

МИНИСТЕРСТВО ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
ИНСТИТУТ МИНЕРАЛОГИИ, ГЕОХИМИИ И КРИСТАЛЛОХИМИИ
РЕДКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

Е.П. ЯНИН

ТЕХНОГЕННЫЕ РЕЧНЫЕ ИЛЫ
В ЗОНЕ ВЛИЯНИЯ
ПРОМЫШЛЕННОГО ГОРОДА
(формирование, состав,
геохимические особенности)



МОСКВА - 2002

Янин Е.П. Техногенные речные илы в зоне влияния промышленного города (формирование, состав, геохимические особенности). – М.: ИМГРЭ, 2002. – 100 с.

В книге приведены результаты изучения вещественного состава, геохимических свойств и процессов формирования техногенных отложений в структуре типичного для городов сопряжения: осадки сточных вод, образующиеся на городских очистных сооружениях (главном источнике поставки техногенного вещества в реку) и представляющие собой геохимический аналог техногенных илов - поступающие в реку сточные воды, содержащие техногенную взвесь (основной транспортный поток техногенного вещества) - илы, формирующиеся в зоне техногенного осадконакопления. Использование подобного сопряжения позволило разработать одну из возможных схем формирования техногенных речных илов – нового типа аллювиальных отложений, в существенной мере определяющих эколого-геохимические особенности водотоков промышленно-урбанизированных районов.

Табл. 37; рис. – 16; список лит. – 102 назв.

Ответственный редактор
Э.К. Буренков

Рецензент
А.А. Свиточ

© Янин Е.П., 2002
© ИМГРЭ, 2002

*Аллювиальные наносы отлагаются
по всей длине потока – от верховьев до устья,
но характер их в разных местах различный.*

И.В. Мушкетов

*Несомненно, изучать данное явление,
данный предмет природы
с одной только утилитарной точки зрения
всегда было и будет величайшей ошибкой...*

В.В. Докучаев

Введение

В современном представлении образование осадочных пород – литогенез (или 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. Как правило, на разных участках земной поверхности и в разных физико-географических условиях они приобретают свою специфику [51-53], а осадочное породообразование происходит практически на всех стадиях литогенеза [15, 27]. Особенно специфичен осадочный петрогенез, свойственный техногенным условиям.

Собственно седиментогенез (т. е. образование рыхлых отложений) справедливо рассматривается как важнейший процесс естественной динамики поверхности Земли, с которым связаны дифференциация вещества и миграция химических элементов. Его основные материальные продукты - рыхлые осадочные отложения - представляют собой геологические тела, приуроченные к определенным участкам биосферы и различающиеся, прежде всего, вещественным составом и геохимическими свойствами. В общей схеме седиментогенеза Н.М. Страхов [52] различает два последовательных этапа: 1) водосборный (склоново-долинно-дельтовый) седиментогенез и 2) бассейновый седиментогенез. Важнейшим материальным продуктом, образующимся на первом этапе,

является аллювий, т. е. отложения, накапливающиеся в долинах рек и слагающие речные русла, поймы, террасы.

В основе учения об осадочных породах лежит допущение, согласно которому условия, существующие в каждой среде (обстановке) осадконакопления, определяют свойства сформировавшихся здесь отложений. «Обстановка осадконакопления» включает место, где происходит отложение материала (геоморфологическая единица, по Ф. Дж. Петтиджону [36], имеющая определенные размеры и форму), физические, химические и биологические условия, при которых происходит осадкообразование [57]. В значительной мере характеристики конечных продуктов седиментогенеза, особенно в условиях техногенеза, зависят от источников поступления осадочного материала, участвующего в осадкообразовании.

С точки зрения геохимии рек все многообразие последствий техногенеза может быть сведено к следующим явлениям:

- изменение химического типа состава речных вод и физико-химических параметров водной среды, вплоть до формирования геохимических обстановок, до недавнего времени в данном районе или вообще в природе не существовавших;
- увеличение уровней и(или) изменение соотношений содержания химических элементов и их соединений в речной среде;
- изменение присущего природным (фоновым) условиям баланса форм миграции и форм нахождения химических элементов в различных компонентах водных систем, а также образование минералогеохимических форм и типов состояния элементов, не свойственных природным условиям;
- активное включение химических элементов и их соединений в биологические (биогеохимические) циклы;
- кардинальные изменения процессов аллювиального седиментогенеза, обуславливающие образование в долинах рек особого геологического тела - техногенных аллювиальных отложений (техногенных илов), которые характеризуются специфическим вещественным составом и своеобразными геохимическими свойствами, отличающими их от типичного аллювия (это явление удобно назвать техногенным аллювиальным седиментогенезом).

С эколого-геохимических позиций среди названных явлений наименее изучено последнее, что обусловлено рядом причин. Прежде всего, аллювиальные отложения традиционно являются объектом исследования главным образом специалистов в области гидрологии рек, русловых процессов и флювиальной геоморфологии, рассматривающих их в качестве наносов, играющих важную роль в проявлении русловых процессов и русловых деформаций и формирующих флювиальные фор-

мы рельефа. Аллювиальные отложения изучаются также с точки зрения их стратиграфии, механизмов образования связанных с ними россыпей, улучшения судоходных условий рек, гидротехнического строительства. Во всех указанных направлениях в исследовании речных отложений есть значимые успехи, имеется немало по настоящему выдающихся работ.

Анализ литературы показывает, что до сих пор остаются слабо разработанными геохимические аспекты аллювиального литогенеза, вопросы, связанные с изучением геохимии аллювия, установления его вещественного состава и значения для экологии водотока в целом (как в природных, так и в техногенных условиях). Действительно, в практике прикладных геохимических исследований аллювиальные отложения используются лишь в качестве своеобразного индикатора, отражающего те или иные геохимические процессы и(или) геохимические особенности водосборных площадей. Это позволяет по их вещественному составу выделить природные и техногенные потоки химических элементов, установить источники поступления вещества в реки, оконтурить аллювиальные россыпи и т. д. Значительно меньшее количество работ посвящено изучению аллювия как реально существующего геологического тела, обладающего определенными геохимическими свойствами. В учебной и научной литературе по-прежнему доминирует точка зрения, согласно которой речные наносы образуются из продуктов выветривания и эрозии горных пород и почв. Водная эрозия – разрушение земной поверхности под действием текучих вод – представляет собой наиболее активный процесс, поставляющий основную часть наносов в реки [31], а переносимые речным потоком наносы представляют собой частично продукт эрозии ложа реки, а частично материал, вынесенный из оврагов или поступивший со склонов [25]. В известных словарях и энциклопедиях также утверждается, что формирование аллювия (аллювиальных отложений) является следствием поступления в водоток с водосборных территорий продуктов выветривания, а также осадочного материала, образующегося при разрушении горных пород самим водным потоком (см., например, [11, 14]). Однако сейчас в освоенных районах (техногенных ландшафтах) речные наносы образуются не только за счет «продуктов выветривания и эрозии горных пород и почв», пусть даже и ускоренных человеческой деятельностью.

Хорошо известно, что практически любые изменения условий седиментогенеза сказываются не только на темпах образования осадочных отложений, но и на их морфологическом облике, вещественном составе и геохимических свойствах. В свое время В.И. Вернадский показал, что «современная вода суши... есть геологически новое явление в истории планеты, небывалое в прежние геологические эпохи... Изме-

ние всей воды суши под его (человека - Е.Я.) целевым сознательным, а попутно бессознательным, влиянием все увеличивается... Едва ли где так сильно чувствуется геохимическое влияние человечества, как в химическом составе вод суши. Воды суши нашей психозойской эры по существу отличны от тех же вод четвертичной эры... Человек изменил и изменяет их состав непрерывно, и темп изменения все увеличивается... “Девственные” реки быстро исчезают или исчезли и заменились нового типа образованиями, новыми водами, раньше не существовавшими..., во всей биосфере идет переработка природных вод и одновременно создание новых культурных рек...» [6]. 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 с освоенных территорий. В таких районах в седиментогенезе участвуют значительные массы вещества, образующегося в результате технической деятельности человека (техногенеза, по А.Е. Ферсману) и являющегося материальным носителем поллютантов. Это, в свою очередь, непосредственно отражается на процессах аллювиального седиментогенеза и приводит к формированию в реках освоенных районов техногенных отложений (техногенных илов).

В то же время во многих работах, посвященных использованию речных отложений как индикаторов техногенного воздействия на водотоки, речь, как правило, идет лишь 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 именно формированием в руслах рек техногенных аллювиальных отложений. Именно техногенный аллювиальный седиментогенез и его главные продукты – техногенные илы – в конечном счете определяют геохимические и экологические особенности речных систем. Особенно ярко процессы накопления техногенных илов проявляются в реках промышленно-урбанизированных территорий (городских агломераций). Необходимость изучения своеобразия руслового процесса на участках рек, подверженных влиянию урбанизации, и изменения физико-механических характеристик образующихся здесь речных наносов осознается и специалистами в области гидрологии и русловых процессов (см., например, [4, 28, 48a]).

Проблему образования техногенных аллювиальных отложений следует рассматривать в контексте общей проблемы осадконакопления в хозяйственно преобразованных речных бассейнах, в настоящее время ставшей глобальной [54, 97]. Это, в свою очередь, обуславливает необ-

ходимость изучения современных речных отложений 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, установить 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 аллювиальных отложений (техногенные илы, или технопель), которые определяют эколого-геохимические особенности речных систем, специфику проявления русловых процессов и часто 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 загрязнителям 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 загрязнителей;

5) оценка экологического состояния речных систем обязательно 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.

Наконец, русла загрязненных рек представляют собой своеобразные природные лаборатории, позволяющие изучать литологические, физико-химические, геохимические и другие аспекты аллювиального литогенеза.

Важнейшие особенности техногенного аллювиального седиментогенеза, материальные источники и процессы формирования техногенных илов, их химический состав, его трансформация в зонах влияния

городов установлены недостаточно полно. С этой точки зрения интерес представляет изучение состава и свойств техногенных отложений в структуре типичного для промышленно-урбанизированных районов сопряжения:

- осадки сточных вод, образующиеся на городских очистных сооружениях (главном источнике поставки техногенного вещества в реку) и представляющие собой геохимический аналог техногенных илов;
- поступающие в реку сточные воды, содержащие техногенную взвесь (основной транспортный поток техногенного вещества);
- техногенные речные илы, формирующиеся в зоне техногенного осадконакопления.

Подобное сопряжение, позволяющее разработать одну из возможных схем формирования техногенных речных илов в зоне влияния промышленного города, и была использована автором для исследований, результаты которых приводятся в предлагаемой книге.

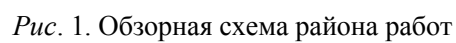
Район и методика исследований

В основу настоящей работы положены результаты исследований, выполненных в пределах Республики Мордовии на реках Инсар, Алатырь и Сура (рис. 1). Река Инсар является коллектором 50 млн. м³ сточных вод, ежегодно образующихся в пределах г. Саранска. Примерно 25% указанного объема составляют стоки промышленных предприятий; остальная часть приходится на сточные воды жилого сектора и коммунально-бытовых объектов. Основная доля сточных вод сбрасывается в Инсар с городских очистных сооружений (ГОС), расположенных на левом берегу реки (северная окраина г. Саранска) (рис. 2). Сточные воды также поступают в реку с локальных заводских очистных сооружений (ЛОС) по р. Лепелейке, дренирующей южную промышленную зону города (заводы медицинского оборудования, электроники, по производству пива и безалкогольных напитков), и руч. Никитинскому, принимающему сток центральной промышленной зоны (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).

В 75 км ниже ГОС Инсар впадает в р. Алатырь (левый приток Суры, бассейн Волги). Длина Алатыря - 296 км, площадь водосборного бассейна - 11,2 тыс. км², средний годовой расход в районе основного участка наблюдений, расположенного выше г. Ардатов и около 70 км ниже устья Инсара, - составляет ~ 40 м³/с. Максимальный сток приходится на весеннее половодье, минимальный – на зиму. Сток Алатыря примерно на 25% формируется за счет стока Инсара.

Длина Инсара - 168 км, площадь бассейна - 4020 км², многолетний средний расход воды в районе Саранска составляет 6 м³/с. 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%. Долина Инсара выработана в меловых и юрских отложениях, представленных глинами, песками, песчаниками, иногда мергелями; местами на дневную поверхность выходят верхне- и среднекаменноугольные известняки и

10



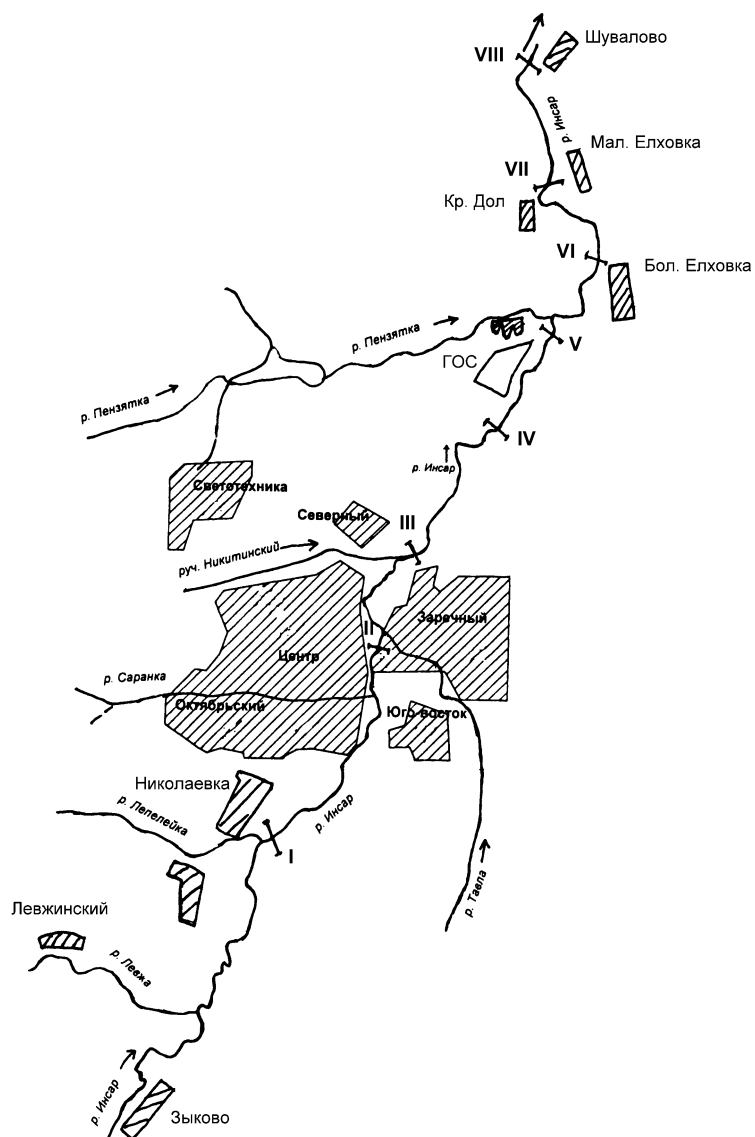


Рис. 2. Схема города Саранска и его окрестностей
 Римскими цифрами показано расположение опорных участков опробования техногенных илов; ГОС – городские очистные сооружения

С геоморфологической точки зрения русло Инсара в пределах и ниже города Саранска характеризуется благоприятными условиями для аккумуляции наносов, что обусловлено как естественными, так и искусственными факторами. В частности, в районе Саранска речная долина расширяется до 1-2, в предустьевой 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 и в предустьевой части – 1,6 (сильно извилистое русло). Это способствует не только аккумулярованию осадочного материала, но и формированию в речном русле поперечных течений, что, в свою очередь, активизирует процессы разбавления поступающих городских стоков речными водами. В черте города на р. Инсар существует плотина, высота которой составляет 4 м, а длина зоны подпора достигает 8-9 км. В низовьях Инсара сохранились остатки плотины малой ГЭС.

На реке Сура исследования осуществлялись в створе д. Марьяновки, что выше пос. Большие Березняки (в районе строящегося Сурского водозабора). Этот участок реки расположен в краевой части зоны влияния поступающих в р. Суру сточных вод г. Пензы (примерно 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.

Пробы осадков сточных вод (слой 20–80 см, выборка 20 проб) отбирались из карт иловых площадок, расположенных вблизи ГОС. Каждая проба осадков составлялась из 3-5 частных проб. 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. 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 техногенные 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,

12

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).

Основная часть гидрохимических наблюдений выполнена в летнюю межень на следующих створах: створ 1 – фоновый, верховья реки Инсар; 2 - устье руч. Никитинского, 3 - непосредственно в месте поступления сточных вод с ГОС в Инсар, 4 – Инсар, с. Кр. Дол (37 км ниже установленной выше условной нулевой отметки, т. е. 8 км ниже ГОС), створ 5 – устье Инсара, створ 6 – р. Алатырь (~ 70 км ниже устья Инсара). Цикл наблюдений (отбора водных проб) на каждом створе составлял не менее 10 дней подряд. Ниже города пробы воды отбирались, по возможности, с учетом времени добегания воды от створа к створу. Принципы отбора водных проб на других точках гидрохимических наблюдений далее особо оговариваются в тексте.

Отбор проб отложений осуществлялся с помощью бура ТБГ-1 (осадки сточных вод, техногенные илы), пластикового совка (верхний горизонт фоновых почв, фоновый аллювий) и почвенного ножа (из почвенных шурфов) в белые полотняные мешочки; пробы высушивались на воздухе (в тени), измельчались, просеивались через капроновое сито с диаметром отверстий 1 мм, растирались в агатовой ступке (кроме навесок, предназначенных для определения в них ртути) и помещались в бумажные пакеты. Пробы воды (объем 5 л) отбирались в белые полиэтиленовые канистры. Разделение растворенных (фильтрат) и взвешенных (взвесь на фильтре) форм химических элементов осуществлялось путем фильтрования воды под вакуумом через мембранные фильтры с диаметром пор 0,45 мкм; полученные таким образом фильтрат и взвесь затем исследовались раздельно [27а]. Для определения мутности пробы воды фильтровались через фильтры с фиксированной массой. С целью получения значимых навесок 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 и определения в ней широкого круга химических элементов.

Химико-аналитические исследования проб почв, аллювия, техногенных илов, осадков сточных вод и сепарационной взвеси выполнялись следующими методами [49]. 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; 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 (классический силикатный анализ) исследовались по стандартным методикам (сочетание гравиметрического, объемного комплексонометрического, потенциометрического, пламенно-фотометрического, фотоколориметрического методов). Гранулометрический анализ фонового аллювия (слой 0-20 см) и техногенных илов (слой 20-60 см) осуществлялся водно-ситовым методом. Результаты всех анализов даются на сухую массу образца.

Растворенные формы Cr, Ni, Cu, Zn, Cd, Hg, Pb экстрагировались из фильтрата полимерным тиоэфиром; затем тиоэфирные осадки и фильтры с взвесью исследовались на содержание указанных металлов атомно-абсорбционным методом (ртуть – методом холодного пара). Для определения растворенных форм Li, Al, Ti, V, Mn, Fe, Mo, Ag, Sn использовался количественный спектральный анализ (с применением малого камерного электрода) сухого остатка вод (полученного стандартным методом из 0,5 л воды); растворенного фтора – потенциометрический метод с ион-селективным электродом, мышьяка – метод бумажной хроматографии. Определение в водах главных ионов, соединений азота, фосфатов, перманганатной окисляемости, показателя pH осуществлялось по стандартным методикам. Для исследования взвешенных форм химических элементов (взвесь на фильтре) использовались атомная абсорбция (Cr, Ni, Cu, Cd, Hg, Pb) и химико-атомно-эмиссионный метод (V, Mo, Sn).

Для установления форм нахождения металлов в отложениях (ОСВ, илы, взвесь) использовалась одна из схем фазового анализа [12, 39-42]. Выделялись 3 группы форм закрепления металлов в указанных осадочных образованиях: легкоподвижные, органоминеральные, прочие (табл. 1). 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 загрязнителей. Под подвижными формами понимаются такие соединения химических элементов, которые способны относительно быстро включаться в миграционные потоки, например, переходить в растворенное состояние, усваиваться гидробионтами, преобразовываться в еще более активные или более токсичные соединения и т. п. Для преобразования так называемых устойчивых форм химических элементов и их включения в миграционные потоки необходимо более длительное время нахождения в типичных условиях аллювиальной обстановки осадконакопления или какие-либо резкие изменения последних в результате вмешательства специфического фактора (например, поступление кислых вод и т. п.). В при-

родных (нативных) условиях для биологической пищевой цепи практически доступны только геохимически активные формы металлов, особенно легкоподвижные формы (в отечественной литературе эту группу часто называют солевой формой, которая объединяет водорастворимые хлориды и сульфаты, обменно-сорбированные соединения, карбонаты, водо-нерастворимые сульфаты) и некоторые органоминеральные соединения.

Таблица 1. 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 $\text{pH}=4,2$; 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.
Органоминеральные	Обработка твердого остатка перекисью водорода (30%-ная), соотношение Т:Ж=1:1, выпаривание на водяной бане до образования влажных солей; обработка H_2O_2 повторялась до 3-х раз; затем - промывка буферной смесью ($\text{pH} 4,2$) 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 («свежими») гидроксидами, обладают достаточно высокой подвижностью.

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

Статистическая обработка фактического материала заключалась в расчете стандартных параметров распределения химических элементов в том или ином компоненте, в частности, среднего содержания элементов (среднее арифметическое) и коэффициента вариации V_R (по среднему квадратическому отклонению), а также (в основном для различных отложений) следующих показателей [72].

1. Коэффициент концентрации химического элемента - K_C ; характеризует уровень (интенсивность) концентрирования элемента в данном

компоненте в зоне загрязнения относительно его фонового содержания. Коэффициент рассчитывается по формуле: $K_C = C_i / C_\phi$, где C_i – концентрация i -го химического элемента в зоне загрязнения, C_ϕ – фоновое содержание этого элемента.

2. Формула геохимической ассоциации; характеризует качественный (элементный) состав и структуру геохимической аномалии (состав техногенного загрязнения); представляет собой упорядоченную (ранжированную) по значениям K_C совокупность (ранжированный ряд) химических элементов; как правило, геохимическая ассоциация, характерная для определенного вида (конкретного источника) воздействия, отличается своеобразным количественным сочетанием (соотношением значений K_C) элементов. Формула изображается, например, следующим образом: $Hg_{150}-Cd_{110}-Ag_{78}-As_{51}-Zn_{23}-Pb_{11}-(Cu-Co-Sb)_5-Mo_3-(Mn-Ti)_{1,7}-V_{1,5}$, где цифровые индексы около символов химических элементов представляют их K_C . В геохимическую ассоциацию включаются элементы со значениями K_C не менее 1,5, т. е. концентрация химического элемента, в 1,5 раза превышающая фон, является минимально-аномальной, или так называемым «нижним порогом аномальности» (считается, что в данном случае учитываются природная вариация и возможные ошибки отбора и анализа проб). Обычно 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 данных в виде таблиц.

3. Суммарный показатель загрязнения Z_C , представляющий сумму коэффициентов концентрации K_C элементов (за вычетом фона), входящих в ассоциацию, и отражающий аддитивное превышение фонового уровня группой элементов. Показатель рассчитывается по известной формуле Ю.Е. Саета:

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

где K_C – коэффициент концентрации i -го химического элемента, n – число, равное количеству элементов, входящих в ассоциацию.

4. Показатель санитарно-токсикологической вредности Z_{CT} ; представляет собой сумму коэффициентов концентрации K_C (за вычетом фона) элементов 1-го и 2-го классов опасности, входящих в ассоциацию, для которых утверждены ПДК в воде водных объектов (табл. 2), и характеризует степень потенциальной санитарно-токсикологической вредности соответствующего уровня загрязнения; рассчитывается по той же формуле, что и Z_C (с учетом химических элементов).

Таблица 2. Классы опасности химических элементов, присутствующих в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования [38]

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 показателю вредности.

5. Характеристика общего уровня техногенного загрязнения и его потенциальной степени санитарно-токсикологической вредности на основе приводимой ориентировочной шкалы (табл. 3).

Таблица 3. Шкала оценки загрязнения рек по интенсивности накопления химических элементов в донных отложениях [72]

Z_C	Z_{CT}	Уровень техногенного загрязнения	Степень санитарно-токсикологической вредности	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

Указанная шкала, разработанная на основе сопоставления 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 для сравнения разных рек, участков их русла, объектов, районов. Показатель степени санитарно-токсикологической вредности характеризует не только опасность загрязнения, но и потенциальную вероятность токсического воздействия илов (как вещества) на живые организмы и их значимость как источника загрязнения водной фазы.

6. Петрохимические показатели (модули) и гранулометрические коэффициенты, традиционно использующиеся для характеристики природных осадочных отложений и оказавшиеся информативными при описании техногенных образований.

7. Коэффициент подвижности K_D химического элемента (для осадочных образований), представляющий собой отношение абсолютной концентрации легкоподвижных форм элемента к содержанию прочих форм.

Русловой аллювий и его особенности в фоновых условиях

Русловые отложения, развитые в пределах фоновых участков Инсара, представлены главным образом крупно- и (чаще) среднезернистыми песками, состав которых характеризуется преобладанием фракции 0,5-0,25 мм (до 50% и больше) и незначительной примесью глинистых частиц. Как правило, количество физической глины не превосходит 4-5%, а доля частиц размером $< 0,001$ мм составляет не более 1%. Аллювий отличается также относительным обилием гравия, гальки, иногда дресвы и щебня. Все это является следствием преимущественно механического накопления осадочного материала и формированием, по В.А. Кузнецову [23], так называемой литогенной фации руслового аллювия. Именно эта фация аллювия и составляет большую часть русла Инсара в пределах участков гидросети, не испытывающих прямого техногенного воздействия.

Химический состав руслового аллювия близок составу фоновых почв и четвертичных отложений Русской равнины (табл. 4). Заметные различия проявляются в более высоких содержаниях оксидов Са и Mg и в меньшем количестве оксидов К 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 (присутствие устойчивого кварца), оксидом Са и карбонатами (щебень карбонатных пород), обеднен глиноземом и диоксидом Ti (видимо, следствие невысокого содержания глинистых минералов), а также содержит меньше конституционной воды.

Содержания большинства изученных химических элементов в русловом аллювии близки их концентрациям в фоновых почвах и одновременно неплохо соотносятся с известными в литературе уровнями своей глобальной распространенности (табл. 5). 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.

Таблица 4. Химический состав отложений, %

Ком- по- нент	Русская равни- на, Q	Алло- вий, фон, р. Пахра	ФП	ФА	ОСВ (V_R)	ВСВ	ТИ, 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	83,75	73,69	81,63	23,87 (96)	28,3	44,50	62,32	58,42	57,64	59,24	64,35
TiO ₂	0,34	0,23	0,54	0,33	0,25 (48)	0,40	0,58	0,64	0,64	0,60	0,61	0,59
Al ₂ O ₃	6,55	4,48	6,41	5,22	4,70 (46)	5,50	10,05	10,52	10,98	11,00	10,64	9,92
Fe ₂ O ₃	2,10	1,94	2,59	4,03	1,04 (169)	4,16	3,22	4,24	3,73	3,93	4,72	5,17
FeO	0,94	-	0,47	0,57	3,00 (34)	3,20	2,65	1,36	2,66	3,74	2,30	1,41
MnO	0,044	0,003	0,20	0,078	0,04 (50)	-	0,048	0,075	0,079	0,076	0,070	0,057
CaO	5,23	2,73	0,47	0,78	8,00 (26)	8,14	4,10	2,20	2,20	1,80	1,72	1,72
MgO	1,94	0,50	0,70	0,37	1,40 (29)	2,32	0,92	1,16	1,36	1,05	1,05	0,84
Na ₂ O	0,30	0,57	0,55	0,56	0,58 14)	0,88	0,90	0,98	0,92	0,95	1,00	1,00
K ₂ O	0,30	1,12	1,48	1,05	0,84 (40)	1,15	1,87	1,89	1,89	2,10	2,10	1,89
P ₂ O ₅	-	0,39	0,14	0,19	3,00 (61)	-	0,99	0,49	0,62	0,38	0,33	0,25
H ₂ O	-	-	4,98	1,37	4,81 (47)	-	4,50	2,50	2,58	1,82	2,44	2,18
ППП	2,22	2,8	7,20	3,66	46,08 (50)	41	25,79	10,48	12,23	13,37	12,01	9,88
S _{общая}	-	-	< 0,10	< 0,10	1,79 (34)	-	0,11	0,17	0,32	0,16	0,37	0,58
CO ₂	-	-	0,22	0,66	2,75 (20)	-	1,29	1,32	1,32	0,77	0,66	0,66

Примечание: Q – четвертичные отложения [50]; здесь и далее в таблицах: прочерк – отсутствие данных; ФП - фоновые почвы; ФА – фоновый русловой аллювий; ОСВ – осадки сточных вод; ВСВ – взвесь сточных вод; ТИ – техногенные илы (расположение участков опробования, обозначаемых римскими цифрами, см. в тексте); ППП – потери при прокаливании. Состав фонового руслового аллювия р. Пахры, Московская область, по [60а].

Таблица 5. Химические элементы в фоновых почвах и фоновом аллювии, мг/кг

Элемент	Фоновые почвы, бассейн Инсара						Аллювий,		Почвы мира [29]	Кларк земной коры [3]
	Водораздел		Склон		Терраса		Инсар	Пахра		
	1	2	1	2	1	2				
Li	25	25	25	25	25	25	28	23	25	32
Be	-	-	-	-	-	-	1,1	1	0,3	3,8
B	54	55	63	74	65	60	32	48	20	12
F	-	-	-	-	-	-	350	-	200	660
P	-	-	-	-	-	-	950	-	800	930
Sc	2,1	1,7	2,5	2,2	2,3	2,9	4	2,6	7	10
Ti	3360	4130	4710	4960	3240	4770	3600	2980	5000	4500
V	80	110	95	130	100	140	85	75	90	90
Cr	49	77	67	96	51	70	62	51	70	83
Mn	1200	680	1150	500	1050	700	770	640	1000	1000
Fe	-	-	-	-	-	-	20500	-	40000	46500
Co	21	16	24	20	15	18	9	5	8	18
Ni	26	38	25	38	26	35	35	22	50	58
Cu	50	45	54	55	52	44	41	32	30	47
Zn	85	110	95	95	100	110	50	75	90	83
Ga	21	27	24	29	24	26	11	9	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	18	40	29
Zr	75	95	125	90	125	105	86	280	400	170
Nb	-	-	-	-	-	-	6	10	10	20
Mo	0,7	1,1	0,9	1,3	0,9	1,2	2	0,9	1,2	1,1
Ag	0,05	0,05	0,04	-	0,06	-	0,08	0,02	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	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	2	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	0,01	0,06	0,083
Tl	0,19	-	-	-	0,21	-	0,13	-	0,2	1
Pb	15	11	18	18	13	11	17	29	15	16
Bi	-	-	-	-	-	-	0,25	0,25	0,2	0,009
Число проб	25	24	25	24	25	22	50	85	-	-

Примечание: 1 – горизонт А (обычно 0-10 см); 2 – среднее для горизонтов В₁-В₃; аллювий Пахры – по [60а].

В частности, уровни элементов в местных почвах неплохо соотносятся с содержаниями, типичными для черноземов (см., например, [21]). 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 выносится из осадочных образований

в разнообразных условиях. Кларк V_i , предложенный А.П. Виноградовым, явно занижен, на что уже обращалось в литературе (см., например, [20], где рекомендуется использовать содержание, рассчитанное А.Е. Ферсманом и равное 0,1 мг/кг). 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.

В русловом аллювии практически для всех изученных металлов резко преобладает группа так называемых прочих форм и, соответственно, характерны очень низкие значения коэффициентов подвижности (табл. 6). 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).

Таблица 6. Формы нахождения химических элементов в фоновом аллювии

Элемент	Вал. мг/кг	Легкоподвижные		Органоминеральные		Прочие		Кп
		мг/кг	%	мг/кг	%	мг/кг	%	
Sr	31	0,52	1,7	1,46	4,7	29,02	93,6	0,02
Mn	870	136,6	15,7	178,4	20,5	555	63,8	0,25
Fe	20500	14,3	0,07	313,7	1,53	20172	98,4	0,001
Co	7	0,2	2,5	0,7	10	6,1	87,5	0,03
Ni	18	1	5,4	1,8	10	15,2	84,6	0,07
Cu	33	0,36	1,1	3,14	9,5	29,5	89,4	0,01
Zn	35	0,77	2,2	0,49	1,4	33,74	96,4	0,02
Mo	1,6	0,03	2	0,03	2	1,54	96	0,02
Cd	0,13	0,0013	1	0,0013	1	0,98	98	0,001
Pb	17	1,02	6	0,17	1	15,81	93	0,07

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

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 [24]. Типично для фоновом аллювия и несколько повышенное содержание органоминеральных и (в меньшей степени) легкоподвижных форм Co, Ni и Cu. Извест-

но, что Ni и Cu отличаются достаточно тесной ассоциацией с карбонатами и легкорастворимыми органическими хелатами [29, 96], а геохимическое поведение кобальта в речной среде очень схоже с поведением марганца [25]. Следует отметить, что состав аллювия р. Инсар довольно близок составу русловых отложений фоновых участков р. Пахры (см. табл. 4, 5). Повышенные количества CaO, MgO и P₂O₅ и некоторых микроэлементов в аллювии Пахры объясняются выходами доломитов и известняков, участвующих в формировании аллювиальных отложений.

Таким образом, установленные для фонового аллювия Инсара геохимические характеристики (химический состав, близкий составу материнских пород, кларковые уровни содержания изученных химических элементов, преимущественное их закрепление в устойчивой силикатно-обломочной форме) достаточно адекватно отражают существующую природную ситуацию и могут рассматриваться в качестве фоновых при сравнительных оценках техногенного загрязнения.

Совершенно иными химическим составом и геохимическими свойствами характеризуются техногенные образования (осадки сточных вод, взвесь сточных вод, техногенные илы), формирующиеся в зоне влияния города Саранска.

Источники осадочного материала и условия осадконакопления в зоне загрязнения

Техногенный осадочный материал поступает в систему Инсара в составе сточных вод, отводимых в пределах г. Саранска, а также с поверхностным (дождевым, талым, поливочно-моечным) стоком с городской территории, загрязненной промышленными выбросами и отходами [5, 66, 69, 70]. Однако в городе отсутствует ливневая канализация, что заметно снижает вклад поверхностного стока в поставку твердых наносов в реку, поскольку значимая часть их остается в местных понижениях рельефа и на пойме Инсара. В пределах Саранска существуют значительные по площади участки, не имеющие искусственного (водонепроницаемого) покрытия (районы частной застройки, скверы и т. п.), что (из-за фильтрации) не способствует образованию поверхностного стока. Большая часть центрального района города, где особенно распространены водонепроницаемые поверхности, дренируется р. Саранкой, представляющей собой систему прудов-отстойников, которые периодически очищаются. Отдельные районы города не имеют прямого стока в Инсар, поскольку дренируются ручьями, впадающими в его притоки, на которых также созданы пруды или водохранилища.

Таким образом, есть все основания в дальнейших рассуждениях исходить из следующих предпосылок: 1) материальной основой формирующихся в русле Инсара техногенных илов является осадочный материал, поступающий главным образом с городских очистных сооружений, и в меньшем количестве по р. Лепелейке и руч. Никитинскому (с локальных заводских очистных сооружений); 2) образующиеся на городских очистных сооружениях осадки сточных вод могут рассматриваться в качестве своеобразного геохимического аналога техногенных илов; 3) вторичные преобразования техногенных илов отчасти будут обуславливаться физико-химическими процессами, аналогичными тем, которые протекают в толще осадков сточных вод.

Осадки городских сточных вод как геохимический аналог техногенных илов

Существующие в Саранске городские очистные сооружения (ГОС), принимающие бытовой сток города и сточные воды различных промышленных предприятий, и локальные заводские очистные сооружения (ЛОС) длительное время функционируют с перегрузкой, что обуславливает высокие содержания взвешенных веществ в поступающих в Инсар сточных водах. Так, в период исследований мутность речных вод на фоновых участках реки в сухую погоду составляла 10–20 мг/л и возрастала при входе в пределы города до 30–40 мг/л. Мутность сточных вод, поступающих в р. Инсар с ГОС, в среднем достигала 60–65 мг/л (при максимальных значениях до 150–160 мг/л). Средняя мутность воды водотоков, принимающих сточные воды с ЛОС, колебалась в пределах 80–100 мг/л.

Зональный модуль стока наносов для естественных условий бассейна Инсара оценивается примерно в 0,6 г/с/км². В пределах г. Саранска, если учитывать дополнительную поставку твердых наносов только с организованным сбросом промышленно-бытовых сточных вод, он возрастает до 2,4 г/с/км². Расчеты показывают, что с промышленно-бытовыми сточными водами, отводимыми в пределах города, в Инсар ежегодно поступает не менее 5 тыс. т твердого (техногенного) материала или в среднем около 14 т в сутки. Нередки также случаи залповых (аварийных?) сбросов сточных вод (как с ГОС, так и с ЛОС), когда непосредственно в реку Инсар или ее притоки (р. Пензятку, р. Лепелейку, руч. Никитинский) одновременно попадали значительные объемы техногенного материала (по сути представляющего собой осадки сточных вод и промышленные шламы). Например, подобный сброс с ГОС наблюдался автором, когда один из прудов биологической очистки вместе

с находившимся в нем илом был полностью спущен в р. Инсар. Мощный мутьевой поток, обусловленный сбросными водами, прослеживался практически до устья Инсара. (Показательно, что этот залповый спуск сточных вод с биопруда был произведен во время ливневого дождя. Не исключено, что такие сбросы осуществляются регулярно и являются одним из способов удаления ила из биопрудов.)

В ходе очистки сточных вод на ГОС образуются огромные массы осадков сточных вод (ОСВ), представляющих собой илисто-коллоидную смесь минеральных и органических веществ, обладающую специфическим химическим составом. В общем случае в зависимости от типа сооружений, применяемых для очистки сточных вод и обработки осадков, последние обычно подразделяют на следующие виды [18, 56]: 1) грубые примеси (отбросы), задерживаемые решетками; 2) тяжелые примеси (песок), задерживаемые песколовками; 3) плавающие примеси (жировые вещества), всплывающие в отстойниках; 4) сырой осадок – суспензия, включающая в основном оседающие взвешенные вещества, которые задерживаются первичными отстойниками; 5) активный ил, образующийся во вторичных отстойниках (смесь микроорганизмов коллоидного типа с адсорбированными и частично окисленными поллютантами, извлеченными из сточных вод в процессе биологической очистки); 6) осадок, анаэробно сброженный в осветлителях-перегнивателях, двухъярусных отстойниках и метатенках (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; 8) осадок, образующийся в сгустителях или уплотнителях; 9) осадок, обезвоженный на механических аппаратах; 10) осадок, подсушенный на иловых площадках; 11) осадок, термически высушенный в различных сушилках.

Тем не менее на практике в процессе механической и биологической очистки городских (промышленно-бытовых) сточных вод в основном образуются два вида осадков: сырой осадок первичных отстойников и избыточный активный ил. Сырой осадок из первичных отстойников представляет собой неоднородную по структуре и химическому составу суспензию серого или светло-коричневого цвета с кисловатым запахом. Вследствие большого количества (до 70%) органических веществ он быстро загнивает, приобретая темно-серый или черный цвет, с выделением резкого неприятного запаха. Активный ил также представляет собой суспензию, содержащую аморфные хлопья, включающие аэробные микроорганизмы и простейшие с адсорбированными на их поверхности поллютантами; при хранении и уплотнении ил быстро загнивает.

Сейчас наиболее эффективным методом обработки ОСВ является сбрасывание их в метатенках с последующим обезвоживанием в искусственных или естественных условиях. Сброженные осадки отличаются более однородной структурой и представляют собой суспензии черного или темно-серого цвета. При сбрасывании смеси сырого осадка и избыточного активного ила средняя влажность материала, выгружаемого из метатенков, достигает 97% [56]. В России для обезвоживания и обеззараживания осадков городских сточных вод по-прежнему широко используется их размещение на иловых площадках, обычно расположенных вблизи комплекса городских очистных сооружений и состоящих из спланированных участков земли (так называемых иловых карт), окруженных со всех сторон земляными валиками. В большинстве случаев осадок поступает (наливается) на карты иловых площадок периодически, отдельными слоями (мощностью до 20-25 см). По мере подсыхания он частично теряет влагу, в основном за счет испарения, часть воды фильтруется через грунт. Ил, подсушенный до влажности 75%, погружается на транспортные средства и отвозится к месту захоронения или вторичного использования.

Обычно при расчетах количество смеси осадка первичных отстойников и уплотненного избыточного активного ила (при средней влажности 96,2%) принимается равным 0,5-1% объема очищаемых сточных вод, а плотность осадков за единицу [56]. П. Бертокс и Д. Радд [3] приводят близкие цифры, однако подчеркивают, что в зависимости от состава поступающих на очистные сооружения сточных вод и способов их очистки количество образующегося ила (осадка) колеблется в пределах 1-3% объема очищаемых стоков. По данным [18], количество сухих осадков от бытовых сточных вод после их механической и биологической очистки определяется из расчета задерживаемых 80 г на 1 жителя в сутки, или около 400 г на 1 м³ стоков, а среднее удельное количество осадков от сточных вод промышленных предприятий – из расчета 0,8-0,0 г твердого вещества в 1 л сточных вод. По Г.П. Зарубину [19], количество твердых взвешенных веществ, присутствующих в бытовых сточных водах, в пересчете на одного жителя составляет 65 г/сут. Американские исследователи [58] считают, что осадок, образующийся после биологической очистки сточных вод, в большинстве случаев содержит не более 2% сухого вещества (от объема обрабатываемых стоков).

Расчеты, основанные на указанных выше допущениях, показывают, что на ГОС города Саранска ежегодно образуется порядка 23-27 тыс. т (в среднем 25 тыс. т) осадков сточных вод (на сухое вещество). Для обезвоживания и обеззараживания они размещаются на иловых площадках, расположенных вблизи комплекса ГОС, откуда периодически вывозятся (рис. 3).

По своему химическому составу осадки городских сточных вод отличаются от естественных осадочных образований (аллювия, почв, осадочных пород) прежде всего резким уменьшением количества SiO_2 и значительным увеличением содержания органического вещества, повышенными концентрациями серы, пятиоксида фосфора, закиси железа, CaO и бикарбонатов кальция (табл. 4). Это в существенной мере является следствием условий образования осадков в ходе биологической очистки сточных вод, а также применения различных химических препаратов для дезинфекции последних и обеззараживания осадков (например, негашеной извести, хлорной извести, гипохлорита кальция) и подпитки микроорганизмов в биологических прудах окислительного типа (например, суперфосфата).

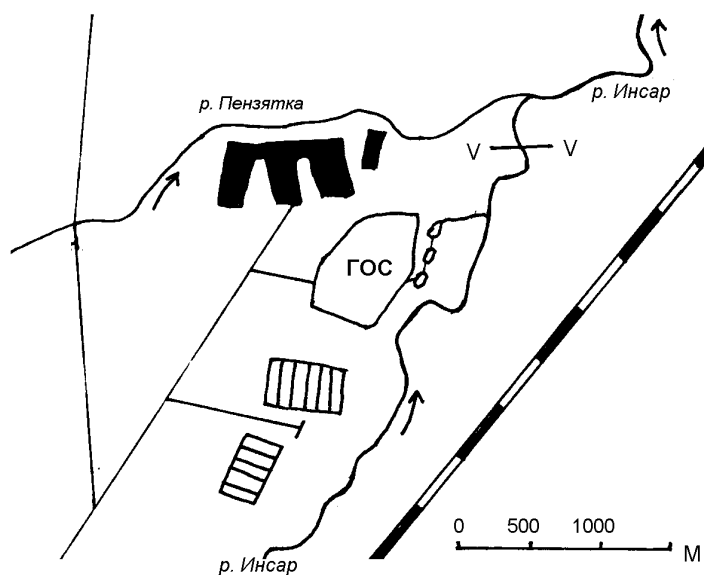


Рис. 3. Схема расположения очистных сооружений г. Саранска

ГОС – комплекс технических сооружений, справа от которого расположены три биопруда и сбросной канал; выше комплекса черным цветом показана д. Александровка, ниже (штриховка) – иловые площадки; V-V – опорный участок опробования техногенных илов в р. Инсар

Осадки городских сточных вод обогащены разнообразными органическими веществами. Установлено [88], что в городских сточных водах основная часть органических веществ состоит из соединений, обладающих малой летучестью, главным образом, из гуминовых веществ. Тем не менее качественный состав органических соединений, присутствующих в сточных водах, чрезвычайно разнообразен. Например, в сбросных водах типичных станций очистки бытовых сточных вод были обнаружены 74 органических вещества с низкой летучестью или вообще нелетучих (углеводороды и полиспирты, алифатические и ароматические органические кислоты, жирные кислоты, аминокислоты, амиды, фенолы, индолы, производные пурина и пиримидина) [58]. В большинстве случаев ОСВ обогащены азотистыми соединениями, бензольными веществами, жирами, гемицеллюлозой и альфацеллюлозой [18]. В аэробных условиях осуществляется распад указанных соединений, при этом особенно активно распадаются жиры, в меньшей степени белки. Кроме того, в осадках городских сточных вод в повышенных концентрациях присутствуют галоидные и полициклические ароматические углеводороды, их кислородные и азотные производные, полихлорированные бифенилы, нитрозамины, бенз(а)пирен, бензофлюорантен, радий и другие вещества [37, 45, 55, 64, 65, 76, 87, 90, 99, 100]. Органические поллютанты, содержащиеся в осадках городских сточных вод, обладают огромной удельной поверхностью, которая достигает 0,8-1,7 м² на 1 г сухого вещества [91], что определяет высокие сорбционные свойства отложений.

На иловых площадках ОСВ, мощность которых обычно составляет 1,2-1,5 м, являются местом обитания микроорганизмов. В 1 мл городских сточных вод содержится более 1 млрд. различных бактерий, вирусов и бактериофагов [19, 56]. Существенная часть из них в ходе очистки выпадает в осадок, определенное количество со сточными водами поступает в водоток. В осадках городских сточных вод присутствуют практически все основные формы бактерий [17]: палочковидные (цилиндрические), к которым относятся бациллы, диплобациллы и диплобактерии; шарообразные (эллипсоидные), представленные шестью видами кокков; извитые (спирохеты, спириллы и вибрионы). В осадках встречаются также дрожжи и плесени; обильно представлены гельминты, число которых в 1 кг осадков может достигать сотен и даже несколько тысяч, причем подвижные личинки гельминтов сохраняют жизнеспособность до 5 лет и более. Яйца гельминтов в существенных количествах обнаруживаются в речных отложениях в зонах влияния городов и мест размещения ОСВ [22, 92].

Бактериальная заселенность ОСВ огромная. Например, в 1 см³ сырого первичного осадка влажностью 94,3% содержится около 42 млн.

бактерий по «прямому счету», а в 1 г сухого вещества – от 740 тыс. до 1 млн. [18]. При среднем диаметре бактериальной клетки в 0,001 мм суммарный объем 100 млн. бактерий, содержащихся, например, в 1 см³ осадка, составит около 0,4 см³ с массой примерно 400 мг. Деятельность микроорганизмов, активность которых в существенной мере ограничивается присутствующими в осадках тяжелыми металлами и различными токсичными химическими соединениями, тем не менее способствует преобразованию физико-химических параметров среды и, соответственно, химико-минералогическим превращениям вещества осадков [56, 64]. Это, в частности, приводит к увеличению в иловой воде содержания Mg, Fe, бикарбонатов Ca, органических соединений и других компонентов, а также к появлению NH₃, CH₄, CO₂, H₂, ароматических углеводородов и других газообразных веществ, получающихся при разложении органики. Накапливающиеся в иловом растворе химические соединения при насыщении последнего и(или) при снижении общей обводненности ОСВ могут вновь в виде твердых фаз уходить в осадок, формируя минеральные и органоминеральные новообразования. Определенная часть веществ мигрирует с инфильтрующимися водами и в конечном счете поступает в речное русло. ОСВ, как показывают данные по очистным сооружениям г. Смоленска (своей промышленной инфраструктурой довольно схожего с Саранском), характеризуются высокими содержаниями нитратного (81-162 мг/кг) и аммонийного (40-57 мг/кг) азота [46].

Обычно в условиях иловых площадок из ОСВ удаляется значительная часть свободной воды и определенное количество коллоидно-связанной влаги. Обезвоживание осадков происходит не только вследствие фильтрации, но также в результате поверхностного слива жидкости и испарения со свободной поверхности. По мере обезвоживания осадков скорость испарения влаги существенно замедляется. Водоотдача осадков во многом определяется формами находящейся в них воды и зависит от размера частиц твердой фазы. По данным [18], до 68-70% влаги свежих ОСВ относится к свободной воде, около 21-23% - к коллоидно-связанной и до 4-6% - к химически связанной воде. За счет испарения и дегазации из осадков удаляются некоторые химические соединения. Не исключено также воздействие ветра на осушенную поверхность иловых карт, что обуславливает эоловую эрозию тонкодисперсного материала, слагающего ОСВ. Например, в нашем случае в верхнем горизонте почв территории ГОС уровни содержания ртути в среднем составляли 0,63 мг/кг, что отчасти может быть связано с вторичным поступлением этого металла из ОСВ при дегазации, а также при ветровой эрозии их осушенной поверхности (в зоне влияния завода резинотехнических изделий концентрация ртути в почвах была, например,

28

0,013 мг/кг, в зоне влияния чугунолитейного завода – 0,36 мг/кг, в фоновых почвах – 0,06 мг/кг). В частности, установлено, что газообразные соединения ртути выделяются при сбраживании канализационных осадков, в том числе, непосредственно из метатенков [94]. Авторы цитируемой работы изучали распределение в газах осадков и метатенка городских очистных сооружений паров металлической ртути и монометилртути. Если в газах метатенка были обнаружены обе формы ртути в концентрациях 50-110 нг/м³, то в газах, выделяющихся из осадков сточных вод, присутствовала лишь элементарная ртуть.

Поскольку микроорганизмы потребляют свободный кислород, то среда из окислительной превращается (в нижних горизонтах) в восстановительную (чаще всего, в глеевую), что, с одной стороны, приводит к созданию благоприятных для развития патогенных бактерий условий, с другой – сопровождается редукцией железа. Как известно, природные осадочные образования в зоне гипергенеза обычно характеризуются преобладанием окисного Fe над закисным. Например, показатель окисления железа в почвах, русловом аллювии и четвертичных отложениях составляет в среднем 4,89, 1,26 и 2,02 соответственно. В ОСВ закисные формы железа преобладают над его окисными соединениями, а значения показателя окисления железа колеблются в пределах 0,11–0,83 (среднее 0,35). Соответственно, ОСВ характеризуются высокими значениями закисного модуля (среднее 2,88), тогда как для почв и аллювия он значительно меньше единицы. В таких условиях ионы тяжелых металлов способны образовывать относительно прочные связи с органическим веществом, в том числе с внутриклеточным веществом бактерий. Не исключено, что в нижних слоях ОСВ в редукцию вступают сульфаты, способные превращаться за счет водорода органических соединений при участии бактерий в H₂S, что должно приводить к формированию сероводородной обстановки. Однако железо, находясь в иловых водах в относительном избытке, не позволяет накапливаться H₂S в значительных (в масштабах иловой карты) количествах. Исследование горючих свойств осадков сточных вод, образующихся на городских станциях аэрации, указывает на высокое содержание в них углерода (50-60% горючей массы), водорода (6-8%), азота (4-10%) и на относительно невысокое количества серы (около 1%) [56].

ОСВ отличаются пестротой (пространственно-объемной неоднородностью) гранулометрического состава, причем размеры их отдельных частиц колеблются от 10 мм и более до частиц коллоидной и молекулярной дисперсности, что позволяет рассматривать осадки как неоднородные коллоиды с повышенной вязкостью [56]. По данным московских станций аэрации, в свежем осадке первичных отстойников заметно преобладали частицы размером меньше 1 мм (55-88% общей массы су-

хого вещества); в активном иле доля таких частиц достигала 98%. Данные по дисперсионному составу осадков Люблинской станции аэрации показывают, что в среднем около 90% частиц имеет размер меньше 0,15 мм. Достаточно неоднородно распределение в толще ОСВ значений показателя влажности: максимальные значения (до 90 %, иногда больше) типичны для верхних, минимальные (до 65-70%, иногда меньше) – для нижних горизонтов, что определяет значительную вариацию объемной массы осадков, изменяющейся от 0,7-0,8 до 2,8-3,0 т/м³. В конечном счете, все это обуславливает неоднородность петрохимического состава осадков сточных вод (см. табл. 4). В свою очередь, пространственно-объемная пестрота дисперсно-вещественного состава и физико-химических свойств осадков сточных вод обуславливает неоднородность распределения в них химических элементов. При этом для значительной части элементов вариация фиксируется при их очень высоких валовых концентрациях (табл. 7). Это типично для халькофильных элементов, особенно тяжелых металлов, K_C которых достигают значений в десятки (Pb, Ni, Cr, Cu, Sb, W, Hg, Zn, Bi) и сотни (Ag, Sn, Cd) единиц. Показательно, что минимальные значения K_C (около 1) характерны для литофильных (Zr, Y, Nb, Ba, Th) и сидерофильных (Sc, Ti, V) элементов. Это подтверждает известную закономерность техногенеза, проявляющуюся в интенсивном накоплении в компонентах окружающей среды халькофильных металлов и (часто) в уменьшении содержания в них литофильных элементов [34, 35, 43, 67]. По ориентировочным расчетам, в осадках сточных вод г. Саранска ежегодно накапливается более 250 т тяжелых металлов.

Показательно, что даже в очень плотных грунтах сбросного канала и осушенного биопруда содержания многих химических элементов (в первую очередь, наиболее интенсивно концентрирующихся в ОСВ) также заметно превышают фоновые концентрации, хотя и уступают уровням как в ОСВ, так и в техногенных илах. Это закономерно, поскольку обогащение грунтов химическими элементами связано не с активным накоплением техногенного материала, а, судя по всему, преимущественно с процессами сорбции из воды их растворенных и коллоидных форм, причем в динамичных условиях канала эти явления проявляются менее интенсивно (см. табл. 7). Очевидно, какую-то роль в обогащении грунтов канала и пруда частицами ила играет и кольматация.

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. 8). Это, прежде всего, проявляется в заметном увеличении доли их легкоподвижных и органоминеральных соединений.

Таблица 7. Химические элементы в осадках сточных вод (ОСВ), грунтах сбросного канала и осушенного биопруда, техногенных илах, мг/кг

Элемент	ОСВ			Канал	Биопруд	Техногенные илы		
	среднее (пределы)	V _R , %	K _C			слой, см (р. Инсар)		
				0-10см	0-10см	0-60	60-120	120-180
Be	6,1 (1 – 10)	148	5,5	-	-	1	-	-
B	35 (20 – 50)	88	1,1	50	44	50	50	30
F	3300 (2400 – 4200)	55	9,4	-	-	-	-	-
Sc	2,6 (1 – 3)	77	0,7	1	1,6	2	2	3
Ti	2500 (2000 – 3000)	40	0,7	3000	3800	3000	3000	4000
V	56 (30 – 70)	71	0,7	150	140	150	100	400
Cr	1900 (1000 – 3000)	105	30,7	200	300	600	400	300
Mn	610 (300 – 800)	82	0,8	367	460	1000	500	300
Co	8,4 (6 – 11)	60	0,9	8,6	9,2	15	10	20
Ni	690 (410 – 860)	65	19,7	127	108	150	100	150
Cu	1700 (1000 – 3000)	118	41,5	80	106	1000	400	400
Zn	4500 (3000 – 6000)	67	90	400	560	1000	600	200
Ga	5 (3 – 8)	100	0,5	21	21	30	20	40
As	9 (7 – 10)	33	1,3	-	-	-	-	-
Rb	26,4 (18 – 35)	64	0,2*	-	-	-	-	-
Sr	796 (690 – 1000)	39	2,3*	100	246	100	50	200
Y	12,6 (7 – 15)	64	1,3	6	8,2	10	10	8
Zr	100 (73 – 150)	77	1,2	57	46	80	100	50
Nb	4,5 (3 – 6)	67	0,8	4,3	4,6	5	3	5
Mo	56 (10 – 150)	250	28	15	76	80	20	100
Ag	7,6 (5 – 15)	132	95	0,33	0,44	1,5	0,5	0,8
Cd	40 (20 – 80)	150	286	0,21	2	20	15	20
Sn	400 (200 – 600)	148	200	10	33,3	80	50	40
Sb	16 (10 – 30)	125	17,8	-	-	-	-	-
Ba	270 (100 – 500)	148	1,3	75	80	100	100	400
Yb	1 (0,9 – 1,1)	20	1	0,7	1	1	1	1
W	54 (30 – 100)	130	41,5	7	5	30	15	15
Hg	4 (3 – 5)	50	200	-	-	0,3	0,25	0,25
Tl	0,26 (0,20 – 0,34)	54	2	-	-	0,22	0,21	0,19
Pb	240 (100 – 500)	167	14,1	33	50	50	50	150
Bi	15,2 (7 – 30)	151	68,8	0,7	0,7	1	0,5	1
Th	3,9 (3 – 5)	51	0,3*	-	-	-	-	-
U	4,2 (3,3 – 5,1)	43	1,7*	-	-	-	-	-

Примечание: K_C рассчитывался относительно фона в аллювии; * - кларка литосферы.

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 [24, 74, 79, 84], Ni в осадках сточных вод активно связывается с твердыми органическими веществами [95]. 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 хемогенных карбонатов. В то же время, активное участие Са 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 [10], 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 осадкам сточных вод 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 отражать влияние множества источников загрязнения и разные условия очистки сточных вод. Тем не менее общие механизмы концентрирования (закрепления) металлов в ОСВ достаточно универсальны.

Таблица 8. Формы нахождения химических элементов в ОСВ

Элемент	Вал, мг/кг	Легкоподвижные		Органоминеральные		Прочие		Kn
		мг/кг	%	мг/кг	%	мг/кг	%	
Cr	1338	8,9	0,7	330	24,7	999,1	74,8	0,01
Mn	252	81,8	32,5	28,4	11,3	141,8	56,2	0,58
Fe	21040	73	0,4	468	2,2	20499	97,4	0,004
Co	8,4	1,11	13,2	1,3	15,5	5,99	71,3	0,19
Ni	320	178	55,6	77,7	24,3	64,3	20,1	2,77
Cu	866	28,2	3,3	193	22,3	644,8	74,4	0,04
Zn	2080	866	41,6	388	18,7	826	39,7	1,05
Mo	72	0,4	0,6	1	1,3	70,6	98,1	0,01
Ag	6,4	0,1	1,6	0,2	3,2	6,1	96,2	0,02
Cd	37,2	19,6	52,7	6,8	18,1	10,8	29,2	1,82
Pb	166	3,2	1,9	1,8	0,1	161	98	0,02
MgO	5547	1447	26,1	392	7,1	3708	66,8	0,39
CaO	39754	18375	46,2	3504	8,8	17875	45	1,03

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 свежесоздавленными 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 невелик, 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 Д. Адриано [74], 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 [75, 83].

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 [89]. 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 [75], 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 коэффициентов подвижности позволяет выстроить следующий (по их относительному убыванию) ряд миграционной способности химических элементов, концентрирующих в ОСВ: Ni > Cd > Zn > Mn > Co > Cr > Cu > Pb > Ag > Mo > Fe.

Т. Л. Тейс и Т.Д. Хайес [58], изучавшие поведение тяжелых металлов при анаэробном сбраживании осадков в метатенках, установили, что в истинно растворенном состоянии находится лишь незначительная их часть. В основном они фиксируются либо неорганической компонен-

той осадков, в том числе в виде сульфидов, либо поверхностью клеток бактерий, формируя органические комплексы. По мнению авторов, не исключены также возможность переноса изученных металлов внутрь клеток бактерий и их связь с внутриклеточным веществом бактерий, причем в данном случае связь «металл-клетка» является химически прочной, по крайней мере, в анаэробных условиях метатенки (в окислительных условиях, таким образом, возможен «выход» металлов в водную фазу). Авторы попытались отразить качественную картину химических взаимодействий тяжелых металлов в метатенке следующим образом (табл. 9). В первой колонке этой таблицы для биологической фракции приведен ряд тяжелых металлов в порядке уменьшения их концентраций, во второй – относительная растворимость металлов, в третьей – их относительная токсичность. Сродство к биологической (органической) фракции основывается на значениях констант взаимодействия «клетка-металл». Под изменчивостью понимается склонность каждого металла к взаимодействию с биологической или неорганической фракцией.

Таблица 9. Относительные свойства тяжелых металлов в метатенке [58]

Концентрация в биологической фракции, pH=7		Растворимость неорганических соединений	Токсичность	Сродство к биомассе	Изменчивость
Наибольшее значение	Cr	Cr	Ni	Pb	Zn
	Pb	Ni	Cu	Cu	Ni
	Cu	Zn	Pb	Cd	Cu
	Cd	Cd	Cd	Zn	Cd
Наименьшее значение	Ni	Pb	Cr	Ni	Pb
	Zn	Cu	Zn	Cr	Cr

Авторы цитируемой работы установили, что в изученных ими условиях равновесное распределение металлов между неорганической компонентой осадка и биологической фракцией устанавливается достаточно быстро. При этом обращает на себя внимание разнообразное и не всегда предсказуемое поведение химических элементов. Накопление металлов в биологической фракции зависит и от растворимости неорганических соединений. Но, например, Cr сравнительно растворим, однако проявлял низкую способность к образованию комплексов с входящими в состав клетки веществами. В то же время, Cu и Pb, формируя преимущественно слабо растворимые соединения, тем не менее отличались высоким сродством к биологической фракции. В общем случае статистическое распределение металлов между биомассой и осадком неоднозначно соответствует токсическому действию металлов в среде метатенки. Константы сродства металлов к клеткам бактерий, вычис-

ленные авторами, свидетельствуют о том, что в анаэробных условиях метатенков происходит образование различных короткоживущих растворимых комплексов тяжелых металлов, которые, таким образом, в условиях иловых площадок способны преобразовываться в более устойчивые с геохимической точки зрения формы.

Следует подчеркнуть, что абсолютные концентрации легкоподвижных форм большинства химических элементов в ОСВ заметно превышают их валовые уровни в фоновом аллювии. Даже для Mo и Ag, отличающихся преобладанием прочих форм, абсолютные концентрации легкоподвижных соединений достигают уровней валовых фоновых содержаний этих металлов. 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.

Особенности поставки техногенного материала

Петрохимический состав взвеси сточных вод (BCB), поступающих в р. Инсар, практически идентичен составу ОСВ (см. табл. 1), что закономерно. Наблюдаемые различия обусловлены разубоживанием техногенной взвеси природным осадочным материалом, а также являются следствием более окисленной обстановки, характерной для динамичных условий сбросного канала. Это, в частности, проявляется в заметном увеличении во взвеси содержания окисного железа, превышающих концентрацию закисного железа, в некотором возрастании количества кремнезема и других петрогенных компонентов, а также в уменьшении содержания органики. В составе BCB присутствуют микроскопические водоросли, развитые в прудах биологической очистки, их остатки и продукты разложения. По данным [2], в составе взвеси очищенных сточных вод промышленного города преобладали (до 87%) частицы размером больше 30 мкм.

Поступающая со сточными водами взвесь характеризуется высокими концентрациями практически всех элементов, которые интенсивно накапливаются в ОСВ (табл. 10). Известно, что многие химические элементы, особенно тяжелые металлы, присутствующие в сточных водах, обладают высоким сродством к твердым взвешенным частицам [1, 29, 43, 45, 62, 84]. Английскими специалистами установлено [86], что особенно активно с взвесью сточных вод связывается кадмий. Такие элементы, как Co, Cu, Ni и Tl, фиксировались преимущественно частицами, имеющими большую молекулярную массу, тогда как Cd и Mn ассоции-

ровались в сточных водах главным образом с частицами, обладающими малым молекулярным весом.

Таблица 10. Геохимические ассоциации в ОСВ и ВСВ

Отложения	Химические элементы и порядок значений их K_c					
	> 100	100-30	30-10	10-3	3-1,5	Z_c
ОСВ	Cd-Sn-Hg	Ag-Zn-Bi-W-Cu-Cr	Mo-Ni-Sb	F-Be	Sr-Tl-U	1140
ВСВ	Cd-Mo-Sn	Ag-Zn-Hg-Bi	Cu-W-Cr	Ni-P-Pb-Sb	As-Sr-Be-F	1020

В зоне влияния города Саранска в поверхностных водах наблюдается заметное увеличение валовых концентраций всех изученных химических элементов, причем максимальные уровни их установлены для вод ручья Никитинского (табл. 11). Отмеченное возрастание валовых содержаний металлов в существенной мере обусловлено резким увеличением количества их взвешенных форм. Для Sn, Cr, Ni и особенно Mo, кроме того, фиксируются интенсивные аномалии в растворе вод.

Таблица 11. Металлы в поверхностных водах

Металл	Створ 1				Створ 2				Створ 3			
	P	B	C	%	P	B	C	%	P	B	C	%
V	1,14	3	4,14	73	1,5	8,7	10,2	85	1,4	7	8,4	83
Cr	3	3	6	50	35,2	194	229,2	85	37	90	127	71
Ni	2,6	1,9	4,5	42	64	35	99	35	30	12,5	42,5	29
Cu	7,6	1,9	9,5	20	6	125	131	95	5	65	70	93
Zn	15	7,2	22,2	32	36	58	94	62	22	125	147	85
Mo	0,5	1	1,5	67	149	240	389	62	115	40	155	25
Cd	0,24	0,36	0,6	60	0,5	5	5,5	91	0,5	2	2,5	80
Sn	0,5	0,9	1,4	64	4,8	240	244,8	98	2,9	220	222,9	99
Hg	0,07	0,02	0,09	22	0,1	0,41	0,51	80	0,05	0,25	0,3	83
Pb	2,2	3,5	5,7	61	6	11	17	65	5	8	13	62

Продолжение табл. 11

Металл	Створ 4				Створ 5			
	P	B	C	%	P	B	C	%
V	1,2	4,8	6	80	1	2,7	3,7	73
Cr	30	64	94	68	32,6	3	35,6	8
Ni	32	8	40	20	56	1	57	2
Cu	4	50	54	93	4	5	9	56
Zn	10	120	130	92	28	2	30	7
Mo	108	20	128	16	90	10	100	10
Cd	0,5	0,9	1,4	64	0,5	0,5	1	50
Sn	3,3	40	43,3	92	4,5	4	8,5	47
Hg	0,05	0,21	0,26	81	0,05	0,14	0,19	74
Pb	5	2,5	7,5	33	5	2	7	29

Примечание: Расположение створов - см. в тексте; P – растворенные формы, мкг/л; B – взвешенные формы, мкг/л; C – сумма P+B; % - доля взвешенных форм от указанной суммы, %; приведены средние данные за 10-дневный период наблюдения.

Количество химического элемента, мигрирующего в речных водах во взвешенной форме (выражаемое, например, в мкг/л), обусловлено двумя факторами [44]: концентрацией его в твердом взвешенном веществе (выражаемой, например, в мг/кг) и мутностью воды. Как правило, в зонах загрязнения наблюдается увеличение (многократное) абсолютных концентраций элементов во взвеси и возрастание (обычно в 3-6 раз) мутности вод. Это, в частности, и определяет более высокие уровни металлов в водах руч. Никитинского, нежели, например, в воде Инсара ниже ГОС. Повышенная мутность вод ручья и высокие концентрации металлов во взвеси обусловлены сбросом в него сточных вод и поверхностного стока с территории центральной промзоны Саранска. Шламы, пылевые выбросы заводов и почвы промзоны отличаются высокими концентрациями многих элементов (табл. 12). Следует отметить, что объемы стоков, сбрасываемых по руч. Никитинскому, заметно меньше, нежели их количества, поступающие в Инсар с ГОС.

Важнейшим следствием техногенного воздействия является изменение баланса основных форм миграции металлов в водах – растворенной и взвешенной (рис. 4, табл. 11). Так, в сравнение с фоном (створ 1) вблизи источников загрязнения (створы 2 и 3) происходит заметное увеличение доли взвешенных форм Cu, Zn, Sn, Cd, Hg, в меньшей степени Cr и V. Одновременно наблюдается рост доли растворенных форм Ni и Mo. Лишь для Pb кардинальных изменений в балансе указанных форм миграции не отмечено. Аналогичное поведение металлов в речных водах установлено в зонах влияния других городов [25, 29, 43-45, 60]. Преобладание для Ni и Mo растворенных форм, особенно в сточных водах с ГОС, в существенной мере определяется условиями очистки стоков. Как уже говорилось, большинство металлов под действием извести теряют свою подвижность и формируют сорбционно-карбонатные соединения с частицами взвеси. Молибден составляет исключение и образует, судя по всему, комплексы с растворенными органическими веществами, либо остается в растворе вод в виде молибдат-ионов. Изучение распределения Ni в сточных и речных водах других урбанизированных районов также свидетельствуют о заметном (по сравнению с фоновыми условиями) увеличении доли его растворенных форм [29, 44]. Судя по всему, присутствие в сточных водах вод значительного количества разнообразных органических веществ и других комплексообразующих лиганд способствует образованию устойчивых комплексов растворенного Ni. Натурные и экспериментальные исследования его поведения в сточных водах установили, что основное количество металла (более 70%) образует в них высокоустойчивые комплексы (например, с биополимерами и гумусовыми веществами), способных к активной миграции в реках [93].

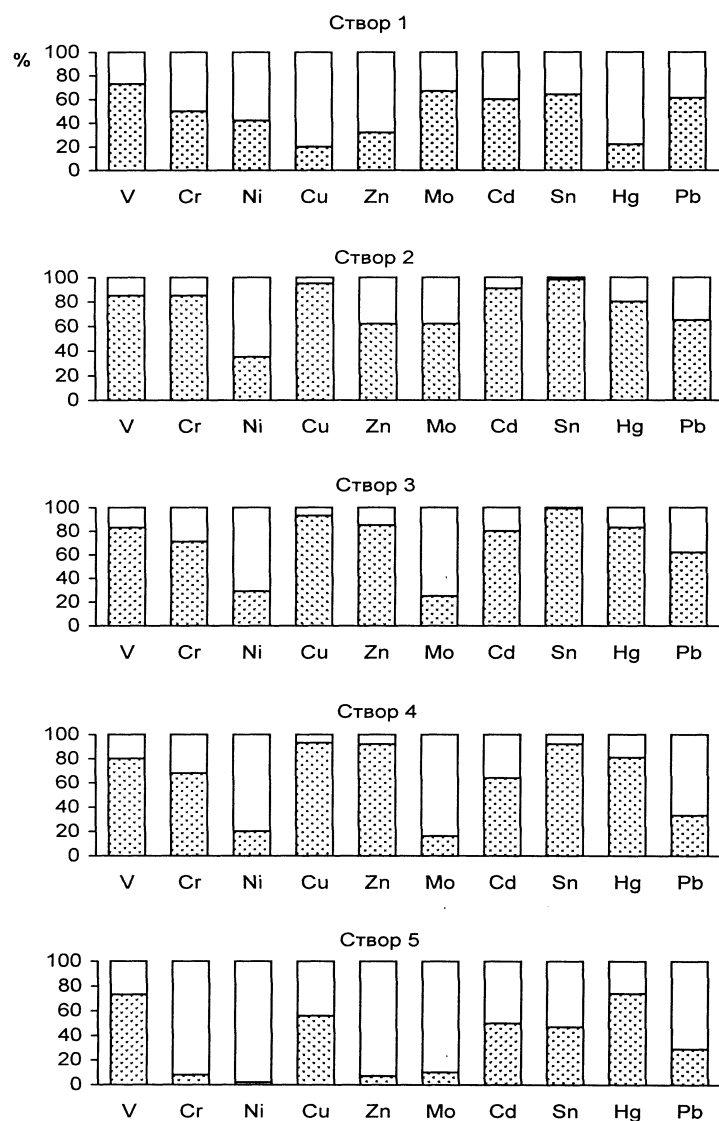


Рис. 4. Баланс взвешенных (точки) и растворенных форм металлов в поверхностных водах (расположение створов - см. в тексте)

Таблица 12. Геохимические ассоциации в различных техногенных отложениях, образующихся в пределах центральной промышленной зоны г. Саранска [66]

Завод	Техногенные образования	Химические элементы и порядок значений их K_c					
		> 300	100-300	30-100	10-30	3-10	1,5-3
Электроламповый	Технологическая пыль	Sb-Cd	Hg-W	Pb-Sn-Ba-As	Zn-Mo-Cu-Sr-Ge	Mn-Cr-Ag	Co-B-V-Ni
	Почвогрунты	Hg	Sb	Ag-Pb	Mo-Cd-Tl-W-Zn	Cu-Ba-Ge-F-Sn	Cr-Co-V-Ni-Bi-As-Be
	Шлам, ЛОС	Hg-Mo-Bi-Sb-Cd	Ni-Cu-W-Ag	Sn-Pb	Cr-F-B	Zn	Mn-Sr
Кабельный	Вентиляционная пыль	Cu-Sn	Pb-Sb-Cd	Zn	Ag-Bi-W	Mo-Hg-Cr-Ni	Ba
	Почвогрунты	-	-	Pb	Bi-Cu-Sn-Mo-P-Sr	Zn-V-Cr	-
Инструментальный	Пыль из рабочих помещений	-	-	Cd-Pb-Zn	Fe-Cu	Co	Ni-Mn
	Шлам, ЛОС	Sn-Cr	Mo	Cu	Ni-Fe	Pn-Ag	B-Co
Механический	Шлам, ЛОС	Sn-Cr-Pb	Cd-Ag-Cu	Mo-Bi-Zn-Sb	W-Ni	F	B

Примечание: K_c рассчитывались относительно фоновых содержаний химических элементов в почвах (пыль, почвогрунты) и аллювии (шлам).

Таблица 13. Химический состав поверхностных вод, мг/л (летняя межень)

Место	HCO ₃	Cl	SO ₄ ²⁻	Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺	Na ⁺	Жест- кость*	Минера- лизация	г SO ₄ г Cl	г Na г Ca	г HCO ₃ г SO ₄ +г Cl	г Ca г K+г Na
Инсар, створ 1., фон	250	10	15	65	20	1	16	4,88	340	1,11	0,21	6,9	4,49
Лепелейка, устье	342	383	12	106	45	7	135	9,99	976	0,02	1,11	0,5	0,89
Саранка, устье	353	163	81	163	3	2,5	60	8,38	669	0,37	0,32	0,9	3,04
Створ 2, Никитинский, устье	390	230	178	96	52	20,3	155	9,11	956	0,59	1,41	0,6	0,66
Инсар, выше ГОС	311	92	100	92	23	8,5	50	6,48	598	0,80	0,47	1,1	1,93
Инсар, ниже ГОС	517	219	148	95	43	16	120	8,28	880	0,49	1,15	0,9	0,81
Пензятка, устье	314	64	75	87	29	7,5	34	6,72	463	0,86	0,40	2,2	2,44
Створ 4, Инсар, Кр. Дол	418	150	52	106	30	14	91	7,76	663	0,26	0,75	1,3	1,23
Инсар, Ромоданово	281	53	67	71	20	7,5	29	5,19	396	0,93	0,36	1,6	2,45
Инсар, Лада	336	71	105	97	25	8,7	41	6,89	594	1,09	0,37	1,3	2,41
Алатырь (створ 6)	323	47	62	92	21	10		6,31	437	1,78	-	6,9	10,55

* мг-экв.

Таблица 14. Химический состав и физико-химические характеристики поверхностных вод, мг/л (летняя межень)

Место	pH	NO ₂ ⁻	NO ₃ ⁻	PO ₄ ³⁻	NH ₄ ⁺	Fe	Mn	Al	Окисле- мость, мг O ₂ /л	Мутность (типич- ные значения)
Инсар, створ 1., фон	7,5	0,02	1,5	0,05	0,5	0,15	0,025	0,05	5-6	10-20
Лепелейка, устье	-	0,01	1,8	3,37	1,9	-	-	0,11	10-20	60-90
Саранка, устье	-	0,078	5,8	1,4	2,6	0,2-2	0,041	0,07	6-8	30-50
Створ 2, Никитинский, устье	7,0	0,98	2,0	1,2	15,7	1,6	0,101	0,22	10-34	80-100
Инсар, выше ГОС	7,4	0,082	7,4	1,04	3,6	-	-	-	7-15	40-50
Инсар, ниже ГОС	7,2	0,045	1,6	8,41	21,0	-	0,082	0,17	18-24	50-80
Пензятка, устье	-	0,032	6,6	1,4	2,1	0,2	-	-	9-11	40-60
Створ 4, Инсар, Кр. Дол	7,3	0,03	1,0	3,16	5,2	-	0,035	0,25	13-18	30-40
Инсар, Ромоданово	7,4	0,075	3,4	0,29	2,8	-	0,036	-	9-11	28-35
Инсар, Лада	7,4	0,042	2,8	0,53	4,2	-	0,029	0,14	8-10	28-35
Алатырь (створ 6)	7,8	0,027	4,8	0,45	0,6	-	0,030	0,41		25-30

Таким образом, техногенная поставка химических элементов с промышленно-бытовыми сточными водами осуществляется не только в значительных количествах, что отражается в очень высоких уровнях загрязнителей во взвешенной и в растворенной форме, но и в иных, нежели в фоновых условиях, соотношениях указанных форм миграции. Для подавляющего числа изученных элементов ведущее значение имеют их поступление и миграция в речных водах во взвешенных формах.

Геохимические условия среды техногенного осадконакопления

Поступление сточных вод в систему Инсара обуславливает формирование специфической геохимической среды аллювиального осадконакопления. Прежде всего, загрязненные речные воды характеризуются повышенной минерализацией, что в основном связано с увеличением содержания хлоридов, сульфатов, натрия, калия. Это приводит к техногенной метаморфизации зональных для данного региона гидрокарбонатных кальциевых вод и к появлению на отдельных участках водотоков хлоридных натриевых вод. Особенно четко эти изменения фиксируются значениями гидрохимических коэффициентов (табл. 13, 14). Речные воды в пределах и ниже г. Саранска отличаются высокими содержаниями соединений азота, фосфатов, растворенных форм Fe, Mn и Al, многих других химических элементов, повышенной мутностью и жесткостью (табл. 14-15). Экстремально высокие уровни растворенного фтора в водах р. Пензятки связаны с поступлением в нее ливневых стоков завода специальных источников света и электровакуумного стекла. Следует отметить, что с эколого-гигиенической точки зрения увеличение жесткости вод имеет некоторый положительный эффект, поскольку приводит к снижению токсичности незакомплексованных ионов металлов [25].

Таблица 15. Химический состав речных вод (растворенные формы, мкг/л), лето

Место отбора проб	Сухой остаток, мг/л	Li	F	Ti	As	Ag
Инсар (фон)	350	< 30	150	7	2	0,2
Лепелейка, устье	-	35	-	-	-	-
Саранка, устье	-	30	720	-	3	-
Никитинский, устье	1050	80	2840	32	3	0,22
Инсар, выше ГОС	-	40	-	-	2,8	-
Инсар, ниже ГОС	910	45	1160	27	2,7	0,29
Пензятка, устье	-	60	19860	-	3	-
Инсар, Кр. Дол	820	40	1150	35	1,8	0,29
Инсар, Ромоданово	830	-	2360	-	1,8	0,31
Инсар, Лада	-	-	1680	16	2,5	-

Загрязненные речные воды отличаются высоким содержанием органических веществ (значения перманганатной окисляемости здесь в среднем в 1,5-3 раза выше фоновых показателей) (см. табл. 14). Особенно значительное их количество наблюдалось в водах руч. Никитинского и Инсара ниже ГОС (значения перманганатной окисляемости в 5-7 раз выше фона). В водах Инсара стабильно отмечались высокие содержания СПАВ и нефтепродуктов, причем уровни последних стабильно превышали гигиенический норматив практически на всем изученном участке гидросети, в том числе в р. Алатырь (табл. 16).

Таблица 16. Нефтепродукты и СПАВ в водах реки Алатырь (створ 6), мг/л

Сезон	Компонент	Среднее (пределы)	V %	Превышение ПДК, среднее (пределы)
Лето	Нефтепродукты	1,93 (1,5 – 2,6)	56	6,4 (5 – 8,7)
	СПАВ	0,25 (0,08 – 0,46)	150	0,5 (0,2 – 0,92)
Зима	Нефтепродукты	0,96 (0,84 – 1,2)	13	3,2 (2,8 – 4)
	СПАВ	0,10 – 0,24)	28	0,32 (0,2 – 0,5)
Весна	Нефтепродукты	0,59 (0,48 – 1,0)	34	2 (1,6 – 3,3)
	СПАВ	0,07 (0,05 – 0,10)	22	0,14 (0,1 – 0,2)

Примечание: Определение: нефтепродукты - гравиметрический метод, СПАВ – фотоколориметрический с метиленовым синим.

В отличие от состава фоновых вод химический состав загрязненных речных вод характеризуется выраженной временной вариабельностью распределения макро- и микрокомпонентов, во многом обусловленной дискретностью их поставки источниками загрязнения и проявляющейся как на коротких интервалах времени (часы-сутки), так и в разрезе года (табл. 17-20), что свидетельствует о нестабильности геохимических условий обстановки осадконакопления. Высокие концентрации растворенных Fe, Al и Mn в весенне-зимний период указывают на вероятность их поступления из илов и иловых вод.

Таблица 17 Аммонийный азот и фосфаты в поверхностных водах, мг/л

Место	Аммонийный азот		Фосфаты	
	Среднее	Пределы	Среднее	Пределы
Инсар, центр города*	0,26	0,10-0,82	0,66	0,54-0,76
Створ 2, руч. Никитинский	2,47	1,50-4,10	1,33	0,76-1,84
Инсар, 0,5 км ниже ручья*	2,70	1,50-6,10	2,21	1,40-3,21
Створ 3, сток с ГОС	26,10	23,51-29,51	13,41	3,31-43,61
Створ 4, Инсар, с. Кр. Дол	8,80	7,50-8,71	6,60	5,20-8,31
Инсар, с. Анненково*	4,20	3,60-4,61	2,21	1,98-3,04
Инсар, п. Ромоданово*	3,61	3,40-4,20	1,95	1,51-3,65
Инсар, с. Пушкино*	4,10	4,00-4,20	1,41	1,20-1,98
Инсар, с. Басово*	2,51	2,30-3,30	1,00	0,71-1,92
Инсар, створ 1, фон	0,5		0,05	

* Данные за 6-дневный период наблюдений в летнюю межень.

Таблица 18. Взвешенные формы металлов в поверхностных водах, мкг/л

Место	Медь		Цинк	
	Среднее	Пределы	Среднее	Пределы
Инсар, центр Саранска*	2	0,5-2,5	9	7-14
Створ 2, Никитинский, устье	667	245-1335	50	12-143
Инсар, 0,5 км ниже ручья*	70	40-136	21	10-40
Инсар, створ ГОС*	81	20-110	40	15-152
Створ 4, Инсар, с. Кр. Дол	45	15-75	22	9-35
Инсар, с. Анненково*	27	12-42	18	15-21
Инсар, Ромоданово*	13	9-21	15	12-20
Створ 1, Инсар, фон	1,9		7,2	

* Данные за 6-дневный период наблюдений в летнюю межень.

Таблица 19. Химические элементы (растворенные формы) в воде Инсара выше (1) и ниже (2) г. Саранска, мкг/л (результаты 3-дневного опробования)

Элемент	Лето		Зима		Весна	
	1	2	1	2	1	2
Al	115	249	512	1440	88	106
Ti	11,7	27	23	61	5	10
V	2	4	3	6	4	5
Cr	7,7	36,9	12	16	15	24
Mn	45	62	54	67	104	185
Fe	200	220	370	540	360	380
Cu	3	5	7	11	5	9
Ni	10	35	8	11	9	28
Zn	8	22	39	90	20	27
Mo	3,4	115	2	95	4	39
Ag	0,2	0,3	0,11	0,21	0,8	2,6
Sn	0,5	3,3	1,3	1,5	1,3	3,7

Таблица 20. Внутрисуточное распределение соединений азота в воде р. Алатырь

Компонент	Среднее (пределы), мг/л	$V_R\%$	K_C , среднее (пределы)
Аммонийный азот	0,35 (0,23-0,55)	89	0,7 (0,5-1,1)
Нитраты	4,9 (2,5-8,8)	71	3,3 (1,7-5,9)

Примечание: Створ 6; отбор проб в течение одних суток с интервалом 3 ч, летняя межень.

При дальнейшей миграции происходит трансформация баланса основных форм металлов (см. табл. 11, рис. 4, створы 4 и 5). Этому, с одной стороны, способствуют процессы гидродинамического перемешивания и разбавления речными водами поступающих в водоток сточных вод, с другой - выведение из потока как взвешенных (прежде всего), так и растворенных форм химических элементов. В ближней к источнику загрязнения зоне указанные изменения во многом связаны с гидравлическим осаждением грубой взвеси, что обусловлено типичным для таких участков подпруживанием поступающего потока сточных вод речными и, как следствие, некоторым снижением скорости течения во-

ды. Уже на незначительном удалении от места поступления стоков в Инсар в действие включаются процессы коагуляции коллоидов и тонкой взвеси с последующим выпадением укрупняющихся частиц в осадок. Они сопровождаются также адсорбцией химических элементов, чему способствует слабощелочная среда (рН речных вод колеблется около 7,5). В процессах коагуляции и адсорбции важную роль играют органические вещества, включая остатки водорослей (из биопрудов) и продукты их разрушения, а также глинистые минералы, которыми обогащена природная взвесь рек данного региона (особенно минералами группы монтмориллонита и гидрослюдами [1], что, в свою очередь, является следствием их высоких количеств во фракции $< 0,001$ мм почв бассейна Инсара [13]). Не исключена также биофлокуляция, т. е. слипание суспендированных органических веществ при турбулентном перемешивании сточных и речных вод.

Большой вклад в сорбцию металлов из водной толщи вносят гидроксиды Fe, Mn, Al, способные активно коагулировать и выпадать в осадок [9, 25, 29, 59, 84]. Они не только поступают в реку в составе сточных вод, но и формируются непосредственно в речной воде. Как правило, сточные воды отличаются повышенными концентрациями растворенного Fe, что обусловлено образованием преимущественно отрицательно заряженных коллоидных частиц путем адсорбции на поверхности гидроксида Fe (III) органических веществ. Непосредственно в речных водах значительная часть Fe мигрирует в виде золя под защитой коллоидного органического вещества, особенно гумусового характера [25], которым обогащены сбрасываемые сточные воды. В водах, содержащих повышенные количества органических веществ, многие металлы активно соединяются с аморфными гидроксидами Fe, которые их адсорбируют и связывают в металлоорганический комплекс [78]. В свою очередь, гидроксиды Fe способны коагулировать и осаждаться, особенно в застойных зонах (затонах и т. п.).

Не до конца ясен механизм образования коллоидных соединений марганца. Тем не менее их возникновение возможно как за счет процессов комплексообразования, так и за счет адсорбции на поверхности гидроксидов Mn высокомолекулярных органических веществ [98]. Устойчивости гидроксидов Al способствуют благоприятные значения рН. В частности, при рН от 5 до 8 их растворимость минимальная, даже близка к нулю [32]. В таких условиях следует ожидать относительно активного формирования аморфных гидроксидов Al. При повышенных значениях рН адсорбция ионов металлов будет сопровождаться гидролизом с образованием малодиссоциированных или даже труднорастворимых соединений. Известно также, что с увеличением адсорбируемости коагулирующие действие ионов возрастает [1]. Из-за утяжеления вследст-

вие коагуляции хлопьев взвеси будет происходить увеличение их гидравлической крупности и, соответственно, последующее выпадение на речное дно. Это, в свою очередь, должно способствовать соосаждению из раствора речных вод химических элементов.

Наличие в загрязненных речных водах анионных СПАВ, как известно, активизирует адсорбцию, что особенно ощущается в присутствии алкилбензосульфонов [79], образующих в воде коллоидные растворы и входящих в состав многих ПАВ, применяемых в быту и на производстве. В свою очередь, катионные ПАВ уменьшают поглощение двухвалентных Cu, Zn, Cd и Pb, например, суспензией монтмориллонита вследствие конкуренции с катионами металлов за поверхностные центры адсорбента [25]. По мере удаления от места поступления сточных вод в реку процессы гидролиза, протекающие при относительно повышенных pH и Eh, должны интенсифицироваться и таким образом способствовать осаждению металлов из воды в виде гидроксидов. Обычно продукты гидролиза Fe и Al представляют собой коллоидные вещества, легко коагулирующие с образованием аморфных хлопьев с сильно развитой поверхностью, которая обладает большим запасом поверхностной энергии, обуславливающей высокую адсорбционную способность подобных образований по отношению к целому ряду химических элементов.

Поверхностные масляные (нефтяные) пленки, столь характерные для речных вод в зонах загрязнения, концентрируют растворенные формы некоторых тяжелых металлов. Считается, что этот процесс аналогичен экстракции в открытых системах с сильно различающимися объемами фаз [80]. Накопление металлов в таких пленках стимулируется повышением pH и минерализации воды, а также присутствием фенолов и органических кислот в воде. Не исключено последующее эмульгирование пленки и образование органических коллоидов, способных осаждаться на дно реки.

Поскольку при смешении речных вод с более минерализованными сточными водами происходит увеличение минерализации первых, то следует ожидать некоторого возрастания электростатического взаимодействия между разнозарядными ионами растворенных металлов, что должно способствовать образованию ионных пар или ассоциатов. С другой стороны, главные ионы (макрокомпоненты), присутствующие в загрязненных речных водах в повышенных количествах, отчасти будут выступать в качестве конкурентов за доступные комплексообразующие центры, снижая тем самым степень закомплексованности некоторых растворенных микроэлементов и способствуя более активному участию последних в процессах сорбции их речной взвесью. Извлечение хими-

ческих элементов из водной толщи может также обуславливаться деятельностью бактерий [85].

Многие из выше названных процессов, способствующие выведению из миграционного потока взвешенных (особенно) и растворенных (в меньшей степени) веществ, в конечном счете и обуславливают формирование в русле реки техногенных отложений. Это, в частности, находит отражение в том, что вниз по течению реки практически для всех металлов наблюдается не только снижение валовых содержаний в водной толще, но и фиксируется заметное уменьшение доли взвешенных форм, что свидетельствует о выведении речной взвеси из водного потока. Для многих химических элементов растворенные формы уже явно доминируют. Характерно поведение Ni, отличающегося, как отмечалось выше, значительной устойчивостью растворенных комплексных соединений. Для этого элемента некоторое возрастание общей концентрации по мере удаления от города происходит за счет увеличения его содержания в растворе речных вод. На отдельных участках подобное явление отмечалось также для растворенных Sn, Zn, Cr, иногда Cd и Cu. Это свидетельствует об их участии в биогеохимических процессах и(или) поступлении из техногенных илов.

Речная взвесь на участках р. Инсар в пределах и ниже г. Саранска характеризуется не только высокими концентрациями элементов, но и балансом их форм закрепления, отличным от такового в пределах фоновых участков (табл. 21). В частности, для Cr и Cu это проявлено в более высокой относительной доле органоинеральных форм, для Ni и Cd – легкоподвижных и органоинеральных форм, для Zn – возрастает количество прочих форм, возможно, за счет его фиксирования аморфными гидроксидами Fe, отчасти Mn и Al. Нужно отметить, что для многих металлов группа прочих форм в условиях загрязнения может формироваться именно за счет их связывания гидроксидами Fe, Mn и Al. Такие факты известны для многих рек [9, 25, 29, 84]. Своеобразно поведение Co, абсолютные концентрации которого в условиях загрязнения во взвеси практически не меняются, но заметно трансформируется баланс форм, для которых характерно варьирование соотношений выделяемых их групп в пределах и ниже города. Такая картина количественного соотношения различных форм нахождения металлов в речной взвеси обусловлена не только разницей в качественных и количественных параметрах взвеси сточных вод, но и процессами ее преобразования в ходе миграции, включая разубоживание природным материалом.

Важную роль в миграции и перераспределении загрязняющих веществ в водной толще, в трансформации их форм нахождения, в поставке химических элементов в гидробионты и донные отложения играет эпифитовзвесь [68, 71].

Таблица 21. Формы металлов в речной взвеси

Место отбора проб	Вал, мг/кг	Легкоподвижные		Органоминеральные		Прочие	
		мг/кг	%	мг/кг	%	мг/кг	%
Хром							
Зыково	100	1	1	16	16	83	83
Никитинский	2100	42	2	525	25	1533	73
0,5 км ниже Никитинского	600	6	1	300	50	294	49
Анненково	350	3,5	1	150,5	43	196	56
Баево	600	6	1	198	33	396	66
Кобальт							
Зыково	30	3,9	13	17,1	57	9	30
Никитинский	35	6,3	18	3,15	9	25,55	73
0,5 км ниже Никитинского	30	9,9	33	8,7	29	11,4	38
Анненково	30	9,9	33	12	40	8,1	27
Баево	15	1,2	8	9,45	23	10,35	69
Никель							
Зыково	100	18	18	26	26	56	56
Никитинский	320	76,8	24	67,2	21	176	55
0,5 км ниже Никитинского	170	76,5	45	68	40	25,5	15
Анненково	150	30	20	40,5	27	79,5	53
Баево	120	16,8	14	45,6	38	57,6	48
Медь							
Зыково	61	0,61	1	17,08	28	43,31	71
Никитинский	1200	12	1	360	30	828	69
0,5 км ниже Никитинского	1100	11	1	11	1	1078	98
Анненково	360	3,6	1	169,2	47	187,2	52
Баево	370	3,7	1	3,7	1	362,6	98
Цинк							
Зыково	310	52,7	17	40,3	13	217	70
Никитинский	3100	310	10	186	6	2604	84
0,5 км ниже Никитинского	3200	288	9	224	7	2688	84
Анненково	2000	120	6	100	5	1780	89
Баево	1200	84	7	288	24	828	69
Кадмий							
Зыково	2	0,8	40	0,20	10	1	50
Никитинский	72	31,68	44	10,8	15	29,52	41
0,5 км ниже Никитинского	32	21,44	67	9,28	29	1,28	4
Анненково	12	6	50	2,52	21	3,48	29
Баево	12	2,04	17	3,72	31	6,24	52

Эпифитовзвесь - это речная взвесь, осажденная на макрофитах. К последним обычно относят высшие водные и прибрежно-водные растения. На стеблях и на листьях речных макрофитов в самых разнообразных условиях всегда осаждаются (в результате налипания, адсорбции и т. п.) взвешенные в воде твердые частицы (речная взвесь), которые и образуют эпифитовзвесь. С экологической точки зрения эпифитовзвесь является важным элементом речной экосистемы, с которым связан определенный трофический уровень. Химические элементы, концентрирующиеся в эпифитовзвеси, являются составной частью потока вещества, участвующего в биогеохимических процессах. После отмирания

растений эпифитовзвесь служит вторичным источником загрязнения водной массы и участвует в формировании химического состава речных отложений. Так, в реках Инсар и Алатырь, особенно в ближней зоне влияния г. Саранска, эпифитовзвесь отличается накоплением широкой группы элементов, содержания которых в большинстве случаев значительно превышают фоновые уровни (табл. 22). Повышенные содержания в эпифитовзвеси аниогенных элементов F и As, как правило, редко образующих интенсивные геохимические аномалии в речных отложениях, свидетельствуют о их современном поступлении в р. Инсар со сточными водами. Растворенные формы этих элементов затем сорбируются взвесью, которая осаждается на макрофитах.

Таблица 22. Геохимические ассоциации в эпифитовзвеси в зоне влияния г. Саранска [71]

Участок	Интервалы значений K_C химических элементов					Z_C
	>100	100-30	30-10	10-3	3-1,5	
1	Hg	Cd-Mo	Pb	Ni-Zn-W-Ag-Sn-Sr	Cu-Ni-As-F-V-Ga	645
2	Hg	-	Cd-Mo	Ni-Pb-W-Zn-Sn	Ag-Cu-Cr-F-V-Ga-Bi	245
3	-	Mo	Sn-Cd-Ag-Zn	Ni-W-Cu-Cr	Pb-F-Hg-As-V-Ga-Bi	176
4	-	Sn-Cd	Zn-Mo	Pb-W-Ni-Ag-Hg	Cu-Cr-F-V-Bi	125
5	-	-	-	Hg-Mo-Zn-Mn	Ni-Co-Sn-Ag-Cd-W-Cr-Cu	28

Примечание: Участок отбора проб: 1 – р. Инсар, 0,005 км ниже устья руч. Никитинского; 2 – 0,5 км ниже устья ручья; 3 – 50 км ниже устья ручья; 4 – 70 км ниже устья ручья (устье Инсара); 5 – 160 км ниже устья ручья (р. Алатырь).

Таким образом, техногенное воздействие на водотоки обуславливает формирование своеобразной аллювиальной среды осадконакопления, важнейшие параметры которой несвойственны природным условиям данного региона. Речные воды в зоне влияния города 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 азональных химических типов, групп, классов на относительно небольшой по площади территории. Загрязненные речные воды характеризуются высокими содержаниями органических (растворенных и взвешенных) веществ. Особенно значительно возрастает количество легкоокисляющейся органики, а также нефтепродуктов, что сопровождается образованием поверхностных пленок, как правило, обогащенных многими химическими элементами. В водах наблюдается

увеличение концентраций многих химических элементов (микроэлементов, тяжелых металлов), что особенно проявляется в возрастании количества (абсолютного и относительного) их взвешенных форм миграции. Последнее явление в существенной мере обусловлено как повышенной мутностью речных вод, так и (особенно) резким ростом концентраций элементов в речной взвеси. При этом большинство химических элементов отличается иным, нежели в фоновых условиях, балансом взвешенных и растворенных форм миграции. Для состава речных вод характерна выраженная неоднородность распределения содержаний большинства 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. Указанная физико-химическая пестрота условий осадконакопления осложняется, особенно на ближних к городу участках русла, развитием гидродинамической турбулентности в речном потоке, обусловленной неоднородным характером режима поступления в реку сточных вод, в свою очередь отличающихся неоднородностью состава. Поступающая в реку в составе сточных вод взвесь в существенной мере выводится из водного потока в результате гидравлического осаждения, особенно на ближних к городу участках русла. Тем не менее в общем случае геохимические условия аллювиальной среды осадконакопления благоприятны для развития процессов сорбции, коагуляции, соосаждения, что также имеет большое значение для образования техногенных отложений и выведения химических элементов из миграционного потока. Процессы накопления осадочного материала в русле рек наиболее интенсивно проявляются в местах развития водной растительности, на геохимических барьерах, существование которых обусловлено как естественными, так и искусственными причинами. В русле реки активно формируется новый тип русловых отложений – техногенные илы.

Строение и вещественный состав техногенных илов

Поступление в реку значительных объемов техногенного осадочного материала активизирует процессы осадконакопления в русле Инсара и его притоков. Это приводит к формированию здесь нового типа русловых осадочных образований - техногенных илов. Именно техногенные илы в существенной мере и определяют важнейшие эколого-геохимические особенности поверхностных водотоков многих промышленно-урбанизированных районов.

Особенности локализации и стратификации илов

В настоящее время техногенные илы выстилают значительную часть русла Инсара и некоторых его притоков, дренирующих территорию г. Саранска и его окрестности (р. Лепелейка, руч. Никитинский, р. Саранка и др.). В пределах городской части гидросети вертикальная мощность техногенных 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 ГОС техногенные илы очень часто практически полностью слагают русло Инсара, а их мощность на отдельных участках, с гидродинамической точки зрения особенно благоприятных для осадконакопления, достигает 2–3,5 м. В большинстве случаев максимальные скопления техногенных илов наблюдаются у берегов (рис. 5); стречневые части речного русла, как правило, высланы разнотравным песком с галькой, щебнем, гравием, дрсвой и часто с обилием частиц техногенного ила, иногда играющих роль своеобразного наполнителя.

Скопления техногенных илов (мощностью до 1,2–1,5 м) в форме относительно крупных линз и грядоподобных образований прослеживаются практически непрерывно до устья реки Инсар, формируют прибрежные отмели (типа побочней), небольшие осередки, активно накапливаются в затонах и плесовых ложинах, на низкой пойме, особенно при развитии в ее пределах зарослей, образуемых как макрофитами, так и наземными растениями. Иногда техногенные илы тонким слоем перекрывают морфологически хорошо выраженные прибрежные песчаные отмели (обычная мощность подобного техногенного наилка составляет 2–5 см). В устье Инсара техногенные илы, в массе своей существенно опесчаненные, образуют прирусловые отмели, а также своеобразный

конус выноса, где их вертикальная мощность составляет 1-1,2 м. Ориентировочные расчеты показывают, что объем техногенных илов, аккумуляровавшихся в русле Инсара (на участке от устья р. Лепелейки до его устья), составляет порядка 0,8-0,9 млн. м³.

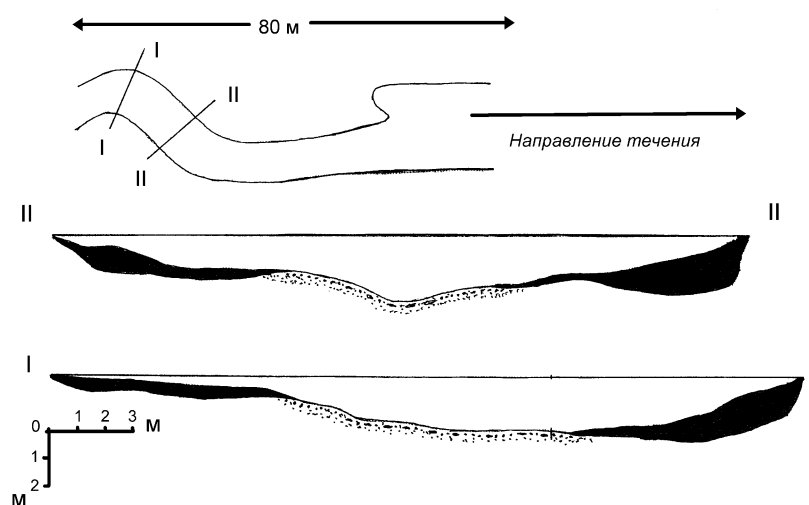


Рис. 5. Поперечный профиль через русло Инсара, участок VIII

Сплошным темным цветом показано расположение техногенных илов; прочее – песчано-гравийные отложения с включениями частиц техногенного ила

Достаточно интенсивно техногенные илы развиты и в русле Алатыря (на прирусловых отмелях, вдоль берегов, в затонинах, в зарослях макрофитов и т. д.), их накопление активно идет даже в 50-70 км ниже устья Инсара (участок опробования XII). Здесь илы в основном прослеживаются в виде линзообразных скоплений мощностью до 1-1,2 м у берегов, выстилают значительные части русла (слоем до 20-30 см) или прибрежные отмели, встречаются в пределах стрежневых участков русла и являются наполнителем в песчано-гравийных отложениях (рис. 6).

Поступление в р. Инсар значительных объемов техногенного осадочного материала и последующее его накопление в русле существенно сказываются на развитии русловых процессов. Это связано не только с формированием различных, часто своеобразных русловых аккумулятивных форм, но и с нарушением, если можно так сказать, естественного хода русловых процессов.

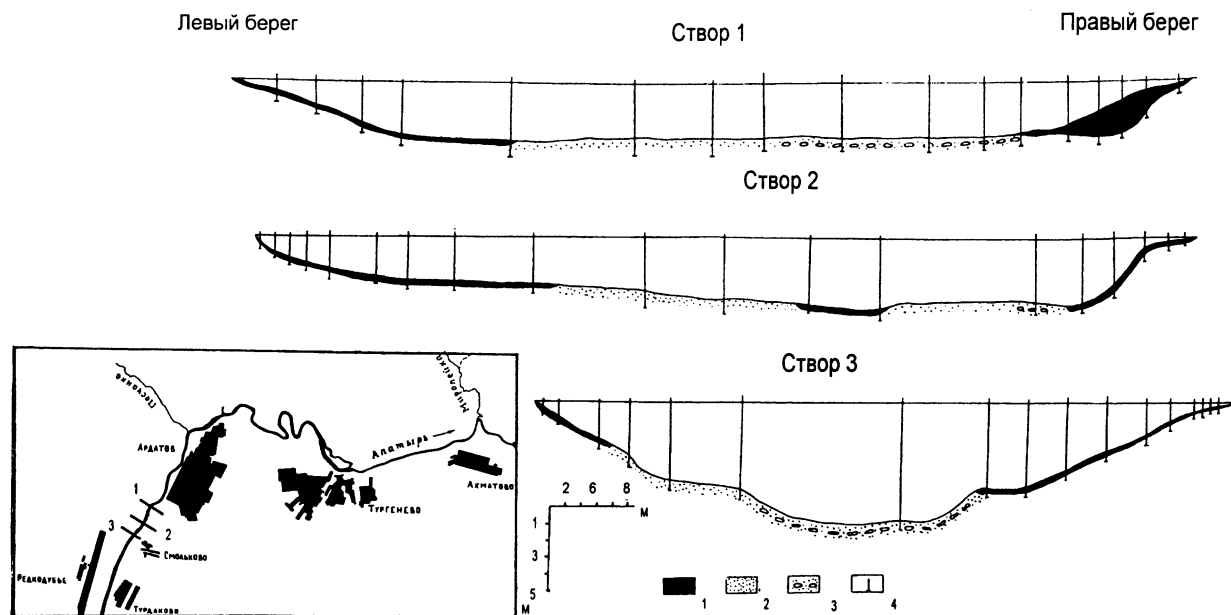


Рис. 6. Поперечные профили через русло реки Алатырь в районе опорного участка опробования XII

1 – техногенные илы и наилки, часто опесчаненные; 2 – песок мелкозернистый; 3 – песок разнотернистый с гравием и галькой; 4 – вертикали опробования.

В силу особенностей своих физико-химических свойств, определяющих их повышенную сопротивляемость размыву (о чем подробнее речь пойдет ниже), илы способны накапливаться даже в зонах ускоренного течения, что, в частности, иллюстрируется рис. 5, из которого следует, что они аккумулируются не только в вершинах излучины у выпуклого берега (зона замедленного течения), что типично, закономерно для подобных русел (см., например, [25]), 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. Важную роль в формировании таких скоплений илов играют как специфика трансформации скоростного поля водного потока при его выходе в пределы относительно прямолинейного участка русла, так и развитие водной растительности (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 (рис. 7). Это вызвано тем, что в слое 2 на водный поток оказывают влияние сопротивление как растительности, так и трение по дну. В данном случае, видимо, сначала происходит осаждение более грубых частиц транспортируемых потоком наносов, что создает своеобразную основу для последующего более активного накопления илистого материала, обладающего высокими связующими и сорбционными свойствами и отличающегося устойчивостью к эрозионному воздействию водного потока. Значение имеет и отмирание макрофитов, несущих на себе эпифитовзвесь, и их последующее осаждение на дно, что также способствует закреплению и дальнейшему формированию русловых аккумулятивных образований [71].

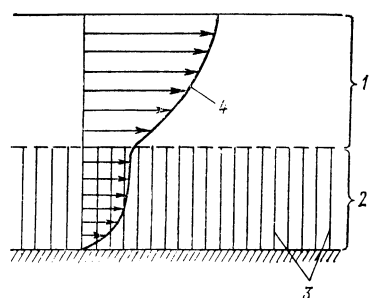


Рис. 7. Схема течения в заросшем русле
1 – течение потока над растительностью, 2 – течение потока в растительном слое, 3 – растительность, 4 – эпюры скоростей (по [4])

В морфологическом отношении техногенные илы представляют собой темно-серые или черные песчано-алеврито-глинистые отложения с обилием органического вещества, в том числе техногенной органики. Илы отличаются специфическим (чаще всего, – химическим) запахом. В местах своего максимального накопления они, как правило, обладают определенной стратификацией.

Верхний слой илов (примерно 0–20 см) чаще всего

представляет 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, как правило, превышает объем твердого материала, то подобное образование может быть названо коагелем. Формирование такого слоя приводит к тому, что поверхность раздела между водной массой и собственно донными отложениями выражена недостаточно четко. Судя по всему, именно в этом слое активно идут процессы коагуляции и образования различных соединений (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. Например, есть сведения [48], 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, осадению даже очень тонких из них, и, как следствие, к дальнейшему агрегированию и связыванию накапливающихся в русле илистых отложений. В частности, Ц.Е. Мирцхулава [28] показал, что 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 [8], что также повышает устойчивость образующихся техногенных илов к размыву.

Поступлению частиц мелкой взвеси в верхний слой техногенных 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. Считается [4], что именно в этом и заключена главная особенность процесса осаднения мелкой взвеси на речное дно. Значение имеют и поверхностные когезионные силы, возникающие при сближении мелких оседающих частиц с более плотными нижними слоями техногенных илов и затрудняющие повторный подъем частиц. Важной физической особенностью потоков, несущих мелкую взвесь, является их расслоение с образованием границы раздела и возникновением особого придонного

мутевого слоя [30], который, особенно в местах развития водной растительности, служит источником поступления твердых частиц в верхний горизонт техногенных илов. Обычно в таких условиях турбулентная диффузия перестает играть роль фактора, поддерживающего равновесную концентрацию взвеси, и выступает в качестве механизма, поставящего речную взвесь к верхней границе вязкого подслоя, что также способствует осаждению транспортируемого рекой твердого материала [4].

В следующем, нижележащем слое техногенных илов (примерно 20-60 см) вязкость их возрастает, пористость уменьшается, а твердое вещество уже преобладает над жидкостью. Тем не менее наличие в отложениях достаточного количества воды все еще мешает контакту отдельных частиц отложений. Поэтому здесь обычно 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 техногенные 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 техногенных 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 техногенных илов уже заметно преобладает над жидкой. Не исключено, что прогрессирующее гравитационное уплотнение отложений приводит к иммобилизации части свободной воды, переходящей в коллоидно-связанную воду.

Техногенные илы в основной своей массе обладают липкостью и пластичностью, что свидетельствуют 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 толщу. Как правило, такие илы при изъятии их трубчатым буром сохраняют свою структуру, а при высыхании – приданную им форму. Природа липкости и пластичности, способствующих увеличению связности основной массы техногенных илов, в существенной мере связана с присутствием в них коллоидных пленок, различной техногенной органики (нефтепродуктов, синтетических масел, ПАУ и их производных, СПАВ и т. д.), жиров, азотистых соедине-

ний, а также волокнистых веществ, в том числе асбестовых и искусственных волокон. Взмучивание илов всегда сопровождается обильным газовыделением и появлением на водной поверхности ирризирующих, маслянистых (нефтеподобных) пятен и пленок, а в стеклянной емкости с подобной водой после ее отстаивания наблюдается эффект Тиндаля (опалесценция). Активное осаждение нефтепродуктов и других органических веществ связано с их эмульгированием и сорбированием на частицах взвеси.

Таким образом, в ходе осадконакопления в толще техногенных илов формируются определенные стратификационные макрослои. Можно сказать, что в общей своей массе техногенные илы характеризуются текстурой (макротекстурой), близкой к упорядоченной. В свою очередь, в пределах каждого макрослоя довольно часто наблюдается своего рода неупорядоченная микротекстура. По мере удаления от города в толще техногенных илов встречаются прослой русловых песков; иногда техногенные илы с поверхности перекрыты слоем (до 0,2-0,4 м) песчаного аллювия, что указывает на трансседиментацию (процессы вторичного переотложения) техногенных отложений в русле реки. В этом случае илы приобретают неупорядоченную текстуру. Наиболее активно процессы трансседиментации проявляются в периоды паводков и половодий, когда эрозионно-транспортная способность потока существенно увеличивается. Однако уже на спаде половодий и паводков, когда гидравлические характеристики потока (скорость, глубина, уклон) становятся меньше, начинается осаждение переносимых рекой наносов и процессы илообразования вновь интенсифицируются.

Гранулометрическая характеристика техногенных илов

Дисперсный состав твердой фазы осадков городских сточных вод свидетельствует о том, что в них резко преобладают (65-90%) частицы размером менее 0,15 мм [56]. Для осадков промышленных сточных вод (шламов) характерна еще более высокая степень дисперсности, нежели для осадков бытовых стоков. Как правило, шламы характеризуются резким преобладанием частиц размером 0,1-0,01 мм (более 90%) [18]. Все это во многом и определяет гранулометрический состав техногенных илов, для которых в общем случае характерно высокое содержание фракций алевроита и глины, причем доля физической глины (частицы размером < 0,01 мм) составляет 15–32% (табл. 23, 24). Это, в частности, позволяет по особенностям пространственного распределения относительного содержания физической глины в русловых отложениях фиксировать зону влияния города на водоток (рис. 8).

Таблица 23. Гранулометрический состав фонового аллювия и техногенных илов, %

Учас- ток	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	0,05–2	0,005-0,05	< 0,005
	Песок				Алеврит		Глина		Физичес- кая глина	Песок	Алеврит	Глина	
	крупный	средний	мелкий	тонкий	крупный	мелкий	крупная	тонкая					
ФА	1,2	19,2	51,6	16,2	5,8	2,5	1,7	1,1	0,7	3,5	94	4,2	1,8
I	0,1	2,0	15,5	12,0	17,1	25,6	3,2	14,14	10,1	27,4	46,8	28,8	24,4
II	0,1	1,6	9,0	6,7	13,1	37,3	10,3	16,0	6,0	32,3	30,5	47,5	22,0
III	1,0	8,5	30,3	10,5	14,7	19,4	3,7	9,0	2,9	15,6	65,0	23,1	11,9
IV	0,2	1,1	5,7	21,8	32,8	12,6	2,6	16,7	6,5	25,8	61,6	15,2	23,2
V	0,1	2,2	23,0	17,6	14,7	17,7	6,4	11,9	6,4	24,7	57,6	24,1	18,3
VI	0,1	0,4	4,1	6,4	17,0	42,0	9,7	14,6	5,7	30,0	28,0	51,7	20,3
X	0,3	0,7	5,4	13,4	38,8	24,2	5,5	9,5	5,2	20,2	55,6	29,7	14,7
XII	0,1	0,1	4,2	47,9	32,8	3,7	1,7	3,9	5,6	11,2	85,1	5,4	9,5

Таблица 24. Гранулометрические характеристики речных отложений

Участок	Медианный диаметр, Q ₅₀	Коэффициент сортированности, So	Коэффициент дисперсности	Гранулометрическая формула, по А. Холмсу	Гранулометрический класс	
					по М.В. Кленовой*	по Н.М. Страхову**
ФА	0,220	2	0,04	900	Песок	Песок
I	0,020	35	0,38	422	Песчанистый ил	Мелкоалевритовый ил
II	0,015	11	0,48	242	Ил	--“--
III	0,075	17	0,19	621	Песчанистый ил	Крупноалевритовый ил
IV	0,049	17	0,35	612	--“--	Мелкоалевритовый ил
V	0,053	20	0,33	521	--“--	Крупноалевритовый ил
VI	0,015	4	0,43	251	Ил	Мелкоалевритовый ил
X	0,035	8	0,25	621	Песчанистый ил	--“--
XII	0,078	3	0,11	800	--“--	Крупноалевритовый ил

*По относительному содержанию физической глины (т. е. фракции < 0,01 мм); ** по среднему (медианному) диаметру.

Гранулометрический состав техногенных илов резко отличает их от фоновой аллювии, в котором преобладают фракции песка, доля алевритоглинистых частиц невелика, а количество физической глины составляет в среднем 3,5%. В аллювии доля алевритовых частиц редко превышает 5-6%, в илах же она достигает 30–50% и больше. Соответственно, если доля глины в аллювии ничтожна (не более 2-3%), то в илах – очень велика (до 20-25%).

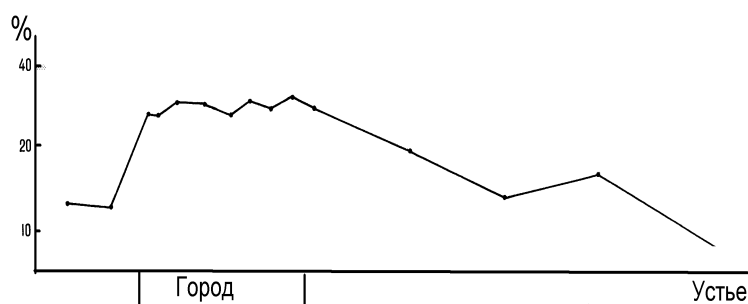


Рис. 8. Распределение физической глины в донных отложениях Инсара в зоне влияния г. Саранска

Гранулометрические показатели особенно наглядно иллюстрируют различия гранулометрического состава аллювия и илов (табл. 24, 25). Так, медианный диаметр частиц ила в 3-10 раз меньше, чем у аллювия, для которого значения этого параметра близки среднему показателю для рек данного географического района ($\approx 0,3$). Илы отличаются высоким значением коэффициентов дисперсности (почти всегда на порядок больше чем у аллювия). Если аллювий закономерно характеризуется относительно хорошей и, чаще всего, средней сортированностью, то илы, особенно в ближней к городу зоне, сортированы плохо. Это подтверждается и очень высокими значениями отношений Q_{90}/Q_{10} , характерных для илов, тогда как аллювий может быть отнесен к однородным по крупности частиц отложениям (см. табл. 25). В большинстве случаев по своим гранулометрическим характеристикам 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 также добавить, что коэффициент

асимметрии S_k фонового аллювия больше единицы, техногенных илов – всегда меньше единицы (см. табл. 24). Гранулометрические коэффициенты, рассчитанные для фонового аллювия Инсара, близки показателям, характерным для современного аллювия Русской равнины. Так, по данным А.А. Лазаренко [24], медианный диаметр для аллювия перекаатов здесь колеблется в пределах 0,31-0,40, для плесов – 0,30-0,35; коэффициент сортированности для перекаатов составляет 1,23-1,28, для отложений плесов – 1,26-1,32, что отличает их от техногенных илов (см. табл. 24).

Таблица 25. Гранулометрические характеристики аллювия и техногенных илов

Участок	Q ₁₀	Q ₂₅	Q ₇₅	Q ₉₀	Q ₉₀ /Q ₁₀	S _k
ФА	0,065	0,16	0,32	0,550	8,5	1,06
I	0,0005	0,0025	0,088	0,235	470	0,55
II	0,00075	0,004	0,045	0,235	313	0,80
III	0,0040	0,015	0,260	0,350	88	0,69
IV	0,0007	0,0047	0,080	0,145	207	0,16
V	0,00075	0,0075	0,150	0,250	333	0,40
VI	0,00075	0,005	0,030	0,080	106	0,66
X	0,001	0,0089	0,072	0,090	90	0,52
XII	0,005	0,043	0,130	0,205	41	0,92

Фоновый аллювий характеризуется одновершинной кривой распределения частиц с выраженной асимметрией, что является следствием преобладания фракций размером 0,5-0,25 мм. Это свидетельствует о наличии одного источника поступления наносов в водоток (главным образом осадочный материал с водосбора). Совершенно иным обликом таких же кривых отличаются техногенные илы (рис. 9). Как известно, многовершинные кривые распределения обычно типичны для отложений, сложенных генетически разнородными образованиями. В данном случае это указывает на то, что в сложении илов принимает участие как техногенный материал, так и природный аллювий. Схожий облик кривых распределения для илов, формирующихся в местах основного поступления техногенного материала (рис. 9, участки I, III, V), свидетельствует об определенном единообразии его гранулометрического состава и указывает на важную роль механического осаждения взвеси в накоплении илов на этих участках. Трехвершинный характер кривых распределения явно отражает поставку техногенного материала как со сточными водами, так и с поверхностным стоком с территории города. В свою очередь, для илов, слагающих основное русло реки в пределах и ниже города, двухвершинность подобных кривых отвечает значительному участию в их образовании природного осадочного материала (фонового аллювия). Кроме того, на этих участках выпадение взвеси осуществляется уже не только путем гидравлического выпадения ее из

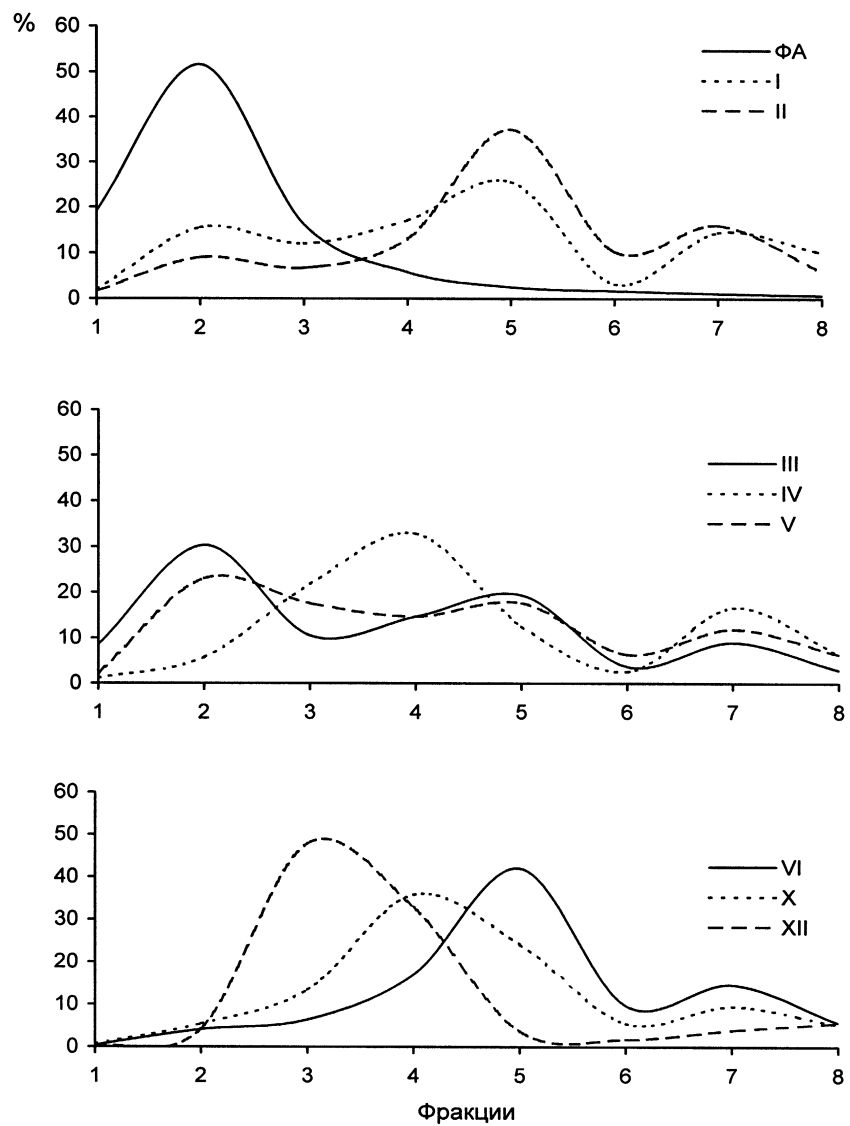


Рис. 9. Кривые распределения частиц различного размера в фоновом аллювии (ФА) и техногенных илах (участки I-XII, расположение см. в тексте)
 % - доля фракции; размер частиц, мм: 1 – 2-1; 2 – 1-0,5; 3 – 0,5-0,25; 4 – 0,25-0,10; 5 – 0,10-0,05; 6 – 0,05-0,01; 7 – 0,01-0,005; 8 – 0,005-0,001; 9 – < 0,001

потока, но и в результате коагуляции тонкой взвеси и коллоидов и образования аморфных веществ за счет процессов сорбции и флокуляции с последующим их осаждением. Показательно, что по мере удаления от города (участки VI, X) облик кривых распределения частиц приобретает более выраженный одновершинный характер. В конце зоны техногенного осадконакопления (участок XII) 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. По мере удаления от города наблюдается увеличение степени сортированности илов, медианного диаметра частиц, а также снижение их дисперсности, что свидетельствует о преобразовании гранулометрического состава илов (табл. 23-25, рис. 10). Это обусловлено их переотложением и разубоживанием техногенного материала природным аллювием, что сопровождается огрублением отложений; техногенные илы своими гранулометрическими параметрами как бы приближаются к типичному русловому аллювию.

Следует отметить, что результаты гранулометрического анализа, в том числе значения различных показателей, их пространственное отражение на графиках, могут использоваться для фиксации распространения техногенных илов в русле реки. В частности, пространственное распределение значений таких коэффициентов, как Md_{50} , K_D , So , указывает на то, что наиболее интенсивное накопление техногенных илов происходит в пределах отрезка русла Инсара от участка I до участка VI опробования (см. рис. 10). Соответственно, этот отрезок характеризуется и максимальным уровнем техногенного загрязнения, поскольку существенная масса поллютантов концентрируется именно в илах.

В соответствии с известными классификациями М.В. Кленовой и Н.М. Страхова фондовый русловый аллювий представляет собой типичный песок, тогда как техногенный ил – это главным образом песчаный ил или мелкоалевритовый (иногда крупноалевритовый) ил (см. табл. 24). В составе техногенных илов всегда присутствуют значительные количества глинистых частиц. В общем случае можно утверждать, что фондовый аллювий – это в основном среднезернистые неплохо сортированные пески, характеризующиеся как несвязанные грунты; техногенные илы – это плохосортированные мелкоалевритовые илы с повышенным содержанием глинистых частиц, представляющие собой связанные грунты. Наличие в техногенных илах значительных количеств тонких частиц вкупе с обилием органического вещества в существенной мере определяет своеобразие химического состава и геохимические особенности этих отложений, играющих важную роль в жизни водной системы.

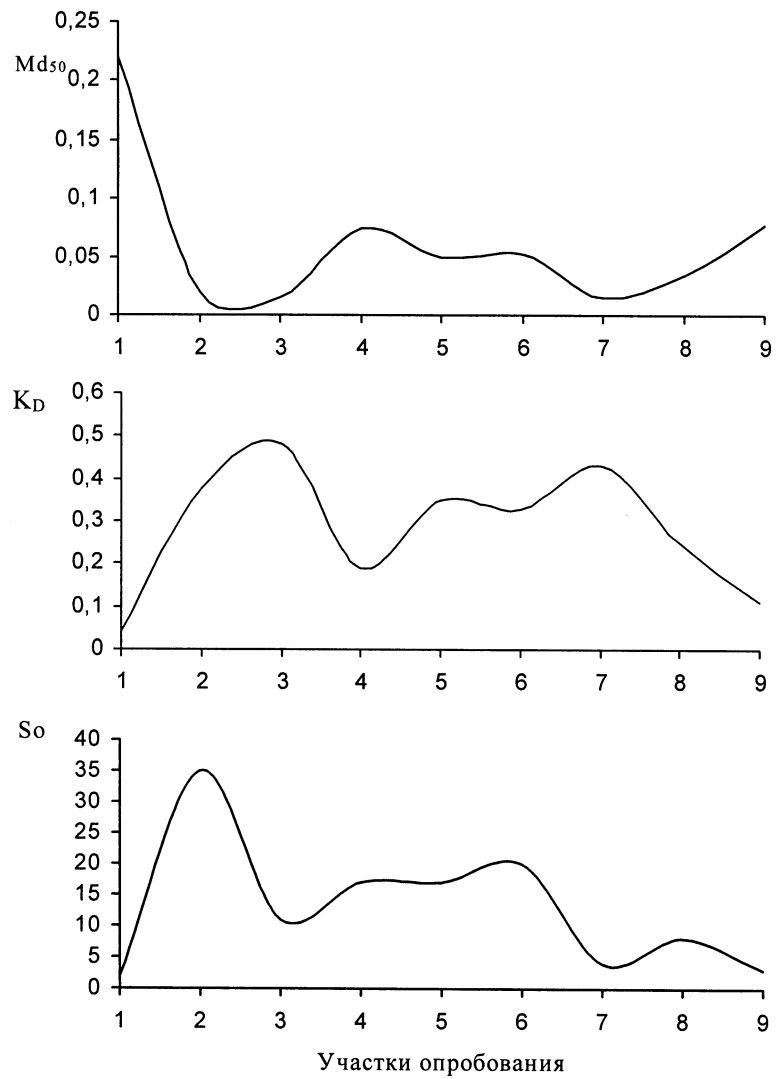


Рис. 10. Распределение гранулометрических показателей, характеризующих речные отложения

Md_{50} – медианный диаметр; K_D – коэффициент дисперсности; So – коэффициент сортированности; участки опробования: 1 – фоновый аллювий, 2 – I, 3 – II, 4 – III, 5 – IV, 6 – V, 7 – VI, 8 – X, 9 – XII

Петрохимический состав техногенных илов

Петрохимический состав техногенных илов, особенно вблизи города, относительно стабилен в вертикальном разрезе. 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 (есть сведения [47, 82], что в отложениях рек в зонах техногенеза присутствуют различные формы серы, в том числе элементарная сера) и уменьшения количества оксида Са и бикарбонатов; для закиси Fe и пятиоксида Р фиксируется неоднородное распределение (см. табл. 4). Петрохимическое своеобразие илов достаточно стабильно выдерживается и вниз по руслу (табл. 26). Определенные (и закономерные) изменения, проявляющиеся главным образом в увеличении доли SiO_2 , снижении количества органических веществ и Al_2O_3 , 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 свежееосажденных 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 уровням содержания и особенностям соотношения компонентов петрохимического состава техногенные илы отличаются от фоновых аллювия существенно меньшим количеством SiO_2 , увеличением содержания органического вещества, Al_2O_3 , оксидов Са 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 (см. табл. 4).

Петрохимические модули указывают на то, что вещественной основой илов является осадочный материал, поступающий в реку с ГОС (табл. 27, 28). 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 Русской равнины. Практически схожи значения модулей, отражающих соотношение основных компонентов указанных двух групп отложений (гидролизатного, алюмокремниевое, зрелости, кремниевого).

Таблица 26. Пространственные изменения химического состава техногенных илов, %

Компонент	ФА	Участок отбора проб ТИ								
		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 ₂ O ₃	5,22	10,86	9,10	10,15	10,52	6,86	8,87	10,64	9,16	7,84
Fe ₂ O 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 ₂ O	0,56	0,84	0,84	0,90	0,98	0,55	0,80	0,98	0,97	1,08
K ₂ O	1,05	1,89	1,68	1,89	1,89	1,16	1,73	1,89	1,89	1,68
P ₂ O ₅	0,19	0,36	0,59	1,00	0,49	0,31	0,45	0,28	0,49	0,18
H ₂ O ⁻	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
Физическая глина	6,9	32,3	15,6	25,8	30	12	28	26	20,2	11,2

Таблица 27. Петрохимические показатели отложений

Показатель (модуль)	Q	ФП	ФА	ОСВ	BCB	Техногенные илы, слой, см; участок VI					
						0-20	20-60	60-120	120-180	180-240	240-300
Гидролизатный - $Al_2O_3 + TiO_2 + Fe_2O_3 + FeO / SiO_2$	0,08	0,08	0,07	0,14	0,27	0,22	0,15	0,18	0,20	0,18	0,15
Алюмокремниевый - Al_2O_3 / 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 - K_2O / Al_2O_3	0,05	0,25	0,23	0,20	0,23	0,20	0,19	0,18	0,20	0,21	0,20
Плагноклазовый - $Na_2O + CaO / K_2O$	33	1,1	2	16	13	4,5	2,8	2,8	2,2	1,3	1,5
Зрелости, по Петтиджону - SiO_2 / Al_2O_3	19	19,4	26,5	8,6	8,7	7,5	10,1	9	8,9	9,5	11
Степени дифференциации - $SiO_2 / K_2O + Na_2O$	153	50	66	21	17	21	29	28	26	26	30
Зрелости материала пород области сноса - $Al_2O_3 / SiO_2 + MgO + K_2O + Na_2O$	0,05	0,05	0,04	0,10	0,10	0,12	0,09	0,11	0,11	0,10	0,09
Закисный - FeO / Fe_2O_3	0,99	0,40	0,30	6,6	1,7	1,8	0,7	1,6	2,1	1,1	0,6
Окисления - Fe_2O_3 / FeO	1,02	2,4	3,3	0,2	0,6	0,6	1,4	0,6	0,5	0,9	1,7
Фемический - $FeO + Fe_2O_3 + MgO / SiO_2$	0,06	0,03	0,03	0,21	0,27	0,11	0,07	0,07	0,11	0,09	0,07
Железный - $Fe_2O_3 + FeO + MnO / TiO_2 + Al_2O_3$	0,38	0,37	0,60	0,99	1,19	0,54	0,41	0,53	0,66	0,55	0,50
Железистости - $FeO + Fe_2O_3 / MgO$	0,53	1,34	3,67	1,38	1,26	2,53	1,56	6,95	2,93	2,35	2,50
$Fe_2O_3 + FeO / SiO_2$	0,02	0,02	0,02	0,12	0,15	0,08	0,04	0,06	0,08	0,06	0,05
Органокремниевый - 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 - SiO_2 / R_2O_3	15,8	15,5	17,8	7,6	5,9	6,2	8	7,4	7,3	7,4	8,3
$SiO_2 / R_2O_3 + RO + R_2O$	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
Доломитонности - MgO / CaO	0,52	2,1	0,65	0,25	0,38	0,31	0,74	0,22	0,81	1,97	1,6
Марганцевый - $MnO / FeO + Fe_2O_3$	0,017	0,132	0,024	0,008	-	0,008	0,017	0,013	0,010	0,011	0,011

Примечание: Q – четвертичные отложения Русской равнины; ППП – потери при прокаливании.

Таблица 28. 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 - $Al_2O_3+TiO_2+Fe_2O_3+FeO / SiO_2$	0,07	0,14	0,19	0,14	0,20	0,15	0,09	0,13	0,15	0,15	0,10
Алюмокремниевый - Al_2O_3 / SiO_2	0,04	0,12	0,11	0,09	0,12	0,10	0,05	0,08	0,10	0,09	0,06
Калиевый - K_2O / Al_2O_3	0,23	0,20	0,19	0,20	0,20	0,19	0,19	0,21	0,19	0,22	0,23
Плагноклазовый - Na_2O+CaO / K_2O	2	16,2	3,1	2,8	2,7	2,8	2,3	2,6	2,4	5,6	2,8
Зрелости, по Петтиджону - SiO_2 / Al_2O_3	26,5	8,6	8,9	11,4	8,1	10,1	18,4	12,1	10,4	10,7	16,7
Степени дифференциации - $SiO_2 / K_2O + Na_2O$	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 - $Al_2O_3 / SiO_2 + MgO + K_2O + Na_2O$	0,04	0,10	0,11	0,08	0,12	0,09	0,05	0,08	0,09	0,09	0,06
Закисный - FeO / Fe_2O_3	0,3	6,6	1,01	1,2	1,8	0,7	1,01	1,6	2,1	1,9	0,8
Окисления - Fe_2O_3 / FeO	3,3	0,2	0,99	0,8	0,6	1,4	0,99	0,6	0,5	0,5	1,3
Фемический - $FeO+Fe_2O_2+MgO / SiO_2$	0,03	0,21	0,10	0,08	0,10	0,07	0,04	0,06	0,07	0,08	0,04
Железный - $Fe_2O_3+FeO+MnO / TiO_2+Al_2O_3$	0,60	0,99	0,54	0,51	0,54	0,41	0,50	0,48	0,47	0,51	0,39
Железистости - $FeO+Fe_2O_3 / MgO$	3,67	1,38	1,86	1,60	2,48	1,56	2,22	2,15	2,0	1,95	1,70
Fe_2O_3+FeO / SiO_2	0,02	0,12	0,06	0,05	0,07	0,04	0,03	0,04	0,05	0,05	0,03
Органокремниевый - $ППП / SiO_2$	0,04	1,9	0,22	0,22	0,45	0,17	0,09	0,18	0,14	0,25	0,11
Кремниевый - SiO_2 / R_2O_3	17,8	7,6	6,9	9,2	6,8	8	14,6	10,1	8,9	9	12,7
$SiO_2 / R_2O_3+RO+R_2O$	10,3	1,4	3,3	4,2	3,1	4	7,5	4,7	4,2	3,2	6,6
Кальцитонности - CaO / MgO	1,6	4,1	1,5	1,2	1,7	1,4	1,3	1,7	1,2	3,9	1,7
Доломитонности - MgO / CaO	0,65	0,25	0,68	0,82	0,61	0,74	0,80	0,60	0,81	0,26	0,60
Марганцевый - $MnO / FeO+Fe_2O_3$	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, в том числе, например, за счет влияния подрусловых вод. В природных образованиях Al теряется песчаными фракциями в процессе выветривания (что находит отражение в более низких значениях алюмокремниевого модуля). Увеличенная известковистость (в сравнении с почвами и аллювием) ОСВ, ВСВ и верхних горизонтов илов подчеркивается высокими значениями плагиоклазового модуля. Повышенные значения алюмокремниевого и плагиоклазового 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 ($ГМ < 0,10$), то ОСВ и илы представляют собой слабоглинистые силициты, а ВСВ – глинистые силициты. Более высокие значения ГМ в илах (по сравнению с ОСВ) указывают на активные физико-химические преобразования техногенного материала в ходе осадконакопления и перетотложения, а также на его разубоживание природным осадочным веществом.

С геохимической точки зрения техногенные илы есть резко неуравновешенная и потому неустойчивая физико-химическая система, способная к активным диагенетическим преобразованиям. Примечательно, что для техногенных 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 техногенные илы материала. Обогащение илов кремнеземом по мере удаления от города находит отражение в постепенном увеличении значений алюмокремниевого модуля. Изменения значений других петрохимических модулей, особенно в пределах участка XII, как правило, также направлены в сторону их приближения к значениям, характерным для фоновых 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.

Таким образом, фоновые почвы и аллювий, длительное время находящиеся в метастабильных условиях зоны окисления, с геохимической точки зрения представляют собой зрелые (в терминологии старой геологической литературы, более потрепанные), относительно устойчивые образования; они характеризуются и более высокой степенью дифференциации слагающего их материала. ОСВ, ВСВ и техногенные илы – образования незрелые, продолжительность их формирования (с геологической точки зрения) чрезвычайно 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.

Особенности накопления и перераспределения химических элементов в техногенных илах

Техногенные илы характеризуются очень высокими содержаниями многих химических элементов. Особенно интенсивно в них концентрируются тяжелые металлы. В общем случае геохимические ассоциации, свойственные илам на участках реки непосредственно ниже города, по своим качественным (набору аномальных химических элементов) и количественным (относительное положение указанных элементов в ранжированном по значениям K_C ряду) параметрам очень близки геохимическим ассоциациям, установленным для ОСВ и ВСВ (табл. 29).

Для распределения элементов в илах, развитых в русле в пределах города, характерна типичная для зон загрязнения пространственная неоднородность (рис. 11). По мере удаления от города степень концентрирования элементов в илах снижается, уменьшается вариабельность их распределения, меняются количественные соотношения между элементами (изменяется их положение в геохимической ассоциации). Все эти изменения обусловлены вторичным преобразованием и переотложением наносов, в том числе разубоживание техногенного вещества аллювием и поступающим с водосбора осадочным материалом. Естественно, что на 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, ВСВ –

Таблица 29. 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 Саранска*	-	-	-	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
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
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

* В створе с. Зыково, см. рис. 2.

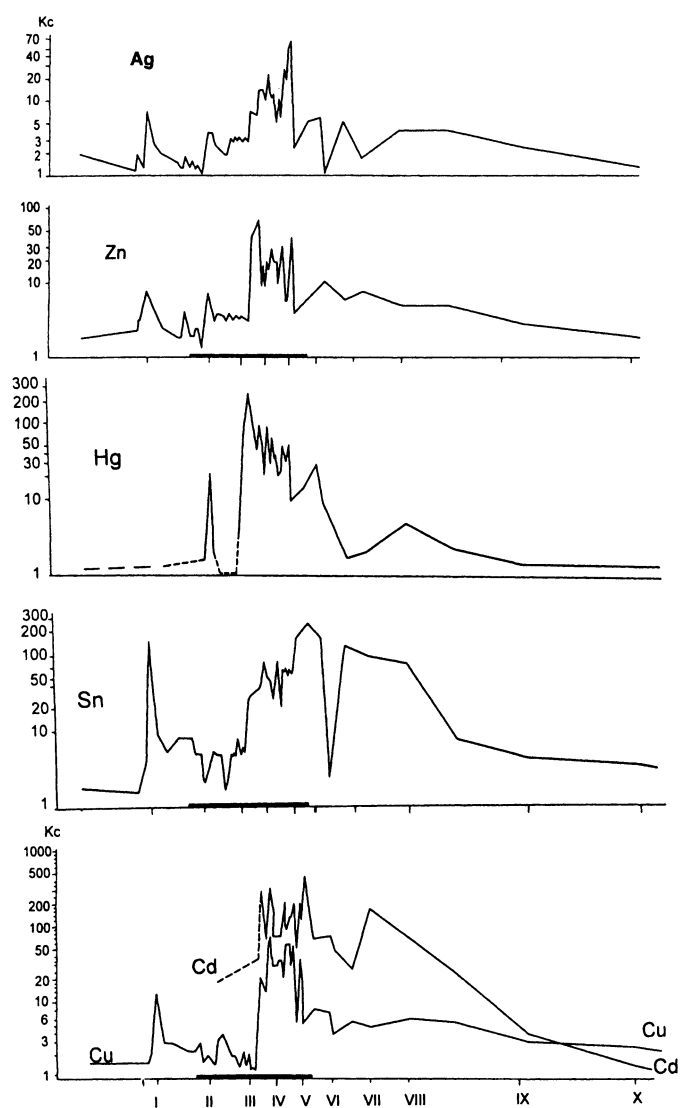


Рис. 11. Распределение металлов в донных отложениях р. Инсара в зоне влияния г. Саранска (римскими цифрами показано рас-положение опор-ных участков опробования)

Cd, Sn, Ag, Mo, Hg, Zn – сохраняют свое ведущее положение в геохимических ассоциациях, свойственных техногенным илам. Именно эти элементы, по сути, и определяют геохимические особенности, уровень и степень санитарно-токсикологической вредности загрязнения.

Очень интенсивно многие химические элементы концентрируются в илах устьевых зон водотоков, дренирующих промышленные зоны (табл. 30).

Таблица 30. Распределение значений K_C элементов в устьевых илах водотоков

Элемент	Фон, мг/кг	река Лепелейка			ручей Никитинский		
		Инсар, выше	Устье	Инсар, ниже	Верховья	Устье	Инсар, ниже
Li	28	1,3	1,1	1,1	1,1	0,6	0,9
B	32	1,8	1,6	1,9	1	1,1	2
P	950	1,1	2,1	2,1	1,1	1,1	1
Sc	4	0,5	0,4	0,4	1	1,1	1
Ti	3600	1,1	0,9	0,9	1,2	0,9	0,9
V	85	1,7	1,4	1,7	2	1,4	1,4
Cr	62	1,8	5,2	2,5	0,8	4,5	1,4
Mn	770	1,7	0,9	2,3	0,8	0,5	1,3
Co	9	1,3	1,8	1,4	1,3	0,8	0,9
Ni	35	1,1	10,3	2,7	0,7	6,7	5,5
Cu	41	1,7	8,3	1,8	0,9	23,6	14
Zn	50	3,2	8	4,6	2,3	40	6
Ga	11	2,9	2,4	2,5	1,5	1,5	1,5
Sr	45	0,7	2,2	1,1	1,3	3,2	1,3
Y	10	0,6	0,5	0,5	1	0,6	0,9
Zr	86	0,7	0,6	0,6	1,1	0,9	0,8
Nb	6	0,7	0,5	0,6	0,7	0,7	0,7
Mo	2	0,6	0,5	0,5	0,8	130	12
Ag	0,08	1,4	6,3	3,1	1	7,4	7
Cd	0,14	0,9	1,1	0,9	0,8	308	74
Sn	2	4,8	130	20,8	1,9	29	33
Ba	210	0,5	0,5	0,4	1,1	1,1	0,8
Yb	1	0,5	0,5	0,5	0,8	1	0,7
W	1,3	1,4	3,9	1,8	0,9	18,5	9
Hg	0,02	1,5	2,5	2	1,4	240	45
Pb	17	2,2	5,5	2,5	2,6	6	1,4
Bi	0,25	3,2	7,2	4,4	0,9	1,1	7
Z_C	1	17	183	43	6	806	207

В силу благоприятных геоморфологических (выползание продольного профиля водотоков при их выходе на пойму Инсара) и гидродинамических (подпор потока сточных вод речными) условий здесь формируются геохимические барьеры, что приводит, прежде всего, к гидравлическому осаждению транспортируемых водотоками техногенных 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 техногенного загрязнения, являющиеся, особенно в периоды половодий, источниками вторичного поступления осадочного материала в главную реку. Безусловно, создание в устьях таких водотоков прудов-отстойников (с их очисткой от илов в осенне-зимние периоды) существенно уменьшит поставку поллютантов в речную сеть.

С эколого-геохимической точки зрения важным является тот факт, что вся толща техногенных илов характеризуется высокими концентрациями большинства поллютантов, поступающих в реку с очистных сооружений (табл. 31-32). 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. 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. 12). Фиксируемый «ступенчато-снижающийся» характер распределения поллютантов с закономерным уменьшением их концентраций в слоях илов, контактирующих с коренным ложем русла, является следствием процессов вторичного перераспределения химических элементов и их поступлением в иловые, надонные и в подруловые воды. Характерно, что в большинстве случаев максимальные уровни или в существенной мере 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.

Таблица 31. Распределение значений показателей K_C и Z_C в толще техногенных илов р. Инсар, участок V

Элемент	Значения K_C , слой опробования, см							
	0-20	40-60	60-120	120-180	180-240	240-300	0-120	120-300
B	1,2	1,3	1,9	1,6	1,6	2,5	1,5	1,9
Sc	0,3	0,3	0,5	0,5	0,5	0,8	0,4	0,6
Ti	0,6	0,8	0,8	0,8	1,1	1,1	0,7	1
V	1,2	1,2	1,8	1,8	1,8	1,8	1,4	1,8
Cr	2,4	2,4	3,2	3,2	3,2	2,4	2,7	2,9
Mn	1,3	0,3	0,7	0,4	0,7	0,7	0,8	0,6
Co	1	0,9	1,1	1,1	1,1	1,1	1	1,1
Ni	2,8	2,3	4,3	2,3	2,9	2,3	3,1	2,5
Cu	6	4,9	9,8	4,9	7,3	3,7	6,9	5,3
Zn	5	4	6	3	6	4	5	4,3
Ga	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8
Sr	0,3	0,4	1,3	0,3	2,2	2,2	0,7	1,6
Y	0,5	0,5	0,8	0,5	1	1	0,6	0,8
Zr	0,2	0,3	0,5	0,3	0,9	0,9	0,3	0,7
Nb	0,3	0,5	0,8	0,5	1,3	0,5	0,5	0,8
Mo	7	5	4,5	1,5	1,5	10	5,5	4,3
Ag	10	3,8	18,8	6,3	6,3	5	10,9	5,9
Cd	100	57	107	71	71	35,7	88	59,2
Sn	40	10	30	7,5	20	10	26,7	12,5
Ba	0,4	0,5	1,4	1,4	1,4	1,4	0,8	1,4
Yb	0,4	0,5	1	0,5	1	1	0,6	0,8
W	12	11,5	15,4	7,7	6,2	2,3	13	5,4
Pb	5	4,7	4,7	2,9	2,9	2,9	4,8	2,9
Bi	6	4	8	4	4	4	6	4
Z_C	187	100	204	107	125	77	164	103
Z_C^*	0,38	0,53	0,88	0,75	1,8	0,98	0,6	1,2

* Литофильных элементов (Mn+ Zr+ Nb+ Ba).

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 микрозоны, 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 (см. табл. 32, створ ГОС, где четко выделяются два слоя максимального накопления наиболее интенсивно концентрирующихся химических элементов – 0-60 и 120-180 см).

Таблица 32. Распределение значений Z_C и K_C химических элементов в различных слоях (см) техногенных илов

Эле- мент	Ниже Никитинского		Створ ГОС					Бол. Елховка		
	0-60	60-120	0-60	60-120	120-180	180-240	240-260	0-50	50-90	90-130
B	3,1	1,3	1,9	1,3	2,5	1,3	1,9	3,1	2,5	1,6
Sc	0,5	0,3	0,8	0,5	0,5	0,3	0,8	0,8	0,5	0,5
Ti	1,1	0,8	0,8	1,1	1,1	0,8	1,1	0,8	0,8	0,8
V	1,8	0,6	1,2	1,8	1,8	1,8	1,8	1,2	1,8	1,8
Cr	4,8	2,4	3,2	0,8	3,2	1,6	1,3	3,2	3,2	3,2
Mn	0,7	0,4	0,3	2	0,3	0,3	1,3	1,3	0,4	0,4
Co	0,9	0,9	0,9	1,1	1,1	1,1	1,7	1,1	1,1	1,1
Ni	5,7	2,3	4,3	0,9	2,9	1,1	1,4	2,3	1,4	2,3
Cu	24,4	4,9	7,3	0,7	3,7	2	1,2	3,7	3,7	3,7
Zn	10	6	8	1,6	6	2	3	8	6	6
Ga	1,8	0,9	1,8	1,4	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8
Sr	3,3	1,1	2,2	1,1	1,1	1,1	1,8	1,1	1,1	1,8
Y	0,5	0,3	0,5	0,8	0,5	0,5	1	1	0,8	1
Zr	0,6	0,3	0,6	1,6	0,3	0,3	0,7	0,9	0,6	0,6
Nb	0,8	0,5	0,5	0,8	0,8	0,5	0,8	1,7	1,7	0,8
Mo	20	5	10	1	10	2,5	1,5	7,5	5	7,5
Ag	18,8	3,8	5	0,6	3,8	2,5	1	6,3	3,8	6,3
Cd	143	71	143	7,1	57	21,4	21,4	71,4	35,7	71,4
Sn	75	15	50	1	15	5	1,5	15	10	10
Ba	1,4	0,5	0,5	2,5	0,5	1	1	0,9	0,5	0,9
Yb	1	1	0,5	1	0,5	0,5	1	1	1	1
W	15,4	3,9	6,2	3,9	6,2	3,9	3,9	3,8	2,3	2,3
Pb	4,7	2,9	2,9	1,8	2,4	1,8	2,4	3,8	4,7	3,5
Bi	4	4	2	4	4	4	4	4	8	4
Z_C	322	111	235	18	107	39	36	123	74	113
Z_C^*	0,9	0,53	0,6	1,5	0,68	0,65	0,9	1,08	0,9	0,78

Продолжение табл. 32

Эле- мент	Кр. Дол				Шувалово			Анненково			Ромоданово		
	0-50	50-100	100-140	140-170	0-60	60-120	120-150	0-40	40-100	100-160	0-50	50-100	100-140
B	1,3	1,6	1,6	0,9	2,5	1,9	2,5	0,9	1,3	0,9	1,9	1,9	3,1
Sc	0,5	0,8	0,5	0,8	0,8	0,5	0,3	0,3	0,5	0,3	0,3	0,5	0,5
Ti	0,8	1,1	1,1	0,8	1,1	1,1	1,1	0,8	1,1	0,8	1,1	1,1	1,1
V	0,6	1,8	1,8	0,6	1,8	1,2	1,8	1,8	1,8	1,8	1,2	1,8	1,2
Cr	3,2	4,8	4,8	2,4	3,2	1,6	1,6	2,4	2,4	2,4	1,6	1,6	1,6
Mn	0,7	1,3	1,3	1	0,7	0,7	0,4	0,7	1	0,7	0,7	1	0,7
Co	0,6	1,7	1,1	0,7	1,7	1,1	1,7	1,1	1,7	1,7	1,1	1,7	1,1
Ni	1,1	2,3	2,3	0,9	5,7	2,3	1,7	2,9	4,3	4,3	1,4	1,1	0,9
Cu	2	4,9	3,7	1,2	7,3	3,7	2	2,4	3,7	3,7	2,4	2	1
Zn	10	10	10	4	10	4	2	4	6	6	4	2	2
Ga	0,7	1,8	1,8	0,5	1,8	1,4	1,8	1,4	1,8	1,4	1,8	1,8	1,8
Sr	0,1	0,9	0,7	0,1	1,3	0,3	0,1	0,7	1,1	0,9	3,3	1,8	1,8
Y	1	1	1	0,8	1	0,8	0,8	0,8	1	1	1	1	1
Zr	0,6	1,2	0,9	0,9	0,9	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,9	0,9	0,6
Nb	0,5	0,8	0,5	0,5	0,8	0,5	0,8	0,8	1,3	0,8	0,8	0,8	0,8
Mo	2	4	5	1	25	7,5	3	15	20	25	7,5	2,5	1
Ag	1,9	5	2,5	0,6	7,5	3,8	1,9	3,8	3,8	5	2,5	2,5	1,9
Cd	10,7	7,1	7,1	10,7	143	35,7	7,1	71,4	107	221	21,4	7,1	7,1
Sn	2,5	20	1,5	1,5	30	7,5	2,5	7,5	10	10	5	4	1,5
Ba	0,3	0,5	0,3	0,3	0,9	0,9	0,9	0,5	0,5	0,5	0,9	0,9	0,9
Yb	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
W	1,5	3,8	1,5	1,2	11,5	6,2	2,3	2,3	3,8	3,8	2,3	1,2	2,3
Pb	1,8	4,7	2,9	1,2	5,9	2,4	2,4	2,4	2,9	2,4	2,4	1,8	1,8
Bi	4	2	4	1,6	4	4	8	2	2	2	1,2	1,2	1,2
Z _C	31	62	38	16	247	70	28	107	158	277	45	21	16
Z _C *	0,56	0,9	0,7	0,63	0,93	0,78	0,85	0,68	0,88	0,68	0,93	0,93	0,85

Окончание табл. 32

Эле- мент	Пушкино			Лада			Предустье		Устье Инсара		
	0-40	40-100	100-140	0-50	50-100	100-150	0-60	60-120	0-60	60-120	120-150
B	1,6	0,9	1,6	0,9	1,6	1,6	2,5	2,5	1,6	2,5	1,6
Sc	0,5	0,3	0,3	0,8	0,8	0,5	0,8	0,5	0,5	0,8	1
Ti	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	1,1	0,8	1,1	1,4	1,4
V	0,9	0,6	1,2	1,2	1,8	1,8	1,8	1,8	1,2	1,2	1,2
Cr	1,6	1,6	2,4	1,6	1,6	1,3	1,6	1,3	2,4	2,4	2,4
Mn	1	0,7	0,5	0,4	0,5	0,5	0,4	0,4	0,3	0,4	0,4
Co	0,9	0,9	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,6	1,1
Ni	1,4	1,1	1,1	2,9	2,9	1,4	1,4	1,1	0,9	1,4	0,9
Cu	2	2	2	3,7	2,4	2,4	2	1,2	1,2	1,2	2
Zn	2	2	2	4	4	3	1,6	1,6	1,6	2	1,6
Ga	1,8	1,4	1,4	1,8	1,4	1,4	1,8	1,8	1,4	1,4	1,8
Sr	3,3	1,8	1,8	3,3	4,4	2,2	1,8	0,7	0,7	2,2	1,1
Y	0,8	0,5	0,8	1	1	0,8	0,8	0,5	0,8	1	0,8
Zr	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,4	0,6	0,6	0,4	1,2	0,6
Nb	0,5	0,5	0,5	0,8	1,7	0,5	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8
Mo	2,5	2	1,5	2,5	5	2,5	1	1	0,8	1	1
Ag	1,9	1,3	1,3	1,9	1,3	0,6	1,3	1	0,6	6,3	0,6
Cd	3,6	2,9	2,1	21,4	5,7	2,1	2,1	2	1,5	3	1,5
Sn	2,5	2,5	2	2,5	2,5	1,5	2	1,5	2	1,5	1,5
Ba	0,9	0,5	0,5	0,5	0,5	0,3	1,4	0,9	0,9	1,4	0,9
Yb	1	0,5	1	1	1	1	1	0,5	1	1	1
W	1,2	2,3	1,2	3,9	1,2	1,2	2,3	1,2	1,2	1,1	1,2
Pb	2,4	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8	2,4	1,8	2,4	1,8	1,8
Bi	4	4	4	2	3	1,6	4	2	4	1,6	1,2
Z _C	18	14	12	41	26	12	15	8	10	16	7
Z _C *	0,7	0,6	0,6	0,68	0,9	0,5	0,98	0,78	0,8	1,2	0,93

* Литофильных элементов (Mn+Zr+Nb+Ba).

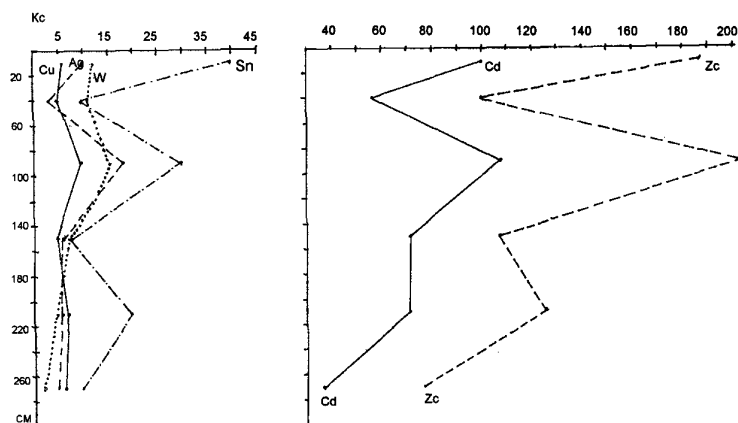


Рис. 12. Вертикальное распределение показателей K_c и Z_c в толще техногенных илов р. Инсар, участок V

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.

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 Красного Дола и Анненково, а также в устье реки Инсар (участок опробования XI) максимально 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. 13).

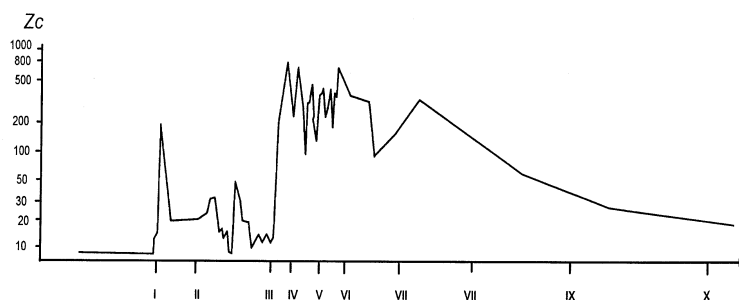


Рис. 13. Распределение значений суммарного показателя загрязнения Z_c в отложениях Инсара в зоне влияния г. Саранска, слой 20-60 см (I-X – основные участки отбора проб)

Экологическая значимость техногенных илов и их роль как источников загрязнения водной фазы и биоты в значительной степени определяются особенностями закрепления химических элементов в отложениях. Прежде всего, наиболее обогащены металлами тонкие фракции илов, составляющие их основу (табл. 33). Это, с одной стороны, указывает на то, что техногенная поставка металлов осуществляется в существенной мере с тонкой взвесью. С другой стороны, обогащенность тонких частиц металлами свидетельствует об активно идущих в реке процессах сорбции и коагуляции. Являясь концентраторами и одновременно основными носителями поллютантов, тонкие фракции отложений априори обладают большей потенциальной гидродинамической подвижностью, особенно в периоды паводков и половодий, способны повторно взвешиваться и транспортироваться на значительные расстояния. Так, в краевой части прослеженной зоны загрязнения именно они являются основными концентраторами металлов в илах (рис. 14).

Таблица 33. Металлы в гранулометрических фракциях донных отложений, 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
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.

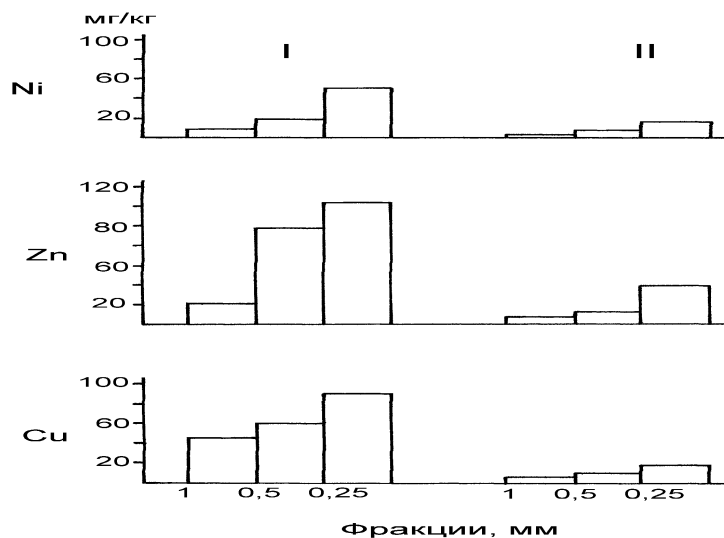


Рис. 14. Распределение металлов в илистых (I) и песчаных (II) разновидностях русловых отложений реки Алатырь (участок XII)

Еще более важным является тот факт, что в техногенных илах существенная доля металлов накапливается в подвижных, геохимически активных 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 свежесоздаваемыми 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. 34). 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 аллюви-

ем отмечается увеличение относительной доли легкоподвижных форм практически всех изученных металлов (табл. 35). Особенно ярко это проявлено для тех элементов, которые отличаются высокими содержаниями указанных форм в ОСВ (прежде всего, для Cd, Zn, Ni).

Таблица 34. Формы нахождения химических элементов в илах руч. Никитинского (мг/кг – абсолютная концентрация; % - доля формы в общем балансе)

Элемент	Вал, мг/кг	Легкоподвижные		Органоминеральные		Прочие		Кп
		мг/кг	%	мг/кг	%	мг/кг	%	
Cr	470	30	6,4	240	51	200	42,6	0,15
Mn	420	120	28,6	30	7,1	270	64,3	0,44
Fe	50000	940	1,9	860	1,7	48200	96,4	0,02
Co	20	4	20	1,5	7,5	14,5	72,5	0,28
Ni	310	167	53,9	83	26,8	60	19,3	2,78
Cu	990	90	9,1	510	51,5	390	39,4	0,23
Zn	780	240	30,8	100	12,8	440	56,4	0,55
Mo	120	2	1,7	2	1,7	116	96,6	0,02
Cd	42	27	64,3	12	28,6	3	7,1	9
Pb	200	5	2,5	2	1	193	96,5	0,03

Таким образом, формы нахождения металлов в техногенных илах 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 (участок XII) илы отличаются от типичных русловых песков не только повышенными концентрациями металлов, но и более высокой долей их легкоподвижных и особенно органоминеральных соединений (табл. 36).

Таблица 35. 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 Саранска	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

Даже в более крупном (по сравнению, например, с Алатырем) водотоке (в р. Суре) на значительном удалении (> 140 км) от основного источника загрязнения (г. Пензы) техногенные илы (вернее, их переотложенные и модифицированные русловыми и физико-химическими процессами разновидности) отличаются от типичных русловых песков повышенными содержаниями легкоподвижных и органоминеральных форм (табл. 37, рис. 15). При этом наиболее высокие концентрации металлов также приурочены к тонким фракциям отложений (рис. 16).

Таблица 36. Формы металлов в техногенных илах (1) и русловых песках (2) р. Алатыря

Показатель	Хром		Медь		Цинк		Молибден		Свинец	
	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

Таблица 37. Формы металлов в илах (1) и русловых песках (2) р. Суры в районе пос. Бол. Березняки

Показатель	Хром		Марганец		Никель		Медь		Цинк	
	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2
Вал, мг/кг	56	20	451	120	36	20	33	24	101	24
Доля легкоподвижных форм, %	0,5	0,3	47,5	7,9	11,1	5	3,1	2,4	6,2	5,4
Доля органоминеральных, %	8	0,1	12,9	1,6	10	6,5	9,3	1,3	2,8	0,8
Доля прочих, %	91,5	99,6	39,6	90,5	78,9	88,5	87,6	96,3	91	93,8

Необходимо отметить, что абсолютные 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. Техногенные илы – как вещество – очень агрессивны в отношении некоторых материалов. Они, например, оказывали разъедающее действие на экспедиционную резиновую лодку (судя по всему, из-за присутствия в них техногенной органики).

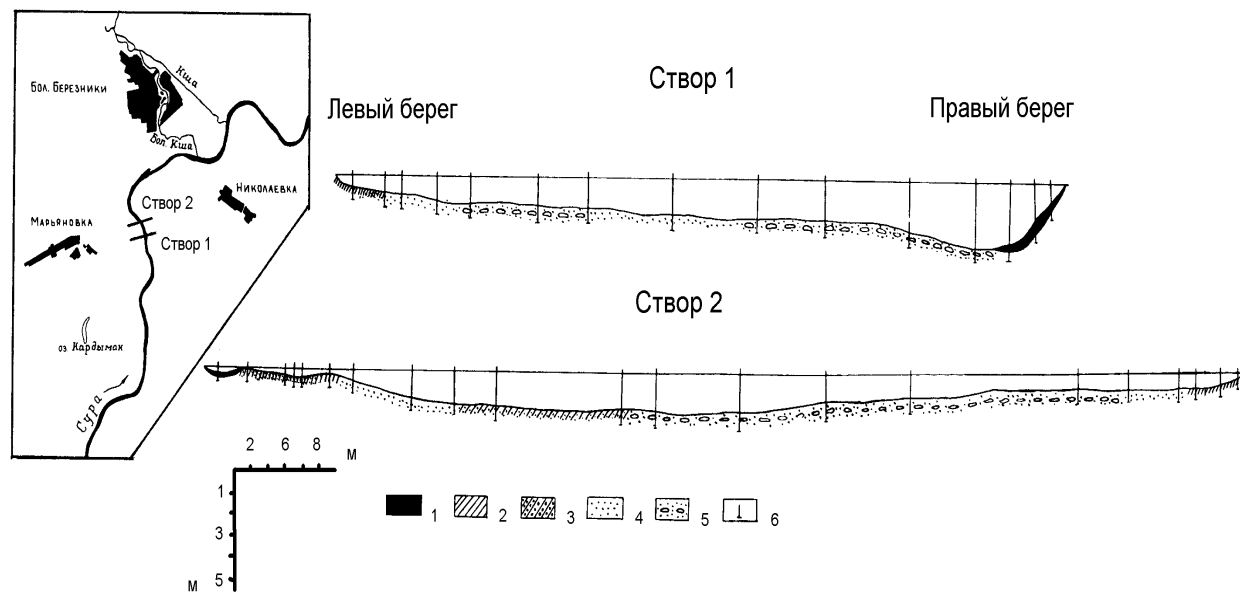


Рис. 15. Поперечные профили через русло реки Суры в районе пос. Бол. Березняки

1 – техногенные илы; 2 – наилок; 3 – песок илистый; 4 – песок мелкозернистый; 5 – песок разнозернистый с гравием и галькой; 6 – вертикали опробования

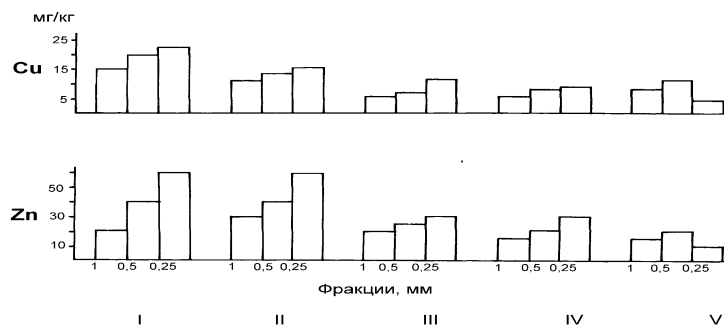


Рис. 16. Распределение цинка и меди в гранулометрических фракциях донных отложений р. Суры в створе пос. Бол. Березняки

I – ил; II – наилок; III – песок илистый; IV – песок мелкозернистый; V – песок разнозернистый

В общем случае дальнейшие геохимические преобразования техногенных илов будут связаны главным образом с трансформацией органической, карбонатной и илисто-глинистой составляющих, преобразованием соединений Fe, с формированием «свежих» гидроксидов Fe, Mn и Al и их гидрозолей, вторичных алюмосиликатов и аморфных минералов (например, вторичных хлоритов, сидерита, аллофана, вторичных карбонатных и органоминеральных 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 техногенных илов будет 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 реки 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 [81]. 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, наддоной водой и подрусловыми водами. Безусловно, в ходе химического и бактериального разложения вещества илов сперва в иловую, а затем в речную воду будут переходить различные органические и минеральные соединения, в том числе тяжелые металлы.

В более глубоких слоях техногенных илов практически всегда существуют горизонты, обедненные кислородом; здесь также не исключено появление глеевой и (особенно зимой) сероводородной обстановок. Как уже отмечалось выше, значения показателя окисления Fe в основной толще илов практически всегда меньше единицы и больше лишь в их 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 чистых равнинных рек на глубине до 0,6 м составляет 75-95% полного насыщения [48]. 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, не-

сомненно, 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 образованием сероводорода (особенно зимой) и сульфидов металлов. Однако, судя по всему, свободный сероводород в условиях 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, [33], в донных отложениях достаточно активно идет процесс микробного дехлорирования хлорорганических соединений, которые практически всегда присутствуют в илистых речных отложениях в зонах влияния промышленных 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 сульфатредуцирующих 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.

В общей схеме строения прослеженного в системе Инсар-Алатырь техногенного потока, отвечающего изученной зоне техногенного осадконакопления, выделяется несколько участков русла, отличающихся общим уровнем техногенного загрязнения, степенью его санитарно-токсикологической вредности и особенностями пространственного распределения химических элементов (см. табл. 29, рис. 11, 13). 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 фонового 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 Bi 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 ($Z_{CT} = 185$). 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 техно-

генной 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 ($Z_{CT} = 170$). 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 (в виде растворенных и взвешенных форм).

Далее следует участок русла Инсара (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 рус-

лу. 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 ($Z_{CT} = 95-100$).

В пределах следующего участка русла Инсара (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 ($Z_{CT} = 19$).

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.

Заключение

Промышленно-урбанизированные территории и городские агломерации характеризуются увеличением темпов и объемов поступающего в водотоки осадочного материала, отличающегося специфическим вещественным составом, что существенно изменяет режим наносов и условия аллювиального седиментогенеза. В настоящее время в реках указанных районов интенсивно формируется особый тип речных отложений – техногенные илы, которые по своим литолого-геохимическим свойствам отличаются от естественного (фонового) руслового аллювия. В качестве краткой формы полного термина «техногенный ил» может быть предложен термин «технопель» (от греч. *technē* – искусство, мастерство, техника + *pēlós* – ил, грязь). Его близкий аналог по построению – термин «сапропель». От родового названия технопель легко образовывать видовые – речной технопель, озерный технопель, морской технопель.

Гранулометрические характеристики, петрохимический состав и геохимические особенности техногенных илов свидетельствуют о том, что материальной основой их в значительной степени являются техногенные наносы, поступающие в водотоки с промышленными и бытовыми сточными водами. В качестве своеобразной геохимической модели техногенных илов выступают осадки сточных вод, образующиеся на городских очистных сооружениях в ходе очистки сточных вод. Геохимические свойства и вторичные преобразования илов, активно аккумулирующихся в руслах водотоков, определяются составом осадков сточных вод и физико-химическими процессами, во многом аналогичным протекающим в толще последних.

Важнейшими свойствами техногенных илов, обладающих в местах наибольшего накопления определенной стратификацией, обусловленной условиями их накопления и вторичным преобразованием, являются специфический темно-серый или черный цвет, химический запах, преимущественно вязкотекучая или мягкопластичная консистенция, высокие содержания алевритовых и глинистых частиц, органических веществ, глинозема, закиси железа, оксида кальция, серы, тяжелых металлов и ряда других химических элементов, повышенная карбонатность. В целом указанные свойства относительно стабильны как в толще техногенных илов, мощность которых изменяется от 0,2-0,5 до 2-3,5 м, так и на значительной протяженности (многие десятки километров) русла. В большинстве случаев максимальные концентрации многих тяжелых металлов и наиболее высокие значения суммарного показателя загрязнения приурочены к верхним горизонтам илов.

В общей схеме строения прослеженного в изученных реках техногенного потока, отвечающего зоне техногенного осадконакопления, выделяется несколько участков русла, отличающихся общим уровнем техногенного загрязнения, степенью его санитарно-токсикологической вредности, особенностями пространственного распределения химических элементов. Их существование определяется источниками поставки осадочного материала и своеобразием процессов аллювиального седиментогенеза. Как правило, непосредственно ниже города река, принимающая сточные воды, характеризуется чрезвычайно высоким уровнем техногенного загрязнения и его чрезвычайно опасной степенью санитарно-токсикологической вредности; затем следует отрезок реки с очень высоким уровнем загрязнения и очень опасной степенью санитарно-токсикологической вредности, который сменяется участками русла преимущественно с высоким уровнем техногенного загрязнения (опасная степень вредности). Непосредственно в устье реки, принимающей сток города, и далее в реке следующего порядка (на протяжении 60-70 км и более) формируется зона преимущественно со средним уровнем техногенного загрязнения и умеренной степенью санитарно-токсикологической вредности. Практически всегда в пределах каждого участка наблюдаются микрозоны речного русла как с более высоким, так и с менее низким уровнем техногенного загрязнения, что связано с наличием геохимических барьеров и «антибарьеров», а также с возможным дополнительным влиянием других источников загрязнения. Общая протяженность изученной зоны техногенного аллювиального седиментогенеза, существование которой всецело определяет основные эколого-геохимические особенности рек, составляет около 150 км.

Техногенные илы, отличаясь высокими содержаниями илистых глинистых частиц и техногенной органики, обладают повышенной устойчивостью к размыву, формируют различные формы руслового рельефа и тем самым влияют на ход руслового процесса и динамику речного русла. Русло реки, сложенное на значительной части илами, обладает увеличенной способностью к транспорту поступающих со стоками взвешенных и коллоидных частиц и их последующей аккумуляции на значительном удалении от источников загрязнения. Наиболее активно переотложение и дальний перенос илистого материала происходят в паводки, половодья, при аварийных сбросах сточных вод. Концентрируя органические и неорганические загрязнители, техногенные илы являются источником вторичного загрязнения водной фазы и способны оказывать токсическое действие на гидробионты. Нормальное функционирование речной системы и использование ее ресурсов в практических целях возможно лишь при изъятии илов, объем которых в русле даже такой небольшой реки, как Инсар, достигает почти 1 млн. м³.

Формирование техногенных илов в руслах городских рек обусловлено как гидравлическим осаждением поступающих взвешенных веществ, так и процессами коагуляции тонкой взвеси и коллоидов и их последующего выпадения в осадок. Определенное значение имеет осаждение аморфных веществ, образующихся в результате сорбционных процессов и флокуляции. Интенсивное накопление техногенных илов предопределяется благоприятными геоморфологическими условиями, такими, как общее расширение речной долины, формирование широкопойменного русла, наличие многочисленных меандр, выполаживание продольного профиля русла, а также развитием зарослей макрофитов и невысокой скоростью течения в меженные периоды. Определенную роль играют гидротехнические сооружения (например, плотины, мостовые переходы и т. п.).

С геохимической точки зрения техногенные илы представляют собой резко неуравновешенную, неустойчивую физико-химическую систему, характеризующуюся повышенным содержанием легкоподвижных и органоминеральных форм металлов и способную к активным диагенетическим изменениям слагающего их вещества. В результате вторичного переотложения речным потоком, процессов разубоживания и физико-химического преобразования илы постепенно приобретают литолого-геохимические параметры, близкие к характеристикам природных речных отложений. Можно считать, что техногенные илы, формирующиеся в руслах рек промышленно-урбанизированных районов, представляют собой специфическую техногенную фацию руслового аллювия и являются новым типом современных осадочных образований, совокупность процессов образования которых может быть названа техногенным аллювиальным седиментогенезом.

В общем случае формирование техногенных илов происходит за счет смешения в русле реки двух транспортных потоков разнородного осадочного материала – техногенного и природного, что соотносится с известной схемой осадкообразования в гумидных условиях Н.М. Страхова, согласно которой формирование осадков и пород очень часто происходит за счет смешения разнородного материала. При этом решающее значение в создании литологических и геохимических пространственных различий техногенных илов имеют чисто физические процессы – механический разнос и фракционирование твердых фаз. Тем не менее в образовании илов определенную роль играют и химико-биогенные процессы, главным образом на стадии вторичного их преобразования, особенно на участках смешения сточных вод с речными и при возможных в условиях техногенеза резких изменениях физико-химических условий среды осадконакопления.

Накопление техногенных илов в руслах и долинах рек в зонах влияния городов и промышленных предприятий с утилитарной точки зрения вполне может рассматриваться как своего рода несанкционированное размещение в окружающей среде опасных отходов. В свою очередь, оценка экологического состояния речных систем в таких районах должна проводиться с учетом масштабов распространения техногенных илов в речных руслах, их вещественного состава, геохимических свойств и токсикологической опасности. В критических ситуациях необходимы изъятие и утилизация техногенных илов, являющихся концентраторами основной массы присутствующих в водотоках городских агломераций загрязняющих веществ, что требует разработки соответствующих технологий.

Литература

1. *Бабенков Е.Д.* Очистка воды коагулянтами. - М.: Наука, 1977. - 356 с.
2. *Баранова А.Г., Бикунова 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.
3. *Бертонс П., Радд Д.* Стратегия защиты окружающей среды от загрязнений: Пер. с англ. – М.: Мир, 1980. – 605 с.
4. *Боровков В.С.* Русловые процессы и динамика речных потоков на урбанизированных территориях. - Л.: Гидрометеиздат, 1989. - 286 с.
5. *Буренков Э.К., Янин Е.П., Кижапкин С.А. и др.* Эколого-геохимическая оценка состояния окружающей среды г. Саранска. - М.: ИМГРЭ, 1993. - 115 с.
6. *Вернадский В.И.* Избранные сочинения. Т. 4, кн. 2. - М.: Изд-во АН СССР, 1960. - 651 с.
7. *Виноградов А.П.* Среднее содержание химических элементов в главных типах изверженных горных пород земной коры // Геохимия, 1962, № 7, с. 595-571.
8. *Войтинская Ю.А.* Снижение гидравлических сопротивлений трубопроводов, транспортирующих воду // Водоснабжение и санитарная техника, 1973, № 5, с. 5-8.
9. *Волков И.И.* Химические элементы в речном стоке и формы их поступления в море (на примере рек Черноморского бассейна) // Проблемы литологии и геохимии осадочных пород и руд. - М.: Наука, 1975, с. 85-113.
10. *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.
11. *Геологический словарь.* Т. 1. - М.: Госгеолтехиздат, 1955. - 402 с.
12. *Геохимические поиски перекрытых сульфидных месторождений по наложенным ореолам. Методические рекомендации.* - М.: ИМГРЭ, 1975. - 79 с.
13. *Горбунов Н.И.* Высокодисперсные минералы и методы их изучения. - М.: Изд-во АН СССР, 1963. - 302 с.
14. *Горная энциклопедия.* Т. 1. - М.: Сов. энциклопедия, 1984. - 560 с.
15. *Данилов И.Д.* Полярный литогенез. - М.: Недра, 1978. - 238 с.
16. *Демина Л.Л.* Формы миграции тяжелых металлов в океане (на ранних стадиях океанского осадкообразования). - М.: Наука, 1982. - 120 с.
17. *Евилевич А.З.* Расчет и проектирование илопроводов. - М.: МКХ РСФСР, 1962.
18. *Евилевич А.З., Евилевич М.А.* Утилизация осадков сточных вод. - Л.: Стройиздат, 1988. - 248 с.
19. *Зарубин Г.П.* Санитарный контроль за эффективностью работы очистных сооружений бытовых сточных вод. - М.: Медицина, 1977. - 183 с.
20. *Иванов В.В., Бескин С.М., Бондаренко В.Н. и др.* Методы количественного прогнозирования ресурсов редких металлов. - М.: Недра, 1986. - 224 с.

21. *Кабата-Пендиас А., Пендиас Х.* Микроэлементы в почвах и растениях: Пер. с англ. - М.: Мир, 1989. - 439 с.
22. *Котельников Г.А.* Гельминтологические исследования окружающей среды. - М.: Росагропромиздат, 1991. - 144 с.
23. *Кузнецов В.А.* Геохимия аллювиального литогенеза. - Минск: Наука и техника, 1973. - 280 с.
24. *Лазаренко А.А.* Литология аллювия равнинных рек гумидной зоны (на примере Днепра, Десны и Оки). - М.: Наука, 1964. - 236 с.
25. *Линник П.Н., Набиванец Б.И.* Формы миграции металлов в пресных поверхностных водах. - Л.: Гидрометеиздат, 1986. - 270 с.
26. *Маккавеев Н.И., Чалов Р.С.* Руслловые процессы. - М.: Изд-во МГУ, 1986. - 264 с.
27. *Мейсон Б.* Основы геохимии: Пер. с англ. - М.: Недра, 1971. - 312 с.
- 27а. Методические рекомендации по геохимической оценке состояния поверхностных вод / Ю.Е. Саэт, Е.П. Янин. - М.: ИМГРЭ, 1985. - 48 с.
28. *Мирихулава Ц.Е.* Основы физики и механики эрозии русел. - Л.: Гидрометеиздат, 1988. - 303 с.
29. *Мур Дж., Рамамурти С.* Тяжелые металлы в природных водах: Контроль и оценка влияния: Пер. с англ. - М.: Мир, 1987. - 288 с.
30. *Мухамедов А.М., Бочарин А.В., Мухамедов Я.М.* К вопросу осаждения наносов в донном потоке // Вопросы гидротехники, 1965, вып. 24.
31. Общая гидрология (гидрология суши): Учебник для вузов. - Л.: Гидрометеиздат, 1984. - 422 с.
32. *Оллиер К.* Выветривание: Пер. с англ. - М.: Недра, 1987. - 348 с.
33. *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.
34. *Перельман А.И.* Геохимия техногенеза // Проблемы минерального сырья. Памяти акад. А.Е. Ферсмана. - М.: Наука, 1975, с. 199-208.
35. *Перельман А.И., Касимов Н.С.* Геохимия ландшафта. - М.: Астрель-2000, 1999. - 768 с.
36. *Петтиджон Ф.Дж.* Осадочные породы: Пер. с англ. - М.: Недра, 1981. - 751 с.
37. *Покровская С.Ф., Касатиков В.А.* Использование осадка городских сточных вод в сельском хозяйстве. - М.: ВНИИТЭИагропром, 1987. - 59 с.
38. Предельно-допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования: Гигиенические нормативы. Изд. официальное. - М.: Минздрав России, 1998. - 126 с.
39. *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.
40. *Разенкова Н.И., Филиппова Т.В., Янин Е.П.* О применение фазового химического анализа к донным осадкам техногенного потока рассеяния // Изучение процессов формирования химического состава природных вод в условиях

антропогенного воздействия. Мат-лы XXVIII Всес. Гидрохим. сов., ч. 1. - Л.: Гидрометеиздат, 1987, с. 133.

41. *Разенкова Н.И., Янин Е.П.* Особенности распределения форм нахождения ряда тяжелых металлов во взвешях антропогенного потока рассеяния // Выявление зон загрязнения окружающей среды токсичными химическими элементами. – Челябинск: УДНТП, 1984, с. 29-30.

42. *Сает Ю.Е., Несвижская Н.И.* Изучение форм нахождения элементов во вторичных ореолах рассеяния. - М.: ВИЭМС, 1974. - 45 с.

43. *Сает Ю.Е., Ревич Б.А., Янин Е.П. и др.* Геохимия окружающей среды. - М.: Недра, 1990. - 335 с.

44. *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.

45. *Сает Ю.Е., Янин Е.П.* О комплексном составе техногенных гидрохимических аномалий // Водные ресурсы, 1991, № 2, с. 135-140.

46. *Селютин А.Ф.* Состав и свойства осадков сточных вод очистных сооружений г. Смоленска и оценка возможности использования их как удобрения в сельском хозяйстве // Проблемы разработки региональной модели устойчивого развития: К 5-летию создания национального парка «Смоленское Поозерье»: Доклады научн.-практ. конф., Смоленск, 26-28 мая 1997. Вып. 1. – Смоленск, 1997, с. 296-301.

47. *Семенов А.Д., Филатенкова С.В.* Элементарная сера как показатель окислительно-восстановительных процессов в водоемах // Изв. вузов. Сев.-Кавк. регион. Естеств. н., 1999, № 4, с. 73-75.

48. *Синельников В.Е.* Механизм самоочищения водоемов. - М.: Стройиздат, 1980. - 111 с.

48а. *Снищенко Б.Ф.* Русловой процесс на урбанизированных участках рек // Гидрологические аспекты урбанизации. - М.: МФГО СССР, 1978, с. 51-60.

49. Справочник по видам аналитических работ, выполняемых в лабораториях ИМГРЭ. - М.: ИМГРЭ, 1987. - 128 с.

50. Справочник по геохимии. - М.: Недра, 1990. - 480 с.

51. *Страхов Н.М.* Типы литогенеза и их эволюция в истории Земли. - М.: Госгеолтехиздат, 1963. - 535 с.

52. *Страхов Н.М.* Избранные труды. Общие проблемы геологии, литологии и геохимии. - М.: Наука, 1983. - 640 с.

53. *Страхов Н.М., Бродская Н.Г., Князева Л.М. и др.* Образование осадков в современных водоемах. - М.: Изд-во АН СССР, 1954. - 791 с.

54. *Сундборг О.* Проблемы осадконакопления в речных бассейнах // Природа и ресурсы, 1983, № 2, с. 12-24.

55. *Тришина Т.А., Ульянов В.Ф.* Сельскохозяйственное использование ОСВ // Химизация сельского хозяйства, 1992, № 1, с. 94-99.

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

57. Условия древнего осадконакопления и их распознавание: Пер. с англ. - М.: Мир, 1974. - 327 с.

58. Химия промышленных сточных вод: Пер. с англ. - М.: Химия, 1983. - 360 с.
59. Чухров Ф.В. Коллоиды в земной коре. - М.: Изд-во АН СССР, 1955. - 671 с.
60. Янин Е.П. Антропогенные потоки рассеяния химических элементов в поверхностных водотоках // Исследование окружающей среды геохимическими методами. - М.: ИМГРЭ, 1982, с. 43-56.
- 60а. 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.
61. Янин Е.П. Техногенные потоки рассеяния химических элементов в донных отложениях поверхностных водотоков // Советская геология, 1988, № 10, с. 101-109.
62. Янин Е.П. Ртуть в окружающей среде промышленного города. - М.: ИМГРЭ, 1992. - 169 с.
63. Янин Е.П. Геохимические особенности и экологическое значение техногенных илов // Разведка и охрана недр, 1994, № 5, с. 35-37.
64. Янин Е.П. Геохимические особенности осадков сточных вод промышленного города. - М.: ИМГРЭ, 1996. - 41 с.
65. Янин Е.П. Полихлорированные бифенилы в окружающей среде (эколого-гигиенические аспекты). - М.: Диалог-МГУ, 1997. - 35 с.
66. Янин Е.П. Электротехническая промышленность и окружающая среда (эколого-геохимические аспекты). - М.: Диалог-МГУ, 1998. - 281 с.
67. Янин Е.П. Введение в экологическую геохимию. - М.: ИМГРЭ, 1999. - 66 с.
68. Янин Е.П. Эпифитовзвесь – индикатор загрязнения речных систем тяжелыми металлами // Водные ресурсы, 1999, т. 26, № 6, с. 731-734.
69. Янин Е.П. Техногенез и эколого-геохимические аспекты аллювиального осадконакопления в реках промышленно-урбанизированных территорий // Геол. вестник Центр. р-ов России, 1999, № 4, с. 41-47.
70. Янин Е.П. Эколого-геохимические аспекты аллювиального осадкообразования в городских агломерациях // Прикладная геохимия. Вып. 2: Экологическая геохимия. - М.: ИМГРЭ, 2001, с. 389-414.
71. Янин Е.П. Эпифитовзвесь – новый индикатор загрязнения речных систем тяжелыми металлами. - М.: ИМГРЭ, 2002. - 51 с.
72. Янин Е.П. Техногенные геохимические ассоциации в донных отложениях малых рек (состав, особенности, методы изучения). - М.: ИМГРЭ, 2002. - 52 с.
73. Янин Е.П., Разенкова Н.И., Журавлева М.Г. Техногенные илы - потенциальный источник вторичного загрязнения речных систем // Геоэкологические исследования и охрана недр. - М.: Геоинформмарк, 1992, вып. 1, с. 43-52.
74. Adriano D.C. Trace elements in the terrestrial environment. - New York: Springer-Verlag, 1986. - 533 p.
75. 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.

76. 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.
77. Bowen H.J.M. *Environmental Chemistry of the Elements*. - Academic Press: London etc., 1979. - 317 p.
78. Bogle E.W., Nichol I. Metal transport, partition and fixation in drainage waters and sediments in carbonate terrain in south-eastern Ontario // *J. Geochem. Explor.*, 1981, 15, № 1-3, p. 405-422.
79. Cadmium in the environment. Part I. Ecological cycling. - N.Y.: Wiley-Interscience, 1980. - 682 p.
80. Charykov A.L., Osipov H.H. Extraction of metals from natural waters by oil films // *Int. Solv. Ext. Conf. (ISEC'90)*, Kyoto, July 16-21, 1990: Abstr. - Kyoto, 1990, p. 233.
81. Chen W., Tan S.K., Tay J.H. Distribution, fractional composition and release of sediment-bound heavy metals in tropical reservoirs // *Water, Air, and Soil Pollut.*, 1996, 92, № 3-4, p. 273-287.
82. Dévai I., Heim C., Wittner I. et al. Detection of elementary sulphur in freshwater sediments // *Environ. Pollut.*, 1984, 8, № 2, p. 155-160.
83. 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.
84. Förstner U., Wittmann G.T.W. *Metal pollution in the aquatic environment*. - Berlin etc.: Springer-Verlag, 1979. - 486 p.
85. Hellman H. Zum Begriff der Anreicherung in der Umweltschutzdiskussion. The Concept of Pollutant Accumulation in the Discussion on Environmental Protection. Teil II: Mechanismus und Bewertung der Anreicherung von Spurenstoffen in Gewässern // *Dtsch. gewässerk. Mitt.*, 1983, 27, № 5-6, s. 146-153.
86. Lawson P.S., Sterritt R.M., Lester J.N. The speciation of metals in sewage and activated sludge effluent // *Water, Air, and Soil Pollut.*, 1984, 21, № 1-4, p. 387-402.
87. Offenbacher G. Gehalte an organischen Schadstoffen in Wasser und Klärschlamm // *Forsch. und Ber. C.*, 1989, № 46, s. 107-121.
88. *Organic compounds in aquatic environments*. - New York: Marcel Dekker, 1971.
89. 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.
90. Paul A.C., Pillai P.M., Komalan N.S., Pillai K.C. Studies on the leaching of radium and the emanation of radon from fertilizer process sludge // *J. Environ. Radioact.*, 1984, 1, № 1, p. 51-65.
91. Rogers H.R. Sources, behaviour and fate of organic contaminants during sewage treatment and in sewage sludges // *Sci. Total Environ.*, 1996, 185, № 1-3, p. 3-26.
92. Schwartzbrod J., Thevenot M.T., Stien J.L. Helminth Eggs in marine and river sediments // *Mar. Pollut. Bull.*, 1989, 20, № 6, p. 269-271.

93. Sedlak D.L., Phinney J.T., Bedsworth W. Strongly complexed Cu and Ni in wastewater effluents and surface runoff // *Environ/ Sci. and Technol.*, 1997, 31, № 10, p. 3010-3016.
94. Sommar J., Feng X., Lindqvist O. Speciation of valilile mercury species present in digester and deposit gases // *Appl. Organomet. Chem.*, 1999, 13, № 6, p. 441-445.
95. 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.
96. 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.
97. 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.
98. Valentini M.T.G., Maggi L., Stella R., Ciceri G. Metal-humic and fulvic acid interactions in fresh water ultrafiltrate fraction // *Chem. Ecol.*, 1983, 1, № 4, p. 279-291
99. West R.H., Hatcher P.G. Polychlorinated biphenuls in sewage sludge and sediments of the New York Bight // *Mar. Pollut. Bull.*, 1980, 11, p. 126-129.
100. 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.

Содержание

Введение.....	3
Район и методика исследований.....	9
Русловой аллювий и его особенности в фоновых условиях.....	18
Источники осадочного материала и условия осадконакопления в зоне загрязнения.....	22
Осадки городских сточных вод как геохимический аналог техногенных илов.....	23
Особенности поставки техногенного материала.....	35
Геохимические условия среды техногенного осадконакопления.....	40
Строение и вещественный состав техногенных илов.....	50
Особенности локализации и стратификация илов.....	50
Гранулометрическая характеристика техногенных илов.....	56
Петрохимический состав техногенных илов.....	63
Особенности накопления и перераспределения химических элементов в техногенных илах.....	68
Заключение.....	90
Литература.....	94

Янин Евгений Петрович
Техногенные речные илы в зоне влияния промышленного города
(формирование, состав, геохимические особенности)

Утверждено к печати
Институтом минералогии, геохимии
и кристаллохимии редких элементов

Редактор Т.И. Нефелова

Подписано к печати 03.06.2002
Формат 60 x 90 1/16. Уч. изд. л. 6,1.
Тираж 200. Заказ
Полиграфическая база ИМГРЭ.