

Янин Е.П. Техногенез и его роль в формировании состава органического вещества речных отложений // Проблемы окружающей среды и природных ресурсов, 2015, № 9, с. 3–16.

В природных (фоновых) условиях распределение органического вещества (ОВ) в русловых отложениях рек определяется главным образом механической дифференциацией поступающего аллохтонного осадочного материала и в меньшей степени наложенным процессом накопления автохтонной органики. Обычно ОВ фоновое аллювия, отличаясь низкими концентрациями, включает тонко рассеянное коллоидное вещество, которое генетически сходно с распространенным в почвах и осадочных породах водосборной территории гумусовым веществом, а также неизменные и частично измененные остатки тканей растений и животных и продукты разложения их микроорганизмами. ОВ, присутствующее в речных системах, определяет масштабы, интенсивность и характер многих геохимических, биохимических и физических процессов, доминирующих в реках, обладает крайне высокой сорбционной емкостью и не менее высоким сродством ко многим поллютантам, особенно тяжелым металлам, обуславливает интенсивность взаимодействия между водной массой, гидробионтами и донными отложениями [16, 27–28, 29, 31, 38, 45, 51]. Особенно возрастает геохимическая роль ОВ в реках техногенных ландшафтов, где существует множество источников, поставляющих в речные системы разнообразные органические вещества, в том числе, не свойственные природным условиям, которые интенсивно концентрируются в донных отложениях и особенно в техногенных илах [25, 26, 30, 32, 34, 36, 37]. Анализ литературных данных показывает, что на практике обычно оценивается интенсивность накопления в речных отложениях индивидуальных органических соединений [32]. Групповой состав ОВ вещества речных отложений, особенно в условиях техногенеза, изучен слабо. В то же время именно он является фактором, во многом определяющим физико-химические условия среды аллювиального осадконакопления, интенсивность накопления, особенности закрепления и поведения в донных отложениях многих химических элементов [15, 17, 51]. Можно предположить, что соотношение основных групп ОВ, свойственное речным отложениям в зонах техногенного загрязнения, может быть иным, нежели в фоновых условиях. На это впервые указал В.И. Вернадский [8], отметивший, что одним из наиболее резких геохимических изменений, вносимых деятельностью человека в природные воды, является изменение состава их органической компоненты, проявляющееся не только в увеличении общего содержания ОВ, но и в преобразовании его качественной структуры. Это подтверждается приводимыми ниже материалами, основанными на обобщении результатов специальных исследований [20, 27, 33, 39–41, 57].

Основной объем исследований был выполнен на р. Пахре в окрестностях г. Подольска – крупного промышленного центра Московской области. Длина р. Пахры – 135 км, площадь водосбора – 2720 км²; средний многолетний годовой расход воды в районе г. Подольска составляет 9,95 м³/с. В природных условиях режим и водность р. Пахры, которая относится к восточно-европейскому типу рек с преимущественно снеговым питанием, типичны и нормальны для малых рек Центральной России [1]. В последние десятилетия в водном питании р. Пахры важную роль играют отводимые в нее промышленно-бытовые сточные воды, являющиеся источником поставки в реку значительных масс специфического осадочного материала, что обусловило формирование в ее русле нового типа русловых отложений – техногенных илов [27]. Основной сброс в Пахру сточных вод, образующихся в пределах Подольска, осуществляется с городских очистных сооружений (ГОС) по руч. Черному. Источником поставки в реку техногенного осадочного материала является

также поверхностный сток с освоенных территорий. Отбор проб русловых отложений (слой 0–20 см) осуществлялся буром ТБГ-1 на следующих опорных участках р. Пахры: I – при входе в г. Подольск, II – центр города, III–VII – соответственно 2 км, 2,2 км, 2,4 км, 9 км и 15 км ниже устья руч. Черного, VIII – верховья реки (местный фон) (рис. 1). В пределах каждого опорного участка вблизи заданной точки (в 2–3 м от уреза) отбиралось не менее 3-х частных проб (визуально схожего осадочного материала), из которых формировалась общая проба (объемом ~ 1 л). Пробы отложений высушивались на воздухе (в тени), материал каждой пробы тщательно перемешивался, просеивался через сито (1 мм) и квартовался с целью отбора навесок для последующих анализов.

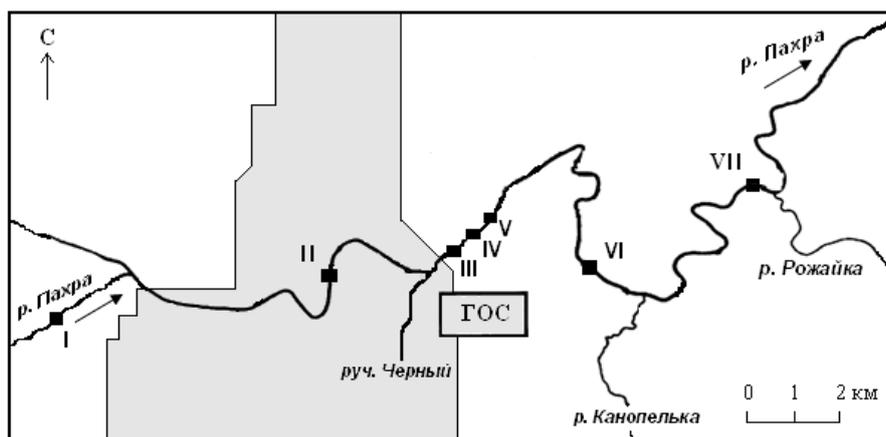


Рис. 1. Схема расположения участков исследования р. Пахры в окрестностях г. Подольска I–VII – участки отбора проб русловых отложений; ГОС – очистные сооружения; тоном выделена промышленно-урбанизированная территория

Компоненты петрохимического состава отложений исследовались по стандартным методикам (сочетание гравиметрического, объемного комплексометрического, потенциометрического, пламенно-фотометрического, фотоколориметрического методов), распределение химических элементов (как индикаторов техногенного воздействия) – Cr, Ni, Cu, Zn, Mo, Ag, Cd, Pb – атомно-абсорбционным методом, Sn – количественным спектральным методом, общее содержание органического углерода ($C_{орг}$) – методом И.В. Тюрина, бенз(а)пирен – спектрофлуориметрический анализ при низких температурах (спектроскопия Э.В. Шпольского), нефтепродукты – метод ультрафиолетовой люминесценции.

Для последовательного извлечения из отложений основных групп ОБ использовалась следующая схема фазового анализа: 1) Спиртобензольная смесь (1:1 по объему C_2H_5OH и C_6H_6 , экстракция в аппарате Сокслета в течение 20 час. при комнатной температуре). Считается, что данная вытяжка извлекает из отложений главным образом липиды (жиры, воски, смолы) [12]. 2) Раствор пирофосфата натрия (0,1 М $Na_2P_2O_7 \times 10H_2O$ с добавлением 0,1 н NaOH, экстракция в течение 12 час., pH ~ 13; обработка навески проводилась 3–6 раз до полного осветления раствора). Данная вытяжка извлекает из отложений в основном гумусовые кислоты, связанные с кальцием и с несиликатными формами железа и алюминия [13]. Разделение гуминовых (ГК) и фульвокислот (ФК) осуществлялось по методике [19], определение органического углерода – по методу И.В. Тюрина (в модификации [24]). Количество органического углерода в нерастворимом остатке ($C_{оов}$, характеризует остаточное ОБ, включающее глиногумусный гумин, лигнин и, в условиях загрязнения, техногенную органику) рассчитывалось вычитанием суммы органического углерода в спиртобензольной ($C_{лип}$) и в пирофосфатной ($C_{ГК} + C_{ФК}$) вытяжках из общего содержания органического углерода ($C_{орг}$) в пробе. Результаты всех анализов даются на воздушно-сухую массу образца.

В пределах фонового участка русло р. Пахры сложено преимущественно неплохо отсортированными песками с незначительным содержанием (0,4–0,6%) глинистых частиц. Средний (медианный) размер частиц фонового аллювия составляет ~ 0,1 мм; доля физической глины (фракции < 0,01 мм) изменяется в пределах 0,9–1,3% [35]. В зоне влияния г. Подольска, где в аллювиальном седиментогенезе участвуют значительные массы техногенного осадочного материала, поступающего со сточными водами и поверхностным стоком с освоенных территорий, в русле Пахры развиты плохо отсортированные песчанистые, мелкоалевритовые и крупноалевритовые техногенные илы, в составе которых преобладает фракция алеврита (35,1–53,8%), доля глинистых частиц составляет 1,5–7,4%, физической глины 5,9–16,1% [35]. Медианный размер частиц, слагающих илы, изменяется в пределах 0,031–0,075 мм.

Техногенные илы, формирующиеся в русле р. Пахры в зоне влияния г. Подольска, отличаются от фонового аллювия своеобразным петрохимическим («силикатным») составом и очень высокими концентрациями многих тяжелых металлов (табл. 1), а также специфическим элементным химическим составом (табл. 2). Если элементный состав фонового аллювия закономерно близок к составу подзолистых почв, доминирующих в пределах водосборного бассейна, то состав техногенных илов явно отражает влияние поступающего в р. Пахру с очистных сооружений (в составе сточных вод) осадочного материала.

Таблица 1

Химический состав русловых отложений р. Пахры

Компоненты	Участки опробования							
	VIII	I	II	III	IV	V	VI	VII
	Основные, %							
SiO ₂	79,39	73,64	65,54	69,47	67,97	68,04	71,52	75,61
TiO ₂	0,41	0,39	0,57	0,34	0,42	0,40	0,31	0,42
Al ₂ O ₃	4,34	6,72	6,84	6,97	6,81	6,20	5,39	4,92
Fe ₂ O ₃ +FeO	2,01	2,34	3,28	2,99	3,01	3,21	2,98	2,12
MnO	0,06	0,06	0,08	0,05	0,09	0,08	0,06	0,05
MgO	0,98	0,89	1,40	0,61	0,82	0,42	0,86	0,63
CaO	4,10	4,58	6,23	4,79	5,05	5,44	4,88	4,11
Na ₂ O	0,77	0,61	0,74	0,61	0,74	0,72	0,55	0,61
K ₂ O	1,62	1,37	1,74	1,32	1,61	1,97	1,49	1,37
P ₂ O ₅	0,22	0,28	0,30	0,41	0,68	0,69	0,55	0,39
H ₂ O ⁻	0,64	0,77	1,03	0,67	1,09	1,12	0,93	0,89
H ₂ O ⁺	1,57	2,37	3,70	3,58	3,69	3,98	3,24	1,61
CO ₂	3,17	3,22	5,58	3,81	3,64	3,11	3,38	3,11
ППП *	1,31	3,41	3,58	3,89	4,93	4,98	3,97	3,69
Сумма	100,59	100,65	100,61	99,51	100,55	100,36	100,11	99,53
	Микроэлементы, мг/кг							
Cr	60	40	40	200	200	200	150	50
Ni	21	31	38	60	80	80	50	30
Cu	29	42	70	500	500	600	300	100
Zn	50	60	75	300	300	300	200	80
Mo	0,8	1,1	1,3	1,8	4,1	3,2	2,2	1,1
Ag	0,05	0,08	0,09	3,11	5,12	4,09	3,12	1,10
Cd	0,1	0,2	0,3	4,6	5,8	6,2	2,1	1,1
Sn	2	3	3,5	30	30	30	20	5
Pb	23	40	70	300	400	400	300	100

* Потери при прокаливании.

Таблица 2

**Элементный химический состав подзолистых почв, осадков сточных вод (ОСВ)
и техногенных илов, %**

Место отбора проб	N	H	C _{орг}	CO ₂	C _{карб}	N:H:C
Подзолистые почвы, 1-м слой	0,06	0,04	0,64	–	–	1:0,7:10,7
Фоновый аллювий	0,06	0,09	0,66	0,10	0,027	1:1,5:11
ОСВ, г. Подольск, очистные сооружения	2,83	3,23	24,37	2,08	0,567	1:1,1:8,6
р. Пахра, ниже руч. Черного	0,41	0,59	5,50	6,40	1,745	1:1,4:13,4

Фоновый аллювий характеризуется невысоким содержанием ОВ ($C_{\text{орг}} = 0,65\%$), в составе которого преобладают гумусовые кислоты (81,8% от $C_{\text{орг}}$); доля остаточного ОВ невелика (15,4%), а липидов – ничтожна (1,5%). Характерным является повышенное (по сравнению с подвижными ФК) содержание ГК, что указывает на очень высокую степень гумификации ОВ фоновых отложений (табл. 3). Техногенные илы отличаются от фоновоего аллювия существенно более высоким (в 2–4 раза) содержанием общего количества ОВ и принципиально иным соотношением (балансом) его основных групп (табл. 3, рис. 2). Наиболее резко в илах возрастают удельные концентрации остаточного ОВ (в 3–11 раз) и особенно липидов (в 6–59 раз) (табл. 4). В свою очередь, относительная доля липидов возрастает в илах до 10–20% (против 1,5% в фоновом аллювии), остаточного ОВ – до 27,3–48,6% (против 15,4%). Одновременно в техногенных илах наблюдается уменьшение относительной доли (при незначительном росте удельного содержания) гумусовых кислот (с 81,8% в фоновом аллювии до 29,6–57,1% в илах).

Таблица 3

Групповой состав ОВ русловых отложений р. Пахры

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

Таблица 4

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

Участок	C _{орг}	Липиды (C _{лип})	Гумусовые кислоты			Остаточное ОВ (C _{ов})
			сумма (C _{гв})	ФК (C _{фк})	ГК (C _{гк})	
I	2,1	6	1,1	1,2	1	6,5
II	2,3	10	1,4	2	0,9	6,0
III	2,6	17	1,0	1,4	0,7	9,0
IV	3,7	33	1,6	1,5	1,8	11,3
V	3,9	59	1,4	1,3	1,5	11,3
VI	2,5	33	1,4	1,7	1,2	5,0
VII	1,9	20	1,3	1,6	1,1	3,1
Среднее (II–VII)	2,8	28	1,4	1,6	1,2	7,6

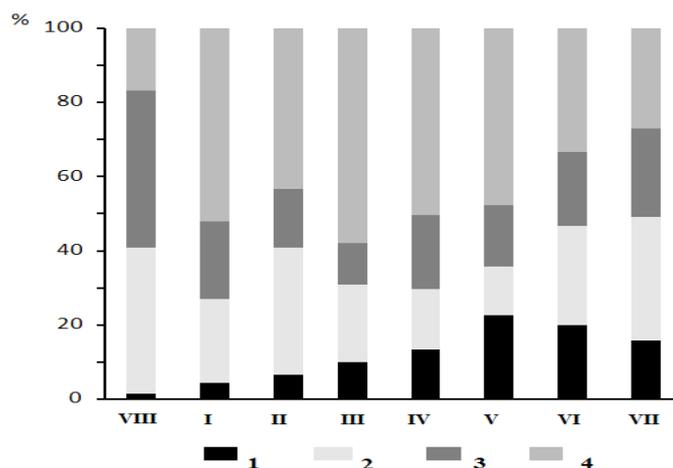


Рис. 2. Групповой состав ОВ техногенных илов (участки I–VII) и фонового аллювия (участок VIII)
1 – липиды; 2 – фульвокислоты; 3 – гуминовые кислоты; 4 – остаточное ОВ

Особенно высокие содержания липидов в русловых отложениях наблюдались в ближней зоне техногенного воздействия, где их удельные концентрации многократно превышали местный фон (табл. 5).

Таблица 5

Липиды в донных отложениях р. Пахры в зоне влияния г. Подольска

Место отбора проб относительно руч. Черного	Липиды, мг/кг	Характеристика отложений
100–150 м выше устья ручья (местный фон)	40–115	Русловые илистые пески
50–100 м ниже устья ручья	800–10000	Техногенный ил
400–600 м ниже устья ручья	250–350	Техногенный ил

Важной особенностью техногенных илов является интенсивное накопление в них нефтепродуктов и бенз(а)пирена, содержания которых заметно превышают фоновые уровни (табл. 6).

Таблица 6

Содержание органического вещества, нефтепродуктов и бенз(а)пирена в фоновом аллювии и техногенных илах

Участок	Общее ОВ, % *	Нефтепродукты, мг/кг **	Бенз(а)пирен, мг/кг	Доля нефтепродуктов от общего ОВ, %
I	2,13	55	0,01	0,3
II	2,54	200	0,01	0,8
III	2,63	750	0,03	2,9
IV	3,79	800	0,03	2,1
V	4,01	790	0,03	2,0
VI	2,54	300	0,01	1,2
VII	2,10	125	< 0,01	0,6
Среднее (I–VII)	2,82	431	0,02	1,4
VIII (фон)	1,09	10	< 0,01	0,1

* Для оценки использовались пересчетные коэффициенты, отражающие долю органического углерода в составе всего ОВ осадочных пород [14].

** Преобладает маслянистый тип нефтепродуктов.

По мере удаления от г. Подольска в техногенных илах отмечается уменьшение общего содержания ОВ (в результате снижения главным образом количества труднорастворимой органики и ГК) и увеличение удельного содержания и относительной доли ФК. Это определяет изменение типа гумуса и степени гумификации ОВ русловых отложений. Так, если фоновый аллювий, как отмечалось выше, характеризуется очень высокой степенью гумификации ОВ (как следствие его окислительного преобразования), что типично для рек и водоемов гумидной зоны [17, 56], то техногенные илы, особенно в зоне их максимального распространения (участки III–V), отличаются менее выраженной степенью гумификации ОВ, что указывает на преобладание в условиях техногенеза восстановительных процессов (табл. 7).

Таблица 7

Тип гумуса и степень гумификации ОВ русловых отложений р. Пахры				
Участок	Тип гумуса		Степень гумификации	
	$C_{ФК} / C_{ГК}$	по [2]	$(C_{ГК} / C_{орг}) \times 100\%$	по [18]
I	0,93	Фульватно-гуматный	43,5	Очень высокая
II	0,46	Фульватный	50,0	Очень высокая
III	0,53	Фульватный	32,2	Высокая
IV	1,22	Гуматный	36,2	Высокая
V	1,26	Гуматный	29,6	Средняя
VI	0,75	Гуматно-фульватный	47,7	Очень высокая
VII	0,71	Гуматно-фульватный	57,1	Очень высокая
VIII (фон)	1,08	Фульватно-гуматный	81,8	Очень высокая

В свою очередь, если фоновый аллювий характеризуется фульватно-гуматным типом гумуса, то техногенные илы в ближней к источнику загрязнения зоне характеризуются фульватным типом гумуса (участки II–III), ниже по течению – гуматным (участки IV–V) и затем гуматно-фульватным (участки VI–VII) типом гумуса, что, очевидно, является отражением существующей в русле пространственной дифференциации физико-химических условий и процессов осадконакопления. В частности, не исключено, что в р. Пахре в ближней зоне воздействия города (участки IV и V), где в техногенных илах отношение $C_{ФК}/C_{Г} < 1$, а в составе поглощенных оснований преобладает кальций, получает определенное развитие гуматогенез [9], т. е. образование и (в больше степени) накопление в илах (как следствие гидравлического осаждения взвеси сточных вод) наименее подвижных, устойчивых органоминеральных производных гумусовых веществ – гуматов кальция. Своеобразие состава ОВ техногенных илов и отличие последних от фонового аллювия наглядно подчеркиваются значениями геохимических коэффициентов (табл. 8).

Таблица 8

Пространственное изменение значений геохимических коэффициентов в русловых отложениях р. Пахры				
Участок	$C_{карб} / C_{орг}$	Оксиды Fe / $C_{орг}$	$Al_2O_3 / C_{орг}$	CaO / $C_{орг}$
I	0,6	1,7	4,9	3,3
II	1,0	2,2	4,5	4,1
III	0,9	1,8	4,1	2,8
IV	0,4	1,2	2,8	2,1
V	0,3	1,2	2,4	2,1
VI	0,6	1,8	3,3	3,0
VII	0,7	1,7	3,9	3,3
Среднее (II–VII)	0,7	1,7	3,5	2,9
VIII (фон)	1,3	3,1	6,7	6,3

Показательно, в техногенных илах (в отличие от фонового аллювия и других осадочных отложений) концентрации органического углерода ($C_{орг}$) существенно превышают содержание карбонатного углерода ($C_{карб}$). Так, если отношение $C_{карб} / C_{орг}$ в осадочных отложениях фанерозоя составляет 7,5, в осадочной оболочке Земли 5,4, в осадочном слое континентальной коры 5,3, в осадках кайнозоя 2,9 [21], в фоновом аллювии 1,3, то в техногенных илах (в среднем) – 0,7. Это свидетельствует о важной роли техногенных илов в локальном геохимическом цикле органического углерода.

Хорошо известно, что практически любой фазовый метод определения группового состава ОВ в осадочных образованиях в определенной мере условен [2, 18]. Однако в нашем случае важна не столько точная (качественная и количественная) идентификация присутствующих в речных отложениях органических веществ, а сколько установленная и вполне закономерная тенденция резкого увеличения общего содержания и существенного изменения структуры группового состава ОВ речных отложений, формирующихся в зонах техногенного загрязнения.

Так, относительно невысокая концентрация $C_{орг}$ (0,65%) в фоновом аллювии Пахры обусловлена тем, что последний накапливается в обстановке активного гидродинамического режима, способствующего удалению из отложений органического детрита и пелитовых частиц и формированию так называемой литогенной фации русловых отложений, в составе которой доминируют песчаные фракции и кремнезем. Судя по всему, установленные содержание и структура группового состава ОВ фонового аллювия типичны для природных условий малых равнинных рек. Например, в песках (даже заиленных) русловых отмелей рек центральных районов Русской равнины содержание $C_{орг}$ изменяется в пределах 0,11–0,34% [15]. По данным [56], речные отложения гумидной зоны в среднем содержат около 1% ОВ. По оценке [7], средняя концентрация $C_{орг}$ в континентальных осадочных породах составляет 0,62%. Качественный состав ОВ руслового аллювия малых равнинных рек в природных (фоновых) условиях определяется в основном поступлением аллохтонного материала с водосбора, намного меньшую роль играет автохтонное вещество. Главными источниками ОВ, способного концентрироваться в русловых отложениях малых рек, являются почвы водосборов (основной источник гумусовых кислот) [4, 54], в существенно меньшей степени – растительный опад и продукты жизнедеятельности гидробионтов (основные источники липидов) [43]. Известно, что в составе ОВ дерново-подзолистых почв ($C_{орг} = 1,2–2,3\%$), развитых в бассейне р. Пахры, преобладают гумусовые кислоты (до 68–69% от суммы ОВ) [2], что, очевидно, и предопределяет их доминирование в фоновом аллювии. Показательно, что даже в донных отложениях незагрязненных пресноводных водоемов (водохранилищ, прудов, озер), где в седиментогенезе участвуют значительные массы автохтонного биогенного вещества, доля гумусовых кислот (в составе которых обычно преобладают ГК) достигает 40–70% от общей суммы ОВ [17]. В составе липидов фонового аллювия, судя по всему, доминируют устойчивые соединения (углеводороды и свободные жирные кислоты), невысокая концентрация которых является следствием незначительного их поступления в водоток и отражает процесс трансформации лабильной части ОВ в раннем диагенезе. В частности, в пахотном горизонте дерново-подзолистой почвы удельные концентрации липидов составляют около 0,1%, а в горизонте В – 0,06–0,07% [3], что, в нашем случае, соотносится с их невысоким содержанием в фоновом аллювии. Основу остаточного ОВ, концентрация которого в речных отложениях обычно изменяется от сотых долей процента до нескольких процентов [4], составляют, очевидно, продукты деструкции лигнина и глиногумусный гумин.

Количество и структура группового состава ОВ техногенных илов также закономерны и, в первую очередь, обусловлены спецификой источников питания р. Пахры осадочным материалом в зоне влияния г. Подольска. Показано [28], что материальной основой

техногенных речных илов, формирующихся в зонах влияния промышленных городов, является осадочный материал, поступающий в водотоки с промышленно-бытовыми сточными водами, а своеобразным геохимическим аналогом этого материала и соответственно техногенных илов являются осадки сточных вод (ОСВ), образующиеся на очистных сооружениях в ходе очистки стоков. По имеющимся данным, ОСВ содержат бензолные вещества (до 50–90% от суммы ОВ), жиры (7–17%), альфацеллюлозу (2–12%), гемицеллюлозу (3–25%) [11], значительные количества липидов [53], а также отличаются невысоким относительным содержанием гумусовых кислот (около 20% от суммы ОВ) [52]. Согласно [58], концентрации лигнина в ОСВ (на сухую массу) составляют 4,5%, целлюлозы – 2%, а гуминовых кислот – 1,8%. По данным [50], около 28% ХПК осадков является гуминовым веществом, причем количество ФК примерно в 1,5 раза превышало содержание ГК (отношение ГК:ФК составляло примерно 0,64). Низкое содержание (не более 0,03%) или даже отсутствие гумусовых кислот типично для шламов производственных стоков, которые характеризуются присутствием свыше 100 других органических соединений [47]. В бытовых сточных водах доля гумусовых кислот (от суммы растворенного ОВ) значительно меньше (30,1–41,3%) [49], нежели в природных поверхностных водах (60–80%) [6]. Известно, что увеличение удельного и относительного содержания группы стойких (трудно-окисляемых) органических соединений типично для сбрасываемых с городских очистных сооружений сточных вод [23]. Например, по данным [22], в общей сумме ОВ сточных и загрязненных вод доля стойких соединений достигает 60–65%. По данным [46], в речных отложениях загрязненного района гуминовые кислоты составляли около 40% от значений ППП и 20% от значений ХПК. Следует отметить, что техногенное воздействие приводит к трансформации состава гумусовых веществ. Например, по данным [48], гуминовые и фульвокислоты в отложениях водоемов, принимающих промышленные сточные воды, содержат повышенное количество азота, серы и водорода и меньше кислорода в сравнении с типичными гумусовыми кислотами. Для них была характерна меньшая общая кислотность и меньшее содержание карбоксильных групп.

В условиях загрязнения в техногенных илах способны накапливаться высшие жирные кислоты (например, входящие в состав синтетических поверхностно-активных веществ) и нефтепродукты (поступающие в водоток с поверхностным стоком с урбанизированной территории), скорость распада которых невелика, что обуславливает повышенное содержание в отложениях остаточного ОВ. Известно также, что скорость распада осаждающегося на дно водоемов топочного мазута, в котором содержится 60% тяжелых фракций, очень низка [22]. Донные отложения р. Пахры ниже г. Подольска отличаются повышенными содержаниями СПАВ [10], которые являются устойчивыми соединениями. Не исключено также формирование в техногенных илах гуматов Ca, Al, Mn и Fe, которые отличаются слабой растворимостью и высокой устойчивостью к разложению микроорганизмами. Повышенное содержание органического вещества в негидролизуемом остатке техногенных илов может быть связано с сорбцией целого ряда органических соединений на поверхности неорганических высокодисперсных фракций, количество которых в илах очень велико. Следует отметить, что имеется давнее сообщение об увеличении количества трудноокисляемых органических соединений в отложениях загрязненных водотоков [44]. Таким образом, поступающий в реки со сточными водами и поверхностным стоком с промышленно-урбанизированных территорий осадочный материал (техногенный осадочный материал) характеризуется высокими содержаниями липидов и трудногидролизуемого ОВ и пониженным количеством гумусовых кислот, что, в сущности, и определяет своеобразие группового состава органического вещества техногенных илов.

Имеющиеся в литературе данные также свидетельствуют о возрастании в условиях техногенного воздействия удельных и относительных содержаний липидов в донных от-

ложениях водных объектов. Так, в отложениях озер Онтарио и Эри отмечается (на фоне увеличения общего содержания ОВ) направленное (за последнее столетие) увеличение содержания липидов главным образом за счет их поступления с водосборной территории [42]. В донных отложениях (слои 0–10 см) верхней (пресноводной) части Чесапикского залива (США), являющегося приемником бытовых и промышленных сточных вод, поступающих с речным стоком, концентрации $C_{орг}$ составляли 1,71%, содержания липидов 0,19% (экстракция смесью бензола-метанола 1:2), гуминовых веществ 1,15%, жирных кислот 143 мг/кг, *n*-алканов 8,2 мг/кг, аминокислот 1561 мг/кг [55]. Считается, что относительное содержание липидов может служить хорошим индикатором глубины трансформации ОВ [5]. В частности, уменьшение концентрации липидов отражает процесс трансформации лабильной части ОВ в раннем диагенезе.

Таким образом, в природных (фоновых) условиях распределение органического вещества (ОВ) в русловых отложениях малой реки определяется главным образом механической дифференциацией поступающего аллохтонного осадочного материала и в меньшей степени наложенным процессом накопления автохтонной органики. Это обуславливает невысокое содержание ОВ в фоновом аллювии ($C_{орг} = 0,65\%$) и преобладание в его составе гумусовых кислот (81,8% от $C_{орг}$) при незначительной доле остаточного ОВ (16,7%) и липидов (1,5%). Фоновый аллювий характеризуется фульватно-гуматным типом ОВ и очень высокой степенью его гумификации, что свидетельствует о преобладании в природных условиях окислительных процессов.

Техногенные речные илы, формирующиеся в зоне влияния промышленного города, отличаются более высоким содержанием ОВ ($C_{орг}$ 1,26–2,60%, среднее 1,87%), причем наиболее резко в них увеличиваются удельные концентрации липидов (в 6–59 раз по сравнению с фоновым аллювием) и нерастворимого ОВ (в 3–11 раз). В существенно меньшей степени (в 1,3–1,6 раза) возрастает удельное содержание гумусовых кислот, в составе которых уже доминируют ФК. Илы отличаются от фонового аллювия принципиально иной структурой группового состава содержащегося в них ОВ: относительная доля липидов возрастает до 10–20%, остаточного органического вещества – до 27,3–48,6%, а гумусовых кислот снижается до 29,6–57,1%. В целом ОВ техногенных илов характеризуется средней и высокой степенью гумификации, фульватным и гуматным типом гумуса, что указывает на преобладание в условиях загрязнения восстановительных процессов. По мере удаления от города уменьшение общего содержания ОВ в илах происходит в основном за счет снижения в них количества гуминовых кислот и труднорастворимых органических соединений. В техногенных илах количество органического углерода заметно превышает содержание карбонатного углерода, что отличает их от фонового аллювия и других осадочных образований. Своеобразие группового состава ОВ илов обусловлено спецификой техногенных источников питания реки осадочным материалом и особенностями среды техногенного аллювиального осадконакопления.

ОВ, концентрирующееся в техногенных илах, априори определяет их важнейшие физико-химические свойства и играет важную роль в поведении многих тяжелых металлов. Высокое содержание ОВ в илах обуславливает дополнительные расходы кислорода на его окисление, что способствует формированию в речном русле анаэробных (глеевых) условий, при которых усиливается миграционная подвижность металлов и их способность к обмену между отложениями и водой. Липиды, в значительных количествах присутствующие в техногенных илах и являющиеся наиболее лабильной частью ОВ, могут способствовать формированию подвижных, геохимически активных форм металлов, а повышенное содержание трудногидролизуемого ОВ – увеличению запасов их прочносвязанных форм. Все это обуславливает значимость техногенных илов как долговременного вторичного источника загрязнения водной массы и гидробионтов.

Литература

1. *Абрамович Д.И.* Река Пахра как пример малых рек. – М.: Изд-во АН СССР, 1946. – 52 с.
2. *Александрова Л.И.* Органическое вещество почвы и процессы его трансформации. – Л.: Наука, 1980. – 288 с.
3. *Аммосова Я.М., Орлов Д.С., Садовникова Л.К.* Почвенные липоиды // Природа органического вещества современных и ископаемых осадков. – М.: Наука, 1973, с. 91–101.
4. *Артемьев В.Е.* Геохимия органического вещества в системе река-море. – М.: Наука, 1993. – 204 с.
5. *Бобылева Н.В., Беляева А.Н.* Липиды взвеси и донных осадков Балтийского моря // Геологическая история и геохимия Балтийского моря. – М.: Наука, 1984, с. 137–144.
6. *Варшал Г.М., Кощеева И.Я., Сироткина И.С., Велюханова Т.К., Инцирвели Л.Н., Замокина Н.С.* Изучение органических веществ поверхностных вод и их взаимодействия с ионами металлов // Геохимия, 1979, № 4, с. 598–607.
7. *Вассоевич Н.Б.* Основные закономерности, характеризующие органическое вещество современных и ископаемых осадков // Природа органического вещества современных и ископаемых осадков. – М.: Наука, 1973, с. 11–59.
8. *Вернадский В.И.* Избранные сочинения. Т. 4. Кн. 2. – М.: Изд-во АН СССР. 1960. – 651 с.
9. *Глазовская М.А.* Геохимия природных и техногенных ландшафтов СССР. – М.: Высшая школа, 1988. – 328 с.
10. *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.
11. *Евилевич А.З., Евилевич М.А.* Утилизация осадков сточных вод. – Л.: Стройиздат, 1988. – 248 с.
12. *Кононова М.М.* Органическое вещество почвы. – М.: Изд-во АН СССР, 1963. – 314 с.
13. *Кононова М.М., Бельчикова Н.П.* Ускоренные методы определения состава гумуса минеральных почв // Почвоведение, 1961, № 10, с. 75–87.
14. *Корчагина Ю.И., Четверикова О.П.* Методы интерпретации аналитических данных о составе рассеянного органического вещества. – М.: Недра, 1980. – 228 с.
15. *Лазаренко А.А.* Литология аллювия равнинных рек гумидной зоны. – М.: Наука, 1964. – 236 с.
16. *Линник П.Н., Зубко А.В.* Гумусовые вещества как важный фактор в миграции металлов в системе донные отложения – вода // Экологическая химия, 2007, т. 16 (2), с. 69–84.
17. *Никаноров А.М., Страдомская А.Г.* Химический состав органических и минеральных веществ иловых донных отложений незагрязненных водных объектов // Водные ресурсы, 2006, № 1, с. 71–77.
18. *Орлов Д.С., Гришина Л.А.* Практикум по химии гумуса. – М.: Изд-во МГУ, 1981. – 272 с.
19. *Пономарева В.В., Плотникова Т.А.* Методика и некоторые результаты фракционирования гумуса черноземов // Почвоведение, 1968, № 11, с. 104–117.
20. *Разенкова Н.И., Янин Е.П.* Трансформация состава органического вещества речных отложений в зоне техногенного воздействия // Прикладная геохимия. Вып. 6. Экологическая геохимия Москвы и Подмоскovie. – М.: ИМГРЭ, 2004, с. 221–226.

21. *Ронов А.Б., Ярошевский А.А.* Новая модель химического строения земной коры // *Геохимия*, 1976, № 12, с. 1763–1795.
22. *Синельников В.Е.* Механизм самоочищения водоемов. – М.: Стройиздат, 1980. – 111 с.
23. *Химия промышленных сточных вод: Пер. с англ.* – М.: Химия, 1983. – 360 с.
24. *Цыпленков В.П.* Быстрый колориметрический метод определения содержания гумуса в почвах и почвенных растворах // *Почвоведение*, 1963, № 10, с. 91–95.
25. *Янин Е.П.* Геохимические особенности осадков сточных вод промышленного города. – М.: ИМГРЭ, 1996. – 41 с.
26. *Янин Е.П.* Полихлорированные бифенилы в окружающей среде (эколого-гигиенические аспекты). – М.: Диалог-МГУ, 1997. – 35 с.
27. *Янин Е.П.* Техногенные илы в реках Московской области (геохимические особенности и экологическая оценка). – М.: ИМГРЭ, 2002. – 95 с.
28. *Янин Е.П.* Техногенные речные илы в зоне влияния промышленного города (формирование, состав, геохимические особенности). – М.: ИМГРЭ, 2002. – 100 с.
29. *Янин Е.П.* Русловые отложения равнинных рек (геохимические особенности условий формирования и состава). – М.: ИМГРЭ, 2002. – 139 с.
30. *Янин Е.П.* Органические вещества техногенного происхождения в водах городских рек // *Экологическая экспертиза*, 2004, № 4, с. 42–67.
31. *Янин Е.П.* Химический состав и минералогические особенности техногенных илов реки Нуры. – М.: ИМГРЭ, 2004. – 22 с.
32. *Янин Е.П.* Органические поллютанты в техногенных речных илах // *Научные и технические аспекты охраны окружающей среды*, 2006, № 5, с. 2–26.
33. *Янин Е.П.* Особенности состава органического вещества русловых отложений малых рек в зонах техногенного загрязнения // *Экологические системы и приборы*, 2008, № 2, с. 18–20.
34. *Янин Е.П.* Осадки городских сточных вод как источник биологического загрязнения окружающей среды // *Экологическая экспертиза*, 2009, № 2, с. 48–77.
35. *Янин Е.П.* Особенности гранулометрического состава русловых отложений малой реки в зоне влияния промышленного города // *Известия вузов. Геология и разведка*, 2009, № 3, с. 69–74.
36. *Янин Е.П.* Техногенный седиментогенез в реках промышленно-урбанизированных районов и проблемы рационального водопользования // *Экономика природопользования*, 2010, № 4, с. 52–55.
37. *Янин Е.П.* Экологические аспекты использования органических растворителей и лакокрасочных материалов в электротехнической промышленности // *Ресурсосберегающие технологии*, 2010, № 12, с. 3–13.
38. *Янин Е.П.* Тяжелые металлы (Cd, Cu, Ni, Pb) в техногенных илах р. Пахры (накопление, формы нахождения, миграционная подвижность) // *Экологические системы и приборы*, 2012, № 11, с. 26–36.
39. *Янин Е.П.* Особенности группового состава органического вещества русловых отложений реки Пахры // *Геохимия ландшафтов и география почв (к 100-летию М.А. Глазовской)*. Докл. Всерос. научн. конф. Москва, 4–6 апреля 2012 г. – М.: Географический факультет МГУ, 2012, с. 365–367.
40. *Янин Е.П.* Особенности группового состава органического вещества речных отложений в условиях техногенеза // *Материалы V Всерос. симп. с междунар. участием «Органическое вещество и биогенные элементы во внутренних водоемах и морских водах»*, Петрозаводск, 10–14 сентября 2012 г. – Петрозаводск: КНЦ РАН, 2012, с. 264–267.

41. Янин Е.П. Трансформация группового состава органического вещества русловых отложений малой реки в условиях техногенеза // Геохимия, 2013, № 9, с. 834–841.
42. Bourbonniere R.A., Meyers P.A. Sedimentary geolipid records of historical changes in the watersheds and productivities of Lake Ontario and Erie // Limnol. Oceanogr., 1996, 41(2), p. 352–359.
43. Breger I.A. Geochemistry of lipids // J. Amer. Oil Chemists` Society, 1966, v. 43, № 4, p. 197–202.
44. Bunch R.L., Barth E.F., Ettinger M.B. Organic materials in secondary effluent // J. Water Pollut. Control. Fed., 1961, v. 33, № 2, p. 122–126.
45. Förstner U., Wittmann G.T.W. Metal Pollution in the Aquatic Environment. – Berlin etc.: Springer-Verlag. 1979. – 486 p.
46. Ishikawa S., Uchimura Y., Ueda N., Kido K. Distribution of humic acids in sea and estuary sediments in Kitakyushu-city and their contribution to organic pollution // J. Resour. Environ., 1994, v. 30, p. 231–237.
47. Ishikawa S., Sakazaki Y., Eguchi Y., Suetomi R., Nakamura E. Identification of chemical substances in industrial wastes and their pyrolytic decomposition products // Chemosphere, 2005, v. 59, p. 1343–1353.
48. Kerndorff H., Schnitzer M. Humic and fulvic acids as indicators of soil and water pollution // Water, Air, and Soil Pollut., 1979, 12, № 3, p. 319–329.
49. Manka J., Rebhun M., Mandelbaum A., Bortinger A. Characterization of organics in secondary effluents // Environ. Sci. Technol., 1974, v. 8, p. 1017–1020.
50. Manos G.P., Tsai E. Chromatographic behavior of humic materials extracted from Barberton sludge // Water, Air, and Soil Pollut., 1980, v. 13, № 3, p. 373–377.
51. Matthes G. The role of natural organics on water interaction with soil and rock // IAHS-AISH publ., 1984, № 150, p. 11–21.
52. Pascual J.A., García C., Hernandez T., Ayuso M. Changes in the microbial activity of arid soil amended with urban organic wastes // Biol. Fertil. Soils, 1997, v. 24, p. 429–434.
53. Payet C., Bryselbout C., Morel J.L., Lichtfouse E. Organic geochemistry of sewage sludge. I. Lipid fractionation by thin layer chromatography // Analysis, 1999, v. 27, № 5, p. 396–398.
54. Pawson R.R., Lord D.R., Evans M.G., Allott T.E.H. Fluvial organic carbon flux from an eroding peatland catchment, southern Pennines, UK // Hydrol. Earth Syst. Sci., 2008, v. 12, p. 625–634.
55. Shimoyama A., Ponnampereuma C. Organic material of recent Chesapeake Bay sediments // Geochimical J., 1975, v. 9, p. 85–95.
56. Swain F.M. Non-marine organic geochemistry. – Cambridge: Cambridge Univ. Press, 1970. – 445 p.
57. Yanin E.P. Transformation of the Group Composition of Organic Matter from the Channel Deposits of a Small River Affected by Anthropogenic Activity // Geochemistry International, 2013, Vol. 51, No. 9, p. 751–757.
58. Zorpas A.A., Arapoglou D., Panagiotis K. Waste paper and clinoptilolite as a bulking material with dewatered anaerobically stabilized primary sewage sludge (DASPSS) for compost production // Waste management, 2003, v. 23, p. 27–35.