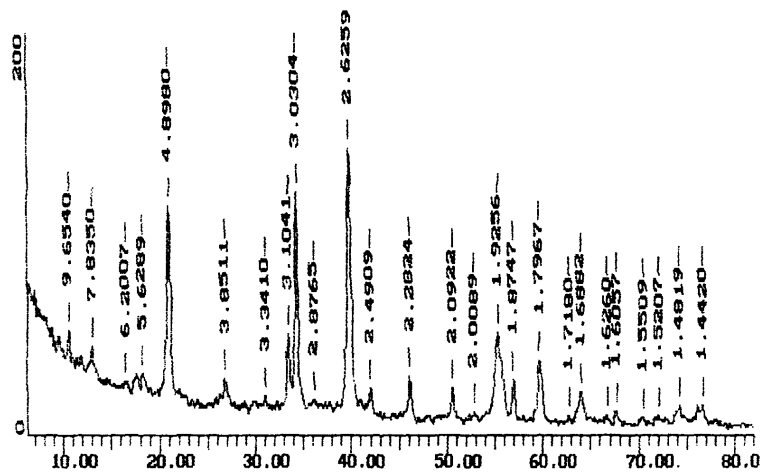


Е.П. ЯНИН

ТЕХНОГЕННЫЕ ИЛЫ В РЕКАХ МОСКОВСКОЙ ОБЛАСТИ



МОСКВА - 2004

НПП «НАУКА-СЕРВИС»

Е.П. ЯНИН

**ТЕХНОГЕННЫЕ ИЛЫ
В РЕКАХ
МОСКОВСКОЙ ОБЛАСТИ**

**(геохимические особенности
и экологическая оценка)**

МОСКВА - 2004

УДК 550.4+556.536.8

Янин Е.П.

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

Приведены результаты изучения вещественного состава и геохимических особенностей техногенных илов, формирующихся в реках Московской области. Обоснованы методические приемы выявления и анализа техногенных геохимических ассоциаций в донных отложениях, систематизированы показатели, используемые для их характеристики и установления интенсивности загрязнения и оценки экологического состояния водотоков. Показана роль техногенных илов как вторичного источника загрязнения водных систем.

Табл. - 42; рис. - 16; список лит. - 85 назв.

Рецензент

И.В. Галицкая

(Институт геоэкологии РАН)

© Янин Е.П., 2004

Введение

Донные отложения поверхностных водотоков традиционно используются в качестве индикатора для выявления состава, интенсивности и масштаба техногенного загрязнения. В существенной мере это обусловлено тем, что русловые отложения, как важнейшие компоненты аквальных ландшафтов, являются конечным звеном местных ландшафтных сопряжений, в силу чего их состав отражает геохимические особенности водосборных территорий. Особенно ярко подобная зависимость проявляется в бассейнах рек урбанизированных районов, где большинство водотоков являются основными приемниками сточных вод и загрязненного промышленными выпадениями, отходами и агро-мелиорантами поверхностного стока с освоенных территорий. Это приводит к коренному изменению экологического состояния водотоков, что, в частности, обусловлено формированием в них протяженных и комплексных по составу геохимических аномалий, наиболее полно проявляющихся в современных русловых отложениях [30, 46, 81].

С точки зрения геохимии рек все многообразие последствий техногенеза может быть сведено к следующим явлениям [65, 74, 77]:

- 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, как правило, 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 минералогическо-геохимических 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.

Образование техногенных илов обусловлено изменением условий формирования твердого стока рек и поступлением в водные объекты значительных масс твердого материала, обладающего специфическими геохимическими свойствами [58, 71, 74]. Именно техногенные илы яв-

ляются концентраторами основной массы загрязняющих водные системы веществ, что в значительной мере определяет необходимость детальных исследований их вещественного состава, геохимических особенностей и экологического значения [62]. Эти исследования должны проводиться с учетом следующих положений [73-75, 78, 81]:

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, 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 поллютантам не беспредельна; даже при полном прекращении сброса сточных вод в водотоки илы длительное время являются вторичным источником загрязнения водной массы, биоты, пойменных ландшафтов, а химические реакции и микробиологические процессы, происходящие в них, способствуют образованию подвижных и токсичных соединений многих поллютантов;

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

Накопление техногенных илов в руслах рек с утилитарной точки зрения следует рассматривать как своего рода несанкционированное размещение в окружающей среде опасных отходов. Планируемые мероприятия по очистке и восстановлению рек, в том числе, например, в пределах Москвы и ее ближайшего окружения, без решения проблемы техногенных илов - их изъятия и последующей утилизации - будут, безусловно, малоэффективными. Это, в свою очередь, требует проведения специальных исследований, направленных на выявление особенностей пространственного распространения в загрязненных реках техногенных илов, установлению их вещественного состава и эколого-геохимических свойств. Этим вопросам и посвящена предлагаемая работа.

1. Геохимические аномалии в речных отложениях и приемы их выявления

В геохимии при оценках распределения химических элементов в природе и ее объектах чаще всего изучают их абсолютную и относительную распространенность, реже - так называемую парциальную (частичную) распространенность. Для характеристики абсолютной распространенности используют массовые (например, г/т, мг/кг, мкг/г, весовые проценты, или в % от массы, и т.п.) и объемные (мг/м^3 , мг/л, мкг/л, объемные проценты и др.) показатели, отражающие общее (валовое) содержание (общую концентрацию) химического элемента в том или ином объекте (геосфере, геологическом теле и т. д.). В настоящее время для оценки абсолютной распространенности элементов применяют также безразмерные единицы, что предоставляет определенные удобства, особенно при сравнении химического состава различных по фазовому состоянию природных сред (например, воды и донных отложений). Наиболее известными из таких единиц являются *ppm* (*part per million parts* - часть на миллион частей, т. е. одна миллионная доля, что соответствует одной десятитысячной процента относительного содержания) и *ppb* (*part per billion parts* - часть на миллиард частей, т. е. одна миллиардная доля). В отечественной литературе иногда вместо аббревиатур *ppm* и *ppb* используют, соответственно, обозначения ч/млн и ч/млрд. Между весовыми (процентными) показателями и безразмерными единицами существует пропорциональная связь, что позволяет достаточно легко переходить от одних к другим (например, $1 \text{ ppm} = 1 \text{ мг/кг} = 1 \text{ г/т} = 1 \text{ мкг/г} = 10^{-4}\%$; $1 \text{ ppb} = 1 \text{ мкг/кг} = 1 \text{ мг/т} \approx 1 \text{ мкг/л} \approx 1 \text{ мкг/дм}^3 = 10^{-7}\%$ и т. д.).

Парциальное (частичное) содержание химического элемента в каком-либо природном компоненте, по Дж. Фортескью [54], представляет собой часть от общего его содержания, которая извлекается из образца (пробы), отобранного и обработанного по стандартной методике с использованием, например, специальных экстрагирующих растворов единого состава в течение определенного времени, при заданных температурах (и других условиях). Таким образом, парциальное содержание – это абсолютное или относительное содержание какой-либо формы (в общепринятом понимании этого термина) химического элемента в исследуемом компоненте. Например, валовое содержание свинца в горной породе достигает 100 мг/кг (т. е. 100 ppm), парциальное содержание его сульфидной формы составляет 10 мг/кг (10 ppm или 10% от вала).

Для выражения относительной распространенности химических элементов применяют коэффициенты, в основе которых лежит коэффициент распределения - величина отношения содержаний данного эле-

мента в каких-либо сравниваемых между собой взаимосвязанных объектах или частях одного объекта. Именно таким коэффициентом является известный кларк концентрации (K_K), в свое время предложенный В.И. Вернадским для характеристики относительной распространенности химических элементов и представляющий собой отношение содержания какого-либо элемента в рассматриваемом природном объекте (например, в речных отложениях) к его кларку (среднему содержанию в земной коре, в литосфере или, например, в осадочных породах Земли). В экологической геохимии для оценки относительной распространенности используется коэффициент концентрирования (K_C), представляющий собой отношение установленной концентрации элемента к его фоновому содержанию (при значениях этого коэффициента больше единицы, его называют еще коэффициентом накопления или коэффициентом аномальности; при значениях меньше единицы - коэффициентом рассеяния). Если, например, в донных отложениях изученного участка реки параметры распределения валовых содержаний химического элемента (группы элементов) достоверно отличаются (больше или меньше) от фоновых концентраций (или от кларка), то говорят о геохимической аномалии. В эколого-геохимических исследованиях под фоновой концентрацией (фоновым содержанием) химического элемента понимается его содержание в каком-либо компоненте (например, в донных отложениях) относительно однородного в ландшафтно-геохимическом отношении природного участка, не испытывающего прямого техногенного воздействия [45]. На практике для этой цели обычно исследуются донные отложения верхних участков речной сети, получающих питание водой и осадочным материалом из природных источников.

Техногенное воздействие обуславливает изменение не только валовых содержаний элементов, но и приводит к трансформации их форм нахождения. Более того, иногда валовые содержания химического элемента в зонах техногенного загрязнения практически равны фоновым концентрациям, однако при этом существенно изменяются его формы нахождения, что, безусловно, также представляет собой явление, аномальное по отношению к фоновым условиям. Таким образом, геохимическая аномалия - это не только отличие валового содержания химических элементов от их фоновых концентраций, что, в частности, подчеркивается в ГОСТ'e 28492-90 [12]. Здесь термин геохимическая аномалия определяется как часть геологического пространства (геологического объекта), которой свойственны отличные от фоновых (т. е. аномальные) значения геохимического показателя, под которым понимается не только содержание химического элемента, но и любая другая аналитически установленная или рассчитанная величина, используемая для количест-

венной или качественной характеристики изучаемых геологических объектов.

Обычно наиболее пристально изучаются геохимические аномалии, выделяемые по уровням валового содержания химических элементов. При этом в центре внимания находятся так называемые (в терминологии А.И. Перельмана [35]) «положительные геохимические аномалии», когда концентрации элемента (элементов) достоверно превышают фоновые содержания (или, например, кларк). В меньшей степени исследуются «отрицательные геохимические аномалии», когда концентрации элементов ниже их фоновых содержаний или кларков. С позиций экологической геохимии многозначные термины «положительная» и «отрицательная» являются ложно ориентирующими, поскольку первый наводит на мысль о том, что данное явление обладает некими «хорошими, полезными экологическими качествами», а второй - свидетельствует о «плохих экологических качествах». Возможно, именно поэтому они и не нашли широкого применения в геохимической литературе.

Как правило, именно в случае с положительными геохимическими аномалиями, наиболее свойственных техногенным ландшафтам, и пишут о техногенном загрязнении, а участки биосферы, где наблюдаются такие аномалии, называют зонами техногенного загрязнения. Обоснованно считается, что различные характеристики «положительных аномалий», отражающие состав и параметры техногенного загрязнения, в конечном счете определяют качество окружающей среды. О таких техногенных геохимических аномалиях и пойдет речь ниже.

Необходимо отметить, что термины «техногенная геохимическая аномалия» и «зона техногенного загрязнения» некоторыми исследователями не рассматриваются как синонимы. Например, в пространственном отношении под зоной загрязнения подразумевают часть ландшафта (территории), в пределах которой поллютанты достигают концентраций, оказывающих неблагоприятное влияние на живые организмы, или, говоря иначе, в пределах зоны загрязнения содержания поллютантов в том или ином компоненте стабильно превышают гигиенические (экологические) нормативы. В свою очередь, часть ландшафта, в пределах которой наблюдается стабильное превышение фоновых содержаний элементов, но не происходит нарушения существующих нормативов, называют зоной влияния (зоной воздействия) источника загрязнения.

В настоящее время формализованная оценка экологической или санитарно-токсикологической опасности уровней содержания химических элементов в окружающей среде проводится путем сравнения их реальных концентраций в исследуемом природном компоненте с нормативными уровнями, определяющими безопасные условия существования живых организмов (прежде всего, человека). В нашей стране для

этих целей чаще всего применяют показатели существующей системы санитарно-гигиенического нормирования (ПДК - предельно допустимая концентрация, ОДК - ориентировочно допустимая концентрация, МДУ - максимальный допустимый уровень и т. д.). Однако для донных отложений подобные нормативы отсутствуют, а практикуемое использование гигиенических нормативов, разработанных для почв, вряд ли оправдано, поскольку, как известно [9], гигиеническое нормирование химических веществ в почве осуществляется с применением специфических только для данного компонента имитационного модельного почвенного эталона и показателей вредности.

Сравнение ПДК химических элементов в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования с их средними содержаниями (кларками) в водах зоны гипергенеза показывает также (табл. 1), что существующие гигиенические нормативы разрабатываются без учета реальных уровней содержания элементов (и их соотношения) в природных водах. Хотя, конечно, не исключено, что приводимые кларки не отражают истинных параметров абсолютной распространенности элементов. Так, низкие уровни ПДК (или, наоборот, завышенные средние концентрации в водах зоны гипергенеза?) характерны для Be, Mn, Li, Cd и ряда других элементов. Химические элементы, относящиеся к одному классу опасности, отличающиеся одним и тем же лимитирующим показателем вредности и даже обладающие практически равными величинами токсической или летальной дозы, обладают совершенно разным (с точки зрения возможности превышения ими уровня ПДК в условиях техногенного загрязнения) «запасом прочности». Известно, что многие компоненты химического состава природных вод находятся между собой в определенной парагенетической связи, что отражается в коэффициентах пропорциональности между концентрациями близких по физико-химическим свойствам элементов. Существование подобной связи должно, очевидно, учитываться системой ПДК. Сейчас, безусловно, назрела необходимость ревизии как существующих ПДК, так и известных параметров глобальной распространенности химических элементов в природных водах.

В экологической геохимии в качестве минимально-аномальных содержаний практикуется использование показателей глобальной распространенности элементов, например, кларков земной коры, литосферы, горных пород, гидросферы и т. д. (табл. 2). Действительно, кларк, по выражению А.Е. Ферсмана, есть величайшая константа космической системы и данного химического элемента. По словам В.И. Вернадского, биогеохимическая организованность биосферы, ее химический состав должны рассматриваться как равновесия, подвижные, все время колеблющиеся в историческом и в геологическом времени около точно вы-

ражаемого среднего [6]. Таким «средним» являются кларки и другие глобальные показатели абсолютной распространенности химических элементов, которые, очевидно, определяют уровни их содержания в окружающей среде априори безопасные для живых организмов [29].

Таблица 1. ПДК в воде водных объектов, средние концентрации химических элементов в водах зоны гипергенеза и значения КДА

Элемент	Лимитирующий показатель вредности*	Класс опасности*	ПДК, мг/л*	Воды зоны гипергенеза, мг/л**	ПДК/среднее содержание в зоне гипергенеза
Бериллий	с.-т.	1	0,0002	0,00019	1,05
Марганец	орг. окр.	3	0,1	0,0545	1,8
Литий	с.-т.	2	0,03	0,013	2,3
Фтор	с.-т.	2	1,5	0,48	3,1
Кадмий	с.-т.	2	0,001	0,00024	4,2
Барий	с.-т.	2	0,1	0,0183	5,5
Титан	общ.	3	0,1	0,0174	5,7
Бор	с.-т.	2	0,5	0,0779	6,4
Свинец	с.-т.	2	0,03	0,00297	10
Ртуть	с.-т.	1	0,0005	0,0000411	12
Селен	с.-т.	2	0,01	0,00072	14
Ниобий	с.-т.	2	0,01	0,00045	22
Цинк	общ.	3	1	0,0414	24
Никель	с.-т.	3	0,1	0,00358	28
Мышьяк	с.-т.	2	0,05	0,00146	34
Стронций	с.-т.	2	7	0,183	38
Сурьма	с.-т.	2	0,05	0,00068	73
Ванадий	с.-т.	3	0,1	0,00134	75
Молибден	с.-т.	2	0,25	0,00175	143
Медь	орг. привк.	3	1	0,00558	179
Серебро	с.-т.	2	0,05	0,00026	192
Кобальт	с.-т.	2	0,1	0,00039	256
Вольфрам	с.-т.	2	0,05	0,00003***	1666

Примечание. Лимитирующий показатель вредности: с.-т. - санитарно-токсикологический, общ. - общесанитарный, орг. окр. - органолептический, орг. привк. - органолептический; класс опасности: 1 - чрезвычайно опасные, 2 - высокоопасные, 3 - опасные; * по [38]; ** по [56]; *** среднее содержание в речных водах [10, 55].

Именно поэтому кларки и другие показатели глобальной абсолютной распространенности химических элементов - наряду с фоновыми параметрами их распределения - очень часто применяются для подсчета относительной распространенности химических элементов на локальном и региональном уровне, т. е. являются минимально-аномальными содержаниями и могут рассматриваться в качестве своеобразных нормативов, отклонение от которых указывает на существование геохимической аномалии. Как правило, при использовании кларков и других глобальных показателей наиболее затруднено выделение геохимических аномалий слабой интенсивности; аномалии средней и

высокой интенсивности, свойственные наиболее загрязненным территориям, практически всегда надежно выделяются.

Таблица 2. Средняя глобальная распространенность химических элементов, мг/кг

Элемент	Кларк земной коры [7]	Осадочные породы [7]	Почвы мира [79]	Фон в донных отложениях рек Московской области
Li	32	60	25	23
Be	3,8	3	0,3	1
B	12	100	20	48
F	660	500	200	220
P	930	770	800	700
Sc	10	10	7	2,6
Ti	4500	4500	5000	3000
V	90	130	90	75
Cr	83	100	70	51
Mn	1000	670	1000	635
Co	18	20	8	4,9
Ni	58	95	50	18
Cu	47	57	30	30
Zn	83	80	90	123
Ga	19	30	20	9
Ge	1,4	2	1	0,9
As	1,7	6,6	6	3
Se	0,05	0,6	0,4	0,24
Y	29	30	40	18
Zr	170	200	400	290
Nb	20	20	10	10
Mo	1,1	2	0,2	0,83
Ag	0,07	0,1	0,05	0,04
Cd	0,13	0,3	0,35	0,3
In	0,25	0,05	1	0,1
Sn	2,5	10	4	4,7
Sb	0,5	2	1	3,0
Cs	3,7	12	-	-
Ba	650	800	500	93
La	49	40	40	-
Yb	3,3	3	3	2,3
Hf	1	6	6	-
W	1,3	2	1,5	1,8
Hg	0,083	0,4	0,06	0,03
Tl	1	1	0,2	-
Pb	16	20	35	29
Bi	0,009	0,01	0,2	0,25

Примечание. Прочерк - данные отсутствуют; для Bi приводимые в таблице кларк земной коры и среднее содержание в осадочных породах, как уже не раз отмечалось в геохимической литературе, явно занижены; некоторые специалисты рекомендуют использовать кларк Bi, предложенный А.Е. Ферсманом (= 0,1 мг/кг) [52].

Установлено, что в основных типах горных пород, в существенной мере определяющих геохимические особенности фоновых ланд-

шафтов, для большинства химических элементов характерно относительно равномерное пространственное распределение их концентраций (коэффициенты вариации обычно составляют 30-60%), лишь иногда наблюдается неоднородное и крайне неоднородное распределение (коэффициенты вариации 60-100%) [31]. Изучение распределения широкой группы химических элементов в гумусовом горизонте дерново-подзолистых почв фоновых ландшафтов Московской области показало, что коэффициенты вариации их находятся в основном в пределах 25-60% [21]. Близкие пределы значений указанного коэффициента установлены для распределения химических элементов русловом аллювии фоновых участков малых и средних рек европейской части России и Центрального Казахстана [73] (табл. 3).

Таблица 3. Фоновые содержания химических элементов в донных отложениях рек Нуры (Центр. Казахстан), Пахры (Московская область) и Инсара (Мордовия)

Элемент	Нура		Пахра		Инсар		Кларк осадочных пород [7]
	мг/кг	V*	мг/кг	V*	мг/кг	V*	
Li	26	36	23	50	28	44	56
V	168	30	75	73	85	65	105
Cr	51	62	51	40	62	59	72
Co	9,1	36	4,9	49	9	41	14
Ni	25	65	18	54	35	71	52
Cu	73	59	30	39	41	49	33
Zn	38	34	123	62	50	45	95
Mo	1,6	49	0,83	65	2	57	2
Ag	0,05	37	0,04	68	0,08	55	0,057
Sn	3,7	26	4,7	63	2	45	4,6
Sb	1,3	77	3	80	0,9	74	1,2
W	1,5	85	1,8	90	1,3	78	1,7
Hg	0,044	68	0,03	65	0,02	59	0,06
Pb	32	11	29	44	17	38	19
Bi	0,4	90	0,25	95	0,25	70	0,4

* Коэффициент вариации, %.

Таким образом, концентрации химических элементов в донных отложениях, которые в 1,5 раза больше или меньше фоновых содержаний, типичных для данного бассейна реки, с большой долей уверенности могут быть отнесены к аномальным концентрациям. Указанный уровень минимально-аномального содержания в определенной мере сглаживает возможную природную вариацию распределения химических элементов и возможные ошибки опробования и химико-аналитических исследований, а установленные фоновые концентрации химических элементов используются для выделения геохимических аномалий. В зонах загрязнения техногенные геохимические аномалии

наиболее ярко проявляются именно в техногенных илах, являющихся основными концентраторами многих поллютантов.

Техногенные геохимические аномалии, свойственные загрязненным рекам освоенных районов, в большинстве случаев отличаются полиэлементным составом, т. е. повышенным (аномальным) накоплением в донных отложениях определенной группы химических элементов. Такую группу химических элементов, характеризующую состав геохимической аномалии (или, по сути, состав техногенного загрязнения) и, соответственно, геохимический (миграционный) поток, связанный с источником или несколькими источниками техногенного воздействия на исследуемый водоток, называют техногенной геохимической ассоциацией [31, 45, 48-51]. В пространственном отношении геохимическая ассоциация может характеризовать объект исследования в целом, его часть или конкретную точку опробования.

Выявление техногенных геохимических аномалий и анализ характеризующих их ассоциаций основаны на изучении геохимических выборок, т. е. совокупности значений концентраций химических элементов в донных отложениях, приуроченных к участку русла реки, испытывающему непосредственное воздействие источника (группы источников) загрязнения. Для установления фоновых содержаний элементов формируется выборка из проб, отобранных вне зон прямого техногенного воздействия. Известно, что для большинства химических элементов, распределение концентраций которых в осадочных образованиях характеризуется коэффициентом вариации не выше 60%, выборка в 25-30 проб позволяет оценить параметры их распределения с относительной ошибкой не выше $\pm 20\%$, выборка в 12-15 проб - не выше $\pm 30\%$ [31]. Таким образом, для получения достоверных характеристик техногенных геохимических ассоциаций число проб, включаемых в каждую геохимическую выборку, должно быть не менее 30.

В общем случае отбор и предварительная подготовка проб донных отложений к аналитическим исследованиям осуществляются по известным методикам (см., например, [30, 45, 73]). Техногенные илы, мощность которых может изменяться от 10-20 см до 3-3,5 м, исследуются на всю глубину их залегания. Если их мощность больше 50-60 см, отбор проб производится по горизонтам (слоям). Для этих целей рационально использовать стандартный пробоотборник типа ТБГ-1, позволяющий за один прием отбирать колонку отложений длиной в 50-60 см. Полученные в конкретной точке пробы илов могут либо объединяться в одну, либо исследоваться раздельно. При значительной мощности илов (более 80-120 см) для установления состава геохимических аномалий и их основных характеристик в большинстве случаев эффективен отбор верхнего слоя илов (например, 0-60 см). Следует знать, что очень часто

самый верхний горизонт техногенных илов (верхние 0-20 см) представляет собой насыщенную суспензию, ниже которой формируется более консолидированная толща отложений. В таких случаях рекомендуется отбирать отложения, отвечающие, например, горизонту 20-60 см. Руслотные отложения, представленные разновидностями песков, отбирают (обычно верхний 0-20 см или 0-30 см слой) пластиковыми совками. (Так называемый «горстевой» способ отбора проб в зонах загрязнения применять не рекомендуется.) Во всех случаях масса отбираемого в каждую пробу материала (в мешочки из белой хлопчатобумажной ткани) составляет не менее 300 г. Сушку проб осуществляют на воздухе в тени в хорошо проветриваемых условиях (с периодическим - 3-4 раза в день - размять каждой пробы). Пробы, подготовленные к анализам (навески), помещают в пакеты из кальки. Их контрольные дубликаты обычно хранятся в пакетах из крафт-бумаги. Пробы одной и той же выборки рекомендуется упаковывать в полиэтиленовый пакет, что устраняет вероятность вторичного заражения при их хранении и транспортировке. Предварительная подготовка проб к дальнейшим аналитическим исследованиям производится в максимально короткие сроки.

Современные химико-аналитические методы позволяют определять в осадочных образованиях, подобных речным отложениям, широкий комплекс химических элементов и их соединений. В частности, приводимый ниже материал (анализ геохимических ассоциаций и площадные съемки) основан на результатах доступного для многих организаций приближенно количественного эмиссионного спектрального анализа на 40 элементов; F, As, Sb - исследовались количественным спектральным анализом; Hg - атомной абсорбцией; Se - флуориметрическим; Tl - экстракционно-фотометрическим методом. Для контроля примерно 20% проб (в каждой геохимической выборке) исследовалось групповым количественным эмиссионным спектральным методом на 17 элементов и 10% проб - атомно-абсорбционным методом (Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb). Компоненты петрохимического состава отложений (классический силикатный анализ) исследовались по стандартным методикам (сочетание гравиметрического, объемного, комплексонометрического, потенциометрического, пламенно-фотометрического, фотоколориметрического методов). Гранулометрический анализ отложений проводился стандартным водно-ситовым методом: фракции крупнее 0,25 мм отделялись с помощью сита, более мелкие частицы - отмучиванием и пипеточным способом. Исследование распределения химических элементов в различных гранулометрических фракциях осуществлялось атомной абсорбцией и количественным спектральным методом. Для установления форм нахождения металлов использовался фазовый анализ, (табл. 4).

Таблица 4. Схема последовательной обработки проб донных отложений для извлечения различных групп форм металлов

№ п/п	Используемый раствор	Преобладающая группа форм и ее условное название
1	Ацетатно-буферная смесь (уксуснокислый буфер, 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).	Сорбционно-карбонатные формы. Обменно-сорбированные (иногда называемых поверхностно-сорбированными) и карбонатные формы металлов, характеризующиеся высокой подвижностью.
2	Раствор пирогосфата натрия (смесь $\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_7 \times 10\text{H}_2\text{O} + \text{NaOH}$), pH ~ 13; 3-6-кратная обработка в течение 12 час. до осветления раствора, металлы определялись после разложения органического вещества серной кислотой.	Органоминеральные формы. Металлы, связанные с гумусовыми веществами; обладают повышенной подвижностью
3	Раствор 0,15 н HCl, обработка в течение 1 час., комнатная температура.	Гидроксидные формы. Металлы, связанные со свежими (аморфными, неустойчивыми) оксидами и гидроксидами Fe, Mn, отчасти Al; обладают повышенной подвижностью
4	Раствор 6 н HCl, обработка в течение 1 час., комнатная температура	Кристаллические формы. Металлы, связанные с кристаллическими оксидами; возможны сульфиды и самостоятельные оксиды металлов. Относительно устойчивые формы.
5	Остаток; рассчитывался путем вычитания содержания суммы предыдущих форм из валовой концентрации металлов в данном образце.	Силикатные формы. Металлы, преимущественно входящие в состав решеток обломочных и глинистых минералов. Устойчивые формы.

Примечание. Определение элементов, перешедших в ту или иную вытяжку, осуществлялось атомной абсорбцией; естественно, что при фазовом анализе не исключена возможность извлечения конкретной вытяжкой малых количеств других соединений металлов.

2. Методические подходы к оценке состава и интенсивности техногенного загрязнения

Анализ геохимических выборок (фоновой и аномальных) прежде всего включает расчет стандартных статистических параметров распределения химических элементов в донных отложениях: среднее содержание элементов (обычно среднее арифметическое), среднее квадратическое отклонение S , коэффициент вариации V (обычно по среднему квадратическому отклонению), коэффициенты корреляции и др. [41].

Для характеристики техногенных геохимических ассоциаций в донных отложениях рек предлагается использовать комплекс следующих относительно простых показателей [73, 77].

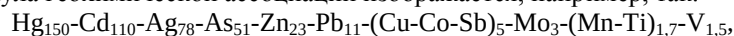
1. Коэффициент концентрации химического элемента - K_C ; характеризует уровень концентрирования (уровень аномальности, интенсивность аномалии) элемента в донных отложениях (в зоне загрязнения) относительно его фонового содержания. Как отмечалось, в ассоциацию включаются элементы со значениями K_C не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

Коэффициент рассчитывается по формуле:

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

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

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



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

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

4. Коэффициент среднего накопления химических элементов R_X , являющийся вариантом коэффициента накопления Р. Моксхэма [85]; представляет собой среднее арифметическое суммы значений K_C элементов, входящих в техногенную геохимическую ассоциацию, и характеризует среднюю интенсивность полиэлементной геохимической аномалии; коэффициент рассчитывается по формуле:

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

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

5. Суммарный показатель загрязнения Z_C [44]; представляет собой сумму коэффициентов концентрации K_C элементов (за вычетом фона), входящих в геохимическую ассоциацию, отражает аддитивное пре-

вышение фонового уровня группой ассоциирующихся элементов и характеризует уровень техногенного загрязнения водотока. Он рассчитывается по формуле:

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

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

6. Показатель санитарно-токсикологической опасности Z_{CT} ; представляет собой сумму коэффициентов концентрации K_C (за вычетом фона) химических элементов 1-го и 2-го классов опасности, входящих в ассоциацию, для которых известны ПДК в воде водных объектов (табл. 5). Этот показатель характеризует степень потенциальной санитарно-токсикологической опасности данного уровня техногенного загрязнения. В данном случае можно говорить и о санитарно-токсикологической вредности донных отложений как вещества. Показатель рассчитывается по той же формуле, что и Z_C (с соответствующей корректировкой учитываемых химических элементов).

7. Показатель долевого участия химического элемента в геохимической ассоциации $M_C\%$ [51]; отражает процентную долю участия химического элемента в ассоциации и используется для характеристики структуры последней. Показатель рассчитывается по формуле:

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

где K_C - коэффициент концентрации элемента; Z_C - суммарный показатель загрязнения, характерный для этой ассоциации элементов.

Рекомендуется рассчитывать данный показатель для элементов, доля участия которых в ассоциации в сумме превышает 50%.

Таблица 5. 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; лимитирующий показатель вредности учитывается при одновременном содержании нескольких веществ в воде и при расчете суммарных показателей.

8. Характеристики уровня техногенного загрязнения и его степени потенциальной санитарно-токсикологической опасности на основе ориентировочной шкалы (табл. 6).

Таблица 6. Ориентировочная шкала оценки загрязнения рек по интенсивности накопления химических элементов в донных отложениях [73]

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

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

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

9. Петрохимические показатели (модули), характеризующие общий химический состав донных отложений (их расчет осуществляется согласно [15]). Эти данные используются для идентификации техногенных илов и, соответственно, для выделения зон загрязнения и установления масштабов техногенного осадконакопления в реках промышленных районов [73-75].

В тех случаях, когда по каким-либо причинам невозможно получение фоновых параметров распределения химических элементов, используются показатели их глобальной распространенности (в осадочных породах и т. д.). Естественно, что при расчетах соответствующих коэффициентов делается необходимая корректировка (в роли фоновой концентрации выступает выбранный глобальный параметр).

3. Техногенные геохимические ассоциации в донных отложениях малых рек

Все виды промышленного и сельскохозяйственного производства обуславливают формирование в малых реках, принимающих сточные воды и поверхностный сток с освоенных территорий, интенсивные полиэлементные геохимические аномалии [66, 71]. Наиболее ярко они проявляются в донных отложениях водотоков, где накапливаются определенные группы химических элементов - техногенные геохимические ассоциации, характеристики которых отражают важнейшие особенности загрязнения. Наблюдаются отчетливые различия в характере техногенных геохимических ассоциаций в донных отложениях водотоков промышленно-урбанизированных и сельскохозяйственных территорий.

3.1. Реки сельскохозяйственных районов

В агроландшафтах источниками поступления химических элементов в водотоки служат минеральные и органические удобрения, пестициды, нестандартные агропестициды, отходы и сточные воды животноводческих комплексов и ферм, выбросы и сточные воды предприятий по производству комбикормов и первичной переработке агропродукции, выхлопы автотранспорта, выбросы, отходы и сточные воды сельских населенных пунктов, рекреационных объектов и мастерских по ремонту сельскохозяйственной техники. Основные способы поступления загрязняющих веществ (в растворе вод и в составе твердого взвешенного материала) в водные объекты - сброс сточных вод (точечные источники) и поверхностный (в том числе, внутрипочвенный) сток с водосборных территорий (неточечные, или площадные, источники).

По характеру сельскохозяйственного освоения исследованные водосборы малых рек (или их части), расположенные в бассейне р. Пахры (правый приток р. Москвы) и охарактеризованные соответствующими геохимическими выборками, были разделены на 5 групп [59, 73]: а) с крупными животноводческими комплексами; б) комплексного сельскохозяйственного освоения (земледелие и животноводческие фермы); в) в основном земледельческого освоения; г) с расположенными в их пределах крупными агропоселками; д) с дачно-садоводческими поселениями.

В случае неточечных источников загрязнения в пределах каждого водосбора (их частей) отбиралось по всей длине водотока (с шагом опробования 250-500 м) не менее 50 проб (верхний 0-20 см слой) супесчаных или супесчано-илистых русловых отложений. В зоне влияния животноводческих комплексов и сельских поселений отбор проб (не менее

30) донных отложений осуществлялся непосредственно ниже объекта (ниже места сброса сточных вод) на участках русла, протяженностью в 250-300 м (с шагом опробования 10-15 м). Обычно в таких случаях отложения характеризовались специфическим обликом (илистый состав, обилие органики, фекальный запах). В качестве фоновых исследовались донные отложения водотоков в верховьях Пахры, удаленные от прямого воздействия источников загрязнения (выборка 50 проб).

С эколого-геохимических позиций в агроландшафтах особую роль играет применение фосфорных удобрений, которые, кроме «желательного» фосфора, содержат обширную группу других элементов [17, 18, 21, 34, 45, 47]. Так, в удобрениях в повышенных количествах (относительно, например, кларка осадочных пород) концентрируются F, As, Sn, Cd, Y, La, Ce; некоторые виды удобрений, кроме того, отличаются значимыми содержаниями Sr, Pb, Ba. С калийными удобрениями связана поставка Mo, с азотными - As, Cd, Hg, Co, Mo, Pb, Sn [16]. Дополнительным источником поступления элементов являются комплексные удобрения и микроудобрения (B, Mo, Cu, Zn, Mn, Co), пестициды (Hg, Cu, F, Sn, Zn, V, Mn, As, Pb), а также органические удобрения [2, 16, 17, 53]. Например, расчеты балансов тяжелых металлов для сельскохозяйственных территорий Московской области за 1981-1990 гг. показали, что с органическими удобрениями в почвы поступает (от суммарного прихода) 35,4% Ni, 20,6% Cd, 17,4% Cr, 14,6% Pb, 12,9% Zn, 5,6% Cu [47]. При обработке почв сельскохозяйственной техникой происходит их загрязнение Fe, Cr, V, Ni, V, Cr (выхлопы дизельных установок и истирание механизмов) [2], а также Zn (истирание шин).

Все виды отходов, образующиеся в животноводстве и птицеводстве, характеризуются относительно высокими содержаниями P, Hg, W, Sr, Zn, в меньшей степени - F, Bi, Ag, Cu, Mo, B [28, 53]. Повышенные концентрации Hg, W и Mo в существенной мере обусловлены попаданием в отходы вышедших из строя Hg-содержащих изделий (ртутных ламп, контрольно-измерительных приборов) и ламп накаливания. Кроме того, есть сведения о присутствии значимых количеств ртути в промышленных комбикормах [82]. Например, в районе завода по производству комбикормов (свиноводческий комплекс «Кузнецово») в пыли, осаждаемой со снегом, были установлены повышенные содержания ртути. Источником ее, судя по всему, служит рыбная мука, готовящаяся из морской рыбы, отличающейся повышенными содержаниями этого металла [24]. Накопление в отходах и стоках Sr, F и Sn обусловлено употреблением в качестве кормовых добавок фосфатов, которые составляют до 0,8-1,5% общего веса комбикормов и относительно обогащены, кроме указанных элементов, также P, As, Cd, Y, La, Ce и Pb [45, 53]. В состав типовых рационов кормления сельскохозяйственных жи-

вотных добавляют соединения Zn, Mn, Cu, Co, J, иногда F, B, Se, Mo. Повышенными уровнями Zn, Cu, As отличается мясокостная, рыбная и крилевая мука. В животноводстве применяются также антисептики, содержащие различные металлы и их соединения [22].

Сточные воды животноводческих комплексов состоят из жидкого навоза, производственных, хозяйственно-бытовых и дренажных вод, силосного сока. Как правило, они содержат в повышенных концентрациях Cu, Mn, Zn, Fe, B, Mo, W, Hg, Sr, F и другие элементы [28, 45]. После осветления в отстойниках и предварительной обработки стоки сбрасываются в водотоки или используются для орошения угодий. Тем не менее они всегда отличаются высокими содержаниями взвешенных веществ (особенно органических). Таким образом, потенциально качественный состав основных потоков загрязняющих веществ в агроландшафтах разнообразен, которые поступают в водотоки и накапливаются в донных отложениях (табл. 7).

Максимальные значения количественных характеристик геохимических ассоциаций типичны для зон воздействия крупных животноводческих комплексов, где формирование полиэлементных аномалий ($N_3 = 16-20$) связано с влиянием сточных вод. Здесь для ряда элементов наблюдаются высокие K_C , что находит отражение в относительно повышенных значениях R_X (2,5-3,3). Обращает на себя внимание близкий качественный состав ассоциаций (при ведущей роли Hg, Ag, Zn, Se, As, P). Характерно также накопление в донных отложениях Cd, Cu, Mo, Sr, W. Практически все перечисленные элементы присутствуют в повышенных количествах в отходах и стоках животноводческих объектов. Значения суммарного показателя загрязнения Z_C определяют высокий уровень, а показателя Z_{CT} - опасную степень санитарно-токсикологической вредности техногенного загрязнения рек.

В донных отложениях рек районов комплексного сельскохозяйственного освоения также накапливается широкий комплекс элементов ($N_3 = 13-22$). Но здесь, во-первых, преобладают те из них, K_C которых в основном находятся в пределах 1,5-3, что обуславливает невысокие значения R_X (1,4-1,8). Во-вторых, в составе ассоциаций доминируют литофильные элементы (F, Sc, Nb, La, Y, Yb, Mn, Sr, V), хотя достаточно интенсивно накапливаются P и халькофильные Hg, Ag, Sn, Ga, Cd. Типично присутствие Cu, As, Se. Эти элементы либо целенаправленно (P), либо в виде нежелательных примесей (прежде всего, литофильные элементы) вносятся с удобрениями и агроулучшителями, поступают с отходами и стоками точечных источников (фермы, ремонтные мастерские и т. п.). Значения показателя Z_{CT} определяют умеренную степень санитарно-токсикологической вредности, а показателя Z_C - преимущественно средний уровень техногенного загрязнения рек этих районов.

Таблица 7. Геохимические ассоциации в донных отложениях водотоков сельскохозяйственных районов [73]

Хозяйственное освоение речных бассейнов		Порядок значений K_C химических элементов				N_3	R_X	Z_C	Z_{CT}
		> 30	30 - 10	10 - 3	3 – 1,5				
Крупные животноводческие комплексы	Крупнорогатый скот, «Сосенки», ручей	Hg ₂₇	Ag ₁₁	Zn ₇ (Se-As-Sn-P) ₆ -(Cu-Mo) ₅ -Cd ₄	Sc-Sr-Ga-W-Pb-Co-Mn-Y-Pb-F	20	3,3	94	64
	Свиноводство, «Кузнецово», р. Ладырка	-	Ag ₁₄ -Hg ₁₃	Zn ₇ (As-Se-P) ₅	Sr-Cd-Ba-Sn-W-Sc-Cu-Mo-Y-Pb	16	2,5	54	43
Комплексное сельскохозяйственное освоение	р. Сосенка, верховья	-	-	P ₅ -Mn ₄ (Ga-Cu-Sc-Cd-Ni-Nb) ₃	As-Y-Zn-Sn-Hg-Ba-Pb-Yb-Ag-Mo-Cr-La-V-F	22	1,8	34	10
	р. Страдань	-	-	Hg ₅ -Sn ₄ -Bi ₃	As-Se-Cr-Ni-Co-Ga-Mn-Nb-La-V-P-Ag-F-Cd	17	1,6	24	13
	р. Сохна	-	-	Ag ₃	P-Sn-F-Mo-Nb-Cr-Cu-Zn-Mn-Yb-Ba-As-Se-La	15	1,4	16	8
	р. Рожая, верховья	-	-	Ag ₅ -Cd ₄	Sn-P-F-Cu-Co-Zn-Mo-Y-Pb-As-Se	13	1,5	19	13
Преимущественно земледельческого освоение	р. Жданка	-	-	P ₅ -Sc ₄ -Cu ₃	Mn-Nb-Ag-Mo-Cr-Zr-F-Y-Cd-Co-Pb-Yb-As	16	1,6	24	5
	р. Ярцевка	-	-	Mn ₄	V-Ga-P-Co-Nb-Yb-B-Cd-Cr-Pb-Ag-Mo-Sc-Pb-F	15	1,4	19	6
Агропоселки	пос. Михайловское, р. Ярцевка	-	Ag ₁₀	Co ₄ -P ₃	V-Bi-Ni-Zn-Pb-Ba-Ga-Mn-Zr-Nb-Mo-Yb-Be	15	1,7	28	17
Дачно-садоводческие поселения	пос. Расторгуево, р. Расторгуевка	-	-	P ₅ -Sn ₄ (Mn-Mo-Ga-Zn) ₃	Ti-Co-V-Zr-Pb-Hg-Nb-Li-Cr-As-F	17	1,7	27	9
	пос. Апрелевка, ручей	-	-	P ₄ (Sc-Ga-Sn-Mn) ₃	Mo-Zn-Cu-Co-V-Pb-Y-Cr-Ni-Hg	15	1,5	22	5

Ассоциации в донных отложениях рек сельскохозяйственных районов закономерно отличаются менее интенсивным накоплением Ag и более высокими содержаниями Mn и P. Здесь наблюдается допустимая степень санитарно-токсикологической вредности и средний уровень техногенного загрязнения рек.

В зоне влияния агропоселка в отложениях установлено накопление Ag (типичного элемента практически любой техногенной геохимической аномалии), в меньшей степени Co и P (источником поступления которых являются бытовые отходы и сток, выбросы автотранспорта и местных систем отопления). Это определяет более высокие, нежели для рек сельскохозяйственных районов, значения коэффициента R_x (1,7-1,8), более высокие значения Z_c (отвечающие среднему уровню загрязнения) и умеренную степень санитарно-токсикологической вредности техногенного загрязнения. Своеобразны геохимические ассоциации в донных отложениях водотоков, дренирующих дачно-садоводческие поселения. Здесь ведущая роль принадлежит P и Mn, характерно присутствие Sn, Mo, Zn, Hg, Pb, что является следствием применения пестицидов и нестандартных агропестицидов, влияния бытовых отходов. Более интенсивное накопление в отложениях элементов 3 класса опасности обуславливает допустимую степень санитарно-токсикологической вредности загрязнения при его стабильном среднем уровне.

Расчеты показателя $M_c\%$ свидетельствуют о том, что только аномалии, обусловленные влиянием животноводческих комплексов и агропоселков, отличаются наличием элементов - явных «лидеров» по доле участия в ассоциации: в первом случае - это Hg, Ag и Zn (в сумме составляющих 56-59%); во втором - Ag (32%), отчасти Co (11%) и P (7%). Обычно же геохимические ассоциации включают элементы, характеризующиеся более или менее равными значениями K_c (чаще всего в пределах 1,5-3), а степень потенциальной санитарно-токсикологической вредности загрязнения определяется интенсивным накоплением в отложениях Hg и Ag, в меньшей степени P (табл. 8).

Таблица 8. Обобщенные характеристики геохимических ассоциаций в донных отложениях рек сельскохозяйственных районов

Тип использования	Характеристики				Уровень загрязнения	Потенциальная опасность	Ведущие элементы ассоциации, их K_c	
	N_a	R	Z_c	$Z_{ггю}$			30-10	10-3
Животноводство	18	3	74	54	Высокий	Высокая	Hg-Ag	Zn-As-Se-P
Комплексное освоение	17	1,8	23	11	Средний	Средняя	-	P-Ag
Земледелие	15	1,5	20	8	Средний	Отсутствует	-	Ag-P
Агропоселки	17	1,8	30	20	Средний	Средняя	Ag	P
Дачи	16	1,6	25	7	Средний	Отсутствует	-	P-Sn-Mn-Ga

Таким образом, характеристики геохимических ассоциаций в донных отложениях водотоков агроландшафтов отражают специфику хозяйственного использования водосборных территорий. В состав ассоциаций входят элементы 1-го класса опасности (стабильно Hg, очень редко Be), 2-го класса опасности (стабильно Ag, As, Cd, F, Mo, Pb, часто Ba, Co, Se, Nb, иногда Bi, Sb, Sr, W), 3-го класса опасности (Cr, Cu, Mn, Ni, V, Zn). Для многих элементов типичны значения K_C в пределах 1,5-7; только в зонах влияния животноводческих комплексов для Hg и Ag они больше. Таким образом, к известной для агроландшафтов группе поллютантов (соединения азота и фосфора, некоторые макроэлементы, пестициды, Cu, Zn, Cd) следует добавить такие элементы, как Ag, Hg, Se, As, Sn, Mo, Sc. Относительно простые мероприятия (сбор вышедших из строя Hg-содержащих приборов и изделий, ламп накаливания и т. д.) позволят снизить поступление Hg, Mo, W и некоторых других металлов в твердые отходы и сточные воды.

3.2. Реки промышленно-урбанизированных районов

В промышленно-урбанизированных районах Московской области исследовались следующие участки речной сети [57, 60, 73]: 1) ручьи или верховья малых рек, куда осуществляется сброс сточных вод (например, ручей Черный, впадающий в р. Пахру и принимающий основной сток г. Подольска, или р. Свинорье, принимающая сток г. Апрелевки); 2) малые реки непосредственно ниже источника воздействия (например, р. Клязьма ниже г. Щелково, р. Десна ниже пос. Троицкого); 3) русла средних рек на участках ниже города или ниже места сброса в них сточных вод (например, р. Москва в зоне влияния г. Воскресенска или г. Коломны).

Протяженность участков опробования составляла 250-500 м. Отбор проб (с шагом 10-20 м) осуществлялся в местах явной аккумуляции наносов, визуально характеризующихся как техногенные илы (наиболее распространенная ситуация; в редких случаях отбирались русловые тонко- и мелкозернистые пески или техногенные наилки прирусловой отмели). Количество проб в каждой выборке, характеризующей источник загрязнения, варьировалось от 30 до 40. Как уже говорилось, в качестве фоновых исследовались водотоки в верховьях р. Пахры.

Качественный состав ассоциаций в целом слабо отражает специфику воздействия конкретного источника техногенного загрязнения (города, промышленной зоны, предприятия, производства), поскольку одни и те же элементы накапливаются в донных отложениях многих изученных водотоков (табл. 9, 10).

Таблица 9. Геохимические ассоциации в донных отложениях водотоков бассейна Пахры [73]

Промышлен- ная нагрузка	Город	Ручей или река	Порядок значений K_C химических элементов					N_3	R_X	Z_C	Z_{CT}	$M_c\%$
			> 100	100-30	30-10	10-3	3-1,5					
Комплекс- ное производст- во	Подо- льск	Черный	Hg ₃₁₇ - Ag ₆₀	Cd ₁₇ -In ₅₃	Cu ₁₂₅ -Ni ₃₄ -Pb ₂₂₇ - Sn ₁₅ -Sb ₁₄ -Se ₁₁	V-Zn-Cr-Nb-P- W-As-Bi-Sr-Ba	Co-Be-Mo-Sc-F-Y	26	19,2	730	585	Hg(43), Ag(20)
	Домо- ледово	Северный	-	Ag ₄₄	Cd ₁₄ -Ce ₁₂	Zn-Se-Hg-Sb- Sn-As-Pb	P-Cu-Sc-Sr-Ti-Co-Bi-Ni- Ba	19	3,6	105	79	Ag(41), Cd(13)
Химическая промышлен- ность	Бутово	Гвоздянка	-	-	Hg ₃₅	Sn-Ag-Sc-Cr- Ga-P-Pb-Mo	Ti-Co-Nb-Cu-Ba-V-Sr- Sc-As-F	19	2,7	70	42	Hg(36)
	Апре- левка	Свинорье	Hg ₃₃₃ - Ag ₁₀₇	Ni ₅	Cd ₂₅ -Sr ₂₀	Cu	Pb-As-Se-Co-Bi	11	19,6	745	705	Hg(74), Ag(14)
	Подо- льск	Художес- твенный	-	-	Sn ₁₃	Ag-Cd-Cu-Ba- Co-Hg	Zr-Pb-Ni-Sc-Ti-V-Zn-Sr- P	16	2,1	46	18	Sn(27)
Производство строительных материалов	Подо- льск	Плещев- ский	-	-	Ag ₄₄	Hg-Cu-Ba-Pb- Co-P-Sr	Cd-Sc-Ni-V-Li-Zn-Ti- Ga-F	17	2,3	51	30	Ag(25)
	Домо- ледово	Промыш- ленный	-	-	Ag ₂₅ -Hg ₁₂ -Zn ₁₁	Bi-Sr-Cu-Zn- Sc-Sn	Pb-Ga-Mo-Cr-P-F	15	2,9	76	46	Ag(33)
Машино- строение	Подо- льск	Больнич- ный	Hg ₄₉	Ag ₄₆	-	Zn-Sr-Pb-Bi-Sc- Ba-Cd	Cu-Y-Co-Ni-Li-Cr-As- Se	17	13,2	490	470	Hg(83), Ag(9)
Вторцветмет	Львов- ский	Петрица	Hg ₁₀₇ - Ag ₁₇₀	Pb ₃₄ -Bi ₁₃	P ₁₄ -Cu ₁₂ -Zn ₁₁	Sb-Sn-Ba-Cd-F	Co-Ga-Cr-Sr-As	17	13,1	473	430	Hg(38), Ag(36)
	Шер- бинка	Висенский	Ag ₆₇ - Hg ₃₉	-	Cu ₁₇	Cd-Zn-Bi-P-Sr- Cr-Ni	Ba-Co-Pb-Sc-Zr-Mo-As- Se	18	23,7	907	869	Ag(50), Hg(43)
Коксохимия	Вид- ное	Купелин- ка	-	-	Hg ₅	Zn-Mo-Cu-Sr	Ni-Ag-Co-Nb-Sc-Li-Cr- Cd	13	2	39	23	Hg(36)
Легкая	Троиц- кий	Десна	-	-	-	Sn-Ag-Mo	Sr-Ni-Zn-Mn-Hg-Be-Cu- Cd	11	1,5	21	13	-
Научные центры	Троиц- кий	Оранка	Ag ₆₈	Cd ₄₄	Hg ₅	Bi-Cu-Zn-P-Sn- Pb	Sr-Co-Ni-Ba-Sc-Cr-F- As-Se	18	8,2	288	270	Ag(68), Cd(15)
	НИИ связи	Незнайка	Ag ₂₁₀	Bi ₃₅ -Hg ₆	P ₁₄	Zn-Cu-Cr-Sc- Cd	Y-Sn-Ga-Nb-Ti-Zr-Yb- Sr-Mn-Ni-Co-Se-As-F	23	9,8	354	310	Ag(59), Bi(15)
Аэропорты	Домо- ледово	Мураниха	-	Ag ₄₆	Hg ₂₉	Bi-P-Cu-Mo- Zn-Cr-Ga	Nb-Ni-Co-Ti-Zr-Y-Sn- Cd	17	3,7	110	88	Ag(41), Hg(25)
	Вну- ково	Ликово	Ag ₁₂₃₇ - Bi ₁₀	Cr ₄₉	Ba ₂₇ -Cu ₁₈ -Zn ₁₇ - Sn ₁₄ -Ag ₁₃	Pb-Cd-	Ni-Mn-Sr-P-Ga-Nb-Sn- Y-Ti	19	38,4	149 8 0	140 0	Ag(83), Bi(7)
Шербинская свалка		Канопель- ка	Ag ₂₂₇ - Sn ₅₁	Cd ₆₇ -Ni ₅	Sb ₁₆ -Cu ₁₁	Hg-Pb-Zn-Cr-	Co-Sc-Zr-Ba-As-Mn-Ba- Sr	18	14,7	550	330	Ag(42), Sn(27)

Таблица 10. Геохимические ассоциации в донных отложениях водотоков Московской области [73]

Город, водоток, промышленность, производство	Порядок значений K_C химических элементов					N_5	R_X	Z_C	Z_{CT}	$M\%$
	> 100	100-30	30-10	10-3	3-1,5					
Щелково, р. Клязьма, текстильная, химическая, металлообработка, электроника и др.	Ag ₂₁ -Hg ₃₈	Bi ₄₇ -Zn ₄₄ -Cu ₃₈ -Ni ₃₅ -P ₃₁	Cd ₁₇ -Sn ₁₄ -Cr ₁₁	Sr-Pb-Ba-Co	W-Mo-V-Mn	18	40,2	1570	1395	Ag(59), Hg(25)
Ногинск, р. Клязьма, ниже устья р. Лавровки, текстильная, машиностроение, стройиндустрия	Ag ₃₀	Zn ₄₅ -Mo ₄₂ -Cu ₃₁ -Cd ₃₀	(Sn-Mn) ₂₂ -Ni ₁₉ -Cr ₁₅ -Pb ₁₁	W-Co-V	B	14	21,7	829	469	Ag(46)
Электросталь, р. Вохонка, металлургия, машиностроение, стройиндустрия	Ag ₂₀ -W ₂₀ -Mo ₁₀	Ni ₄₂ -Cu ₃₄ -Zn ₃₃	Pb ₂₀	Sn-Cr-Cd-Co-V-Mn	B	14	19,7	748	572	Ag(29), W(29)
Коломна, Москва-река, тяжелое машиностроение, стройиндустрия	-	Ag ₃₆	Cu ₁₁	Zn-P-Hg-Pb-Cr-Ni-Ba-Co-F	V-Sn-Sr-Mo	15	3,9	116	82	Ag(56), Cu(8)
Дмитров, ручей, экскаваторный завод	-	Hg ₃₇	-	Pb-Ag-Sr-Ba	Cu-Zn-Mo-Mn	9	2,4	57	54	Hg(63)
Дмитров, ручей, стройиндустрия	-	-	Mo ₁₂ -Nb ₁₁	Ag	Ba-Pb-Cu-Mn-Sr-Co-V-Ga	11	1,8	34	28	Mo(33), Nb(30)
Воскресенск, Москва-река, химическая, стройиндустрия	-	Ag ₃₅ -Hg ₃₁	Cu ₁₇	Zn-Sr-Sn-P-Pb	Bi-Ba-Cr-Co-Mo	13	3,6	104	70	Ag(31), Hg(29)
Волоколамск, р. Лама, ткацкое	-	Hg ₃₇ -Ag ₃₂	Bi ₁₉	Cu-W-Ba-Pb-Zn-P-Sn	Sr-Mo-Co-V-Cr-Ni	16	4,9	156	137	Ag(30), Hg(28)
Высоковский, Вяз, текстильное	-	-	Ag ₃₂ -Hg ₂₁ -Cu ₁₂	Zn-Ba-Pb	Sr-Co-Sn-Mo-Cr-P	12	2,8	71	53	Ag(3), Hg(28)
Хорлово, ручей, технических тканей	-	-	-	Ag	P-Nb-Cu-Pb	5	1,2	9	7	-
Верей, р. Протва, швейное	-	-	-	Ag	P-Ba-Sr-Mo-Cu-Nb-Pb	8	1,3	12	9	-
Зарайск, р. Осетр, прядильно-ткацкое, обувная, перо-пуховых изделий	-	-	-	P-Ag	Cu-Co-Nb-Pb	6	1,3	13	7	-
Карасево, ручей, кирпичный завод	-	Hg ₃₅	Ag ₃₈	Cu-Ba-V-Co	Ni-Zn-P-Ga-Sr-Pb-Mn-Cr	14	3,1	86	69	Hg(39), Ag(31)
Катуар, ручей, керамико-плиточный завод	-	Hf ₈	Bi ₉ -Hg ₁₇	Zn-Zr-Sr-Pb-Ba-Cu	Ag-Co-Ga	12	3,6	104	44	Hf(40), B(17)
Лотошино, переработка сельхозпродукции	-	-	-	Ag-Ba-Cu-P	Co-V-Cr-Ga-Pb-Mo-Ni	11	1,6	24	11	-

Расчеты показателя $M_C\%$ показывают, что ведущими элементами техногенных геохимических ассоциаций в донных отложениях (техногенных илах) изученных рек Московской области являются Ag и Hg; часто в число ведущих элементов ассоциации входят Cd и Cu, иногда Zn и Bi, редко Sn, Pb, Mo, W и очень редко - Hf, V, Nb, Se. Как правило, наиболее интенсивно в техногенных илах накапливаются элементы, отличающиеся «малым» кларком и(или) повышенной токсичностью (Hg, Ag, Cd, Sn, Bi, Sb, W, Mo, Pb, Zn, Cu, Ni). Их уровни содержания в зонах загрязнения в десятки, сотни, иногда тысячи раз превышают фоновые концентрации. Как видим, в данной группе преобладают халькофильные элементы. В общем случае можно считать, что для Московской области, с точки зрения масштабов техногенного загрязнения водотоков, ведущую роль играют Ag, Hg и Cu, затем следуют Zn, Sn, Ni, Cd, Pb, Cr, в редких случаях ведущими элементами техногенных геохимических ассоциаций являются Bi, P, Mo, W.

В большинстве случаев геохимическая ассоциация конкретного объекта (город, промышленная зона, завод) обладает индивидуальным обликом, что, прежде всего, проявляется в различных количественных соотношениях одних и тех же элементов, входящих в разные ассоциации (т. е. в их положении в ранжированном по значениям K_C ряду). Часто наблюдается качественное обеднение состава ассоциаций (уменьшение значений N_3) для источников воздействия, использующих в производственном цикле «мономинеральное сырье». Это типично для зон влияния текстильно-губчатых и механосборочных предприятий, предприятий пищевой промышленности ($N_3 = 5-11$), а также объектов, где элементы преимущественно входят в виде нежелательных примесей в состав сырья (например, кирпичные и керамико-плиточные заводы, $N_3 = 12-14$). В ассоциации г. Домодедово (руч. Северный) характерно появление Se, отсутствующего в ассоциациях других объектов. Своеобразно воздействие керамико-плиточного завода (ведущая роль в ассоциации Hf, V, Hg, присутствие Zn, Zr, Sr, Pb, Ba, Cu). Не вызывает сомнения специфичность Bi (по интенсивности концентрирования) в ассоциациях научных центров (где существуют опытно-производственные предприятия электронного и радиотехнического профиля) и аэропортов (крупные ремонтно-механические производства), а также Cr для последних. Высокие содержания Sn в донных отложениях р. Канопельки, дренирующей территорию Щербинской свалки бытовых и промышленных отходов, обусловлены захоронением отходов оловянного завода.

Ассоциации, характерные для многофункциональных промышленных зон, для химических и радиотехнических предприятий, заводов цветной металлургии, как правило, отличаются максимальными значениями показателя N_3 (18-26). В указанной группе объектов заметно выделяются крупные многофункциональные промышленные поселения -

Подольск и Щелково. Эти два города различаются по специфике расположенных в них производств, но схожи в том, что существующие здесь предприятия широко используют в производственных циклах «полиэлементное сырье», разнообразные химические процессы, металлопокрытия, металлообработку и т. п. Это и находит отражение в высоких значениях показателя N_{Σ} и коэффициентов концентрации многих химических элементов (см. табл. 9, 10). Тем не менее, установленные в зонах влияния этих городов ассоциации достаточно резко различаются по своему облику и структуре. Так, в районе Подольска (руч. Черный) наблюдается интенсивное накопление в илах In, Sb, Se, Nb, что не характерно для зоны влияния Щелково, и более существенное, нежели в илах р. Клязьмы, концентрирование Cd, Pb, As и V. В свою очередь, илы Клязьмы отличаются резким накоплением Ag, Hg, Bi, Zn, P, Sr.

Общая оценка геохимических ассоциаций показывает, что чрезвычайно высокий уровень техногенного загрязнения и одновременно чрезвычайно опасная степень санитарно-токсикологической вредности характерны для водотоков в зонах влияния г. Подольска (руч. Черный, руч. Больничный), г. Апрелевки (р. Свинорье), пос. Львовский (р. Петрица), ст. Щербинки (руч. Висенский), НИИ связи (р. Незнайка), аэропорта Внуково (р. Ликово), г. Щелково и г. Ногинска (р. Клязьма), г. Электростали (р. Вохонка), Щербинской свалки (р. Канопелька). Очень высокий уровень техногенного загрязнения и очень опасная степень санитарно-токсикологической вредности установлены для зоны влияния г. Троицка (руч. Оранка). С пространственной точки зрения наиболее масштабным загрязнением отличаются реки Клязьма и Пахра (табл. 9, 11).

Таблица 11. Геохимические ассоциации в донных отложениях р. Клязьмы

Участок	Коэффициенты концентрации					N_a	R	Z_c	$Z_{тоо}$
	> 100	100 - 30	30 - 10	10 - 3	3 - 1,5				
Щелково, ниже города	Ag ₃₂₁ -Hg ₃₀₈	Bi ₄₈ -Zn ₄₄ -Cu ₃₈ -Ni ₃₆ -P ₃₁	Cd-Sn-Cr	Sr-Pb-Ba-Co	W-Mo-V-Mn	18	40	1570	1395
Обухово, ниже города	Ag ₁₄₁	-	Hg-Cu	P-Cr-Bi-Co-Sn-Cd-Ba	Ni-V-Mo-Sr	14	6	209	178
Ногинск, выше города	-	Ag ₅₆ -Zn ₄₀	Cu-Sn-Ni-Mn-Cr-Cd	Pb-W-Co-V-B	-	13	6	198	77
Ногинск, ниже р. Лавровки	Ag ₃₀₀	Zn ₄₃ -Mo ₄₂ -Cu ₃₁ -Cd ₃₀	Sn-Mn-Ni-Cr-Pb	W-Co-V	B	14	22	829	469
Ногинск, ниже города	Ag ₃₂₅	-	Zn-Cd	Cu-Cr-Sn-W-Ni-Co	Mo-Pb-Mn	12	10	371	340

Таким образом, воздействие различных промышленно-урбанизированных объектов (город, поселок, промышленная зона, завод, фабрика) обуславливает накопление в донных отложениях водотоков качественно сходных геохимических ассоциаций, в состав которых практически всегда входят Hg, Ag, Cd, Co, Cu, Ba, Zn, Cr, P, Sc, Sr. В большинстве случаев наиболее высокими K_C отличаются халькофильные элементы, обладающие, как известно, малым кларком, высокой технофильностью и токсичностью. Качественные и количественные параметры техногенного загрязнения водотоков (примерно равных порядков) в большей степени зависят от производственной структуры поселений, нежели от их пространственных размеров. Как правило, каждое поселение, каждая промзона, каждое производство обладают специфическими лишь для них геохимической ассоциацией и ее количественными характеристиками. Даже в зонах влияния однотипных производств в донных отложениях рек формируются различные по своим параметрам геохимические ассоциации. Геохимическая специализация различных производств, предприятий, промышленных зон и поселений (как источников техногенного загрязнения водных систем) в первую очередь проявляется в различной интенсивности концентрирования (уровне аномальности) химических элементов, в меньшей степени в накоплении тех из них, которые типичны только лишь для воздействия данного источника загрязнения. Наиболее интенсивные по уровню концентрирования химических элементов и комплексные по составу ассоциации характерны для водотоков, принимающих сток предприятий (промышленных зон), использующих в технологическом цикле различные физико-химические процессы, осуществляющих получение и переработку цветных металлов и т. п.

4. Вещественный состав техногенных илов

Для рек Московской области еще около 50 лет назад были в основном характерны песчанистые русловые отложения - разновидности песков с включениями более крупного материала и присутствием незначительных количеств глинистых и органических частиц [1, 40]. Валовый химический состав русловых отложений, как правило, незначительно отличался от регионального состава аллювия. В настоящее время в зонах влияния промышленных объектов и городов на значительных участках русла преобладают техногенные илы, для которых характерен илистый состав, повышенная пластичность, наличие значительного количества техногенных частиц (комочки мазута, шлака, абразивные металлические частицы, зола, техногенная органика, природные и синте-

тические волокнистые частицы и т. п.). Они характеризуются резким специфическим запахом (фекальным, бензина и п. п.), при их взмучивании всплывают обильные маслянистые пятна, окраска их, как правило, темных тонов. Участки с развитием подобных отложений прослеживаются в руслах рек на многие километры. Мощность илов достигает 1-2 м и более. Илы существенно отличаются от фонового аллювия вещественным составом.

4.1. Петрохимический состав техногенных илов

Техногенные илы отличаются от типичного (фонового) руслового аллювия своеобразным петрохимическим составом, что проявляется в заметном снижении количества кремнезема, в увеличении содержания глинозема, серы, соединений железа, оксидов кальция, фосфора, органических веществ (табл. 12).

Таблица 12. Петрохимический состав донных отложений р. Пахры, %

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

Химическое своеобразие техногенных илов хорошо подчеркивается значениями петрохимических модулей (табл. 13). Повышенная известковистость техногенных илов находит отражение в высоких значениях плагиоклазового модуля и показателя карбонатности (следствие применения соответствующих соединений на очистных сооружениях). Более высокие значения алюмокремниевое и плагиоклазового модулей, показателя зрелости материала пород областей сноса и менее низкие (чем для фонового аллювия) значения показателя зрелости (по Петтиджону) свидетельствуют об относительном обогащении техногенных

илов глинами и обломочными алюмосиликатами, высокие значения органо-кремниевого показателя - указывают на обогащенность илов органическим веществом и карбонатами. Обогащенность илов Fe отражается значениями мафического и титанового модулей.

Таблица 13. Петрохимические модули донных отложений р. Пахры

Компонент	Фоновый аллювий	2 км ниже Черного (ил)	9 км ниже Черного (ил)
Алюмокремниевый Al_2O_3 / SiO_2	0,034	0,082	0,063
Титановый TiO_2 / Al_2O_3	0,13	0,06	0,04
Калиевый K_2O / Al_2O_3	0,39	0,20	0,17
Плагиоклазовый $Na_2O + CaO / K_2O$	4,1	6,9	9,2
Зрелости, по Петтиджону SiO_2 / Al_2O_3	29,6	12,2	15,8
Зрелости пород $Al_2O_3 / SiO_2 + MgO + K_2O + Na_2O$	0,032	0,079	0,061
Органо-кремниевый ППП / SiO_2	0,03	0,18	0,13
Карбонатности CaO / MgO	1,9	6,7	8,5
Al_2O_3 / Na_2O (Фогта)	3,9	7,8	7,8
Натриевый Na_2O / Al_2O_3	0,26	0,13	0,13
Доломитности MgO / CaO	0,53	0,15	0,12
$CaO + Na_2O + K_2O / Al_2O_3$	2	1,6	1,7
Индекс Готтини $Al_2O_3 - Na_2O / TiO_2$	8,1	20,9	31,2
Мафический $FeO + Fe_2O_3 / MgO + FeO + Fe_2O_3$	0,67	0,88	0,86
Титановый $TiO_2 / FeO + Fe_2O_3 \times 100$	18	7,8	7,5

Техногенные илы формируются даже в пределах динамичных участков поступления сточных вод в реки и прослеживаются в руслах рек на протяжении десятков километров (рис. 1, 2).

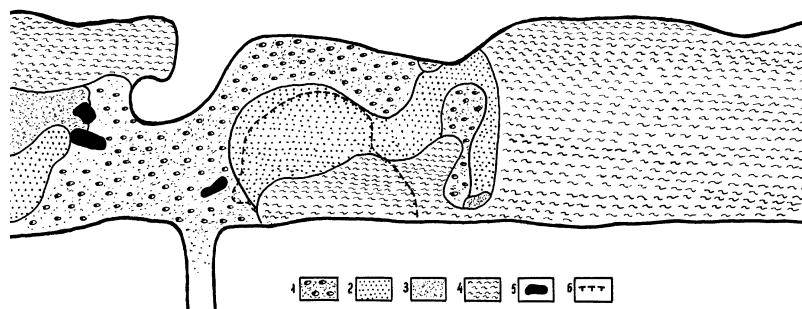


Рис. 1. Литологическая схема русла Пахры в месте впадения руч. Черного, по которому осуществляется сброс сточных вод г. Подольска [73].

1 - гравийно-галечные отложения с песчаным заполнителем; 2 - крупнозернистые пески; 3 - тонкие илесты; 4 - техногенный ил; 5 - острова; 6 - граница отмели (химический состав крупнозернистых песков и техногенного ила - см. табл. 14)

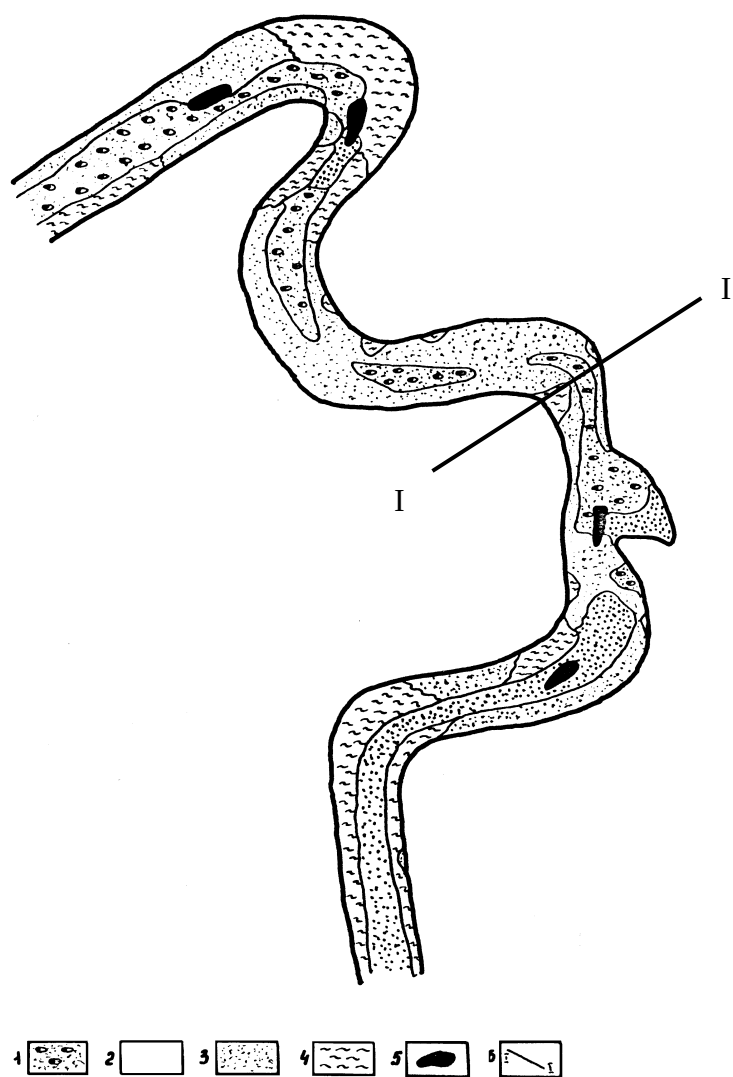


Рис. 2. Литологическая схема русла Пахры, 9 км ниже Подольска (I – I – место расположения бывшей плотины; прочие условные обозначения - см. рис. 1).

Таблица 14. Химический состав разнородных песков и техногенных илов р. Пахры

Компонент	Русловые разнородные пески	Техногенные илы
SiO ₂	83,81	68,11
TiO ₂	0,25	0,41
Al ₂ O ₃	4,45	6,51
Fe ₂ O ₃	1,95	3,51
MnO	0,02	0,09
CaO	2,71	5,45
MgO	0,51	0,45
Na ₂ O	0,58	0,73
K ₂ O	1,13	1,98
P ₂ O ₅	0,41	0,71
ППП	2,55	11,25

Поступление в реки 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 естественного хода русловых процессов. В силу особенностей своих физико-химических свойств, определяющих их повышенную сопротивляемость размыву, илы способны накапливаться даже в зонах ускоренного течения, что, в частности, иллюстрируется рис. 2, из которого следует, что они аккумулируются не только в вершинах излучины у выпуклого берега (зона замедленного течения), что типично, закономерно для подобных русел, 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. В данном случае, очевидно, 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 [67, 72].

В местах своего максимального накопления техногенные илы обладают определенной стратификацией [74]. Верхний слой илов (~0-20 см) чаще всего представляет собой хлопьеобразную суспензию (насыщенный коллоидный раствор, гидрозоль), иногда жидкотекучую массу органоминерального состава, 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 влекаемые наносы, относительно прочно захватываемые структурой коагеля. Здесь же, безусловно, активно протекают и процессы сорбции, что приводит к увеличению скорости окисления органического вещества. Постоянное вхождение в данный слой транспортируемых потоком взвешенных частиц, в том числе в результате кольматации, снижает их кинетическую (седиментационную) устойчивость, приводит к развитию адгезии и самопроизвольному укрупнению частиц, осаждению даже очень тонких из них, и, как следствие, к дальнейшему агрегированию и связыванию накапливающихся в русле илистых отложений. В частности, Ц.Е. Мирцхулава [32] 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 [5], что именно в этом и заключена главная особенность процесса осаждения 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

мутьевого слоя [33.], 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, поставляющего взвесь к верхней границе вязкого подслоя, что также способствует осаждению транспортируемого рекой твердого материала [5].

В следующем, нижележащем слое техногенных илов (~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 илов 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 соединений, 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 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 источников загрязнения (городов) в толще техногенных илов встречаются прослои русловых песков; иногда 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-транспортирующая способность потока существенно увеличивается. Но 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.

4.2. Гранулометрические особенности техногенных илов

Изучение гранулометрического состава современных русловых отложений, формирующихся в зоне влияния Подольска, показало (табл. 15), что на участке реки выше города (местный фон) в них резко преобладает фракция мелкого песка (> 53%), глинистых частиц очень мало (0,4%), доля физической глины также невелика (0,9%). Данный состав, очевидно, в существенной мере отражает естественную дифференциацию аллювия русловыми процессами в природных условиях [69].

В пределах центральной части города в отложениях Пахры наблюдается практически равномерное соотношение фракций крупного песка, мелкого песка и крупного алеврита. По сравнению с фоном отмечается увеличение содержания крупного песка, крупного алеврита и физической глины, что является следствием поступления твердого материала с поверхностным стоком с территории города (грубые фракции наносов) и сточными водами (тонкие фракции) предприятий.

Донные отложения устьевой зоны руч. Черного, принимающего бытовые и промышленные сточные воды, в основном сложены части-

цами мелкого песка и крупного алеврита, а по сравнению с предыдущими участками здесь заметно возрастает количество частиц, отвечающих физической глине. Формирование подобного гранулометрического спектра явно обусловлено гидравлическим осаждением техногенной взвеси (преимущественно алевритовой размерности) из-за изменения скоростных характеристик потока сточных вод вследствие подпора его речными водами.

Таблица 15. Гранулометрический состав речных отложений в зоне влияния г. Подольска, %

Участок реки Пахры	Размер фракций, мм						
	2-1 (грубый песок)	1-0,25 (крупный песок)	0,25-0,10 (мелкий песок)	0,10-0,01 (крупный алеврит)	0,01-0,005 (мелкий алеврит)	<0,005 (глина)	<0,01 (физическая глина)
Выше города*	3	29,8	43,1	23,2	0,5	0,4	0,9
Центр города**	1,5	28,5	32,5	30,2	4,9	2,4	7,3
Устье руч. Черного**	1,4	17,6	36,3	38,3	4,9	1,5	6,4
3 км ниже Черного**	0,8	6,7	31,3	45,1	8,7	7,4	16,1
Ниже авто-моста**	2	25,1	36,1	25,1	7,1	4,6	11,7
9 км ниже Черного**	0,5	28,3	30,2	28,8	7,6	4,6	12,2
Шербин-ская свалка**	0,4	17,1	28,3	43,1	6,8	4,3	11,1
25 км ниже города**	1,5	15,2	38,2	39,2	3,1	2,8	5,9

* Типичные русловые пески (местный фон); ** техногенные илы.

На участке русла реки ниже устья руч. Черного, где происходит наиболее активное накопление техногенных илов, часто практически полностью выстилающих русло и отличающихся высокими концентрациями многих химических элементов, отмечается резкое снижение доли крупного песка (до 8,7% против 17-29% на предыдущих участках), заметное увеличение более тонких частиц, в том числе глинистых. В пределах этого участка активное выведение техногенной взвеси из водного потока связано как с гидравлическим осаждением грубых частиц, так и с процессами коагуляции тонкой взвеси. Поступающая по руч. Черному техногенная взвесь отличается своеобразным химическим составом, что в значительной мере определяет облик формирующихся илов [58, 76]. Возрастание доли крупного песка на следующем участке русла отчасти, видимо, связано с дорожно-строительными работами. Кроме того, когда-то здесь располагалась плотина, что также способствовало накоплению песчаных наносов в русле реки. Тем не менее техногенные илы и

здесь характеризуются высоким содержанием физической глины. В районе Щербинской свалки гранулометрический состав илов меняется главным образом за счет снижения доли крупного песка и увеличения содержания мелкого алеврита (вынос мелкозема с территории свалки). В конце изученного участка русла Пахры в донных отложениях наблюдается уменьшение доли тонких частиц и увеличение фракций мелкого песка. Установленные различия в составе техногенных илов и фонового аллювия достаточно надежно отражаются в значениях гранулометрических показателей, особенно медианного диаметра (Q_{50}) и коэффициента глинистости ($K_{ГЛ}$) (табл. 16).

Таблица 16. Гранулометрическая характеристика речных отложений

Участок реки	Гранулометрические показатели				
	Q_{10}	Q_{25}	Q_{75}	Q_{90}	Q_{90}/Q_{10}
Выше города	0,02	0,051	0,280	0,50	25
Центр города	0,008	0,025	0,212	0,40	50
Устье руч. Черного	0,0095	0,025	0,130	0,38	40
3 км ниже Черного	0,0025	0,012	0,073	0,13	52
Ниже моста	0,0062	0,029	0,020	0,45	72,6
9 км ниже Черного	0,005	0,020	0,190	0,45	90
Щербинская свалка	0,0062	0,017	0,091	0,43	69,4
25 км ниже города	0,01	0,023	0,092	0,44	44

Окончание табл. 16

Участок реки	Q_{50}	S_0	$K_{ГЛ}$	Гранулометрический класс	
				по М.В. Кленовой*	по Н.М. Страхову**
Выше города	0,101	5,5	0,01	Песок	Песок
Центр города	0,075	8,5	0,08	Илистый песок	Крупноалевритовый ил
Устье руч. Черного	0,062	5,2	0,07	Илистый песок	Крупноалевритовый ил
3 км ниже Черного	0,031	6,1	0,19	Песчанистый ил	Мелкоалевритовый ил
Ниже моста	0,075	6,9	0,13	Песчанистый ил	Крупноалевритовый ил
9 км ниже Черного	0,069	7,6	0,14	Песчанистый ил	Крупноалевритовый ил
Щербинская свалка	0,043	5,4	0,13	Песчанистый ил	Мелкоалевритовый ил
25 км ниже города	0,058	4,0	0,06	Илистый песок	Крупноалевритовый ил

Примечание. Медианный (средний) диаметр (Q_{50}) аллювия рек Смоленско-Московской возвышенности в среднем составляет 0,43 мм, изменяясь от 0,01 до 1,60 мм, что отражает неоднородность и плохую сортировку моренных отложений; S_0 - коэффициент отсортированности (его значения $> 4,5$ указывают на низкую отсортированность отложений); $K_{ГЛ}$ - коэффициент глинистости (соотношение количества физической глины, т. е. фракции $< 0,01$ мм, к количеству остальных фракций); * по относительному содержанию физической глины; ** по среднему (медианному) диаметру.

Анализ распределения изученной группы металлов в гранулометрическом спектре отложений показал, что техногенные геохимические аномалии, фиксируемые илами, образовались за счет увеличения концентраций практически во всех выделенных фракциях (табл. 17). В

сравнении с местным фоном для никеля, цинка, олова, свинца, серебра, железа аномалии наиболее интенсивно проявились в равной степени во фракциях менее 0,1 мм; несколько слабее - во фракции 0,25-0,1 мм. Слабоинтенсивные аномалии ванадия и титана характерны для всех фракций. Практически для всех изученных металлов прослеживается закономерное увеличение их абсолютных содержаний от крупного песка к глинистым частицам, достигая, как правило, максимума в самой тонкой фракции - < 0,005 мм. Тем не менее, в целом, абсолютные концентрации большинства металлов во фракциях 0,01-0,005 и < 0,005 мм различаются незначительно, т. е. данные фракции являются основными концентраторами поллютантов.

Таблица 17. Распределение металлов в различных гранулометрических фракциях техногенных илов на участке р. Пахры ниже г. Подольска

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

Примечание. X - содержание во фракции, мг/кг; K_C - коэффициент концентрации относительно содержания в конкретных фракциях отложений выше города (местного фона)

Рассмотрение баланса распределения металлов, связанных с разными фракциями илов, показало, что практически для всех элементов основным носителем являются алевроитовые частицы (0,1-0,01 мм), с которыми связано до 50-70% валового содержания. Это, с одной стороны, обусловлено высокой долей данной фракции в отложениях, с другой, - высокими абсолютными концентрациями в ней металлов. На долю фракций песка приходится в среднем по 10-20% валового содержания элементов, накапливающихся в илах.

Своеобразно распределение ртути, для которой наиболее интенсивные аномалии характерны для фракций песка, и хрома, наиболее концентрирующегося (по сравнению с фоновыми отложениями) во фракции 0,25-0,1 мм. Ранее было установлено [61], что в нативных усло-

виях на крупных частицах техногенного ила (при исследовании под бинокулярном) наблюдалось присутствие (своеобразное налипание) очень тонких илисто-коллоидных частиц, что, очевидно, является следствием сорбционных процессов. Не исключено, что эти тонкие частицы (не разрушенный в ходе гранулометрического анализа, осуществляемого, как говорилось, без использования жестких реагентов), обогащенные ртутью, и создают отмеченный эффект, в результате чего интенсивность проявления аномалий в крупных фракциях илов более значительна. Кроме того, определенная часть крупных частиц техногенных илов формируется в результате коагуляции тонкой взвеси (обогащенной ртутью), что особенно характерных для ближних зон воздействия источников загрязнения [74].

Повышенные количества многих металлов в более тонких фракциях неплохо коррелируют с обогащенностью последних железом и алюминием. Это указывает, очевидно, на существенную роль в осаждении металлов из водного потока процессов сорбции коллоидными гидроксидными железа и алюминия. Тем не менее, особенно в ближней к источнику загрязнения зоне, большое значение имеет гидравлическое осаждение взвешенных частиц техногенного происхождения. По мере удаления от города за счет процессов естественной дифференциации осадочного материала и определенного изменения физико-химических условий происходит перераспределение химических элементов между различными фракциями и компонентами отложений и водной массы.

Таким образом, поступление сточных вод и поверхностного стока с освоенных территорий приводит не только к накоплению в донных отложениях водотоков различных поллютантов, но и обуславливает существенную трансформацию их гранулометрического состава. Это является следствием специфического состава поступающей в водотоки техногенной взвеси, отличающейся высокими содержаниями многих химических элементов, резким уменьшением количества кремнезема, повышенными содержаниями органического вещества, оксидов кальция и железа. Главные изменения в гранулометрическом составе техногенных илов, формирующихся в зоне влияния города и свалки, связаны с увеличением содержания в них (по сравнению с природным аллювием) алевритовых и глинистых частиц. В общем случае техногенное воздействие фиксируется по увеличению в русловых отложениях относительной доли частиц, отвечающих размерности физической глины (фракции $< 0,01$ мм). Наиболее интенсивно металлы концентрируются в тонких фракциях техногенных илов, однако основным носителем большинства химических элементов являются алевритовые частицы (0,1-0,01 мм), с которыми связано до 50-70% валового содержания, что обусловлено высокой долей данной фракции в отложениях и повышенными абсо-

лютными концентрациями в ней металлов. На долю фракций песка приходится в среднем по 10-20% валового содержания химических элементов, концентрирующихся в илах.

В соответствии с известными классификациями М.В. Кленовой и Н.М. Страхова фоновый русловой аллювий представляет собой типичный песок, тогда как техногенный ил - это главным образом песчаный ил или алевритовый ил (см. табл. 16). В составе техногенных илов всегда присутствуют значительные количества глинистых частиц. В общем случае можно утверждать, что фоновый 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.

4.3. Минеральный состав техногенных илов

Минералогические особенности аллювиальных отложений, формирующихся в реках промышленно-урбанизированных районов, установлены недостаточно полно. С этих позиций представляет интерес материал, полученный при изучении минерального состава русловых отложений в бассейне р. Пахры, где пробы отложений отбирались в верховьях реки (фоновый участок, типичный русловой аллювий), в сельскохозяйственном районе (илистые и слабоглинистые пески), в зоне влияния г. Подольска (техногенные илы), в водоемах и ручьях, дренирующих расположенную ниже по течению Щербинскую свалку отходов (техногенные илы). Минералогический анализ указанных проб отложений был выполнен по стандартным методикам в лаборатории физико-геологических исследований Института океанологии РАН.

Для установления различий минерального состава отложений, отобранных в разных районах, использовались показатели и коэффициенты, традиционно применяемые в терригенной минералогии и при изучении процессов осадкообразования в зоне гипергенеза [4, 14, 36]. Как известно, особенности поведения минералов в осадочном процессе зависят от таких их характеристик, как химическая устойчивость, физико-механическая устойчивость и гидроаэродинамическая устойчивость, в существенной мере определяющих миграционную способность минералов [4]. Группировка минералов по их поведению в зоне гипергенеза

базировалась на материалах, в основном систематизированных М.Г.Бергером [4] (табл. 18).

Таблица 18. Группировка минералов по их поведению в зоне гипергенеза

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

В пределах фоновых участков исходными для образования руслового аллювия являются горные породы и почвы, слагающие речной водосбор. Здесь формируется, в терминологии В.А. Кузнецова [25], литогенная фация аллювия. В зонах техногенного загрязнения значительные количества осадочного материала поступают в реку Пахру и ее притоки со сточными водами и поверхностным стоком с промышленно-урбанизированных территорий, что, в сущности, и определяет своеобразие минерального состава формирующихся здесь современных русловых отложений.

В легкой фракции изученных отложений наблюдается снижение (в ряду фон-агрораион-город-свалка) содержания основных породообразующих минералов - кварца и полевых шпатов, происходит существенный рост количества карбонатных минералов (очевидно, главным образом кальцита), особенно в зоне влияния города, и лимонитизированных обломков (особенно в ручьях и водоемах свалки), причем образования лимонита часто представлены здесь рыхлыми стяжениями. Фиксируется заметное увеличение содержания кислых (Na-Ca) плаги-

оклазов и глауконита, снижение доли микроклина и измененных обломков, появление такого редкого минерала, как портландит (табл. 19, 20).

Таблица 19. Средний минеральный состав речных отложений (бассейн р. Пахры)

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

Примечание. Приведены усредненные данные для каждого района; среди прочих минералов в отдельных пробах в легкой фракции во всех районах встречаются единичные зерна (обычно 1-5; всего учитываемых зерен при анализе в легкой фракции - 286-376, в тяжелой - 305-471) биотита, средних основных плагиоклазов, в городе и на свалке - хлорита, мусковита, халцедоновых обломков, вулканического основного стекла, на свалке - вулканического кислого стекла; среди прочих минералов в тяжелой фракции в городе (чаще) и на свалке встречаются единичные зерна пирита-марказита, шпинели, андалузита, корунда, хлоритов, хромшпинели, эгирина, оливина, сидерита, силлиманита, баритоцелестина.

Увеличение содержания карбонатных минералов в отложениях водотоков сельскохозяйственного района явно обусловлено применением здесь минеральных удобрений.

Таблица 20. Минералогические показатели и коэффициенты (легкая фракция)

Район, где отбирались донные отложения	Сумма полевых шпатов, %	Кварц/остальные минералы легкой фракции	Аутигенные/аллотигенные*
Фоновый	20,01	2,55	0,012
Сельскохозяйственный	19,09	2,27	0,06
Городской	18,86	1,53	0,24
Свалка	14,90	1,70	0,10

* Глауконит+карбонатные минералы/кварц.

В зоне влияния промышленных объектов карбонатные минералы в значительном количестве поступают в составе взвеси сточных вод, что является следствием специфики процессов очистки сточных на городских и локальных очистных сооружениях. Так, максимальное содержание карбонатов наблюдается в илах, формирующихся в Пахре ниже сброса сточных вод (рис. 3).

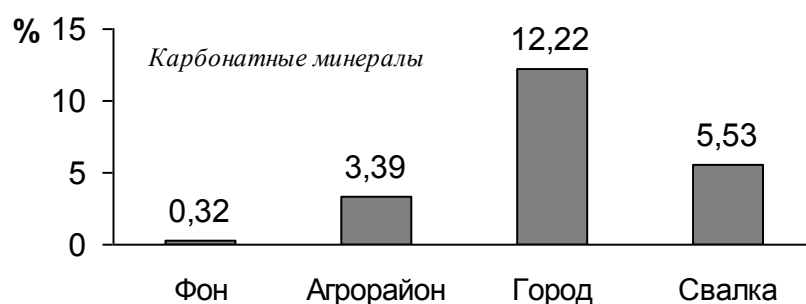


Рис. 3. Содержание карбонатных минералов в донных отложениях (бассейн р. Пахры).

Судя по всему, возможен также и осадочный (хемогенный) путь образования карбонатов при перераспределении вещества в ходе его русловой миграции и последующего осаждения (особенно в водоемах и водотоках, дренирующих свалку отходов). Например, в русле р. Березины в зоне влияния г. Бобруйска были установлены не характерные для природных аллювиальных комплексов техногенные глинисто-карбонатные отложения, мощность которых изменялась от 10 до 70 см при простираии около 7 м [43]. Рентгеновским методом в отложениях обнаружена кальцитовая фаза с набором рефлексов, свойственных упорядоченному кальциту. Помимо кальцита, указанные отложения содержали каолинит, кварц, полевые шпаты и некоит (обычно образующийся в результате искусственного синтеза при температуре 100°C). Новооб-

разование идентифицировано авторами цитируемой работы как известняк глинистый (мергель) неравномерно ожелезненный. Наличие значительных количеств лимонитизированных обломков в техногенных илах, формирующихся в зоне влияния города, и особенно в илах небольших пойменных водоемах, принимающих обогащенный железом сток с территории свалки, типичное для таких условий явление. Так, в ручьях и водоемах свалки может происходить образование вивианита (который часто ассоциируется в старичных отложениях с карбонатами, как правило, с кальцитом [26]) и глауконита, формированию которого способствуют слабовосстановительные (глеевые) условия, свойственные илам. Известно [3, 19, 37], что чем крупнее размерность осадочных образований, тем больше входит в их состав недезинтегрированных обломков. Поскольку техногенные илы отличаются более тонким составом, то резкое снижение в них количества таких обломков (по сравнению с более грубым фоновым аллювием) также закономерно. Очень характерно присутствие в техногенных илах портландита - минерала цемента и угольной золы, отсутствующего в фоновом аллювии и отложениях рек сельскохозяйственного района и, таким образом, являющегося индикатором техногенного воздействия.

Обычно в качестве показателя химической зрелости терригенно-минеральной ассоциации легкой фракции принято считать процентное содержание в ней кварца [4]. С этих позиций фоновый русловой аллювий (более «потрепанный», как писали в старой геологической литературе, гипергенными процессам) характеризуется средней химической зрелостью, а техногенные илы, являющиеся молодыми образованиями, закономерно отличаются низкой химической зрелостью.

Техногенное воздействие на водотоки обуславливает и существенную трансформацию минерального состава тяжелой фракции отложений (см. табл. 19), что особенно наглядно проявляется в значениях различных минералогических показателей и коэффициентов (табл. 21). Так, в тяжелой фракции фонового аллювия суммарная доля черных рудных минералов, роговой обманки и эпидота составляет более 65%, в донных отложениях рек агрорайона - уже менее 60%, ниже города - около 52%, в зоне влияния свалки - всего лишь 38% (рис. 4). Если для черных рудных минералов в целом отмечается некоторое колебание их содержания в изученных отложениях (можно лишь говорить о закономерном увеличении их количества в зоне влияния города, что, например, может быть связано с образованием в илах бурого железняка в результате окисления железосодержащих гидрогенных минералов), то в ряду фон-агрорайон-город-свалка наблюдается существенное снижение содержания роговой обманки и эпидота (типичных для природного аллювия Центральных районов России минералов [26]) (рис. 5).

Таблица 21. Минералогические показатели и коэффициенты (тяжелая фракция)

Район	Сумма устойчивых, %	ZTR-индекс Дж.Хьюберта*	Аутигенные/аллотигенные**	Ставролит/дистен
Фоновый	14,33	9,45	0,08	0,64
Сельскохозяйственный	12,21	7,73	0,12	0,92
Городской	21,09	12,91	0,38	0,33
Свалка	18,04	10,41	0,97	0,45

* Показатель высшей химической зрелости тяжелой фракции (суммарное процентное содержание химически самых устойчивых терригенных минералов – циркона, турмалина и рутила [4]); ** гидроокислы Fe/роговая обманка+гранат+эпидот.

Продолжение табл. 21

Район	Роговая обманка/эпидот (коэффициент влияния местных пород)	Гидроокислы Fe/черные рудные	Устойчивые/роговая обманка (коэффициент устойчивости)	Роговая обманка/дистен+ставролит
Фоновый	12,6	0,18	0,6	9,7
Сельскохозяйственный	11,8	0,29	0,5	8,6
Городской	3,7	0,44	1,5	2,4
Свалка	3	1,32	2	1,5

Продолжение табл. 21

Район	Минералы высокой гидродинамической устойчивости, % (1)	Минералы низкой гидродинамической устойчивости, % (2)	Отношение (1): (2)
Фоновый	8,58	48,37	0,18
Сельскохозяйственный	6,68	48,68	0,14
Городской	11,08	32,5	0,34
Свалка	8,53	22,65	0,38

Окончание табл. 21

Район	Минералы высокой миграционной способности, % (1)	Минералы низкой миграционной способности, % (2)	Отношение (1): (2)
Фоновый	21,56	5,06	4,3
Сельскохозяйственный	20,78	7,99	2,6
Городской	28,37	3,81	7,5
Свалка	27,2	2,41	11,3

Известно [3, 4, 12], что роговая обманка, эпидот, сфен и пироксены характеризуются низкой химической и физико-химической устойчивостью в зоне гипергенеза. В частности, сфен может разлагаться с образованием смеси из кальцита, кварца, рутила или анатаза [29]. Таким образом, указанные минералы, присутствующие в осадочном материала, активно разрушаются не только в ходе очистки сточных вод, но и в условиях техногенной обстановки осадконакопления. Одновременно в техногенных илах происходит заметный рост относительного содержания таких устойчивых в зоне гипергенеза минералов, как ставролит, дистен, рутил (часто ассоциирующихся друг с другом), анатаз, гранат.

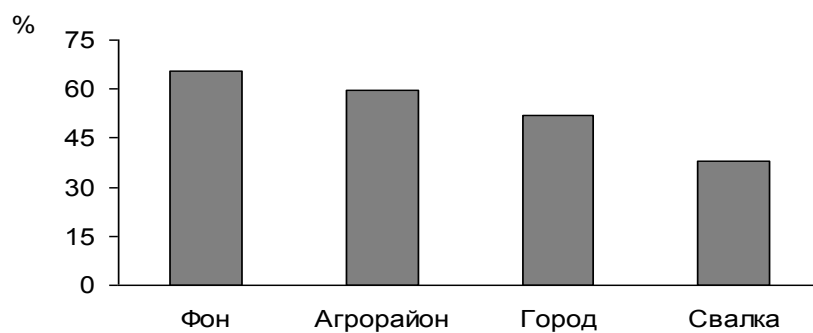


Рис. 4. Суммарное содержание черных рудных минералов, обыкновенной роговой обманки и эпидота в речных отложениях (бассейн Пахры).

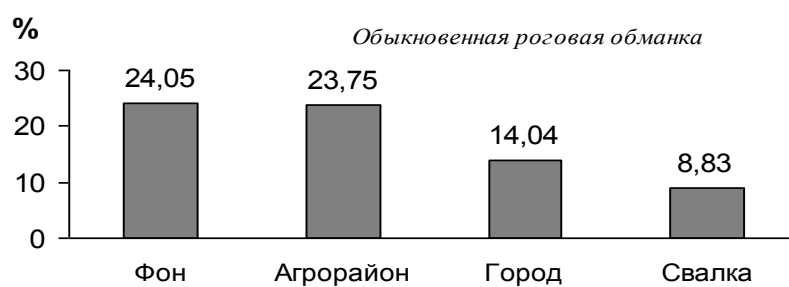
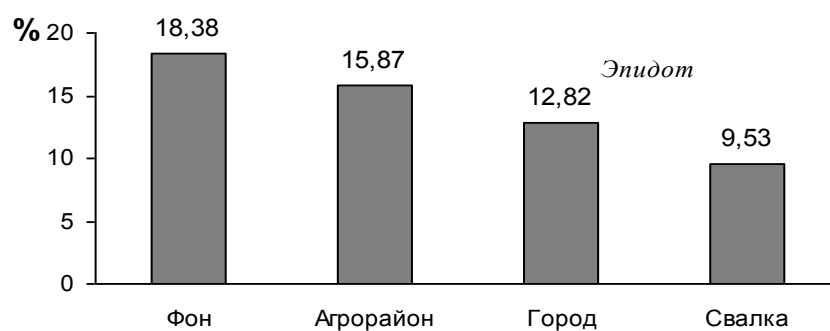


Рис. 5. Содержание эпидота и роговой обманки в донных отложениях.

Поскольку в условиях техногенеза поступление в реки железа всегда очень велико, то в ходе русловой миграции происходит его окисление и последующее выпадение в виде смеси оксидов и гидрооксидов железа, часто в виде коллоидных и метакolloидных масс (рис. 6). В ручьях и водоемах свалки этому способствует щелочная среда. Роль аморфных гидрооксидов железа в концентрировании многих химических элементов общеизвестна.

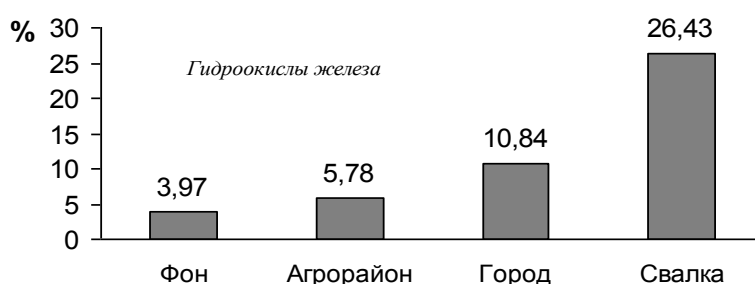


Рис. 6. Содержание гидрооксидов железа в донных отложениях.

Увеличение содержания анатаза в техногенных илах может являться следствием вторичных изменений в ходе осадконакопления глинистых минералов, а заметный рост (во всех освоенных районах) количества неидентифицируемых (группы «прочих») минералов может быть объяснен появлением различных новообразований и, очевидно, обломков техногенных материалов. Более низкие значения отношения ставролит/дистен в зонах влияния города и свалки свидетельствуют о том, что по сравнению с природным аллювием техногенные образования находятся в стадии активного постседиментационного преобразования. Увеличенное содержание в отложениях рек агроландшафтов апатита явно обусловлено применением здесь минеральных удобрений и, в определенной мере, кормовых добавок (в животноводстве). Установлено [14], что в природных условиях уменьшение значения коэффициента влияния местных пород отражает увеличение участия обломков местных третичных (и частично более древних) осадочных пород на состав четвертичных отложений. В нашем случае наблюдаемое резкое уменьшение значений указанного коэффициента от фоновых районов к городу и свалке явно свидетельствует о роли техногенного материала, техногенного материала, поступающего со сточными водами и поверхностным стоком с освоенных территорий. Дифференциально-термический анализ установил наличие в техногенных илах глинистых минералов (типа

монтмориллонита); в фоновом аллювии глинистый минерал на дифференциальной кривой практически не проявился.

В техногенных илах, развитых в Пахре, присутствует (обнаруживаемые макроскопически или под биноклем) многочисленные мелкие частицы шлака, бетона, искусственных битумных материалов, других строительных материалов, пластмассы и полиэтилена, а также угольная зола и пепел, кусочки резины, очень мелкие металлические фрагменты и обломки стекла т. д. Исследования речных отложений в районах крупных промышленно-урбанизированных центров Урала показали [84], что в зонах влияния угольных шахт в отложениях встречаются пепел, магнитные сферулы, частицы угля и шлаки; в районе металлургических заводов - металлические фрагменты, специфические шлаки, стекло, магнитные сферулы. В русловых отложениях р. Свислочи были выявлены обломки щелочного стекла, не образующиеся в природных условиях, источником которых являлась шлаковая подсыпка берегов реки [42]. В современных отложениях озера Эри идентифицированы 20 типов частиц антропогенного происхождения, которые встречались практически на всей его акватории [80]. Их типизация осуществлялась на основе цвета, блеска, формы, структуры, химического состава и других отличительных черт. Установлено, что одни частицы поступают из промышленных источников (наибольшее количество образуется при сжигании ископаемого угля и автомобильного топлива, другие представляют собой частички недожженного угля, причем некоторые из них схожи с частицами, образующимися при высокотемпературной трансформации пирита. Исследования показали, что накопление антропогенных частиц в отложениях озера началось в начале XX в.

Для техногенных илов типично присутствие асбестовых и искусственных волокон. К сожалению, их концентрирование, распределение и поведение в речных отложениях практически не изучены. В то же время, например, большая удельная поверхность асбестовых волокон предопределяет их высокую адсорбционную активность. Особенно хорошо на волокнах асбеста сорбируются гидроксиды щелочных и щелочноземельных металлов, а также некоторые макроэлементы. Как правило, адсорбционная способность асбеста к катионам в 2-3 раза больше, чем к анионам. При длительном нахождении в воде хризотил-асбест набухает (тем больше, чем меньше длина волокон), при этом адсорбционная способность его заметно возрастает. Набухание, судя по всему, интенсифицирует ионный обмен. В обводненной среде асбестовые волокна способны присоединять и удерживать на своей поверхности частицы цемента, молотого песка, извести и т. д. Волокна асбеста достаточно легко образуют с водой суспензию и активно проявляют колло-

идные свойства. В кислых растворах частицы хризотил-асбеста приобретают положительный, в щелочных - отрицательный заряд.

Таким образом, техногенные процессы трансформируют минеральный состав современных речных отложений. Указанная трансформация обусловлена особенностями минерального состава поступающего в реку осадочного материала и процессами, происходящими непосредственно в водотоке, что, в частности, подтверждается особенностями распределения таких образований, как карбонатные минералы и гидроокислы железа. Высокие содержания карбонатов и гидроокислов железа во многом определяют дальнейшие вторичные преобразования техногенных илов и, соответственно, поведение связанных с ними химических элементов. В общем случае донным отложениям загрязненных рек (техногенным илам) свойственны техногенные минеральные ассоциации, состав которых отличается от терригенно-минеральных ассоциаций, характерных фоновому русловому аллювию. Техногенные минеральные ассоциации характеризуются пониженным содержанием кварца, роговой обманки, эпидота, полевых шпатов, существенно увеличенным количеством карбонатных минералов, гидроокислов железа, лимонитизированных обломков и других аутигенных новообразований, апатита, дистена, присутствием глинистых минералов (может быть, новообразованного колломорфного глинистого вещества), муллита, портландита и других минералов, свойственных промышленным отходам, а также включениями техногенных (в том числе, искусственных) минеральных и органо-минеральных частиц. Особенности петрохимического состава техногенных илов (прежде всего, пониженное количество кремнезема и повышенные содержания глинозема, оксидов кальция, натрия и железа) во многом обусловлены их минеральным составом. Техногенные илы представляют собой осадочные образования, характеризующиеся (в сравнении с фоновым русловым аллювием) низкой и весьма низкой химической зрелостью и находящиеся на стадии активного постседиментационного преобразования, которые в значительной мере связаны с трансформацией карбонатов и гидроокислов железа.

4.4. Трансформация органического вещества речных отложений в зоне техногенного воздействия

В природных условиях органическое вещество речных отложений включает неизменные и частично измененные остатки тканей растений и животных (растительный детрит, корни, бактериальные и грибные клетки), продукты разложения их микроорганизмами, а также тонко рассеянное коллоидное вещество, которое генетически сходно с

распространенным в почвах и осадочных породах органическим веществом. Как правило, общее содержание органических веществ в фоновом аллювии невысокое. Например, в отложениях рек Европейской равнины содержания $C_{орг}$ достигают в песках 0,04-0,52%, в алевритах 0,34-1,55%, в пелитах 0,30-2,88% [26]. Минимальные содержания $C_{орг}$ характерны для песчаных русловых отложений (0,03-0,04%), максимальные - для старичных отложений (0,13-14,94%). Значения показателя потерь при прокаливании (ППП) в аллювиальных отложениях в фоновых условиях чаще всего варьируются в пределах 1-5% [73].

В зонах техногенного загрязнения в речных отложениях, особенно в техногенных илах, общее количество органического вещества значительно увеличивается [70, 73, 75]. Однако техногенное воздействие обуславливает не только рост количества органического вещества, но и существенное изменение (в сравнение с фоновыми отложениями) его качественной структуры. С этой точки зрения показательны результаты, полученные на р. Пахре в зоне влияния г. Подольска (Московская область). В данном случае важна не столько точная идентификация присутствующих в отложениях органических веществ (как известно, используемый пирофосфатный метод не вошел широко в практику, поскольку результаты анализа часто оказывались несопоставимыми с результатами исследований другими методами), а сколько установленная тенденция изменения структуры органического вещества илов.

Типичные русловые отложения (разнозернистые пески с небольшим содержанием глинистого материала), развитые на участках р. Пахры выше г. Подольска (местный фон), характеризуются невысоким содержанием органики, в них преобладают гумусовые вещества, доля труднорастворимой органики (глиногумусовый и детритный гумин, лигнин) невелика, а веществ, извлекаемых спиртобензольной вытяжкой («битумы, воскосмолы», т. е. жироподобные вещества, сейчас часто называемые липидами) - ничтожна (рис. 7, табл. 22). Очевидно, что подобная структура органического вещества, содержащегося в русловых песках, типична для фоновых условий. В техногенных илах - на фоне увеличения (в 2,5-4 раза) общего количества органического вещества - происходит рост абсолютного и относительного содержания жироподобных веществ и труднорастворимой органики. При этом относительная доля гумусовых веществ снижается, но происходит увеличение их абсолютного содержания (особенно гуминовых кислот, количество которых в илах в зоне ближнего воздействия стока города несколько преобладает над содержанием фульвокислот). Увеличение относительного содержания группы стойких органических соединений, судя по всему [4,5, 14, 16], - типичное для загрязненных водотоков явление. По мере удаления от г. Подольска в техногенных илах происходит уменьшение

общего содержания органических веществ в результате снижения главным образом количества труднорастворимой органики и гуминовых кислот. При этом наблюдается явное увеличение в составе органического вещества количества и относительной доли фульвокислот, уже доминирующих в составе гумусовых веществ илов. Интересно, что в дерново-подзолистых почвах в зонах техногенного загрязнения величина $C_T:C_\phi$ также уменьшается [13, 20].

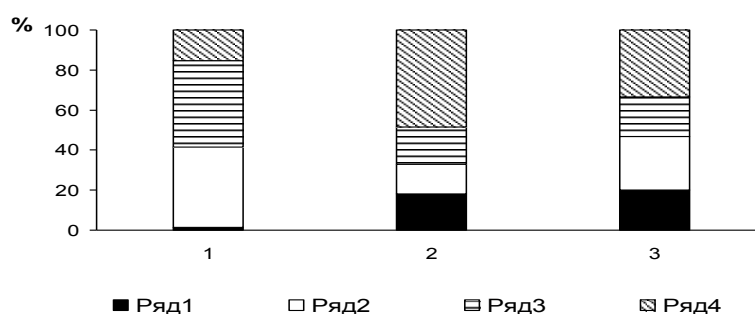


Рис. 7. Органическое вещество в русловых отложениях р. Пахры в зоне влияния города Подольска

1 - выше города (песок), 2 - 2 км ниже руч. Черного (техногенный ил), 3 - 9 км ниже устья руч. Черного (техногенный ил); ряд 1 - вещества, извлекаемые спиртобензольной вытяжкой, ряд 2 - фульвокислоты, ряд 3 - гуминовые кислоты, ряд 4 - остаток (труднорастворимая органика).

Аналогичное явление наблюдалось и для черноземов, загрязненных металлами [39]. Техногенное воздействие приводит к трансформации состава гумусовых веществ. Например, гуминовые и фульвокислоты в отложениях водоемов, принимающих промышленные сточные воды, содержали повышенное количество азота, серы и водорода и меньше кислорода в сравнении с типичными гумусовыми кислотами [83]. Для них была характерна меньшая общая кислотность и меньшее содержание карбоксильных групп.

Установленные изменения количества и структуры органического вещества, присутствующего в техногенных илах, безусловно, закономерны. Известно, что осадки городских сточных вод, являющиеся материальной основой формирующихся в зоне влияния промышленного города илов, обогащены протеинами, жирами, маслами, бензольными веществами, гуминовой кислотой, ПАУ и их кислородными и азотными производными, альфацеллюлозой, гемицеллюлозой, содержат ПХБ, диоксины и другие органические соединения [63, 68, 71].

Таблица 22. Органическое вещество в русловых отложениях р. Пахры в зоне влияния г. Подольска

Участок Пахры	Общее, C _{орг} , % (=100%)	Жироподобные вещества (липиды)*		Гумусовые вещества**							Остаток***		Степень гуми- фикации ОВ****
		C _{орг} , %	Доля, %	Сумма		Фульво- кислоты		Гуминовые кислоты		C _Г : C _Ф	C _{орг} , %	До- ля, %	
				C _{орг} , %	До- ля,%	C _{орг} , %	До- ля,%	C _{орг} , %	Доля, %				
Выше города)	0,65	0,01	1,5	0,54	83,1	0,26	40	0,28	43,1	1,1	0,10	15,4	43,1
2 км ниже Черного	2,53	0,46	18,2	0,84	33,2	0,37	14,6	0,47	18,6	1,3	1,23	48,6	18,6
9 км ниже Черного	1,65	0,33	20	0,77	46,7	0,44	26,7	0,33	20	0,8	0,55	33,3	20

Примечание. Выше города - песок слабглинистый; 2 км ниже руч. Черного - техногенный ил; 9 км ниже Черного - техногенный ил; * Спирто-бензольная вытяжка (1:1; экстракция в течение 20 час. при комнатной температуре), извлекает главным образом битумные (жироподобные) вещества (воски, смолы, жиры); ** пирофосфатная вытяжка (смесь пирофосфата натрия и NaOH, экстракция в течение 12 час., обработка проводилась 3-6 раз до осветления раствора), разделение гуминовых и фульвовых кислот осуществлялось по методике В.В. Пономаревой и Т.А. Плотниковой (1968); *** - остаток (труднорастворимая органика); **** (C_Г/C_{Общ}) x 100%, используется для оценки гумусного состояния почв (Гришина, Орлов, 1978); химико-аналитические исследования выполнены под руководством и участии Н.И. Разенковой.

С взвешенными веществами сточных вод и поверхностного стока с городских территорий в водотоки поступают разнообразные жироподобные вещества, мазуты и синтетические смолы, парафиновые и нафтенновые углеводороды, устойчивые компоненты искусственных нефтяных битумов, лигнин и другая техногенная органика [71]. В условиях загрязнения в илах могут накапливаться высшие жирные кислоты, особенно вследствие образования ими малорастворимых кальциевых и магниевых мыл [27]. Многие из выше названных веществ определяют токсикологическую опасность, физико-химические свойства и геохимические особенности техногенных илов.

Важную роль в формировании физических свойств, текстуры и структуры техногенных илов, их цвета и запаха играют нефтепродукты и различные компоненты искусственных нефтяных битумов, в огромных количествах поступающих в реки промышленно-урбанизированных районов. Так, изучение (совместно с А.Г. Назировым) распределения в отложениях р. Пахры битумоидов показало, что техногенные илы отличаются высокими содержаниями указанных соединений (табл. 23). Донные отложения р. Пахры ниже г. Подольска отличались также повышенными концентрациями СПАВ [11].

Таблица 23. Уровни содержания битумоидов в донных отложениях р. Пахры в зоне влияния г. Подольска

Место отбора проб	мг/кг	Характеристика отложений	Кол-во проб
100 м выше устья руч. Черного	40-115	Русловые илистые пески	3
50 м ниже устья руч. Черного*	800-10000	Техногенный ил	3
400 м ниже устья руч. Черного*	250-350	Техногенный ил	3

* По ручью осуществляется основной сброс сточных вод города.

Показательно, что в условиях местного фона русловые отложения характеризуются высокой степенью гумификации органического вещества; для активно формирующихся в зоне загрязнения (относительно «молодых») илов отмечается слабая степень гумификации, причем при удалении от города данный показатель имеет тенденцию к увеличению (см. табл. 22).

Таким образом, техногенные речные илы, формирующиеся в зоне воздействия промышленного города, характеризуются не только повышенным (в несколько раз по сравнению с фоновым аллювием) общим содержанием органического вещества, но и существенной трансформацией его качественного состава. Это, в первую очередь, проявляется в росте абсолютного и относительного содержания жироподобных веществ и труднорастворимой (кислотоустойчивой) органики. Относительное содержание гумусовых веществ в илах снижается, но наблюда-

ется увеличение их абсолютной концентрации. В зоне максимального техногенного воздействия содержание гуминовых кислот превышает количество фульвокислот. По мере удаления от источника загрязнения уменьшение общего содержания органических веществ в илах происходит в основном за счет снижения в них количества труднорастворимых органических соединений и гуминовых кислот; в составе гумусовых веществ илов уже преобладают фульвокислоты.

Наличие значительных количеств органических веществ и их деградация в техногенных илах определяют присутствие и образование свободных (спонтанных) газов. Действительно, при механическом воздействии на техногенные илы (например, при отборе проб илов с помощью бура) практически всегда наблюдался интенсивный процесс донного газовыделения. Возникновение в илах анаэробной (глеевой и/или сероводородной), безусловно, способствует интенсификации процессов метанообразования и денитрификации с образованием газообразного азота. В свою очередь, образующиеся газовые пузырьки играют определенную роль в переносе органических соединений из илов в водную массу.

5. Пространственное распределение химических элементов в речных отложениях

Особенности пространственного распределения химических элементов в речных отложениях рассматриваются на примере ситуаций, типичных для промышленно-урбанизированных районов Московской области. Анализ морфоструктурных (пространственных) особенностей строения потоков рассеяния химических элементов, фиксируемых донными отложениями (техногенными илами) рек, позволяет оценить дальность влияния (протяженность зон устойчивого загрязнения), выявить геохимические барьеры (наиболее критические с экологической точки зрения участки гидросети), установить пространственное соотношение распределения концентраций различных химических элементов, обусловленное различиями в интенсивности их миграции и источников поставки, оценить вероятность воздействия на водотоки следующего порядка и на исследуемый речной бассейн в целом. Приводимый ниже материал базируется на результатах геохимических съемок с шагом отбора проб донных отложений в 250 м (отбирался верхний литифицированный горизонт илов), выполненных в районе различных объектов. В отдельных случаях производилось сгущение (до 50-100 м) точек опробования (обычно на небольших водотоках и в местах их впадения в основную реку).

5.1. Распределение химических элементов в речных отложениях в зоне влияния промышленного города

Изучение химического состава донных отложений р. Пахры в зоне влияния Подольско-Щербинской агломерации свидетельствует о том, что характер пространственного распределения химических элементов всецело определяется типом техногенного воздействия, особенностями поставки поллютантов в водотоки, их геоморфологическими и гидрологическими параметрами (рис. 8).

Важнейшей особенностью пространственного распределения химических элементов в техногенных илах является значительная вариация их концентраций вниз по руслу реки. Наиболее ярко она проявляется для ведущих элементов геохимической ассоциации - Ag, Sn, Hg, Cd, Pb, Ni; в меньшей степени - для Cr, Cu, Zn (рис. 9-10). Химические элементы, отличающиеся менее интенсивным концентрированием в отложениях, характеризуются однообразным распределением (Co, P, V, Sr и др.).

В общем случае по источникам загрязнения и особенностям пространственного (латерального) распределения химических элементов в русловых отложениях в пределах изученного отрезка реки Пахры выделяется ряд участков (см. рис. 9-10):

1) Участок 1 - от верхней (по р. Пахре) границы г. Подольска до места впадения в Пахру руч. Беляевского. В пределах участка в реку поступает поверхностный (дождевой и талый) сток с территории пос. Дубровицы и непромышленного пригорода.

2) Участок 2 - от устья руч. Беляевского до руч. Больничного, который дренирует жилой микрорайон г. Подольска. Поступление поллютантов здесь осуществляется в основном по руч. Беляевскому с поверхностным стоком.

3) Участок 3 - от устья руч. Больничного до руч. Черного. Городская территория здесь представлена старой жилой застройкой, крупной промышленной зоной А и несколькими небольшими предприятиями. Основное поступление поллютантов осуществляется со сточными водами промзоны по руч. Больничный, а также с поверхностным стоком с городской территории.

4) Участок 4 - от устья руч. Черного до с. Покров. Это район размещения основных промышленных центров Подольско-Щербинской агломерации, сточные воды которых поступают в Пахру по системе ручьев. Основной объем сточных вод г. Подольска (с общегородских очистных сооружений) в реку Пахру осуществляется по ручью Черному.

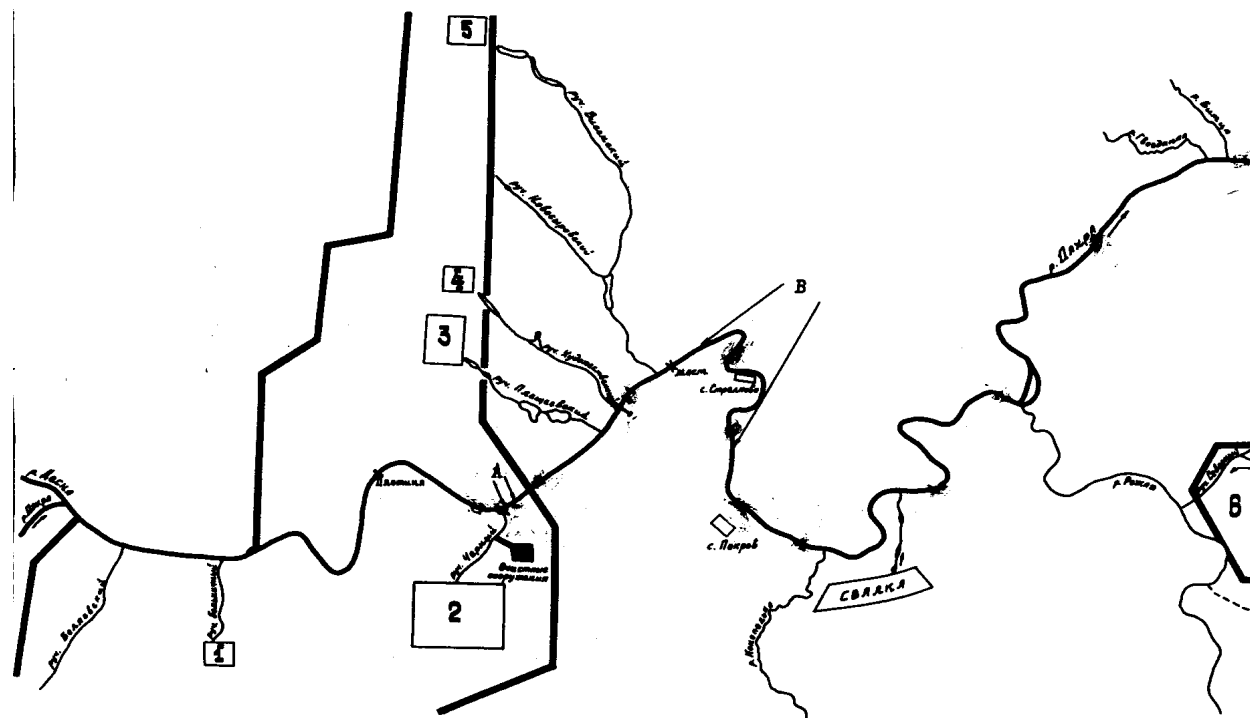


Рис. 8. Схема окрестностей г. Подольска (основные промышленные зоны: 1-4 – г. Подольск, 5 – г. Щербинка, 6 – г. Домодедово; участки детального опробования донных отложений: А – ниже устья руч. Черного, В – меандрирующий участок в районе с. Стрелково).

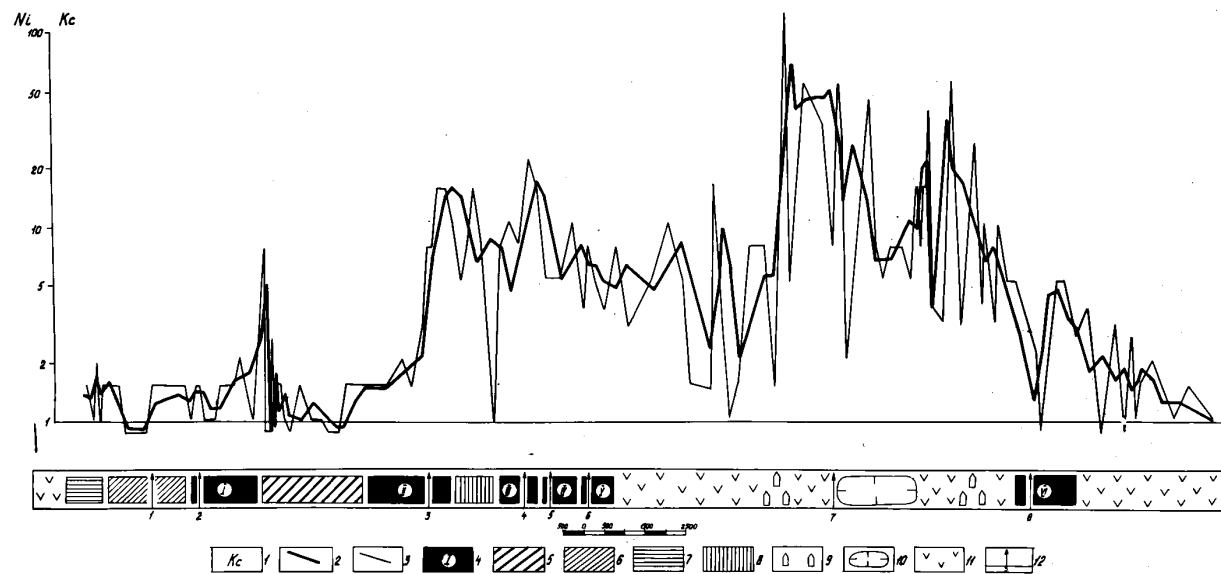


Рис. 9. Никель в техногенных илах р. Пахры в зоне влияния г. Подольска: 1 – коэффициент концентрации никеля относительно фоновое содержание; 2 – кривая распределения никеля по сглаженным данным; 3 – фактическое распределение никеля; 4 – промзоны; 5 – старая городская застройка; 6 – новая городская застройка; 7 – поселки городского типа; 8 – дачи; 9 – сельские населенные пункты; 10 – Щербинская свалка; 11 – луга; 12 – места впадения притоков в р. Пахру (1 – руч. Беляевский, 2 – руч. Больничный, 3 – руч. Черный, 4 – руч. Плещеевский, 5 – руч. Художественный, 6 – руч. Висенский, 7 – р. Канопелька, 8 – р. Рожая).

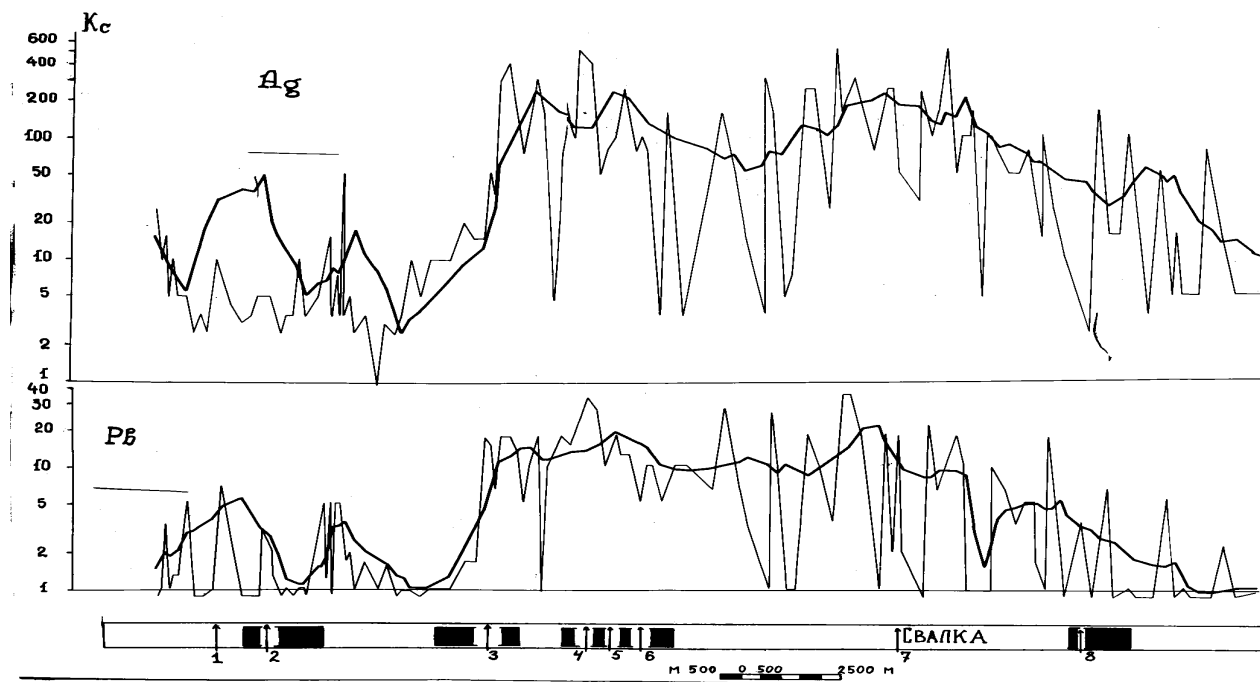


Рис. 10. Серебро и свинец в техногенных илах р. Пахры в зоне влияния г. Подольска: тонкая линия – фактическое распределение; жирная линия – по сложенным данным; КС – коэффициент концентрации относительно фона; стрелками показаны места впадения в р. Пахру притоков (1 – руч. Беляевский, 2 – руч. Больничный, 3 – руч. Черный, 4 – руч. Плещеевский, 5 – руч. Художественный, 6 – руч. Висенский, 7 – р. Канопелька, 8 – р. Рожая).

5) Участок 5 - от с. Покров до устья реки Конопельки (до верхней границы территории Щербинской свалки бытовых и промышленных отходов), который представляет собой типичный геохимический барьер.

6) Участок 6 - от устья р. Конопельки до устья р. Рожая, находящийся в зоне влияния Щербинской свалки отходов.

7) Участок 7 - ниже устья р. Рожай, в которую по руч. Северному поступают сточные воды г. Домодедово.

В пределах 1 и 2 участков русло р. Пахры выстлано главным образом слабоилстыми песчанистыми отложениями, в большей степени по своему морфологическому облику напоминающие типичные русловой аллювий. Лишь вблизи уреза спорадически фиксируется появление техногенных наилок и небольших линз техногенных илов. Последующие отрезки русла р. Пахры отличаются достаточно интенсивным развитием зон накопления техногенных илов и наилок.

Вертикальная мощность илов, например, в пределах 4 и 5 участков иногда достигает 1-1,2 м и даже больше; прирусловые отмели практически на всем протяжении сложены техногенными наилками. Техногенные илы широко развиты в ручьях (Больничный, Черный, Висенский, Художественный, Плещеевский и др.), принимающих сток с территории основных промышленных зон Подольско-Щербинской агломерации, а также в водоемах и ручьях, дренирующих Щербинскую свалку отходов.

Донные отложения реки в пределах участка 1 характеризуются в основном невысокими (относительно фона) содержаниями химических элементов. Исключение составляют серебро (K_C до 8-9) и ртуть (K_C до 7), для которых (наряду со свинцом) наблюдается более высокая вариация их содержаний (табл. 24) и определенные корреляционные связи, что, очевидно, указывает на единство источника их поступления в реку. В данном случае, фиксируемый донными отложениями невысокий уровень загрязнения водотока в пределах рассматриваемого участка русла формируется в основном за счет поступления поверхностного стока с городской территории (свинец) и стоков пос. Дубровицы (Hg, Ag и Cu могут быть связаны с влиянием расположенного здесь животноводческого хозяйства).

В речных отложениях в пределах участка 2 уровни содержания многих элементов заметно возрастают, причем наблюдаемые максимальные концентрации их закономерно приурочены к устью руч. Беляевского, по которому с городской территории поступают воды поверхностного стока, загрязненные промышленными выбросами и автомобильными выхлопами. Существенно увеличивается и неоднородность пространственного распределения химических элементов (табл. 24).

Таблица 24. Параметры распределения химических элементов в техногенных илах Пахры в зоне влияния Подольска

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

Продолжение табл. 24

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

* Коэффициент вариации, %.

Как и на предыдущем участке наиболее резко проявились техногенные аномалии серебра и ртути, а также свинца, в меньшей степени, - кобальта, меди, никеля, цинка. Относительно повышенные концентрации стронция и фосфора обусловлены, очевидно, природными факторами (выходы по коренным породам - известняков и доломитов). В общем случае протяженность техногенных геохимических аномалий невелика и уже на первых сотнях метров ниже устья ручья концентрации большинства элементов снижаются до фоновых уровней. Для пространственного распределения наиболее интенсивно накапливающихся в отложениях поллютантов (ведущих элементов установленной геохимической ассоциации) уже наблюдается высокая степень корреляции. Это указывает на единство их источника поступления (в основном со стоком

руч. Беляевского), схожесть механизмов миграции и накопления в отложениях. Показательно, что для Mo и V (слабо накапливающихся в отложениях элементов и тем самым не участвующих в формировании загрязнения) фиксируется достаточно выраженная отрицательная корреляция с группой ведущих поллютантов (табл. 25).

Таблица 25. Корреляционная матрица содержаний химических элементов в донных отложениях на участке 2

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

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

В пределах участка 3 основная масса техногенных наносов и связанных с ними поллютантов поступают в реку по руч. Больничному. В техногенных илах, формирующихся непосредственно в русле ручья, интенсивно накапливаются Hg ($K_C = 403$), Ag (46), в меньшей степени Zn, Sr, Pb, Bi, Sc, Ba (3-5), Cu, Co, Ni (1,5-3). Активное осаждение в пределах рассматриваемого участка р. Пахры техногенных наносов определяет своеобразную литологическую пестроту русла, когда в его пределах чередуются участки, сложенные типичным песчаным аллювием или техногенными илами; на небольших прирусловых отмелях распространены техногенные наилки. Существование указанной литологической пестроты отложений в существенной мере обуславливает значительную пространственную неоднородность распределения многих химических элементов в речных отложениях (табл. 24). В отдельных точках русла для некоторых металлы установлены очень высокие концентрации, в частности, для Hg (K_C до 2200), Ag (до 150), Sn (до 20). Как правило, для наиболее интенсивно накапливающихся химических элементов наблюдается хорошо выраженная пространственная корреляция распределения их концентраций. Протяженность установленных техногенных аномалий достаточно велика (до 3-4 км), хотя в конце рассматриваемого участка русла Пахры содержания многих поллютантов существенно снижаются.

В пределах протяженного участка 4, начиная от устья руч. Черно-го, по которому осуществляется сброс основных объемов сточных вод, образующихся в пределах Подольска, в сложении русла активное уча-

стие принимают техногенные илы. Как уже отмечалось, определенное количество сточных вод отводится в Пахру по системе впадающих в нее с левобережья ручьев, в руслах которых также интенсивно развиты илы с высокими концентрациями многих элементов (рис. 11).

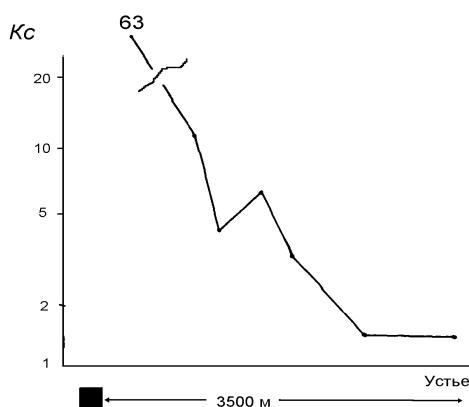


Рис. 11. Распределение олова в техногенных илах руч. Художественного (K_c - коэффициент концентрации; темный квадрат - завод по производству красок).

В сущности, это отрезок русла Пахры является основной зоной техногенного загрязнения, в пределах которой в речных водах стабильно отмечаются

высокие концентрации многих химических элементов и их соединений [64, 76]. Непосредственно в техногенных илах (как в ручьях, так и в р. Пахре) отмечается резкое повышение содержаний очень широкой группы химических элементов (табл. 9, 24). Наиболее интенсивные и протяженные аномалии фиксируются для Ag ($K_c=400-500$), Hg и Cd (до 100-150), Pb, Ni, Sn, Cu и In (до 20-40). В отличие от предыдущих участков русла реки, где содержания элементов в донных отложениях даже в соседних точках опробования варьировали от высокоаномальных до фоновых, здесь техногенные аномалии очень стабильны в пространстве. Например, K_c Cd здесь меняются в соседних точках опробования от 15-20 до 30-50 (иногда до 100), Ag - от 70 до 300-500, Sn - от 5-10 до 15-20, Hg от 10-15 до 40-50 (иногда до 70-100).

В целом химические элементы, входящие в техногенную геохимическую ассоциацию, характеризуются однородным пространственным распределением концентраций, на что указывают значения коэффициентов вариации (табл. 24), и очень высокой степенью корреляции (табл. 26). Неоднородность распределения возрастает лишь в нижней части описываемого участка, что может быть обусловлено литолого-геоморфологическим строением русла (резкие перегибы продольного профиля).

Таблица 26. Корреляционная матрица содержаний химических элементов в донных отложениях на участке 4

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

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

Таким образом, наличие мощного источника поставки техногенных наносов и поллютантов обусловило формирование в русле Пахры техногенных илов, характеризующихся высокими концентрациями широкой группы химических элементов, прежде всего, тяжелых металлов, их относительную стабильность пространственного распределения и высокую степень корреляции.

Речные отложения в пределах следующего участка 5 (непосредственно перед Щербинской свалкой), протяженность которого составляет немногим более 1 км, характеризуется высокими средними концентрациями Cd ($K_C = 786$), Ag (265), Hg (68), Ni (63), Pb (22), Cu (19), Sn (18), Cr (10) и повышенными содержаниями некоторых других элементов. Как правило, уровни концентрирования многих элементов здесь выше, нежели в отложениях на предыдущем участке реки (табл. 24), что обусловлено в основном геоморфологическим строением русла р. Пахры и наличием условий, способствующих аккумуляции транспортируемых рекой наносов и более интенсивному осаждению растворенных веществ (резкое выполаживание продольного профиля русла, наличие островов и затонин, интенсивное развитие в последних водной растительности, заметное сужение русла в месте впадения р. Конопельки, что создает подпор вод).

Отличительной особенностью описываемого участка речного русла является нарушение корреляционных связей между пространственным распределением химических элементов в донных отложениях, наличие которых было характерно для предыдущих участков р. Пахры. Несомненно, что на данном участке в выведении поллютантов из миграционного потока, кроме активно происходящих процессов седиментации, важную роль играет сорбция их раствора, образование и последующее осаждение коллоидов. Таким образом, геохимические аномалии, фиксируемые речными отложениями, формируются за счет дейст-

вия нескольких источников поступления в них поллютантов, что, очевидно, и обуславливает нарушение корреляционных связей между химическими элементами.

В пределах участка 6 (зона непосредственного влияния Щербинской свалки) наиболее высокие концентрации химических элементов закономерно приурочены к устью р. Конопельки. Непосредственно ниже свалки графики распределения элементов в илах остаются резко варьирующими, причем для всех элементов наблюдается тенденция к снижению их уровней содержания. В целом химические элементы отличаются положительной корреляцией распределения.

Влияние р. Рожая (участок 7), принимающей сток г. Домодедово, фиксируется небольшим ростом уровней содержания в речных отложениях Ag, Ni, Cd, Zn, Hg, Sn (см. табл. 24, рис. 9-10). Ниже р. Рожай, уже в отложениях р. Пахры, повышенные и слабо варьирующие концентрации практически всех указанных металлов, уменьшаясь, прослеживаются примерно на 3 км. Исключение составляют Ag, Sn и Cu, содержания которых все еще превышают фон. Пространственная корреляция между элементами в пределах изученного участка в целом выражена слабо.

Таким образом, общая протяженность техногенного геохимического потока (зоны техногенного загрязнения), фиксируемой по уровням накопления в речных отложениях химических элементов, составляет более 40 км. В его строении выделяется несколько специфических участков, характеризующихся свойственным только им особенностями концентрирования, пространственного распределения химических элементов в речных отложениях, что определяется своеобразием расположения источников загрязнения, особенностями литолого-геоморфологического строения русла и долины. Река Пахра характеризуется значительным уровнем техногенного загрязнения и его высокой степенью санитарно-токсикологической опасности (табл. 27).

Таблица 27. Оценка состояния р. Пахры в зоне влияния Подольско-Щербинской агломерации

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

5.2. Особенности распределения химических элементов в толще техногенных илов

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

На рис. 12 приведена литологическая схема первого участка и, в качестве типичного примера, схема площадного распределения меди в верхнем (0-20 см) слое русловых отложений. Как видим, данный участок отличается литологической пестротой отложений, особенно вблизи устья ручья, а также динамичным водным режимом и наличием зон струйных течений, приуроченных преимущественно к левому берегу Пахры. В целом зона смешения речных и сточных вод характеризуется мало благоприятными для аккумуляции материала условиями; здесь достаточно интенсивно проявлены процессы переформирования русла главным образом за счет перемещения русловых микроформ. Во многом отмеченные явления обусловлены граничным положением участка в зоне поступления мощного потока сточных вод ($1,6-1,8 \text{ м}^3/\text{сут.}$ со скоростью $1-1,5 \text{ м/сек.}$) из руч. Черного в р. Пахру. Наиболее интенсивное осаждение осадочного материала приурочено к острову-отмели, а также к правому берегу Пахры, более отмелому и с более спокойным режимом течения. Нижняя по течению часть исследуемого участка реки характеризуется уже установившимся режимом течения, что, в частности, нашло отражение в развитии здесь практически сплошной зоны техногенных илов, практически полностью выстилающих речное русло (в среднем вертикальная мощность илов колеблется в пределах 30-50 см).

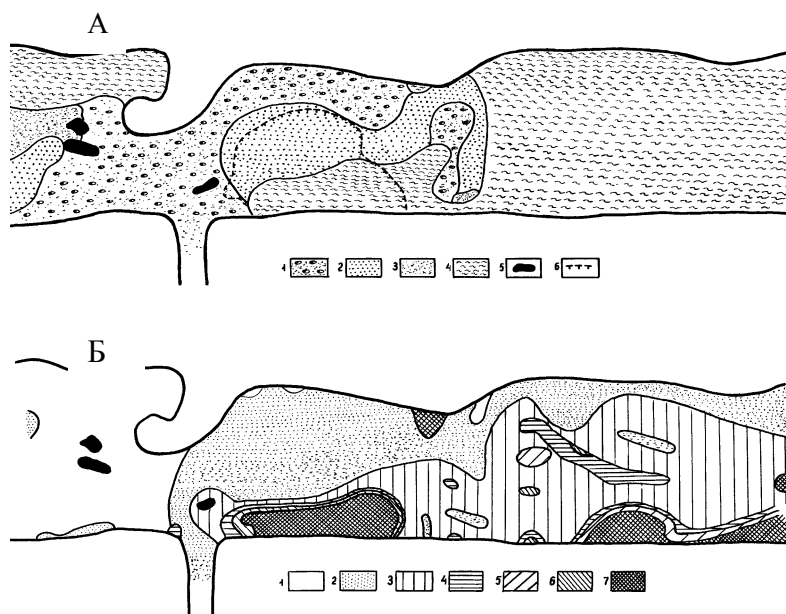


Рис. 12. Литологическая схема (А) и распределение меди (Б) в донных отложениях р. Пахры в зоне смешения сточных и речных вод.

А: 1 - гравийно-галечные отложения с песчаным заполнителем, 2 - крупнозернистые пески, 3 - тонкие илистые пески, 4 - техногенный ил, 5 - острова, 6 - граница отмели;

Б: 1 - 7 - коэффициенты концентрации меди (1 - менее 1,5; 2 - 1,5-3; 3 - 3-6; 4 - 6-9; 5 - 9-12; 6 - 12-15; 7 - более 15)

Непосредственно ниже устья ручья наиболее высокие содержания химических элементов приурочены к отмели и к правобережной части реки. В грубых речных отложениях, отвечающих зоне наиболее значимых течений, наблюдаются относительно невысокие (по сравнению с фоном) концентрации загрязнителей. Для нижней части изученного участка, которая фиксируется по появлению песчано-илистых и илистых отложений, характерно широкое в площадном отношении развитие отложений с высокими и очень высокими содержаниями многих химических элементов (Hg, Ag, Cd, Sn, Pb, Cu и др.). В общем случае наблюдается значительное превышение уровней содержания элементов в отложениях реки ниже устья ручья по сравнению с участками русла, расположенными выше ручья. В данном случае формирование геохимических аномалий связано главным образом с процессами гидравлического осаждения поступающей в составе сточных вод взвеси, обога-

щенной химическими элементами. Наиболее интенсивные зоны осаждения осадочного материала связаны с участками замедления течения, что проявляется в накоплении песчано-илистых и илистых отложений, в свою очередь отличающихся более высокими содержаниями химических элементов. Таким образом, даже в сложных и динамичных условиях зоны смешения сточных и речных вод происходит активная седиментация обогащенного многими химическими элементами осадочного материала и формирование устойчивых зон техногенного загрязнения.

На рис. 13 приведена литологическая схема второго изученного участка и схема площадного распределения Cu и Pb в верхнем (0-20 см) слое русловых отложений. Как отмечено ранее, участок представляет типичный для малых равнинных рек меандрирующий отрезок русла с развитием свободных сегментных излучин. Стрежень реки прослеживается по развитию лентовидной полосы отложений грубого состава. Наибольшее развитие техногенные илы получили в районе первого колена вершины первой по течению излучины. В месте наименьшей ширины русла ранее существовала плотина, что и отразилось на более широком развитии в реке илистых и песчано-илистых русловых отложений выше этого створа.

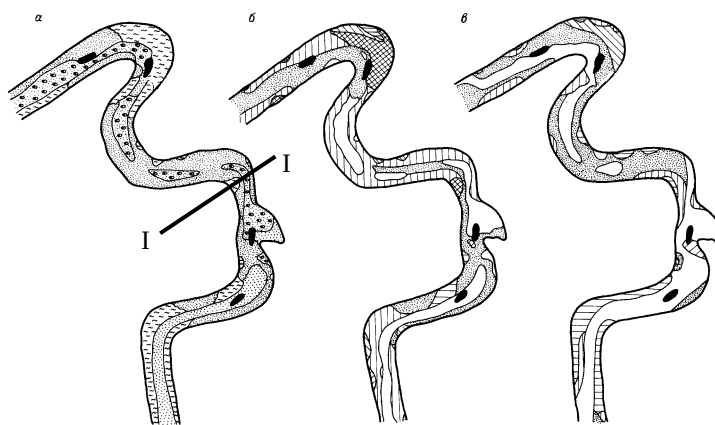


Рис. 13. Литологическая схема (а) и распределение меди (б) и свинца (в) в донных отложениях р. Пахры ниже г. Подольска (условные обозначения см. на рис. 13; I - I - место расположения бывшей плотины).

Особенности распределения химических элементов в отложениях рассматриваемого участка реки в целом близки таковым в пределах зо-

ны смещения сточных и речных вод, хотя в большей степени уже определяется литолого-геоморфологическим строением речного русла. Например, практически для всех химических элементов зона самых высоких концентраций приурочена к вершине и крыльям первой излучины, где отмечены мощные скопления техногенных илов (до 1 м и более).

Интенсивная аккумуляция осадочного материала у вогнутого берега реки может быть объяснена особенностями трансформации скоростного поля водного потока, входящего после длинного прямолинейного участка русла в пределы меандрирующего участка. Русло реки, тяготеющее к левому берегу, до излучины характеризуется меньшими глубинами, наличием отмелей и островов, что приводит к замедлению здесь скоростей потока, когда торможение, вызванное бортом русла, складывается с торможением, вызванным его дном. Именно в этой зоне и происходит интенсивное накопление руслообразующих фракций аллювия. Кроме того, левый прямолинейный берег реки характеризуется интенсивным развитием водной растительности, которая прослеживается далеко вниз по реке и достигает своего максимального развития именно у вогнутого берега первой излучины, что, как отмечалось выше, также способствует аккумуляции речного материала. Существовавшая в прежнее время на реке плотина, игравшая роль своеобразного барьера, также способствовала резкому замедлению общего течения реки при вхождении водного потока в пределы меандрирующего участка, что проявилось и на особенностях площадного распределения химических элементов в русловых отложениях. Так, если на участке русла до бывшей плотины преобладают илистые отложения с более высокими концентрациями химических элементов, то ниже плотины уже явно доминируют песчаные отложения с меньшими содержаниями поллютантов.

Вертикальная стратификация илов, особенно в местах их наибольшего накопления, а также вторичное перераспределение химических элементов в толще отложений отражаются в особенностях вертикального распределения поллютантов., свидетельствующего о том, что в илах, очевидно, формируются активные физико-химические микрозоны, различающиеся своим геохимическим эффектом. Это проявляется в неоднородном («пилообразном») вертикальном распределении концентраций металлов, проявляющемся в чередовании слоев с пониженным и повышенным их содержанием.

Как правило, наиболее высокие уровни химических элементов приурочены к верхним слоям илов, а вниз по профилю их содержания снижаются. Это может быть связано с более существенной переработкой нижней толщи илов диагенетическими процессами (минерализация органического вещества, разубоживание природным аллювием, верти-

кальная и латеральная миграция, в том числе с фильтрационным потоком вод и т. д.), обуславливающих переход поллютантов в верхние горизонты отложений и в подрусловые воды.

5.3. Роль геоморфологических факторов в распределении илов и связанных с ними химических элементов

Морфология речного русла является важным фактором, определяющим особенности локализации техногенных илов и связанных с ними химических элементов. С рассматриваемой точки зрения особое значение имеет строение устьевой зоны водотоков, принимающих сточные воды, характер продольного профиля и наличие озеровидных (в том числе искусственных) расширений русла и речной долины.

Ситуация, изученная в зоне влияния г. Троицка, представляет собой типичный пример широко распространенного на практике сопряжения: источник загрязнения (город, сточные воды которого поступают на общегородские очистные сооружения) - ручей, принимающий сточные воды, сбрасываемые с очистных сооружений - малая река, в которую впадает ручей, принимающий сточные воды.

Сточные воды г. Троицка после обработки на очистных сооружениях сбрасываются в руч. Оранка, который впадает (примерно 2,5 км ниже места поступления стоков) в р. Пахру. Долина ручья имеет овальную форму, с резким сужением к устью, борта ее высокие и довольно крутые, днище плоское, шириной до 5-20 м, меандрирующее русло вреzano в него на 0,3-0,5 м. Во время паводков водный поток заливает все днище. Продольный профиль ручья в средней части характеризуется значительным уклоном; при выходе на высокую пойму Пахры происходит его резкое выполаживание. Водный сток ручья более чем на 90% формируется за счет поступающих в него сточных вод (порядка 10-12 тыс. м³/сут.). Водосбор ручья практически полностью залесен, что обуславливает минимальное поступление рыхлого материала в водоток с его бортов. Современные русловые отложения представлены типичными техногенными илами мощностью до 0,5-0,8 м. Расчеты показывают, что со сточными водами в ручей поступает порядка 200 т/год твердого материала техногенного материала. В русле и на пойме ручья аккумуляровано до 3000 т техногенных илов; очевидно, что примерно такое же количество техногенных наносов вынесено в р. Пахру.

Анализ особенностей пространственного распределения химических элементов в техногенных илах, выстилающих русло ручья, показывает следующее. Прежде всего, химические элементы, концентри-

рующиеся в илах, отличаются резко неоднородным пространственным распределением, что наглядно иллюстрируется графиками фактического распределения элементов (рис. 14) и значениями коэффициентов вариации, рассчитанными для всего прослеженного потока (на участке от места сброса стоков до устьевой зоны ручья включительно) (табл. 28).

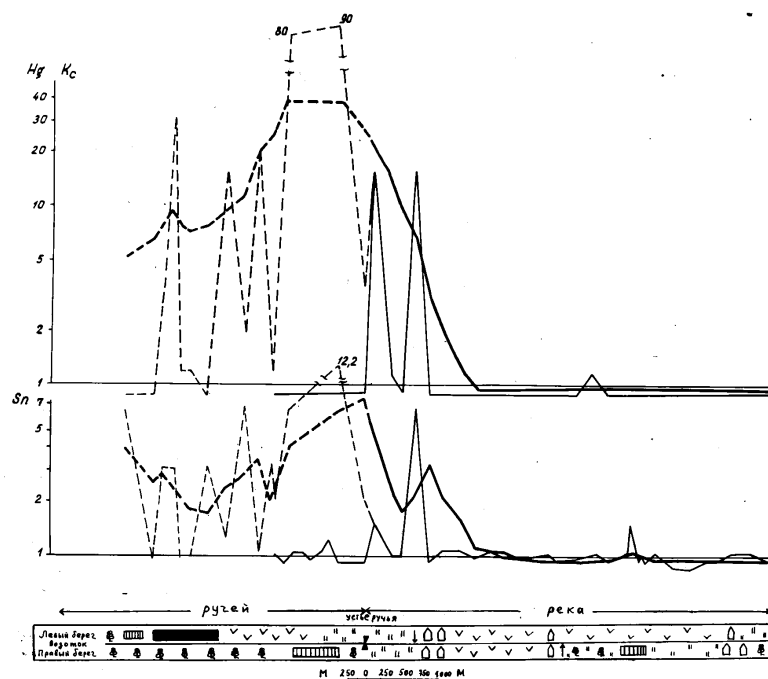


Рис. 14. Ртуть и олово в донных отложениях руч. Оранки и р. Пахры в зоне влияния г. Троицка (K_C – коэффициент концентрации относительно фона; тонкий пунктир – фактическое распределение металлов в отложениях руч. Оранки, тонкая сплошная линия – распределение металлов в отложениях р. Пахры; жирная пунктирная линия – кривая распределения металлов в отложениях Оранки по сглаженным данным, жирная сплошная линия – кривая распределения металлов в отложениях Пахры по сглаженным данным).

В отдельных точках русла Оранки концентрации металлов в илах достигают очень высоких значений (например, K_C серебра составляют 400-1000, кадмия 100-200, ртути до 90). По интенсивности концентрирования элементов и характеру пространственных изменений их концентраций в структуре потока рассеяния, фиксируемого техногенными илами, наблюдается определенная зональность, т. е., в данном случае,

существование участков русла со специфичным распределением (поведением) элементов в донных отложениях, что особенно хорошо видно на графиках, построенных по сглаженным данным. Выявленная зональность определяется особенностями геоморфологического строения долины и русла ручья и наличием зоны смещения сточных и речных вод, в существенной мере предопределяющих особенности осаждения техногенного материала и связанных с ним химических элементов.

Таблица 28. Средние параметры распределения химических элементов в техногенных илах в зоне влияния г. Троицка

Элемент	Среднее значение K_c	Коэффициент концентрации, %
Серебро	91	204
Кадмий	17	328
Ртуть	7	268
Медь	3,1	112
Цинк	2,7	126
Висмут	2,2	214
Свинец	2,2	171
Олово	2	125
Стронций	1,8	58
Z_c	120	

В илах верхней и средней части ручья (отличающейся значительным уклоном продольного профиля) наблюдается неравномерное распределение практически всех элементов (за исключением Pb). При выходе ручья на высокую пойму Пахры происходит резкое выполаживание его продольного профиля, что обуславливает формирование здесь латерального геохимического (преимущественно седиментационного) барьера и создание условий благоприятных для аккумуляции (гидравлического осаждения) переносимых ручьем техногенных наносов, обогащенных химическими элементами (табл. 29, рис. 15).

Таблица 29. Интенсивность накопления химических элементов илами на предустьевом геохимическом барьере

Элемент	K_c до барьера	K_c на барьере	K_c после барьера	Геохимическая интенсивность барьера
Ag	140	600	25	4,3
Cd	18	188	1,1	10,4
Hg	6	58	1,3	9,7
Bi	5,4	13	1,1	2,4
Cu	5	13	2	2,6
Pb	3,5	4	1,5	1,1
Zn	3,1	11	2	3,6
Sn	2,5	7	1,2	2,6
Sr	2,5	4	1,5	1,6
Z_c	178	890	28	5

Определенную роль, очевидно, играют процессы сорбции и соосаждения металлов. Все это приводит к заметному накоплению в донных отложениях в пределах геохимического барьера практически всех химических элементов, поступающих в ручей со сточными водами. Исключение составляет свинец, практически не накапливающийся на барьере.

Для распределения большинства химических элементов в илах в пределах ручья на фоне высокой пространственной неоднородности распределения (варьирования) их концентраций характерна очень высокая степень корреляции (табл. 30). Это свидетельствует о том, элементы мигрируют синхронно, единым потоком, что, в свою очередь, является следствием единства источника (очистные сооружения г. Троицка) и общности режима их поступления в ручей. В определенной мере исключение составляет свинец, для которого не прослеживаются корреляционные связи с некоторыми элементами. Очевидно, что он поступает не только со сточными водами, сбрасываемыми с очистных сооружений города, но и в составе поверхностного стока (выхлопы автомобильного транспорта).

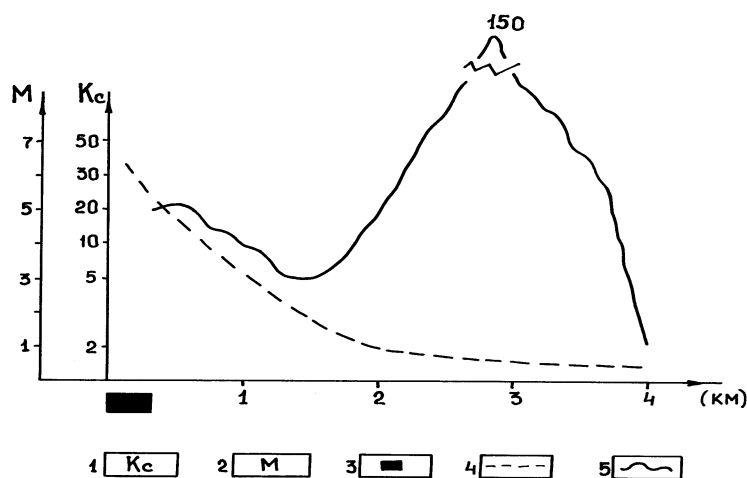


Рис. 15. Кадмий в донных отложениях руч. Оранка, принимающего сточные воды г. Троицкого [73]

1 - коэффициент концентрации кадмия; 2 - превышения над урезом устья ручья (метры); 3 - город; 4 - линия продольного профиля ручья; 5 - распределение значений коэффициента концентрации кадмия

Таблица 30. Корреляционная матрица содержаний химических элементов в техногенных илах в зоне влияния Троицка

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

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

В зоне смешения сточных и речных вод также формируется геохимический (сорбционно-седиментационный) барьер. По особенностям прохождения данного барьера химические элементы можно разделить на ряд групп. В первую группу входят Zn, Ag и Pb, повышенные (аномальные) содержания которых в илах р. Пахры прослеживаются наиболее далеко (до 5-6 км вниз по руслу Пахры). Вторую группу составляют Cd, Hg, Bi, Sn, аномальные концентрации которых наблюдаются на первых 500-700 м ниже места впадения ручья в реку, т. е. практически только в зоне смешения. В третью группу входят Cu, Sr и P, интенсивность концентрирования которых после зоны смешения практически не меняется.

Таким образом, в небольших водотоках, служащих приемниками сточных вод, при определенных геоморфологических условиях, предопределяющих возникновение геохимических (преимущественно седиментационных) барьеров, за относительно короткое время (20-25 лет) могут формироваться зоны интенсивного загрязнения. При существующих темпах поступления поллютантов в руч. Оранку следует ожидать распространения существующей здесь зоны загрязнения вниз по течению (т. е. в р. Пахру), в частности, за счет вторичного переотложения донных отложений (особенно в периоды паводков и половодий) и миграции элементов в растворе и в составе тонкой (коллоидной) взвеси.

Город Апрелевка расположен в верховьях руч. Свинорье (длиной 8,5 км), впадающего в р. Незнайку. В среднем течении ручей протекает через пруды, играющих роль своеобразных отстойников. Сток ручья в значительной мере формируется за счет поступления в него бытового стока города и сточных вод химического завода. В отличие от руч. Оранки руч. Свинорье характеризуется большей протяженностью, более выположенным продольным профилем и большим водосбором, занятым главным образом сельскохозяйственными угодьями.

Главной особенностью пространственного распределения химических элементов в донных отложениях является резко выраженная

пространственная неоднородность (табл. 31, рис. 16), которая в значительной степени определяется геоморфологическим строением русла руч. Свинорье (наличие прудов и своеобразное строение устьевой зоны).

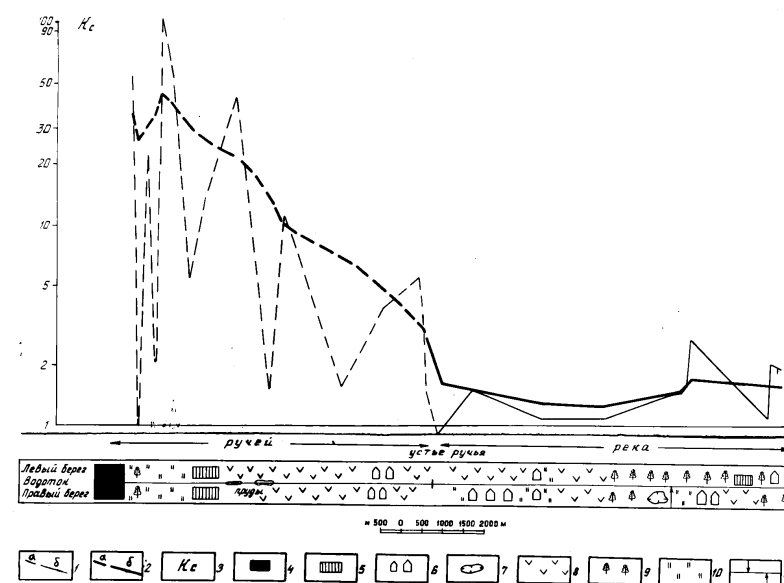


Рис. 16. Никель в донных отложениях руч. Свинорье и р. Незнайки в зоне влияния г. Апрелевки (1 – фактическое распределение никеля а) в донных отложениях Свинорье, б) в отложениях Незнайки; 2 – кривая распределение никеля по сглаженным данным: а) в руч. Свинорье, б) в р. Незнайке; 3 – коэффициент концентрации никеля относительно фона; 4 – г. Апрелевка; 5 – рекреационные объекты; 6 – сельские населенные пункты; 7 – пруды; 8 – агроугодья; 9 – лес; 10 – луга; 11 – места впадения притоков).

Участок ручья до прудов характеризуется достаточно интенсивным накоплением техногенных илов и, соответственно, наиболее высокими концентрациями в них элементов, отличающихся значимыми корреляционными связями (табл. 32). Пруды, являющиеся геохимическими (сорбционно-седиментационными) барьерами, перехватывают существенную часть транспортируемых потоком техногенных наносов, что существенно изменяет уровни содержания химических элементов и существующие между ними корреляционные связи.

Таблица 31. Средние параметры распределения химических элементов в донных отложениях руч. Свинорье и р. Незнайки в зоне влияния г. Апрелевки

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

Таблица 32. Корреляционная матрица содержаний химических элементов в донных отложениях в зоне влияния г. Апрелевки

1) в р. Свинорье (участок до прудов)

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

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

2) Участок в р. Незнайке

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

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

Отложения, развитые на участке русла непосредственно ниже прудов и в предустьевой части руч. Свинорье, отличаются невысокими (относительно фона) содержаниями многих химических элементов (за исключением Ni и Ag) и более однородным убыванием вниз по течению. В устье ручья наблюдается резкое уменьшение концентраций всех исследуемых элементов, что связано как с естественным «затуханием» техногенных аномалий, так и с особенностями морфологии устья, имеющего «трубообразную» форму, что предопределяет здесь преобла-

дающее накопление грубых песков. Непосредственно в р. Незнайке в маломощных и спорадически распространенных илах содержания элементов (за исключением Ag) приближаются к фону, а корреляционные связи между ними выражены слабее, нежели на предыдущих участках русла (они наблюдаются для элементов, явно поступающих со сточными водами). Коэффициенты вариации большинства элементов колеблются в пределах 30-70%; исключение составляет ртуть (270%).

Рассмотренная выше своеобразная зональность в распределении химических элементов в русловых отложениях проявляется и в характере пространственного изменения ассоциаций, их количественных и качественных параметров (табл. 33). Очевидно, что слабоинтенсивные аномалии некоторых элементов ниже прудов формируются преимущественно за счет процессов сорбции и вторичного переотложения наносов, аккумулирующихся в прудах.

Таблица 33. Пространственная дифференциация геохимических ассоциаций в техногенных илах в зоне влияния г. Апрелевка

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

Таким образом, в малых водотоках интенсивность латеральной миграции и соответственно особенности пространственного распределения химических элементов в донных отложениях в зоне влияния техногенных источников загрязнения в значительной степени определяются геоморфологическим строением русла и долины, в том числе, наличием озеровидных расширений (искусственных прудов), а также морфологией устьевой зоны водотоков, определяющей возможность перехода поллютантов в реку следующего порядка.

Создание в устьевых зонах ручьев, являющихся во многих городах приемниками сточных вод, искусственных прудов-отстойников будет, безусловно, способствовать снижению поступления поллютантов в основной водоток. В частности, интенсивным накоплением широкой группы химических элементов характеризуются техногенные илы очистных сооружений поверхностного стока г. Москвы, в которых наиболее высокие коэффициенты концентрации характерны для Ag, Cd, Cu, Hg и ряда других элементов (табл. 34). Естественно, что эффективное функционирование подобных прудов-отстойников возможно только лишь при периодической очистке их от накопившихся техногенных илов с обязательным обезвреживанием последних.

Таблица 34. Геохимические ассоциации в техногенных илах очистных сооружений поверхностного стока в г. Москве (рассчитано по данным МОМГЭ, полученным в первой половине 1980-х гг.)

Объект	Коэффициенты концентрации					Zc (R)
	> 100	100 - 30	30 - 10	10 - 3	3 – 1,5	
Пруды-отстойники						
Нищенка	Ag ₁₅₀₀ -Cu ₃₄₈ -Cd ₁₀₀	Sr ₄₂	W ₂₆ -(Sn-Zn) ₁₉ -(Ni-Pb) ₁₅ -Ba ₁₄ -Cr ₁₃	Sb-Mo-Co-Bi-P	Be-V-Ti-Li	2125 (54,1)
Хапиловка	Ag ₉₀₀ -Cd ₃₈₃ -V ₂₈₀ -Hg ₁₂₅	-	Ni ₂₆ -Zn ₂₄ -(Sr-Pb) ₁₅ -(Mo-Cu) ₁₄	W-Ba-Co-Cr-Sn-Bi-P	Mn	1816 (46,4)
Тушино	Hg ₁₂₅₀ -Cd ₆₆₆ -Ag ₂₅₀ -Co ₁₀₂	Mo ₉₀ -Ni ₇₉ -W ₆₂ -Cr ₃₉	Cu ₁₆ -Sn ₁₅	Pb-Sb-Zn-Bi-Ba	Sr-Ti	2582 (65,5)
Копытовка	Ag ₁₅₀	-	Pb ₁₄ -Zn ₁₀	Cr-Sn-W-Cd-Sb-Cu-Bi-Sr-	Ba-Ni-Co-P-	208 (6,2)
Щитовые заграждения						
Чура	Ag ₃₅₀	-	Cd ₁₁ -Sb ₁₀	Cu-Bi-Zn-Ni-Cr-Sn-Sr-Pb-Mo-Co-Ba-W	P-Mn-Li-Be	421 (11,5)
Пресня	-	Ag ₅₀	-	Cd-Sb-Sn-Ni-Zn-Bi-Mo-W-Cu	Ba-Li-Co-Cr	90 (3,2)
Таракановка	-	Ag ₉₉	Pb ₁₇	Sn-Mo-Cr-Zn-Ni-Sb-W-Bi-Cu-Mn-Sr	Ba-Li-Co	162 (5)
Устьевые участки водотоков						
Черемнянка	-	-	Ag ₁₅	Cu-Co-Cd-Sb-Zn-Cr-Bi-Ni	P-Mn-Sn-Ti	51 (2,3)
Лихоборка	Ag ₂₅₀	-	-	Cd-Sb-Bi-Cu-Pb-Sn-Zn-W	Ba-Sr-Cr-Zr-V-Co-Ti-Ni	290 (8,2)
Ичка	-	Ag ₉₉	Ni ₁₆ -Sb ₁₀	Cd-P-Co-Cr-Zn	W-Sn-Mn-Mo-Ti-Be-Zr	150 (4,7)
Городня	-	-	Ag ₁₅	Sb-Co-Cd-Bi	P-Ba-Zn-Cu-Ti	36 (1,9)
Сетунь	-	-	Ag ₁₁	Cd-Sb-P	Bi-Sr	25 (1,6)
Сходня	-	-	-	Cd-Sb-Bi-Ag	Co-W-Sr	20 (1,5)

6. Техногенные илы как вторичный источник загрязнения речных систем

Техногенные илы, являясь концентраторами основной массы поллютантов, в прогнозе являются источником вторичного загрязнения водной массы; они способны также оказывать прямое негативное воздействие на живые организмы. В результате разнообразных физико-химических и биохимических процессов, протекающих в донных отложениях и на границе придонная вода/ил, химические элементы и их соединения могут высвобождаться в водную фазу.

Даже в естественных условиях донные отложения, представляя собой открытую систему, находятся в непрерывном материальном обмене с прилегающими к ним слоями воды. Известны случаи, когда после полного прекращения сброса сточных вод в водотоки, техногенные илы являлись серьезным источником поступления широкой группы поллютантов в поверхностные воды и их экстремально высокого накопления в гидробионтах. С этой точки зрения большое значение имеет изучение состава иловых вод и физико-химических форм нахождения химических элементов в донных отложениях.

6.1. Формы нахождения металлов в техногенных илах

В техногенных илах, формирующихся в р. Пахре в зоне влияния г. Подольска, условиях загрязнения тяжелые металлы накапливаются преимущественно (до 65-90% от валового содержания) в подвижных и относительно подвижных формах (сорбционно-карбонатных, органоминеральных, гидроксидных). Как правило, наиболее устойчивые их формы нахождения - кристаллические и особенно силикатные - в зоне влияния города обычно имеют подчиненное значение. Очень показательным является существенное различие баланса основных групп форм нахождения в фоновых отложениях и в техногенных илах (табл. 35).

Вблизи города в илах преобладают сорбционно-карбонатные формы Ni (до 35-50% от вала) и Cd (до 58-68%), органоминеральные формы Cu (34-35%), гидроксидные формы Pb (39-40%). В ходе русловой миграции в отложениях происходит не только закономерное снижение валовых концентраций металлов, но и изменение баланса их форм нахождения, что связано как с трансформацией вещества илов гипергенными процессами, так и с разубоживанием техногенных наносов природным аллювием. Так, вниз по течению для Cu наблюдается значительное увеличение относительной доли сорбционно-карбонатных форм (с 10-22% вблизи источника до 66% в краевой части зоны загрязнения)

Таблица 35. Формы нахождения металлов в донных отложениях р. Пахры в зоне влияния г. Подольска

Участок отбора проб в р. Пахре	Вал, мг/кг	Основные группы форм нахождения металлов									
		Сорбционно-карбонатные		Органоми-неральные		Гидро-ксидные		Кристалли-ческие		Силикат-ные	
		мг/кг*	%**	мг/кг*	%**	мг/кг*	%**	мг/кг*	%**	мг/кг*	%**
Никель											
Выше города (местный фон)	24	9,29	38,7	4,63	19,3	2,76	11,5	4,94	20,6	2,38	9,9
Устье руч. Черного	67	35,31	52,7	5,7	8,5	12,39	18,5	8,17	12,2	5,43	8,1
0,4-0,9 км ниже устья Черного	157	55,11	35,1	13,34	8,5	24,65	15,7	18,37	11,7	45,53	29
4 км ниже руч. Черного	45	22,23	49,4	4,32	9,6	6,93	15,4	6,35	14,1	5,17	11,5
Зона влияния Щербинской свалки	35	13,3	38	0,49	1,4	5,32	15,2	5,21	14,9	10,68	30,5
2-3 км ниже устья р. Рожай	16	7,15	44,7	2,10	13,1	2,8	17,5	3,09	19,3	0,86	5,4
Медь											
Выше города (местный фон)	40	11,56	28,9	18,56	46,4	3,76	9,4	5,56	13,9	0,56	1,4
Устье руч. Черного	190	42,94	22,6	64,41	33,9	52,63	27,7	15,01	7,9	15,01	7,9
0,4-0,9 км ниже устья Черного	530	55,12	10,4	182,85	34,5	157,94	29,8	44,52	8,4	89,57	16,9
4 км ниже руч. Черного	120	25,44	21,2	46,68	38,9	33,12	27,6	10,68	8,9	4,08	3,4
Зона влияния Щербинской свалки	90	36,09	40,1	22,14	24,6	12,33	13,7	5,85	6,5	13,59	15,1
2-3 км ниже устья р. Рожай	32	21,18	66,2	6,30	19,7	2,56	8	1,58	4,9	0,38	1,2
Кадмий											
Выше города (местный фон)	0,8	0,1	12,5	0,3	37,5	0,1	12,5	0,1	12,5	0,2	25
Устье руч. Черного	3,7	2,505	67,7	0,292	7,9	0,096	2,6	0,292	7,9	0,515	13,9
0,4-0,9 км ниже устья Черного	17	10	58,8	0,255	1,5	0,287	1,7	0,748	4,4	5,71	33,6
3 км ниже руч. Черного	6,46	4,2	65,1	0,098	1,5	0,111	1,7	0,325	5	1,726	26,7
Свинец											
Выше города (местный фон)	35	4,24	12,1	1,05	3	10,6	30,3	14,81	42,3	4,3	12,3
Устье руч. Черного	85	17,76	20,9	2,98	3,55	34,34	40,4	14,02	16,5	15,9	18,7
0,4-0,9 км ниже устья Черного	357	99,96	28	6,43	1,8	138,87	38,9	69,62	19,5	42,12	11,8
Зона влияния Щербинской свалки	53	29,15	55	0,53	1	12,19	23	7,42	14	3,71	7
2-3 км ниже устья р. Рожай	20	11,8	59	0,4	2	4,6	23	3,1	15,5	0,1	0,5

* Абсолютная концентрация, мг/кг; ** доля фракции от валового содержания, %.

и снижение доли органоминеральных соединений Cu (с 34-35% до 20%), что указывает на их трансформацию гипергенными процессами. Для Pb отмечается существенное возрастание относительного содержания сорбционно-карбонатных (с 21-28% до 55-59%) и уменьшение доли гидроксидных (с 39-40% до 23%) и кристаллических (с 18-12% до 0,5%) форм. Для Ni характерно незначительное снижение доли сорбционно-карбонатных форм и некоторое возрастание доли кристаллических и органоминеральных форм. Для Cd основные изменения в балансе форм нахождения происходит в основном за счет увеличения доли кристаллических форм.

Основная масса железа в донных отложениях присутствует, очевидно, в составе железосодержащих породообразующих минералах, которые попадают при фазовом анализе в труднорастворимый остаток (силикатная форма). Показательно, что в зоне максимального техногенного загрязнения в илах присутствуют существенные количества подвижных аморфных свежесосажденных гидроксидов железа (табл. 36), играющих важную роль в миграции и закреплении многих химических элементов.

Таблица 36. Формы нахождения железа в донных отложениях р. Пахры в зоне влияния г. Подольска

Участок отбора проб в р. Пахре	Вал, %	Формы нахождения и их выход в % от вала				
		Сорбционно-карбонатные	Органо-минеральные	Гидроксидные	Кристаллические	Силикатные
Выше города	1,21	1,9	4,7	8,1	7,3	78
Устье руч. Черного	0,77	5,8	3,2	22,7	14,5	53,8
0,4-0,9 км ниже Черного	1,54	4	1,5	13,8	12,6	68,1
4 км ниже Черного	1,16	2,6	2,2	11,8	9,1	74,3
Зона влияния свалки	1,01	4,2	3,5	9,9	10,6	71,8
2-3 км ниже р. Рожан	0,76	5	1,4	10,7	7,6	75,3

В целом полученные результаты свидетельствуют о ведущей роли сорбционных процессов в осаждении переносимых водным потоком металлов, которые особенно значимыми становятся по мере удаления от источника загрязнения. Некоторое увеличение относительного содержания кристаллических и силикатных форм нахождения металлов свидетельствует о возрастании в составе донных отложений природной (литогенной) компоненты. Следует особо подчеркнуть, что в ближних к источнику загрязнения зонах ведущее значение имеет гидравлическое (механическое) осаждение техногенной взвеси, в которой металлы присутствуют в «первичных» форм (например, собственно карбонатные формы), образовавшихся при технологических производственных процессах на промышленных предприятиях и(или) в ходе очистки сточных вод на городских очистных сооружениях. Выявленная пространственная дифференциация баланса форм нахождения химических элементов

свидетельствует о различиях в дальности их миграции, а также указывает на их трансформацию непосредственно в илах.

Таким образом, в техногенных илах существенная часть химических элементов накапливается в подвижных формах, способных к преобразованию гипергенными процессами и к взаимодействию с водной фазой и живым веществом. Это априори определяет роль техногенных илов, концентрирующих значительные массы различных поллютантов, как вторичного источника загрязнения водной массы и возможность их прямого токсического воздействия на живые организмы.

6.2. Состав иловых вод

В результате разнообразных физико-химических и биохимических процессов, протекающих в донных отложениях и на границе придонная вода/ил, химические элементы и их соединения могут высвободиться в водную фазу. Интенсивность миграционных потоков химических элементов в значительной мере определяются концентрационной диффузией. Судя по всему, молекулярная диффузия растворенных соединений является универсальным процессом их удаления из отложений в воду, существует практически в любой водной системе и поддерживается за счет градиента концентрации растворенных веществ вблизи границы вода/дно. Сопряженное исследование состава иловых и придонных вод реки Пахры показывает, что в районе г. Подольска для большинства компонентов этот градиент постоянно направлен из отложений в воду (табл. 37-39). Очень часто наблюдается прямая связь между валовыми содержаниями тяжелых металлов в илах, содержанием наиболее подвижных форм металлов и уровнями концентрирования металлов в иловых водах (табл. 40).

Исследования, выполненные В.В. Красинцевой и соавт. [23] на реках Московской области, также показали, что состав иловых вод существенно отличается от состава придонной воды (табл. 41). Так, содержания сульфатов в иловых водах снижаются до 2-4 мг/л при содержаниях 50-80 мг/л в поверхностных водах, а концентрация ионов гидрокарбонатов значительно увеличивается. Возрастает также содержание калия. Уменьшение концентраций сульфат-ионов при увеличении содержания гидрокарбонатов объясняется деятельностью сульфат-редуцирующих микробов, которые восстанавливают сульфаты в анаэробной среде до сероводорода, разлагая при этом органическое вещество. Образующийся при восстановлении сульфатов сероводород, по-видимому, связывается присутствующим в илах железом.

Таблица 37. Химический состав иловых (I) и поверхностных (II) вод р. Пахры в районе г. Подольска, мг/л

Место отбора проб	рН		NH ₄ ⁺		NO ₂ ⁻		NO ₃ ⁻		Fe		Al		Mn	
	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II
Выше города	8,03	7,59	3	0,8	0,06	0,3	0,8	2	1,6	0,28	1,55	0,37	0,4	0,08
Устье Черного	7,81	7,81	10,5	9	0,3	0,3	0,5	1	0,6	0,6	10,1	0,73	0,4	0,07
30 м ниже	8,22	8,22	10	30	0,4	1,2	1,2	3,5	-	-	0,59	1,26	0,06	0,05
150 м ниже	6,0	6,0	7,5	10,5	0,6	0,6	2	3,6	0,36	0,22	0,24	0,45	0,04	0,01
200 м ниже	6,0	6,0	21	15	0,3	1,2	1,2	3,2	1,4	0,7	1,55	0,86	0,4	0,03
250 м ниже	-	-	9	8,1	0,9	0,3	3,2	3,6	0,6	0,32	0,33	0,89	0,02	0,01
3 км ниже	7,59	7,81	7,5	4,9	0,5	1,2	0,8	8,1	0,69	0,11	2,56	0,43	0,42	0,01

Таблица 38. Химические элементы в иловых (I) и поверхностных (II) водах р. Пахры в районе г. Подольска, мкг/л

Место отбора проб	Ti		V		Cr		Ni		Cu		Zn	
	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II
Выше города	36	10	4,3	4,6	26	9,2	25	29	4	3	18	15
Устье Черного	280	-	42,5	-	30	31	18	86	6	32	56	36
30 м ниже	51	20	6,6	4,4	25	26	83	54	-	-	-	-
150 м ниже	-	-	1,6	2,7	9,6	9	10	41	16	12	34	22
200 м ниже	58	43	42	4,1	24	27	40	59	36	23	70	250
250 м ниже	48	18	6,8	2,7	19,2	8	15	36	38	13	180	25
3 км ниже	45	12	10,5	3,4	36	13,2	31	12	46	12	62	15

Таблица 39. Химические элементы в иловых (I) и поверхностных (II) водах р. Пахры в районе г. Подольска, мкг/л

Место отбора проб	Y	Mo		Ag		Cd		Sn		Ba		Pb	
	I	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II
Выше города	7	-	-	0,13	0,07	1	0,4	-	-	130	43	20	2
Устье Черного	57	-	-	0,12	0,19	1,4	0,9	14,5	-	240	291	60	17
30 м ниже	19,1	2,2	0,96	0,24	0,20	-	-	14	-	189	130	73	19
150 м ниже	2	-	-	0,07	0,17	2,6	2	-	-	80	64	40	20
200 м ниже	20	-	-	0,28	0,19	2,6	1,8	-	-	240	163	80	6
250 м ниже	14,8	0,64	0,75	0,15	0,17	3,6	1	12	0,8	160	48	400	8,3
3 км ниже	17,8	-	-	0,34	0,33	1,3	1,3	8	0,9	213	108	48	3,7

Таблица 40. Металлы в донных отложениях и иловых водах р. Пахры в районе г. Подольска

Место отбора проб	Cu			Zn			Pb			Ni		Cd	
	I	II	III	I	II	III	I	II	III	I	III	I	III
Выше города	10	-	4	30	-	18	15	-	20	15	45	0,2	1
Устье Черного	100	26	6	70	35	56	30	10	60	40	18	2,5	1,4
30 м ниже	700	-	-	410	-	7	850	-	73	190	83	10	-
150 м ниже	130	57	16	140	56	34	60	30	8	70	10	3	2,6
200 м ниже	260	110	36	230	190	70	290	72	80	90	40	3	2,6
250 м ниже	370	-	38	500	-	180	430	-	400	110	15	5	3,6
3 км ниже	234	51	46	188	56	62	156	18	48	74	31	6	1,3

Примечание. I - донные отложения, вал, мг/кг; II - донные отложения, аммонийно-ацетатная вытяжка, мг/кг; III - иловые воды, мкг/л.

Повышенное содержание калия в иловых водах может объясняться переходом его в растворенное состояние при разложении органического вещества, а также десорбцией. Иловые воды обогащены микроэлементами (табл. 42). Повышенные содержания Cu, Zn и Mn в иловых водах авторы объясняют разложением органического вещества, обогащенного этими элементами, и изменением значений pH и Eh. Восстановительная среда, образующаяся при разложении органики, и понижение pH способствуют восстановлению и растворению Mn и Fe; вместе с ними в раствор переходят сорбированные на гидроксидах Cu и Zn. Накопление элементов в иловых водах может в дальнейшем привести к вторичному поступлению их в придонные воды в результате диффузии.

Таблица 41. Значения pH и Eh и содержание ионов в придонных (I) и иловых (II) водах, мг/л [23]

Место отбора проб	Вода	pH	Eh	Na ⁺	K ⁺	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻
р. Москва выше Лыткарино	I	7,2	+200	36,3	7,0	195,3	54,0
	II	7,1	-75	39,5	12,9	408,8	3,9
р. Москва ниже Воскресенска	I	7,2	+225	51,6	8,5	207,5	62,0
	II	6,4	-70	40,0	11,7	305,0	3,7
р. Ока ниже Каширы	I	8,2	+155	12,1	3,9	248,9	55,0
	II	7,1	-90	16,1	16,0	335,6	2,0
р. Каширка, устье	I	7,4	+230	25,4	6,2	268,5	84,8
	II	7,1	-85	16,9	15,7	360,0	2,0

Таблица 42. Химические элементы в придонных (I) и иловых (II) водах, мкг/л [23]

Место отбора проб	Вода	Mn	Cu	Zn	Sr
р. Москва, исток	I	70	10	72	310
	II	12100	50	100	300
р. Москва выше Лыткарино	I	50	26	70	930
	II	730	50	170	1250
р. Москва ниже Воскресенска	I	10	26	105	850
	II	900	50	1010	900
р. Ока ниже Каширы	I	14	24	50	-
	II	330	65	60	-
р. Каширка, устье	I	10	23	60	730
	II	840	50	80	840

Таким образом, в иловых водах уровни многих элементов и их соединений достигают очень высоких значений. Интенсивность существующего потока поллютантов из илов в водную массу в значительной мере определяется концентрационной диффузией, которая в большинстве случаев является универсальным процессом их удаления из отложений в воду и поддерживается за счет градиента концентрации растворенных веществ вблизи границы придонная вода/техногенный ил. В любом случае многие процессы, происходящие в загрязненных реках, способствуют переходу химических элементов и их соединений из техногенных илов и иловых вод в поверхностные воды.

6.3. Вторичные преобразования техногенных илов

В общем случае дальнейшие геохимические преобразования техногенных илов будут связаны главным образом с трансформацией их органической, карбонатной и илисто-глинистой компонент, преобразованием соединений Fe, с формированием «свежих» гидроксидов Fe, Mn и Al и их гидрозолей, вторичных алюмосиликатов и аморфных минералов, вторичных карбонатных и органоминеральных новообразований, с переходом аморфных гидроксидов Fe, Mn и Al в кристаллические, с потерей илами при их уплотнении несвязанной воды, с относительным увеличением содержания устойчивых титанистых минералов, а также в существенной мере с разубоживанием техногенного материала природным аллювием, основу которого составляет кремнезем (устойчивые кварц и кремень).

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, которые будут менять физико-химические условия и тем самым способствовать перераспределению химических веществ как в толще илов, так и между иловой и придонной водой. Этому же будет содействовать деятельность макрофитов, обычно интенсивно развитых в местах скопления техногенных илов. Относительно медленная минерализация органической составляющей техногенных илов должна будет способствовать формированию подвижных соединений тяжелых металлов, отличающихся повышенными миграционными свойствами.

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, что, в частности, не исключает активной ремобилизации тяжелых металлов из отложений. Можно предположить, что наиболее активно вторичные преобразования вещества илов, обязанные прежде всего окислительно-восстановительным процессам, будут проявляться в изменении форм нахождения элементов и состава иловых вод, в перераспределении элементов в толще илов с образованием локальных слоев, обогащенных теми или иными химическими веще-

ствами, а также в разнонаправленном обмене химическими элементами между илами, иловой водой, придонной 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 металлы.

В более глубоких слоях техногенных илов практически всегда существуют горизонты, обедненные кислородом; здесь также не исключено появление глеевой и (особенно зимой) сероводородной обстановок. Развитию восстановительных (глеевых) условий благоприятствуют высокое содержание в отложениях глинистых фракций и (в затонинах) замедленный характер водообмена. При осаждении взвеси на дно интенсивность ее окисления снижается, что, в свою очередь, связано с уменьшением интенсивности турбулентного перемешивания воды в непосредственной близости от поверхности отложений. В таких случаях растворенный в воде кислород, несомненно, изымается верхним слоем илов, практически не поступая в их более глубокие слои, что в конечном счете и приведет к возникновению восстановительных условий, а заметный дефицит кислорода в придонных слоях, в свою очередь, должен 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 . Можно с высокой долей уверенности предположить, что в условиях речной среды процессы связывания и превращения сероводорода в толще илов опережают процесс его образования, т. е. пока в техногенных 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 при таких условиях 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.

Заключение

Поступление в реку значительных объемов техногенного осадочного материала активизирует процессы осадконакопления в русле рек Московской области. Это приводит к формированию здесь нового типа русловых осадочных образований - техногенных илов, которые в существенной мере и определяют важнейшие эколого-геохимические особенности многих рек и ручьев Подмоскovie.

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.

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.).

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 1 м и более, так и на значительной протяженности (десятки километров) русла. В большинстве случаев максимальные концентрации многих тяжелых металлов и наиболее высокие значения суммарного показателя загрязнения приурочены к верхним горизонтам илов.

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

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

В зонах влияния промышленных городов в реках формируется новый тип аллювиальных отложений - техногенные илы (технопель), вещественной основой которых является техногенный материал, поступающий в водотоки со сточными водами и поверхностным стоком с городских территорий. Техногенные илы могут быть охарактеризованы как сложные органоминеральные образования, вещественной основой которых служат материал, поступающий в водотоки преимущественно с промышленно-бытовыми сточными водами, и русловой аллювий. В большинстве случаев именно техногенные илы являются концентрато-

рами основной массы поллютантов, активно влияют на ход руслового процесса и определяют экологическое состояние речных систем.

Воздействие различных промышленно-урбанизированных объектов (город, поселок, промышленная зона, завод, фабрика) на водотоки отражается качественно сходной геохимической ассоциацией, накапливающейся в донных отложениях (техногенных илах). Практически повсеместно присутствуют Hg, Ag, Cd, Co, Cu, Ba, Zn, Cr, P, Sc, Sr. Наиболее высокими коэффициентами концентрации (K_C) отличаются халькофильные элементы (обычно обладающие малым кларком, высокой технофильностью и токсичностью). В общем случае качественные и количественные параметры загрязнения водотоков (примерно равных порядков) в большей степени зависят от производственной инфраструктуры поселений, нежели от их размеров. Как правило, наиболее интенсивные и комплексные по составу аномалии типичны для предприятий (промышленных зон), использующих в технологическом цикле различные физико-химические процессы, осуществляющие получение и переработку цветных металлов и т. п. При этом воздействие конкретного поселения, промышленной зоны или конкретного производства отражается формированием в донных отложениях водотока геохимической ассоциации, отличающейся особыми количественными характеристиками.

Геохимическая (эколого-геохимическая) специализация производств, предприятий, промышленных зон (как техногенных источников загрязнения водных систем) проявляется главным образом в различной интенсивности концентрирования (степени аномальности) химических элементов, в меньшей степени в появлении аномальных концентраций элементов, характерных лишь для данного объекта. Большинство химических элементов, входящих в ассоциацию, отличаются значительной вариацией концентраций и высокой корреляцией пространственного распределения. Многие изученные реки характеризуются существенным уровнем техногенного загрязнения и опасной степенью его санитарно-токсикологической вредности.

Техногенные илы, отличаясь высокими содержаниями илисто-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 поллютанты, техногенные илы яв-

ляются источником вторичного загрязнения водной фазы и способны оказывать токсическое действие на гидробионты.

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. Абрамович Д.И. Река Пахра как пример малых рек. - М.: Изд-во АН СССР, 1946. - 52 с.
2. Ачкасов А.И. Распределение микроэлементов в агроландшафтах Московской области: Автореф. дис... канд. географ. наук. - М.: ИМГРЭ, 1987. - 25 с.
3. Батулин В.П. Петрографический анализ геологического прошлого по терригенным компонентам. - М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1947. - 338 с.
4. Бергер М.Г. Терригенная минералогия. - М.: Недра. 1986. - 227 с.
5. Боровков В.С. Русловые процессы и динамика речных потоков на урбанизированных территориях. - Л.: Гидрометеиздат, 1989. - 286 с.
6. Вернадский В.И. Философские мысли натуралиста. - М.: Наука, 1988. - 520 с.
7. Виноградов А.П. Среднее содержание химических элементов в главных типах изверженных горных пород земной коры // Геохимия, 1962, № 7, с. 565-571.
8. Войтинская Ю.А. Снижение гидравлических сопротивлений трубопроводов, транспортирующих воду // Водоснабжение и сан. техника, 1973, № 5, с. 5-8.
9. Гончарук Е.И., Сидоренко Г.И. Гигиеническое нормирование химических веществ в почве: Руководство. - М.: Медицина, 1986. - 320 с.
10. Гордеев В.В., Лисицын А.П. Средний химический состав взвесей рек мира и питание океанов речным осадочным материалом // ДАН СССР, 1978, 238, № 1, с. 225-228.
11. Горелова Л.И., Кантор И.И. Роль антропогенного фактора в формировании химического и гидробиологического состава воды бассейна р. Пахры // Тр. ИПГ, 1979, № 31, с. 38-41.
12. ГОСТ 28492-90. Геохимические методы поисков твердых полезных ископаемых. Термины и определения. - М.: Изд-во стандартов, 1990. - 9 с.
13. Гутиева Н.М. Влияние выбросов промышленных предприятий через атмосферу на содержание и состав гумуса дерново-подзолистых почв // Докл. ТСХА, 1980, вып. 258, с. 81-85.
14. Добровольский В.В. Гипергенез четвертичного периода. - М.: Мысль, 1966. - 238 с.
15. Ефремова С.В., Стафеев К.Г. Петрохимические методы исследования горных пород. - М.: Недра, 1985. - 511 с.
16. Кабата-Пендиас А., Пендиас Х. Микроэлементы в почвах и растениях: Пер. с англ. - М.: Мир, 1989. - 439 с.
17. Казак В.Г., Ангелов А.И. Эколого-геохимическая оценка фосфатного сырья // Тр. НИУИФБ, 1994, вып. 263, с. 109-118.
18. Казак В.Г., Ангелов А.И. Оценка содержания экологически контролируемых примесей в фосфатном сырье и фосфорсодержащих удобрениях // Химическая промышленность, 1999, № 11, с. 700-707.
19. Казанский Ю.П. Выветривание и его роль в осадконакоплении. - М.: Наука, 1969. - 127 с.
20. Конорева И.А. Гумусное состояние дерново-подзолистых почв фоновых и техногенных ландшафтов: Автореф. дис... канд. биол. н. - М., 1984. - 25 с.
21. Крайнов С.Р., Закутин В.П. Загрязнение подземных вод в сельскохозяйственных регионах. - М.: Геоинформмарк, 1993. - 86 с.

22. *Красильников А.П.* Справочник по антисептике. - Минск: Выш. шк., 1995. - 367 с.
23. Красинцева В.В., Кузьмина Н.П., Сеньявин М.М. Формирование минерального состава речных вод. - М.: Наука, 1977. - 176 с.
24. Критерии санитарно-гигиенического состояния окружающей среды. Вып. 1. Ртуть: Пер. с англ. - Женева: ВОЗ; Москва: Медицина, 1979. - 149 с.
25. Кузнецов В.А. Геохимия аллювиального литогенеза. - Минск: Наука и техника, 1973. - 280 с.
26. *Лазаренко А.А.* Литология аллювия равнинных рек гумидной зоны (на примере Днепра, Десны и Оки). - М.: Наука, 1964. - 236 с.
27. *Лейте В.* Определение органических загрязнений питьевых, природных и сточных вод: Пер. с нем. - М.: Химия, 1975. - 200 с.
28. *Лёр Р.* Переработка и использование сельскохозяйственных отходов: Пер. с англ. - М.: Колос, 1979. - 415 с.
29. *Ляхович В.В.* Акцессорные минералы горных пород. - М.: Недра, 1979. - 296 с.
30. Методические рекомендации по геохимической оценке загрязнения поверхностных водотоков химическими элементами. - М.: ИМГРЭ, 1982. - 74 с.
31. Методические рекомендации по геохимической оценке загрязнения территорий городов химическими элементами. - М.: ИМГРЭ, 1982. - 112 с.
32. Мирцхулава Ц.Е. Основы физики и механики эрозии русел. - Л.: Гидрометеиздат, 1988. - 303 с.
33. Мухамедов А.М., Бочарин А.В., Мухамедов Я.М. К вопросу осаждения наносов в донном потоке // Вопросы гидротехники, 1965, вып. 24.
34. *Онищенко Т.Л., Киселева Е.С., Горбунов А.В.* Биогеохимическая оценка воздействия минеральных удобрений // Биогеохимические методы при изучении окружающей среды. - М.: ИМГРЭ, 1989, с. 85-105.
35. *Перельман А.И.* Геохимия техногенеза // Проблемы минерального сырья. Памяти акад. А.Е. Ферсмана. - М.: Наука, 1975, с. 199-208.
36. *Петтиджон Ф.Дж.* Осадочные породы. - М.: Недра, 1981. - 751 с.
37. *Петтиджон Ф., Поттер П., Сивер Р.* Пески и песчаники: Пер. с англ. - М.: Мир, 1976. - 535 с.
38. Предельно-допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования: Гигиенические нормативы. - М.: Минздрав России, 1998. - 126 с.
39. *Рева М.Л., Филатова Р.Я.* Влияние промышленных пылевых выбросов на почву // Экологические проблемы сельского хозяйства. - М., 1978, с. 124-125.
40. Ресурсы поверхностных вод СССР. Верхне-Волжский район, т. 10, кн. 1. - М.: Гидрометеиздат, 1973. - 476 с.
41. Руководство по предварительной математической обработке геохимической информации при поисковых работах. - М.: Недра, 1965. - 120 с.
42. *Савченко В.В.* Эколого-геохимическое изучение аллювиальных осадков Березины и Свислочи: Автореф. дис. ... канд. геол.-мин. н. - Минск, 1993. - 22 с.
43. *Савченко В.В., Шиманович С.Л., Колосова Т.Е., Мурашко Л.И.* Техногенные образования в современном аллювии Березины // Літасфера, 1995, № 3, с. 92-97.
44. *Саэт Ю.Е.* Антропогенные геохимические аномалии (особенности, методика изучения и экологическое значение): Автореф. дис. д-ра геол.-мин. наук. - М.: ИМГРЭ, 1982. - 53 с.

45. Сает Ю.Е., Ревич Б.А., Янин Е.П. и др. Геохимия окружающей среды. - М.: Недра, 1990. - 335 с.
46. Сает Ю.Е., Янин Е.П., Григорьева О.Г., Сорокина Е.П. Микроэлементы в донных отложениях рек как индикаторы загрязнения антропогенных ландшафтов // Геохимические методы мониторинга. - Минск: Наука и техника, 1980, с. 95-108.
47. Соколов А.С., Краснов А.А. Экологические проблемы оценки фосфатных руд // Геол. вестник Центр. районов России, 1998, № 2-3, с. 63-72.
48. Сорокина Е.П. Геохимическая структура техногенных ореолов промышленных зон различного типа // Новые области применения геохимических методов. - М.: ИМГРЭ, 1981, с. 8-13.
49. Сорокина Е.П. Картографирование техногенных аномалий в целях геохимической оценки урбанизированных территорий // Вопросы географии, 1983, № 120, с. 55-67.
50. Сорокина Е.П., Агальцова Е.Б., Григорьева О.Г., Сает Ю.Е. Выявление геохимических ассоциаций элементов как метод исследования техногенных аномалий // Миграция загрязняющих веществ в почвах и сопредельных средах. - Л.: Гидрометеоиздат, 1980, с. 91-99.
51. Сорокина Е.П., Кулачкова О.Г., Онищенко Т.Л. Сравнительный геохимический анализ воздействия на окружающую среду промышленных предприятий различного типа // Методы изучения техногенных геохимических аномалий. - М.: ИМГРЭ, 1984, с. 9-20.
52. Справочник по геохимии. - М.: Недра, 1990. - 480 с.
53. Трефилова Н.Я., Ачкасов А.И. Биогеохимические последствия применения органических удобрений // Биогеохимические методы при изучении окружающей среды. - М.: ИМГРЭ, 1989, с. 44-53.
54. Фортескью Дж. Геохимия окружающей среды: Пер. с англ. - М. Прогресс, 1985. - 360 с.
55. Химия океана. Т. 1: Химия вод океана. - М.: Наука, 1979. - 518 с.
56. Шварцев С.Л. Гидрогеохимия зоны гипергенеза. - М.: Недра, 1998. - 366 с.
57. Янин Е.П. Антропогенные потоки рассеяния химических элементов в поверхностных водотоках // Исследование окружающей среды геохимическими методами. - М.: ИМГРЭ, 1982, с. 43-56.
58. Янин Е.П. Особенности формирования стока взвешенных наносов малых рек в условиях техногенеза // Выявление зон загрязнения окружающей среды токсичными химическими элементами. - Челябинск: УДНТП, 1984, с. 19-20.
59. Янин Е.П. Геохимические особенности малых рек сельскохозяйственных ландшафтов // География и природные ресурсы, 1985, № 1, с. 167-168.
60. Янин Е.П. Техногенные потоки рассеяния химических элементов в донных отложениях поверхностных водотоков // Сов. геология, 1988, № 10, с. 101-109.
61. Янин Е.П. Ртуть в окружающей среде промышленного города. - М.: ИМГРЭ, 1992. - 169 с.
62. Янин Е.П. Геохимические особенности и экологическое значение техногенных илов // Разведка и охрана недр, 1994, № 5, с. 35-37.
63. Янин Е.П. Геохимические особенности осадков сточных вод промышленного города. - М.: ИМГРЭ, 1996. - 41 с.
64. Янин Е.П. Электротехническая промышленность и окружающая среда (эколого-геохимические аспекты). - М.: Диалог-МГУ, 1998. - 281 с.
65. Янин Е.П. Введение в экологическую геохимию. - М.: ИМГРЭ, 1999. - 68 с.

66. Янин Е.П. Техногенез и эколого-геохимические аспекты аллювиального осадконакопления в реках промышленно-урбанизированных территорий // Геологический вестник Центральных районов России, 1999, № 4, с. 41-47.
67. Янин Е.П. Эпифитовзвесь - индикатор загрязнения речных систем тяжелыми металлами // Водные ресурсы, 1999, т. 26, № 6, с. 731-734.
68. Янин Е.П. Ртуть в осадках городских сточных вод // Эколого-геохимические проблемы ртути. - М.: ИМГРЭ, 2000, с. 143-152.
69. Янин Е.П. Изменение гранулометрического состава и минералогических особенностей донных отложений малых рек в условиях техногенеза // Геологический вестник Центральных районов, 2001, № 1, с. 56-60.
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. Источники и пути поступления загрязняющих веществ в реки промышленно-урбанизированных районов // Научные и технические аспекты охраны окружающей среды, 2002, № 6, с. 2-56.
72. Янин Е.П. Эпифитовзвесь - новый индикатор загрязнения речных систем тяжелыми металлами. - М.: ИМГРЭ, 2002. - 51 с.
73. Янин Е.П. Техногенные геохимические ассоциации в донных отложениях малых рек (состав, особенности, методы оценки). - М.: ИМГРЭ, 2002. - 52 с.
74. Янин Е.П. Техногенные речные илы в зоне влияния промышленного города (формирование, состав, геохимические особенности). - М.: ИМГРЭ, 2002. - 100 с.
75. Янин Е.П. Русловые отложения равнинных рек (геохимические особенности условий формирования и состава). - М.: ИМГРЭ, 2002. - 139 с.
76. Янин Е.П. Тяжелые металлы в малой реке в зоне влияния промышленного города. - М.: ИМГРЭ, 2003. - 89 с.
77. Янин Е.П. Экологическая геохимия и проблемы биогенной миграции химических элементов 3-го рода // Техногенез и биогеохимическая эволюция таксонов биосферы (Тр. Биогеохим. лаб., т. 24). - М.: Наука, 2003, с. 37-75.
78. 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.
79. Bowen H.J.M. Environmental Chemistry of the Elements. - London etc.: Academic Press, 1979. - 317 p.
80. Dell C.I., Booth W.G. Anthropogenic particles in the sediments of Lake Erie // J. Great Lakes Res., 1977, 3, № 3-4, p. 204-210.
81. Förstner U., Wittmann G.T.W. Metal pollution in the aquatic environment. - Berlin etc.: Springer-Verlag, 1979. - 486 p.
82. Juskiewicz T., Szprengier T. Zawartość rtęci w przemysłowych mierzankach paszowych // Med. wet., 1977, 33, № 9, с. 544-545.
83. Kerndorff H., Schnitzer M. Humic and fulvic acids as indicators of soil and water pollution // Water, Air, and Soil Pollut., 1979, 12, p. 319-329.
84. Maximovich N.G., Menshikova E.A., Osovetskiy B.M. Hard technogenic components in alluvium and environment // The 31st International Geological Congress, Rio de Janeiro, Aug. 6-17. 2000. - Rio de Janeiro: Geol. Surv., 2000, p. 4355.
85. Moxham R.L. Minor element distribution in some metamorphic pyroxenes // Can. Mineral., 1960, v. 6, p. 522-545.

Содержание

Введение.....	3
1. Геохимические аномалии в речных отложениях и приемы их выявления.....	5
2. Методические подходы к оценке состава и интенсивности техногенного загрязнения.....	14
3. Техногенные геохимические ассоциации в донных отложениях малых рек.....	18
3.1. Реки сельскохозяйственных районов.....	18
3.2. Реки промышленно-урбанизированных районов.....	23
4. Вещественный состав техногенных илов.....	28
4.1. Петрохимический состав техногенных илов.....	29
4.2. Гранулометрические особенности техногенных илов.....	35
4.3. Минеральный состав техногенных илов.....	40
4.4. Трансформация органического вещества речных отложений в зоне техногенного воздействия.....	49
5. Пространственное распределение химических элементов в речных отложениях.....	54
5.1. Распределение химических элементов в речных отложениях в зоне влияния промышленного города.....	55
5.2. Особенности распределения химических элементов в толще техногенных илов.....	65
5.3. Роль геоморфологических факторов в распределении илов и связанных с ними химических элементов.....	69
6. Техногенные илы как вторичный источник загрязнения речных систем.....	78
6.1. Формы нахождения металлов в техногенных илах.....	78
6.2. Состав иловых вод.....	81
6.3. Вторичные преобразования техногенных илов.....	85
Заключение.....	87
Литература.....	91

Янин Евгений Петрович
Техногенные илы в реках Московской области
(геохимические особенности и экологическая оценка)

Рекомендовано к печати НТС НПП «Наука-Сервис»

Редактор Т.И. Нефелова

Подписано к печати
Формат 60 x 90 1/16. Уч. изд. л. 6,0.
Тираж 100. Заказ
Полиграфическая база ИМГРЭ.