ниже города Саранска, а также в руслах притоков, принимающих сточные воды (см. табл. 4). Дан- ный факт вполне закономерен, поскольку материальная основой для образования илов является твердый материал, поступающий в водотоки со сбрасываемыми сточными водами [5, 32]. По сути илы представляют собой модифицированную природными геохимическими руслоными процессами разновидность ОСВ. Они закономерно отличаются от осадков сточных вод более высоким содержанием лигногенной основы, что проявляется в увеличении количества кремнезема и алюминия, а также пониженным содержанием органических веществ (следствие более активно идущих диагенетических процессов и разубоживания в ходе осадконакопления). Характерная особенность химического состава илов - более высокие содержа-

ние окисного железа, превышающего концентрации закисного же леза. В морфологическом отношении техногенные или очень похожи на осадки сточных вод и представляют собой черные или коричневато-тёмные иллистые отложения, сверху мягкие, часто в виде насыщенной хлопьевидной субстанции, книзу более плотные и более пластиичные, с резким неприятным запахом, маслянистые и жирные на ощупь, при их взмучивании вспыхивают обильные нефелиновые пятна. Или пачкаются и при длительном контакте оказывают раздражающее воздействие на кожу рук и разъедающее на резину (экспедиционную лодку). Очень часто в толще илов встречаются песчано-глинистые и песчаные простой и линзы более светлого цвета, представляющие собой типичный русловой аллювий. Химический состав илов довольно стабилен в вертикальном разрезе (табл. 5), хотя и прослеживается закономерная тенденция увеличения книзу содержаний серы, уменьшения карбонатов и снижения значений показателя окисления железа. Гранулометрический состав техногенных илов довольно близок составу осадков и характеризуется преобладанием (более 99%) частиц размером менее 1 мм, причем в среднем до 57-67% составляет частицы менее 0,1 мм, а доля физической глины - 22-30%, что находит проявление в своеобразном распределении количества физической глины в речных отложениях в зоне влияния города Саранска. Как правило, максимальные ее содержания в илах приурочены к участкам сброса сточных вод в болотки. Близость вещественного состава сброса ОСВ и техногенных илов, а также отличие их от природных образований неплохо подтверждается значениями многих петрохимических коэффициентов (модулей), обычно применяемых при изучении осадочных пород [8] - (табл. 6). Естественно, что использование указанных коэффициентов при изучении техногенных отложений, вероятно, в определенной мере может быть условным. Тем не менее, анализ их показывает, во-первых, принципиальное различие химического облика техногенных (осадки и илы) и природных (почвы и аллювий) образований; во-вторых, близкие значения большинства рассчитанных модулей для осадков и илов, а также (в меньшей степени) для почв и речных отложений; в-третьих, важнейшей особенностью ОСВ является более высокое значение закисного модуля (преобладание закисного железа), плагиоклазового модуля (высокая карбонатность) и повышенное количество органических веществ. Несомненно, что важнейшие изменения осадков сточных вод в условиях окружающей среды связаны в значительной мере с трансформацией органических веществ и карбонатов.

Т а б л и ца 5. Химический состав (%) техногенных илов реки Инсар в зоне влияния г.Саранска

Компонент	Слой опробования, см			
	0-60	60-120	120-180	180-240
SiO ₂	62,32	58,42	57,64	59,24
TiO ₂	0,64	0,64	0,60	0,61
Al ₂ O ₃	10,52	10,98	11,00	10,64
Fe ₂ O ₃	4,24	3,73	3,93	4,72
FeO	1,36	2,66	3,74	2,30
MnO	0,076	0,079	0,076	0,070
CaO	2,20	2,20	1,80	1,72
MgO	1,16	1,36	1,05	1,05
Na ₂ O	0,98	0,92	0,95	1,00
K ₂ O	1,89	1,89	2,10	2,10
P ₂ O ₅	0,49	0,62	0,38	0,33
H ₂ O	2,50	2,58	1,82	2,44
ШПИ	10,48	12,23	13,17	12,01
S	0,17	0,16	0,16	0,37
CO ₂	1,32	1,32	0,77	0,66

Т а б л и ца 6. Петрохимические модули различных отложений

Модуль	ОСВ	Илы	Почвы	Аллювий	ОСВ г.Саранска:		Среднее в почвах мира	ОСВ промышленных городов мира [10]
					Среднее	Пределы		
Al ₂ O ₃ +TiO ₂ +Fe ₂ O ₃ +FeO/SiO ₂	0,38	0,31	0,14	0,12	30.	Таллий	0,26	0,2-0,34
Al ₂ O ₃ /SiO ₂	0,19	0,18	0,09	0,06	31.	Свинец	240	100-500
TiC ₂ /Al ₂ O ₃	0,010	0,011	0,007	0,004	32.	Висмут	15,2	7-30
K ₂ O/Al ₂ O ₃	0,179	0,172	0,230	0,201	33.	Горий	3,9	3-5
N ₂ O + CaO /K ₂ O	10,20	1,65	0,69	1,28	34.	Уран	4,2	3,3-5,1
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	5,08	5,32	11,50	15,64			1,7	2,2
SiO ₂ /K ₂ O + Na ₂ O	16,81	20,79	36,30	50,70				
Al ₂ O ₃ /SiO ₂ +MgO+K ₂ O+Na ₂ O	0,19	0,18	0,08	0,06				
FeO/Fe ₂ O ₃	0,35	1,40	5,51	7,07				
SiO ₂ /R ₂ O ₃	7,63	7,41	15,53	17,87				
SiO ₂ /SiO ₂	1,93	0,21	0,09	0,05				

Т а б л и ца 7. Сравнительная характеристика содержаний химических элементов в ОСВ и почвах

Н/п	Элемент	ОСВ г.Саранска:		Среднее в почвах мира	ОСВ промышленных городов мира [10]
		Среднее	Пределы		
1.	Бериллий	6,1	1-10	1,9	0,3 4-13
2.	Бор	35	20-50	2,9	-
3.	Фтор	3300	2400-4200	200	2-740
4.	Сканний	2,6	1-3	0,3	0,5-7
5.	Титан	2500	2000-3000	0,6	5000
6.	Ванадий	56	30-70	0,6	90
7.	Хром	1900	1000-3000	22,9	70
8.	Марганец	610	300-800	0,6	1000
9.	Железо	21040	15000-25000	0,5	-
10.	Кобальт	8,4	6-11	0,5	8 2-260
11.	Никель	690	410-860	11,9	50 15-5300
12.	Медь	1700	1000-3000	36	50-3300
13.	Цинк	4500	3000-6000	54	700-4900
14.	Галлий	5	3-8	0,3	20 2-26
15.	Мышьяк	9	7-10	5,3	6
16.	Рубидий	26,4	18-35	0,2	-
17.	Стронций	796	690-1000	2,3	250 40-360
18.	Иттрий	12,6	7-15	0,6	40 -
19.	Цирконий	100	73-150	0,6	400 5-90
20.	Ниобий	4,5	3-6	0,2	10 -
21.	Молибден	56	10-150	51	1,2 1-40
22.	Серебро	7,6	5-15	108	0,05 2-1500
23.	Кадмий	40	20-80	308	0,35 40-700
24.	Олово	400	200-600	160	4 -
25.	Сурьма	16	10-30	32	1 150-4000
26.	Барий	270	100-500	0,4	500 -
27.	Иттербий	1	0,9-1,1	3	-
28.	Вольфрам	54	30-100	42	1,5 0,1-55
29.	Ртуть	4	3-5	48	0,06
30.	Таллий	0,26	0,2-0,34	0,3	-
31.	Свинец	240	100-500	15	35 50-3000
32.	Висмут	15,2	7-30	1688	0,2 -
33.	Горий	3,9	3-5	0,3	-
34.	Уран	4,2	3,3-5,1	1,7	2,2 -
	Суммарный показатель загрязнения	-	2555		

Примечание: Кк – коэффициент концентрации относительно кларка земной коры (значения кларка по А.П.Виноградову [22]); химико-аналитические исследования выполнены ОСВ выполнены атомно-абсорбционным методом (7,9,10-13,21-23,29,31,32), рентгеноспектральным (33,34), пламенной фотометрией (16,17), экстракционно-фотометрическим (30), количественным спектральным (3,6,8,15-24-26,28) и приближенно-количественным спектральным методом (1,2,4,5,14,18-20,27); содержания даны на сухую массу в мг/кг.

В таблице 7 приведены данные о распределении в осадках сточных вод 34 химических элементов, среди которых практически все те, которые представляют наибольшую с экологических и гигиенических позиций опасность для живых организмов. Из таблицы следует, что ОСВ характеризуются высокими концентрациями широкой группы химических элементов, уровни содержания которых в десятки и сотни раз превышают кларковые концентрации в земной коре и почвах мира. Наиболее интенсивно концентрируются Ви, Cd, Sn и Ag, кларки концентрации которых превышают 100, а также Zn, Mo, Hg, W, Cu, Sb (кларки концентрации = 30-100), Р, Cr, Pb, Ni (10-30) и As, F и Yb (3-10). Повышенные содержания характерны для В, Sr, Be и U, а концентрации кобальта и таллия приближаются к средним уровням в почвах мира.

По уровню содержания многих химических элементов осадки сточных вод города Саранска не уступают осадкам других промышленных городов мира, явно "отстекая" последние по концентрированию F, Zn, Sr, Mo, Sn, Hg и, по-видимому, Ви, Sb и W (табл. 7, 8). Главная особенность осадков Саранска, отличающая их от осадков других городов, проявляется в заметно более высоких абсолютных концентрациях Ви, Mo, W, Sb, F, Sr. Общий уровень "загрязнения" ОСВ г. Саранска, оцениваемый по значению суммарного показателя загрязнения [26], также не уступает промышленным городам мира и даже превосходит аналогичный показатель для многих других городов. В структуре формирующейся геохимической ассоциации, характерной для ОСВ города, ведущее значение при надлежит халькофильным элементам, прежде всего тяжелым металам (до 95% от значения суммарного показателя загрязнения). Примечательно, что в качественном отношении ассоциация химических элементов, фиксируемая в ОСВ, близка к ассоциации техногенных илов, хотя уровень концентрирования элементов и их соотношения в последних несколько иные, что вполне закономерно. Установленный качественный состав ассоциации элементов в ОСВ, несомненно, обусловлен составом поступающих на очистные сооружения производственных сточных вод и достаточно адекватно отражает специфику существующих на предприятиях города технологических процессов. Это, прежде всего, предприятия электротехнического, электронного и приборостроительного профиля, карбельное производство и т.п. Очень показательно сравнение сос-

Таблица 8. Ассоциации химических элементов в осадках сточных вод и техногенных илах

Объект	Ведущие элементы и их кларки концентрации						Zc
	> 300	300-100	100-30	30-10	10-3	<3	
ОСВ г. Саранска	Bi-Cd	Sn-Ag	Zn-Mo-Hg-W-Cu-Sb	P-Cr-Pb-Ni	As-F-Yb	B-Sr-Be-U	2555
Промышленные города [21]	Cd	Hg-Ag	Cu-Zn-Cr-Bi-Sn-Ni	Mo-Sr-W	Pb	Co-B-F-Ba	1378
Малопромышленные города [21]	-	Ag	Hg-Cu	W-Mo-Cd	Cr-Pb-Sn	Zn-Ni-Sr-B	312
Техногенные илы, р. Инсар	Cd	Hg-Mo	Zn-Sn	Cu-W-Ag	Ni-Pb-Cr-Sr-Bi-B	F-V-Fe-Tl-Ga-P-Be-Co	810
Шламы объединения "Лисма"	Zn	Cu-Ni-F-Mo	Sb-Pb	Cr-Cd-W-P	Ag-As-Hg	B-Sn-Sr	1950

Примечание: Zc - суммарный показатель загрязнения.

тава ОСВ города с составом шлама с локальных очистных сооружений электротехнического объединения "Лисма" (см. табл. 8).

При эколого-геохимической оценке ОСВ особое значение имеет изучение форм закрепления в них химических элементов, которые определяют направленность и характер последующих превращений поллютантов и возможность их включения в биогеохимические циклы.

Л. Томас и др. [31], изучавшие поведение тяжелых металлов при анаэробном сбраживании осадков в метантенках, установили, что в истинно растворенном состоянии находится лишь незначительная их часть. В основном же металлы присутствуют либо в виде неорганического осадка, в том числе в виде сульфидов, либо в виде органического комплекса на поверхности клеток бактерий. Кроме того, не исключена также возможность переноса металлов внутрь клеток и их связь с внутриклеточным веществом бактерий, причем в данном случае связь "металл-клетка" является химически прочной, по крайней мере, в анаэробных условиях. Накопление металлов в органической форме во многом зависит от растворимости неорганических соединений. Важное значение имеет также средство между металлом и клеткой. Авторы цитируемой работы попытались отразить качественную картину химических взаимодействий тяжелых металлов в метантенке (табл. 9).

Т а б л и ц а 9. Относительные свойства тяжелых металлов в метантенке [31]

Концентрация в биологической фракции, pH=7	Растворимость	Токсичность	Средство к биомассе	Изменчивость
Наиболее значительное значение	Cr Pb Cu Cd Ni	Cr Ni Cu Cd Cr	Ni Pb Cu Zn Cr	Zn Ni Cu Cd Cr
Наименьшее значение	Zn Cu	Cu Zn Cr	Ni Pb Cr	Cr

В первой колонке таблицы 9 для фракции биомассы приведен ряд металлов в порядке уменьшения их концентраций; во второй колонке приведена относительная растворимость металлов; в третьей – относительная токсичность. Средство к биомассе основывается на значениях констант взаимодействия клетка-металл. Под изменчивостью понимается склонность каждого металла к взаимодействию с биологической или неорганической фракцией.

Исследования последних лет показали, что формы химических элементов в ОСВ достаточно разнообразны и не могут быть сведены только к прочносвязанным неорганическим и органическим фракциям. Так, изучение форм нахождения тяжелых металлов в осадках сточных вод, выполненное итальянскими учеными, показало, что основное количество элементов встречается в виде аморфных оксидов и в связанном с органическим веществом состояния [34]. Кроме того, присутствуют адсорбированные и некоторые другие формы. По данным Л. Адриано [33], в осадках на долю органической формы никеля приходится 24%, а на долю карбонатной формы – 32%. Ю.В. Алексеевым (1983) показано, что в ацетатно-буферный раствор переходит более 50% содержащихся в ОСВ цинка и никеля в практически весь кадмий. Менее подвижны медь и хром (1,5–5%). В осадках сточных вод г. Новосибирска кислото-растворимые формы (1 н. раствор HCl) тяжелых металлов составляли: Cd – до 90%, Zn, Cu и Ni – до 75%, Cr – до 44% [6]. Относительное содержание обменно-сорбированных форм у большинства металлов было невелико (1–5%).

Основная сложность при изучении форм нахождения металлов и их минерало-геохимической интерпретации заключается в выражении соответствующих экстрагентов (расторпителей). По-видимому, в общем виде в случае с ОСВ можно выделить подвижные, устойчиво подвижные и условно неподвижные (прочносвязанные) формы химических элементов. В данном случае под "подвижностью" понимается способность элементов достаточно активно включаться в миграционные потоки, например, переходить в растворенное состояние при соответствующих изменениях условий среды и т.п. Как известно, для биологической пищевой цепи наиболее доступны именно подвижные формы металлов. Для преобразования прочносвязанных форм необходимо более длительное время их нахождения в гипергенных условиях или более резкие изменения последних,

либо участие какого-то специфического фактора (кислотных дождей, например).

Для выделения указанных форм металлов мы воспользовались хорошо известной серией вытяжек, последовательность и минералогико-геохимическая сущность которых были обоснованы Ю.Е. Саевом и Н.И. Несвижской [24] - (табл. 10). В частности, ацетатно-аммонийная вытяжка извлекает комплекс подвижных форм, группирующих водорасторимые соединения (хлориды, сульфаты и др.) металлов, обменно-сорбированные формы, карбонаты, водонерастворимые сульфаты и, видимо, неустойчивые оксиды некоторых металлов. Перекись водорода экстрагирует металлы, главным образом связанные с органическим веществом (оргano-минеральные соединения). Существует предположение о том, что указанный растворитель может извлекать какую-то часть сульфидов. В так называемом "остатке" присутствуют металлы, связанные с гидрооксидами Fe, Mn, Al, Si, входящие в состав решеток неразложившихся обломочных и глинистых минералов, а также сульфиды. Следует отметить, что некоторые из названных соединений обладают достаточно высокой потенциальной способностью трансформироваться в условиях окружающей среды.

Анализ полученных данных показывает (см. табл. 10), что для целого ряда элементов характерно довольно существенное значение подвижных форм нахождения. Так, для никеля и кадмия они явно преобладают (более 50% в общем балансе); а для цинка, марганца, магния и кальция соответственно составляют 41,6; 32,5; 26,1 и 46,2%. Небольшая доля подвижных форм фиксируется для меди, свинца и серебра (1-4%), а для хрома, молибдена и железа она минимальна (менее 1%). За исключением молибдена, серебра, железа и свинца, остальные элементы отличаются значительной долей подвижных (оргano-минеральных) форм, экстрагируемых перекисью водорода: от 7-11% для магния, кальция, марганца и до 15-25% для прочих элементов. Несколько трудно объяснить извлечение небольших относительных количеств подвижного железа. По-видимому, в раствор частично переходят лишь наименее окристаллизованные его формы, а также аморфные формы, частично связанные с органическим веществом. Вероятнее всего, большая часть железа связана с его гидрооксидами и/или существует в виде кристаллических оксидов, остающихся в "остат-

Таблица 10. Формы нахождения химических элементов в ОСВ г. Саранска

Химический элемент	Вал, мг/кг	Подвижные (ацетатная вытяжка)		Условно подвижные (перекись водорода)		Прочносвязанные (остаток)	
		мг/кг	доля, %	мг/кг	доля, %	мг/кг	доля, %
Хром	1338,0	8,9	0,7	330,0	24,7	999,1	74,6
Марганец	252,0	81,8	32,5	28,4	11,3	141,8	56,2
Кобальт	8,4	1,11	13,2	1,30	15,5	5,99	71,3
Никель	320,0	178,0	55,6	77,7	24,3	64,3	20,1
Медь	866,0	28,2	3,3	193,0	22,3	644,8	74,4
Цинк	2080,0	866,0	41,6	388,0	18,7	826,0	39,7
Молибден	72,0	0,4	0,6	1,0	1,3	70,6	98,1
Серебро	6,4	0,1	1,6	0,2	3,2	6,1	96,2
Кадмий	37,2	19,6	52,7	6,8	18,1	10,8	29,2
Свинец	166,0	3,2	1,9	1,8	0,1	161,0	98,0
Железо	21040,0	73,0	0,4	468,0	2,2	20499,0	97,4
Магний	5547,0	1447,0	26,1	392,0	7,1	3708,0	66,8
Кальций	39754,0	18375,0	46,2	3504,0	8,8	17875,0	45,0

ке", которыми в значительной мере могут фиксироваться такие металлы, как свинец, серебро, молибден, явная корреляция с некоторыми прослеживается в прочностно связанных формах. Принципиальным является тот факт, что абсолютные "подвижные" концентрации практически всех элементов заметно превышают их валовые фоновые содержания в природных образованиях. Например, даже для колибдена и серебра, характеризующихся преобладанием прочностно связанных форм, абсолютные концентрации подвижных соединений не уступают и даже превышают их валовые klarковые содержания. Все это еще более увеличивает потенциальную опасность металлов как поллютантов окружающей среды.

Сопоставление данных по разным формам нахождения (коэффициенту подвижности, выражаемого в виде отношения подвижных и прочностно связанных форм) позволяет выстроить следующий (по относительному убыванию) ряд подвижности химических элементов: Ni > Cd > Ca > Zn > Mn > Mg >> Co > Cr > Cu > Pb > Ag >> Mo > Fe.

В целом анализ данных показал, что осадки городских сточных вод по своему химическому составу и геохимическим особенностям являются новым типом современных техногенных отложений и содержат широкую группу опасных с эколого-токсикологической позиций химических элементов.

3. ЭКОЛОГО-ТОКСИКОЛОГИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ОСАДКОВ СТОЧНЫХ ВОД

В общем случае критерии эколого-токсикологической оценки отходов должны основываться на всестороннем анализе влияния их на природную среду и здоровье человека. При этом важнейшими характеристиками могут быть:

- 1) количество поступающих в окружающую среду отходов и связанных с ними поллютантов;
- 2) консистенция и степень дисперсности отходов;
- 3) подвижность и геохимическая активность химических элементов, концентрирующихся в отходах;

- 4) стойкость химических веществ в различных объектах окружающей среды;
- 5) способность химических элементов и соединений к био-

концентрированию и участию в пищевой цепи;

б) токсичность химических элементов и соединений, присущих отходам, а также общая токсичность вещества отходов для живых организмов, в том числе и для человека.

Анализ полученных данных показывает, что по своим важнейшим характеристикам ОСВ г.Саранска представляют собой по сути разновидность промышленных отходов, которые могут быть отнесены к категории опасных (токсичных), т.е. способных вызвать отравление или иное поражение живого существа. В мировой практике к опасным отходам относят такие, которые в силу их реакционной способности или токсичности представляют непосредственную или потенциальную опасность для здоровья человека или состояния окружающей среды самостоятельно или при вступлении в контакт с другими отходами и/или с окружающей средой ("Зеленый мир", 1994, N 28). В ряде нормативных документов отмечается, что "отходы, в состав которых входят вредные вещества, которые при прямом или опосредованном контакте с организмом человека могут вызвать заболевания или отклонения в состоянии здоровья как в процессе контакта с ними, так и в отдельные сроки жизни и последующих поколениях и вызвать отрицательные изменения в объектах окружающей среды могут быть отнесены к токсичным отходам. К токсичным промышленным отходам относятся такие отходы, в состав которых входят бериллий, свинец, ртуть, мышьяк, хром, фосфор, кобальт, кадмий, никель, сурьма и их соединения... Сюда же могут быть отнесены отходы, содержащие фтор и его соединения, канцерогенные вещества различной химической природы (бенз-а-пирен, нитрозамины ...)" - [14, с.2-3]. Более того, если руководствоваться имеющимися инструктивными документами [19, 20], то осадки сточных вод города Саранска вполне могут быть отнесены к категории высокопасных и даже чрезвычайно опасных отходов.

Так, сравнительная оценка состава ассоциаций и уровней концентрирования химических элементов в осадках сточных вод города и других видов отходов свидетельствует о том, что по качественным и количественным геохимическим параметрам осадки не уступают таким отходам, как бытовой мусор, золы электростанций, цементная пыль, а по уровням содержания целого ряда токсичных химических элементов - даже гальваническим осадкам,

металлообразивным и рассеиваемым промышленным пылям (табл. 11).

Валовые содержания многих химических элементов в осадках сточных вод города Саранска, особенно тяжелых металлов, многократно превышают соответствующие концентрации в природных почвах, донных отложениях и осадочных породах, что уже значительно определяет их высокую потенциальную экотоксичность. В осадках интенсивно концентрируются элементы I-го (As, Cd, Hg, Pb, Zn, F) и II-го (B, Ni, Mo, Cu, Sb, Cr) классов опасности; присутствуют в повышенных концентрациях элементы III-го класса опасности (W, Sr); не исключено наличие канцерогенных углеводородов и других органических соединений, многие из которых к тому же обладают высокой стойкостью в окружающей среде. По значению суммарного показателя загрязнения, резко превышающего 1000, ОСВ города обладают высокой степенью потенциальной экологической опасности [3]. По литературным данным известно, что иловая вода осадков сточных вод по насыщению минеральными и органическими веществами относится к категории высококонцентрированных сточных вод.

В осадках сточных вод города Саранска, учитывая их значительные и ежегодно "добавляемые" объемы, концентрируются существенные количества химических элементов (тоны и десятки тонн ежегодно). Так, в ежегодно образующейся массе осадков (на сухое вещество) по ориентировочным расчетам находится 112 т цинка, 82 т фтора, 48 т хрома, 42 т меди, 17 т никеля, 10 т олова, по 7 т свинца и бария, 2,5 т циркония, примерно по 1 т вольфрама, кадмия и молибдена, по 0,4 т висмута, сурьмы и иттрия, 0,2 т серебра и около 0,2 т ртути, 0,1 т урана, т.е. в сумме более 250 т только тяжелых металлов, не считая фтора и других химических элементов. В настоящее время практически все они в конечном счете поступают в окружающую среду. Кроме того, хорошо известно, что даже однократное внесение небеззараженного осадка сточных вод в почву (на свалки) делает этот участок на долгие годы эпидемиологически опасным, т.к., например, яйца гельминтов могут сохранять жизнеспособность в течение 5-15 лет.

Токсикологические исследования и оценка опасности тех или иных отходов (техногенных отложений), как правило, очень часто базируется на анализе опасности отдельных химических элементов

Таблица 11. Ассоциации химических элементов в ОСВ и в различных видах отходов

Вид отходов	Ведущие элементы и их коэффициенты концентрации						
	> 1000	300-1000	100-300	30-100	10-30	3-10	< 3
ОСВ г.Саранска	Bi	Cd	Sn-Ag	Zn-Mo-Hg-W-Cu-Sb	P-Cr-Pb-Ni	As-F-Yb	B-Sr-Be-U
Рассеиваемые пыли промпредприятий	Hg-W-Sb-Cd	Mo-Ag-Cu-In-Bi-Pb-Zn	-	Sn-Co-Cr-V	Ni-Hf	Mn-Zr-Tl-B-Sc	Be
Бытовой мусор	Bi	Ag	Pb-Sn-Cd-Zn	Cu-Sb	W-Cr-Hg-Mo	Ni	-
Твердые отходы промпредприятий	Bi-Cd-Ag-Sn-Sb-Zn	-	Cu-Cr	Ni-V-W-Pb	-	B	Zr
Золы ТЭС	-	-	-	-	-	Hg-Yb-Mo-Cu	Zn-Pb
Металлообразивные пыли	W	Mo-Cr	-	Co-Cu-Ag	Ni	Zn-Sn-V	Pb-Mn
Гальванические осадки	Cd-Sn-Bi-Cu-Ag	-	Cr-Zn-Ni	-	-	Mo	-
Цементная пыль	-	-	-	-	W	Zn	Sn

Примечание: данные по отходам приведены по [25, 26].

или их соединений (например, токсичность свинца, содержащегося в осадке сточных вод). В последние годы делается попытки оценить общую токсичность подобных отложений, проявляющейся при суммарном эффекте всех присутствующих в них элементов и соединений, т.е. отходы рассматриваются как некое вещество, обладающее специфическими химическим составом и экотоксикологическими свойствами (т.е. в данном случае речь идет не столько о токсичности, например, свинца, а сколько о токсичности осадка, содержащего свинец и другие поллютанты). Особенно активно с указанных позиций изучаются загрязненные донные отложения (техногенные или) рек, озер, гаваней. Было, в частности, установлено, что загрязненные донные отложения обладают не только высокой общей токсичностью для живых организмов, но также мутагенным и канцерогенным действиями, поскольку в них присутствуют соединения, которые при определенных условиях могут активизироваться и приобретать способность индуцировать мутагенез и канцерогенез у водных организмов и человека. Несомненно, что подобными действиями, возможно более сильными, обладают и осадки сточных вод. Известны также эксперименты по содержанию пресноводных рыб на корме, состоящем из ОСВ (до 80%), что оканчивало вредное влияние на гидробионтов, подтвержденное интенсивным накоплением многих тяжелых металлов в их тканях и изменением в содержании белка и углеводов (Wong, Cheang, 1980).

Очень показательно сравнение важнейших характеристик ОСВ г.Саранска с требованиями международных соглашений по ламингту отходов в море (например, Барселонский протокол по ламингту). Так, согласно так называемому "черному" списку, ламинг отходов, содержащих соединения ртути и кадмия, недопустим, а в соответствии с "серым" списком сброс отходов, содержащих As, Cr, Cu, Pb, Ni, Zn, Sn, Be, V, Sb, F, строго ограничен и требует специального разрешения. С учетом уровня содержания указанных элементов в осадках сточных вод города, последние явно не отвечают существующим требованиям.

Если по своему валовому химическому составу ОСВ города Саранска в принципе соответствуют требованиям, предъявляемым к ним как к потенциальным агронелиорантам, то по уровням содержания тяжелых металлов некоторых других химических элементов они не отвечают указанным требованиям. Так, средние содержания

в осадках хрома, меди, цинка, стронция, никеля заметно превышают соответствующие нормативы для ОСВ (см. табл.2), что однозначно свидетельствует о невозможности использования их в качестве удобрения для сельскохозяйственных угодий (по крайней мере, без необходимой подготовки). Если использовать нормативы некоторых зарубежных стран, то превышение ПДК фиксируется для колбдена, марганца, бария и (почти) для мышьяка. Кроме того, уровни содержания некоторых металлов, концентрирующихся в ОСВ, заметно превышают ПДК, установленные для почв как в России (рутуть, мышьяк, свинец, сурьма, фтор), так и в других странах (большая часть тяжелых металлов). Особенно показательно сопоставление ПДК подвижных форм в почвах и уровня содержания указанных форм в осадках сточных вод, которые соответственно составляют для меди, никеля и цинка: 3 и 28,2 мг/кг, 4 и 178, 23 и 866 мг/кг. Естественно, что сравнение уровней содержания химических элементов в ОСВ с их ПДК в почвахносит достаточно условный характер, но, видимо, может быть оправданным в случае использования осадков для нивелирования каких-либо территорий (засыпка оврагов и т.п.). Не менее показательно сопоставление уровней содержания химических элементов в ОСВ и различных удобренениях (табл. 12). Как видно из таблицы, концентрации многих элементов в осадках г.Саранска намного превышают их уровни в удобрениях (Ni, Cu, Zn, Cd, Sn, Pb, Hg, Cr, Sr, Bi).

Необходимо отметить, что в 1989 г. шведская ассоциация фермеров приняла решение не использовать ОСВ в качестве органических удобрений по экологическим причинам. В Германии, начиная с 1989 г., осадки сточных вод ограничены к использованию из-за высоких содержаний многих поллютантов. В этой связи даже известны попытки незаконного ввоза из ФРГ, например в Россию и Белоруссию в 1990 г., загрязненных осадков под предлогом их использования их как удобрения ("Зеленый мир", 1994, N 8).

Присутствие в ОСВ значительных относительных и/или абсолютных количеств подвижных форм металлов увеличивает вероятность их миграции в условиях окружающей среды и включения элементов в биогеохимические циклы. Важнейшую роль в миграции поллютантов должны играть металлоорганические соединения, а также коллоиды, составляющие основу вещества осадков сточных вод, относительно подвижные в гипертенных условиях и обладающие

Т а б л и ц а 12. Содержание химических элементов

в ОСВ и удобрениях, мг/кг

Химиче- ский эле- мент	Нитроаммо- фоска [26]	Двойной супер- фосфат	Монокаль- магука фосфорат	Удобрения в целом	ОСВ
	[26]	[26]	[26]	[12]	
F	5507	8216	10580	1200	—
Mn	200	768	1090	403	500
Ni	6	10	57	11	10
Cu	12	21	9	6	5
Zn	12	24	127	64	150
As	14	26	48	23	—
Sr	565	1751	1278	450	—
Zr	50	120	123	30	—
Cd	0,2	0,5	0,6	0,5	1
Sn	8,7	10,2	10	10	—
Ba	26	546	160	117	250
Pb	2	20	74	52	100
Hg	—	—	—	—	0,05
Cr	—	—	—	—	200
V	—	—	—	—	1900
Tl	—	—	—	—	40
Bi	—	—	—	—	56
Ti	—	—	—	—	0,2
				0,01	15,2
				600	2500

При захоронении осадков сточных вод на свалках в ходе разложения и уплотнения, особенно в анаэробных условиях, активно образуются различные газы, а также выделяется (при участии атмосферных осадков) жидкость (фильтрат), в составе которой выносятся значительные количества различных поллютантов. В принципе в зоне гипергенеза существует множество геохимических процессов, способствующих переводу химических элементов и соединений из относительно стабильных в подвижные (растворимые) формы и обуславливающих активное включение токсикантов в пищевые цепи [9, 10, 15, 17, 23, 26], тем более, что существенные количества металлов уже находятся в осадках в потенциально подвижных формах. Кислотные выпадения могут значительно активизировать указанные процессы и способствовать более интенсивной миграции многих химических элементов. Поверхностные и грунтовые воды в местах складирования подобных отходов содержат значительные количества соединений азота (нитратов) и серы (сульфатов). Нитраты, как известно, практически не способны к спектической сорбции в отложениях (почвах). Поэтому они активно будут вовлекаться в миграционные процессы. Значительная часть сульфатов также сохраняет свою мобильность и мигрирует с нисходящими и боковыми водами. При этом указанные анионы соединяются как с основаниями почвенного поглощающего комплекса, так и с токсичными элементами (например, с алюминием), вызывая их эквивалентное выщелачивание (так называемый "анионный вынос" катионов).

В общем случае можно предположить, что в ходе преобразования осадков сточных вод различными гипергенными процессами относительное количество (доля в общем балансе) подвижных форм химических элементов будет увеличиваться, что отчасти подтверждается характером распределения металлов и форм их находления в техногенных илах, материальной основой которых, как уже отмечалось, является ОСВ (табл. 13). Из таблицы следует, что при общем закономерном снижении валовых содержаний металлов в техногенных илах отмечается заметное увеличение относительного количества (доли) их подвижных форм нахождения. Очень показательна более значимая доля подвижных форм в осадках и илах по сравнению с фоновыми донными отложениями. Характерно, что в литературе имеются данные о том, что в почвах, удобрен-

ные значительной способностью к сорбции многих поллютантов. В литературе имеются многочисленные примеры негативного воздействия ОСВ (при использовании в сельском хозяйстве, при захоронении и т.п.) на окружающую среду, живые организмы, человека, прежде всего в связи с загрязнением ее компонентов яйцами гельминтов, вирусами, сальмонеллами и другими болезнетворными организмами, тяжелыми металлами и другими химическими элементами, а также различными органическими поллютантаами [2, 3, 9-11, 18, 22, 26, 35, 36]. Наиболее сильные (стойкие [18]) эффекты вызваны присутствием в осадках сточных вод тяжелых металлов и токсичных органических соединений.

ных

ОСВ,

наряду с ростом валовых содержаний заметно увеличива-

ются абсолютные концентрации подвижных форм кадмия, хрома, ме-

ди и никеля, тогда как концентрации подвижных форм серебра и

железа возрастают очень слабо.

Таким образом, осадки сточных вод города Саранска с агрот-

оксикологических, санитарно-эпидемиологических, экотоксиколо-

гических и экогеохимических позиций представляют собой опасные

т а б л и ц а 13. Сравнительная характеристика содержаний

подвижных форм металлов в донных отложе-
ниях, техногенных илах и ОСВ

Химический элемент
Г. Саранск

ОСВ,
или, р. Инсар

Техногенные отложения, р. Инсар

мг/кг

%

мг/кг

%

мг/кг

%

фоновые донные
илах и ОСВ

Хром	13,8	0,7	270	9,6	31	3
Кобальт	8,4	13,2	10	36	8	6
Никель	32,0	55,6	185	71,4	15	8
Медь	86,6	3,3	530	2,7	12,4	1,9
Цинк	208,0	41,6	360	45	33	13,3
Кадмий	37,2	52,7	24	55	0,13	5
Свинец	166	1,9	140	11,6	19	6,8

Примечание: мг/кг – валовое содержание; % – относительная
доля подвижных форм, извлекаемых аммоний-
но-аметатной вытяжкой.

(токсичные) отходы, содержащие высокие количества многих хими-

ческих элементов, в том числе тяжелых металлов. Они безусловно

подлежат утилизации на специальных полигонах с необходимой для

этих целей обработкой и соблюдением соответствующих требова-

ний. Размещение, транспортировка и захоронение ОСВ должно осу-

ществляться при строгом контроле за возможным загрязнением ок-
ружающей среды. Какое-либо использование осадков возможно лишь

после обеззараживания и специальной подготовки (обработки),
направленных на удаление (снижение) всех опасных поллютан-
тов, прежде всего, тяжелых металлов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящее время на очистных сооружениях города Саранска ежегодно образуется не менее 25 тыс. т осадков сточных вод (сухого вещества), представляющих собой многокомпонентную илисто-коллоидную смесь минеральных и органических веществ. По своему химическому составу и геохимическим особенностям они являются новым типом современных техногенных отложений. Важнейшая особенность осадков – чрезвычайно высокие содержания широкой группы химических элементов, прежде всего тяжелых металлов, многократно превышающие естественные концентрации в природных почвах, донных отложениях, горных породах. Характерной чертой ОСВ города, отличающей их от осадков сточных вод других городов, является более высокие содержания висмута, молибдена, вольфрама, сурьмы, фтора, стронция, т.е. химических элементов, наиболее типичных для технологических процессов одного из самых крупных предприятий города (заводы, входящие в электротехническое объединение "Лисма"), а также более высокий общий уровень загрязнения, фиксируемый по значениям суммарного показателя ZC. Значительное количество многих элементов присутствует в осадках в подвижных формах. Принципиальным является тот факт, что абсолютные концентрации подвижных форм практически всех изученных элементов (тяжелых металлов) в ОСВ заметно превышают их валовые фоновые содержания в почвах, донных отложениях и горных породах.

Осадки сточных вод по своему морфологическому облику, химическому составу и геохимическим особенностям довольно близки так называемым техногенным илам, т.е. загрязненным речным отложениям, формирующимся в руслах реки Инсар и притоков в связи с поступающими в них сточными водами. По сути илы представляют собой модифицированные природными геохимическими и русловыми процессами разновидности ОСВ. Важнейшей особенностью техногенных илов является более высокое относительное количество подвижных форм химических элементов, что свидетельствует об активной трансформации вещества осадков, поступающих в водотоки, приводящей к возрастанию потенциальной токсичности поллютантов.

Таблица 14. Обобщенная оценка ОСВ г.Саранска

Параметры	Характеристика
Ассоциация элементов (в скобках кларк кон- центрации)	Bi(1688)-Cd(309)-Sn(160)-Ag(108) – Zn(54)-Hg(54)-Mo(51)-W(42)-Cu(34)- Sb(32)-Pb(15)-Ni(12)-As и F(5)-Yb и В(3)-Sr, Be и U(2)
Суммарный показатель загрязнения Zc	2 555
Элементы I класса опасности, наиболее концентрирующиеся в осадках сточных вод	As-Cd-Hg-Pb-Zn-F
Элементы II класса опасности, наиболее концентрирующиеся в осадках сточных вод	B-Ni-Mo-Cu-Sb-Cr
Элементы, превышающие нормативы (России) и (зарубежных стран) для ОСВ, используемых как удобрения	(Cd-Cu-Cr-Zn-Sr-Ni) (Cd-Cu-Cr-Zn-Ni-Mo-Ba-As-)
Элементы, превышающие ПДК в почвах, то же самое	(Hg-As-Pb-Sb) (B-P-V-Cr-Ni-Cu-Zn-Be-Mo-Cd-Sn-Sb- Hg-Pb-U)
Элементы, уровни под- вижных форм которых превышают соответствую- щие ПДК в почвах	Cu-Ni-Zn-F
Элементы, концентрации которых превышают их уровни в минеральных удобрениях	Ni-Cu-Zn-Cd-Sn-Pb-Hg-Bi-Ti-Cr

По своим важнейшим характеристикам ОСВ г.Саранска представляют собой разновидность промышленных отходов, которые могут быть отнесены к категории опасных (токсичных) отходов (табл. 14). По качественным и количественным параметрам формирующейся в них ассоциации многих промышленных отходов, в том числе по содержаниям химических элементов I и II классов опасности, что уже изначально определяет их высокую потенциальную экотоксичность. Средние содержания в осадках многих элементов превышают существующие нормативы и ПДК, что свидетельствует о невозможности использования городских ОСВ в качестве агрономиорантов. Кроме того, значительное количество металлов и других элементов превышает установленные для почв предельно допустимые концентрации. Особенно резко превышение характерно для подвижных форм меди, никеля и цинка.

В осадках сточных вод города концентрируются значительные количества химических элементов. Так, в ежегодно образующейся массе осадков (на сухое вещество) накапливается 112 т цинка, 82 т фтора, 46 т хрома, 42 т меди, 17 т никеля, 10 т олова и др., что в сумме составляет более 250 т только тяжелых металлов. В настоящее время практически все это количество в конечном счете поступает в окружающую среду. Не исключено присутствие в осадках многих токсичных органических соединений, не говоря уже у болезнесторонних организмов.

Таким образом, ОСВ г.Саранска представляют собой типичные промышленные отходы, которые по своим агротоксикологическим, санитарно-эпидемиологическим, экотоксикологическим и экогеохимическим особенностям могут быть отнесены к категории опасных отходов. Они должны утилизироваться на специальных полигонах с предварительной обработкой. Размещение, транспортировка и захоронение осадков должно осуществляться при строгом контроле соответствующих служб. Промышленные предприятия города обязаны сбрасывать свои сточные воды в городскую канализацию только после соответствующей очистки, отвечающей современным технологическим и экологическим требованиям. Представляется необходимым выполнить детальное геохимическое изучение осадков сточных вод и шламов всех городов и предприятий Мордовии.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Аграновик Р.Я. Проблемы обработки осадков городских сточных вод // Водоснабжение и санитарная техника, 1992, N 4, с. 2-3.
2. Алексеев Ю.В. Тяжелые металлы в почвах и растениях. - Л: Агропромиздат, 1987.- 142 с.
3. Ачкасов А.И. Распределение микроэлементов в агроландшафтах Московской области: Автореф. дис... канд. геогр. науки. - М.: ИМГРЭ, 1987.- 24 с.
4. Бертокс П., Радл Д. Стратегия защиты окружающей среды от загрязнений: Пер. с англ.- М.: Мир, 1980.- 605 с.
5. Буренков Э.К., Янин Е.П., Кижакин С.А. и др. Эколого-геохимическая оценка состояния окружающей среды г. Саранска. - М.: ИМГРЭ, 1993.- 115 с.
6. Гармаш Г.А., Гармаш Н.Ф. Влияние тяжелых металлов, вносимых в почву с осадком сточных вод, на урожайность пшеницы и качество продукции// Агрохимия, 1989, N 7, с. 69-75.
7. Евилевич А.З., Евилевич М.А. Утилизация осадков сточных вод. - Л.: Стройиздат, 1988.- 248 с.
8. Ефремова С.В., Ставров К.Г. Петрохимические методы исследования горных пород: Справочное пособие. - М.: Недра, 1985.- 511 с.
9. Ильин В.Б. Тяжелые металлы в системе почва-растения. - Новосибирск: Наука, 1991.- 151 с.
10. Кабата-Пенниас А., Пенниас Х. Микроэлементы в почвах и растениях: Пер. с англ.- М.: Мир, 1989.- 439 с.
11. Касатиков В.А. Утилизация реагентных и безреагентных осадков сточных вод // Водоснабжение и санитарная техника, 1990, N 11, с. 11-13.
12. Ковда В.А. Биогеохимия почвенного покрова.-М.: Наука, 1985.- 263 с.
13. Котельников Г.А. Гельминтологические исследования окружающей среды. - М.: Росагропромиздат, 1991.- 144 с.
14. Методические указания для органов и учреждений санитарно-эпидемиологической службы по контролю за реализацией мероприятий, направленных на санитарную охрану окружающей среды от загрязнений твердыми и жидкими токсичными отходами промышленных предприятий. - М.: Минздрав СССР, 1985.- 42 с.
15. Морозов В.И. Литохимические аномалии в зоне гипергидрата. - М.: Недра, 1992.- 153 с.
16. Охрана окружающей среды и рациональное использование природных ресурсов в СССР: Статистический сборник.- М.: Финансовый статистика, 1989.- 174 с.
17. Перельман А.И. Геохимия эпигенетических процессов (зона гипергенеза). - М.: Недра, 1965.- 272 с.
18. Покровская С.Ф., Касатиков В.А. Использование сельскохозяйственных сточных вод в сельском хозяйстве. - М.: ВНИИЭнгагропром, 1987.- 59 с.
19. Порядок накопления, транспортировки, обезвреживания и захоронения токсичных промышленных отходов (санитарные правила). - М.: Минздрав СССР, 1985.- 37 с.
20. Предельное содержание токсичных соединений в промышленных отходах, обуславливающее отнесение этих отходов к категории по токсичности. - М.: Минздрава СССР, 1984.- 11 с.
21. Применение обработанных химическими реагентами осадков городских сточных вод в качестве удобрения(Рекомендации). - Владимир: ВНИИПО, 1986.- 31 с.
22. Рэузе К., Кирстя С. Борьба с загрязнением почвы: Пер. с румын.- М.: Агропромиздат, 1986.- 221 с.
23. Саэт Ю.Е. Антропогенные геохимические аномалии (особенности, методика изучения и экологическое значение): Автодис...д. г.-м. наук.- М.: ИМГРЭ, 1982.- 53 с.
24. Саэт Ю.Е., Несвижская Н.И. Изучение форм нахождения элементов во вторичных ореалах рассеяния.- М.: ВИЭМС, 1974.- 45 с.
25. Саэт Ю.Е., Балашкевич И.Л., Ревич Б.А. Методические рекомендации по геохимической оценке источников загрязнения окружающей среды. - М.: ИМГРЭ, 1982.- 66 с.
26. Саэт Ю.Е., Ревич Б.А., Янин Е.П. и др. Геохимия окружающей среды. - М.: Недра, 1990.- 335 с.
27. Справочник по геохимии.- М.: Недра, 1990.- 480 с.
28. Справочник по видам аналитических работ, выполняемых в лабораториях ИМГРЭ. - М.: ИМГРЭ, 1987.- 128 с.
29. Тришина Т.А., Ульянин В.Ф. Сельскохозяйственное использование ОСВ // Химизация сельского хозяйства, 1992, N 1, с. 94-99.

30. Туровский И.С. Обработка осадков сточных вод. - М.: Стройиздат, 1988. - 256 с.

31. Химия промышленных сточных вод: Пер. с англ. - М.: Химия, 1983. - 360 с.

32. Янин Е.П. Геохимические особенности и экологическое значение техногенных илов // Разведка и охрана недр, 1994, N 5, с. 35-37.

33. Adriano D.C. Trace elements in the terrestrial environment. - N.Y. et al.: Springer-Verlag, 1986. - 533 p.

34. Basile G., Coppola S., Gentile V. Caratterizzazione delle diverse forme di metalli pesanti nel fango grezzo e stabilizzato// Inquinamento, 1984, 26, N 6, p. 51-54.

35. Chaney R.L. Recommendations for management of potentially toxic elements in agricultural and municipal wastes// Factor involved in land application of agricultural and municipal wastes. - Beltsville, Maryland: U.S. Dep. Agric., 1974, p. 97-120.

36. Klarschlamm: Was muß der Landwirt bei der Abnahme beachten? // Landwirtschaftsbeatt Wesser-Ems, 1986, 133, N 31, s. 5-6.

37. Romer R. Entsorgung wird enger // Chem. Ind., 1991, 114, N 4, s. 2224.

38. Schwartzbrod J., Thevenot M.T., Stien J.L. Helminth eggs in marine and river sediments // Mar. Pollut. Bull., 1989, 20, N 6, p. 269-271.

С О Д Е Р Ж А Н И Е

Введение.....	3
1. Общие сведения об осадках городских сточных вод.....	5
2. Химический состав и геохимические особенности осадков сточных вод.....	11
3. Экологотоксикологическая оценка осадков сточных вод.....	26
Заключение.....	35
Литература.....	38

Янин Евгений Петрович

Геохимические особенности осадков сточных вод промышленного города (на примере Саранска)

утверждено к печати Институтом минералогии, геохимии и кристаллохимии редких элементов

Редактор: Т.И. Нифелова

Подписано к печати 22 апреля 1996 г.
формат 60x90 1/16. Уч.-изд. л. 2,6.
тираж 200. Заказ 4-95.
Ротапrint ИМГРЭ.