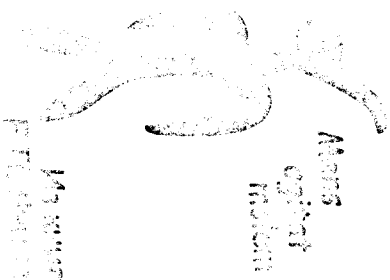


КОМИТЕТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ ПО ГЕОЛОГИИ
И ИСПОЛЬЗОВАНИЮ НЕДР
РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
ИНСТИТУТ МИНЕРАЛОГИИ, ГЕОХИМИИ И КРИСТАЛЛОХИМИИ
РЕДКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

Е. П. ЯНИН

ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ
ОСАДКОВ СТОЧНЫХ ВОД
ПРОМЫШЛЕННОГО ГОРОДА
(НА ПРИМЕРЕ САРАНСКА)



МОСКВА - 1996

Янин Е.П.
 Геохимические особенности осадков сточных вод промышленного города (на примере Саранска). - М.: ИМГРЭ, 1996. - 41 с.

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

О т в е т с т в е н н ы й р е д а к т о р:

член-корреспондент РАН

Э.К. Буриков

Р е ц е н з е н т ы:

канд. геогр. наук А.И. Ачкасов,

канд. геогр. наук Е.Е. Талденкова

ВВЕДЕНИЕ

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

Типичным случаем является необоснованное использование ОСВ для засыпки оврагов, в том числе в пределах населенных пунктов, для подсыпки пойменных дамб, дорожных насыпей и т.п., а также применение осадков в качестве агрохимикатов без должного изучения их химического состава. Заповые и аварийные сбросы сточных вод обуславливают поступление осадков в поверхностные водные объекты. Известны случаи целенаправленного разрыва и сбрасывания ОСВ в водотоки и водоемы. Важнейшим последствием поступления в реки твердого материала, содержащегося в сточных водах, является образование нового типа современных русловых отложений - техногенных илов, концентрирующих основную массу поллютантов и играющих роль вторичного источника загрязнения водной среды и пойменных ландшафтов [32].

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

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

В рамках комплексной программы эколого-геохимических исследований окружающей среды г. Саранска были изучены химический состав и геохимические особенности ОСВ, образующихся на очистных сооружениях города, на которые поступает бытовой сток и сточные воды многих промышленных предприятий [5].

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

1. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ ОБ ОСАДКАХ ГОРОДСКИХ СТОЧНЫХ ВОД

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

- 1) грубые примеси (отбросы), задерживаемые решетками;
- 2) тяжелые примеси (песок), задерживаемые песколовками;
- 3) плавающие примеси (жировые вещества), всплывающие в отстойниках;

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

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

6) осадок, анаэробно сброженный в осветлителях-перетгивателях, двухъярусных отстойниках и метантенках (анаэробному брожению может подвергаться осадок, содержащий органические вещества, либо его смесь с избыточным активным илом);

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

8) ступенчатый или уплотненный осадок в ступенчатых или уплотнителях;

9) осадок, обезвоженный на механических аппаратах;

10) осадок, подсушенный на иловых площадках;

11) осадок, термически высушенный в различных сушильках.

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

неприятного запаха. Средняя влажность сырого осадка составляет 93-95%. Активный или представляет собой суспензию, содержащую аэрофилные хлопья, вклучающие аэробные микроорганизмы и простейшие с адсорбированными на их поверхности полипептидами. При хранении и уплотнении он также быстро затвердевает. Средняя влажность уплотненного избыточного активного ила составляет 97-98%.

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

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

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

ОСВ содержат многие виды возбудителей болезней человека и животных, среди которых них есть вирусы (например, вирус гепатита), бактерии (салмонеллы, шигеллы, кишечная палочка, клебсиеллы, лептоспира, микобактерии), простейшие, трихотомы (шистомы), нематоды и цестоды. Наибольшую опасность представляют салмонеллы, вирусы и яйца гельминтов [13, 18, 30]. В общем случае бактериальная заселенность осадков чрезвычайно велика. Например, в 1 куб. см первичного ила влажность 94,3% содержится около 42 млн. бактерий, а в 1 г сухого вещества - от 740 тыс. до 1 млн. В осадках сточных вод, сбрасываемых через канализационный коллектор в море в районе г. Барселона, концентрация яиц гельминтов составляла 20-340 экз/кг [38]. При этом в 30% всех проб содержались яйца не менее 4 видов паразитов (нематоды и цестоды), а в зоне влияния сбросов гельминтами были заражены все пробы лонных отложений.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

ОСВ	1982	1983	1984	1985	1990
Жидкие, млн. м ³ /год	70	73	76	80	100
Масса, млн. т	2,1	2,3	2,4	2,5	3,9
Механически обезвоженные, млн. т сух. вещества/год	0,11	0,12	0,18	0,25	0,59

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

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

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

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

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

2. ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ И ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ОСАДКОВ СТОЧНЫХ ВОД

Саранск (с населением около 360 тыс. человек) является крупнейшим промышленным центром России, в котором расположены предприятия электротехнического, электронного и приборостроительного профиля, кабельное производство, заводы автосамосвалов, инструментальный, механический, экскаваторный и др.

В пределах города Саранска в поверхностные водотоки ежегодно отводится около 50 млн. куб. м сточных вод, из которых примерно 45 млн. куб. м сбрасывается без очистки или недоста-

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

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

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

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

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

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

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

Таблица 4. Сравнительная характеристика валового химического состава ОСВ

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

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

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

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

Осадки сточных вод по своему морфологическому облику и валовому химическому составу довольно близки к так называемым техногенным илам, т.е. загрязненным донным отложениям, формирующимся в русле реки Инсар ниже города Саранска, а также в руслах приполю, принимающих сточные воды (см. табл. 4). Данный факт вполне закономерен, поскольку материальной основой для образования илов является твердый материал, поступающий в водотоки со сбрасываемыми сточными водами [5, 32]. По сути или представляют собой модифицированную природными геохимическими процессами разновидность ОСВ. Они закономерно отличаются от осадков сточных вод более высокими содержанием дитенной основы, что проявляется в увеличении количества кремнезема и алюминия, а также пониженных содержаниях органических веществ (следствие более активно идущих дитенных процессов и разубоживания в ходе осадконакопления). Характерная особенность химического состава илов - более высокие содержание окисного железа, преобладающего концентратии закисного железа. В морфологическом отношении техногенные или очень похожи на осадки сточных вод и представляют собой черные или коричневатые-темные тонкие илесты отложения, сверху мягкие, часто в

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

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

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

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

Модуль	ОСВ	Ил	Почвы	Аллювий
Al ₂ O ₃ +TiO ₂ +Fe ₂ O ₃ +FeO/SiO ₂	0,38	0,31	0,14	0,12
Al ₂ O ₃ /SiO ₂	0,19	0,18	0,09	0,06
TiO ₂ /Al ₂ O ₃	0,010	0,011	0,007	0,004
K ₂ O/Al ₂ O ₃	0,179	0,172	0,230	0,201
N ₂ O + CaO /K ₂ O	10,20	1,65	0,69	1,28
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	5,08	5,32	11,50	15,64
SiO ₂ /K ₂ O + Na ₂ O	16,81	20,79	36,30	50,70
Al ₂ O ₃ /SiO ₂ +MgO+K ₂ O+Na ₂ O	0,19	0,18	0,08	0,06
FeO/Fe ₂ O ₃	2,88	0,71	0,18	0,14
Fe ₂ O ₃ /FeO	0,35	1,40	5,51	7,07
SiO ₂ /R ₂ O ₃	7,63	7,41	15,53	17,87
ППП/SiO ₂	1,93	0,21	0,09	0,05

Т а б л и ц а 7. Сравнительная характеристика содержания химических элементов в ОСВ и почвах

п/п	Элемент	ОСВ г. Саранска:		Кк	Среднее в почвах мира		ОСВ промыш- ленных го- родов мира [10]
		Среднее	Пределы		Среднее	Пределы	
1.	Бериллий	6,1	1-10	1,9	0,3	4-13	
2.	Бор	35	20-50	2,9	20	-	
3.	Фтор	3300	2400-4200	5	200	2-740	
4.	Скандий	2,6	1-3	0,3	7	0,5-7	
5.	Титан	2500	2000-3000	0,6	5000	-	
6.	Ванадий	56	30-70	0,6	90	20-400	
7.	Хром	1900	1000-3000	22,9	70	20-40600	
8.	Марганец	610	300-800	0,6	1000	60-3900	
9.	Железо	21040	15000-25000	0,5	-	-	
10.	Кобальт	8,4	6-11	0,5	8	2-260	
11.	Никель	690	410-860	11,9	50	15-5300	
12.	Медь	1700	1000-3000	36	30	50-3300	
13.	Цинк	4500	3000-6000	54	90	700-4900	
14.	Галлий	5	3-8	0,3	20	-	
15.	Мышьяк	9	7-10	5,3	6	2-26	
16.	Рубидий	26,4	18-35	0,2	-	-	
17.	Стронций	796	690-1000	2,3	250	40-360	
18.	Иттрий	12,6	7-15	0,6	40	-	
19.	Цирконий	100	73-150	0,6	400	5-90	
20.	Нобий	4,5	3-6	0,2	10	-	
21.	Молибден	56	10-150	51	1,2	1-40	
22.	Серебро	7,6	5-15	108	0,05	-	
23.	Кадмий	40	20-80	308	0,35	2-1500	
24.	Олово	400	200-600	160	4	40-700	
25.	Сурьма	16	10-30	32	1	-	
26.	Барий	270	100-500	0,4	500	150-4000	
27.	Иттербий	1	0,9-1,1	3	3	-	
28.	Вольфрам	54	30-100	42	1,5	1-55	
29.	Ртуть	4	3-5	48	0,06	-	
30.	Таллий	0,26	0,2-0,34	0,3	0,2	-	
31.	Свинец	240	100-500	15	35	50-3000	
32.	Висмут	15,2	7-30	1688	0,2	-	
33.	Торий	3,9	3-5	0,3	-	-	
34.	Уран	4,2	3,3-5,1	1,7	2,2	-	

Суммарный показатель загрязнения - 2555

Примечание: Кк - коэффициент концентрации относительно кларка земной коры (значения кларка по А.П.Виноградову [22]); химико-аналитические исследования ОСВ выполнены атомно-абсорбционным методом (7,9,10-13,21-23,29,31,32), рентгеноспектральным (33,34), планшетной фотометрией (16,17), экстракционнофотометрическим (30), количественными спектральными методами (1,2,4, 28) и приближенно-количественными спектральными методами (1,2,4, 5,14,18-20,27); содержания даны на сухую массу в мг/кг.

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

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

Т а б л и ц а 8. Ассоциации химических элементов в осадках сточных вод и техногенных илах

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

Примечание: Zc - суммарный показатель загрязнения.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Т а б л и ц а 10. Формы нахождения химических элементов в ОСВ г.Саранска

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

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

Сопоставление данных по разным формам нахождения (коэффициенту подвижности, выражаемого в виде отношения подвижных и прочносвязанных форм) позволяет выстроить следующий (по отношению к убыванию) ряд подвижности химических элементов:

$\text{Ni} > \text{Cd} > \text{Ca} > \text{Zn} > \text{Mn} > \text{Mg} > \text{Co} > \text{Cr} > \text{Cu} > \text{Pb} > \text{Ag} > \text{Mo} > \text{Te}$.

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

3. ЭКОЛОГО-ТОКСИКОЛОГИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА

ОСАДКОВ СТОЧНЫХ ВОД

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

- 1) количество поступающих в окружающую среду отходов и связанных с ними подлотающих;
- 2) консистенция и степень дисперсности отходов;
- 3) подвижность и геохимическая активность химических элементов, концентрирующихся в отходах;
- 4) стойкость химических веществ в различных объектах окружающей среды;
- 5) способность химических элементов и соединений к био-

концентрированию и участию в пищевой цепи;

6) токсичность химических элементов и соединений, присутствующих в отходах, а также общая токсичность вещества отходов для живых организмов, в том числе и для человека.

Анализ полученных данных показывает, что по своим важнейшим характеристикам ОСВ г. Саранска представляют собой по сути разновидность промышленных отходов, которые могут быть отнесены к категории опасных (токсичных), т.е. способных вызывать отравление или иное поражение живого существа. В мировой практике к опасным отходам относят такие, которые в силу их реакционной способности или токсичности представляют непосредственную или потенциальную опасность для здоровья человека или окружающей среды самостоятельно или при вступлении в контакт с другими отходами и/или с окружающей средой ("Зеленый мир", 1994, № 28). В ряде нормативных документов отмечается, что "отходы, в состав которых входят вредные вещества, которые при прямом или опосредованном контакте с организмом человека могут вызвать заболевания или отклонения в состоянии здоровья как в процессе контакта с ними, так и в отдаленные сроки жизни и последующих поколениях и вызвать отрицательные изменения в объектах окружающей среды могут быть отнесены к токсичным отходам. К токсичным промышленным отходам относятся такие отходы, в состав которых входят бериллий, свинец, ртуть, мышьяк, хром, фосфор, кобальт, кадмий, никель, сурьма и их соединения... сюда же могут быть отнесены отходы, содержащие фтор и его соединения, канцерогенные вещества различной химической природы (бенз-а-пирен, нитрозаминны ...)" - [14, с. 2-3]. Более того, если руководствоваться имевшимися инструментальными документами [19, 20], то осадки сточных вод города Саранска вполне могут быть отнесены к категории высокоопасных и даже чрезвычайно опасных отходов.

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

металлообразными и рассеиваемыми промышленным пылям (табл.11). Водные содержания многих химических элементов в осадках сточных вод города Саранска, особенно тяжелых металлов, многократно превышают соответствующие концентрации в природных почвах, донных отложениях и осадочных породах, что уже изначально определяет их высокую потенциальную экологическую опасность. В осадках интенсивно концентрируются элементы I-го (As, Cd, Hg, Pb, Zn, F) и II-го (V, Ni, Mo, Cu, Sb, Sn) классов опасности; присутствуют в повышенных концентрациях элементы III-го класса опасности (W, Sr); не исключено наличие канцерогенных углеводородов и других органических соединений, многие из которых к тому же обладают высокой стойкостью в окружающей среде. По значению суммарного показателя загрязнения, резко превышающего 1000, ОСВ города обладают высокой степенью потенциальной экологической опасности [3]. По литературным данным известно, что ливневая вода осадков сточных вод по насыщенности минеральными и органическими веществами относится к категории высококонцентрированных сточных вод.

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

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

Т а б л и ц а 11. Ассоциации химических элементов в ОСВ и в различных видах отходов

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

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

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

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

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

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

Необходимо отметить, что в 1989 г. шведская ассоциация фермеров приняла решение не использовать ОСВ в качестве органических удобрений по экологическим причинам. В Германии, начиная с 1989 г., осадки сточных вод ограничены к использованию из-за высоких содержания многих полигидратов. В этой связи даже известны попытки незаконного ввоза из ФРГ, например в Россию и Белоруссию в 1990 г., загрязненных осадков под предлогом использования их как удобрений ("Зеленый мир", 1994, № 8).

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

