

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

Е.П. ЯНИН

ТЕХНОГЕННЫЕ
ГЕОХИМИЧЕСКИЕ АССОЦИАЦИИ
В ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ
МАЛЫХ РЕК
(состав, особенности,
методы оценки)



МОСКВА - 2002

УДК 550.4+556.536.8

Янин Е.П.

Техногенные геохимические ассоциации в донных отложениях малых рек (состав, особенности, методы оценки). – М.: ИМГРЭ, 2002. – 52 с.

Обоснованы методические приемы выявления и анализа техногенных геохимических ассоциаций в донных отложениях малых рек. Систематизированы показатели, используемые для их характеристики. Рассмотрены особенности геохимических ассоциаций в донных отложениях водотоков сельскохозяйственных, промышленно-урбанизированных и горнопромышленных районов.

Для специалистов, осуществляющих оценку техногенного загрязнения поверхностных водотоков химическими элементами и выполняющих геохимические съемки в освоенных районах. Может служить пособием для студентов, обучающихся по направлениям и специальностям, связанным с прикладной и экологической геохимией, природопользованием, экологией, гигиеной окружающей среды.

Табл. - 23; рис. – 3; список лит. – 63 назв.

Ответственный редактор

Э.К. Буренков

Рецензент

Н.Г. Гуляева

© Янин Е.П., 2002

© ИМГРЭ, 2002

2

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 малых рек, которые служат основными приемниками разнообразных сточных вод и загрязненного промышленными выпадениями, отходами и агромелиорантами поверхностного стока с освоенных территорий.

Изучение химического состава донных отложений малых рек широко применяется при проведении прикладных эколого-геохимических и санитарно-гигиенических исследований, выполняемых различными службами, организациями и исследователями в зонах влияния самых разнообразных по своему значению и характеру воздействия на окружающую среду источников загрязнения, в промышленно-урбанизированных районах, в городских агломерациях, в пределах речных бассейнов, административных образований и т. д. Очень часто такое изучение основывается не на площадных геохимических съемках, предполагающих систематический отбор проб донных отложений с заданной плотностью, определяемой масштабом картирования, а на их выборочном опробовании. Анализ публикаций показывает, что методические приемы подобных исследований обоснованы еще недостаточно полно. Трудности, с которыми сталкиваются практические работники, обычно возникают как при организации опробования, так и при анализе и интерпретации полученных фактических данных. С указанной точки зрения действенным представляется применение метода техногенных геохимических ассоциаций.

Техногенные геохимические аномалии, свойственные загрязненным рекам освоенных районов (городов и городских ландшафтов, агроландшафтов, горнопромышленных ландшафтов), 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 [21, 29, 30 32-35]. В пространственном

отношении геохимическая ассоциация может характеризовать объект исследования в целом, его часть или конкретную точку опробования.

В предлагаемой работе обоснованы методические приемы выявления и анализа техногенных геохимических ассоциаций, систематизированы показатели, используемые для их характеристики, рассмотрены особенности геохимических ассоциаций в донных отложениях водотоков сельскохозяйственных, промышленно-урбанизированных и горно-промышленных районов.

Автор признателен Э.К. Буренкову за доброжелательное обсуждение полученных результатов, полезные советы и конструктивные замечания.

1. Техногенные геохимические аномалии 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 и т. п.). Наиболее известными из таких единиц являются *ppm* (*part per million parts* - часть на миллион частей, т. е. одна миллионная доля, что соответствует одной десяти тысячной процента относительного содержания) и *ppb* (*part per billion parts* - часть на миллиард частей, т. е. одна миллиардная доля). В отечественной научной 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, $1 \text{ ppm} = 1 \text{ мг/кг} = 1 \text{ г/т} = 1 \text{ мкг/г} = 10^{-4}\%$; $1 \text{ ppb} = 1 \text{ мкг/кг} = 1 \text{ мг/т} = \sim 1 \text{ мкг/л} = \sim 1 \text{ мкг/дм}^3 = 10^{-7}\%$ и т. д.).

Парциальное (частичное) содержание химического элемента в каком-либо природном компоненте, по Дж. Фортескью [44], 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 объекте (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 элемента 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 концентрации, 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 (или группы элементов) достоверно отличаются (т. е. больше или меньше) от его (их) 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 [29]. 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 не отличаются от фоновых концентраций, однако при этом существенно изменяются его формы нахождения, что, безусловно, также представляет собой явление, аномальное по отношению к фоновым условиям (табл. 1). В рассматриваемом примере валовые концентрации кобальта в пределах и ниже г. Саранска (участки II и III) практически такие же, как в фоновых условиях. Однако в зоне загрязнения происходит трансформация баланса выделяемых групп форм. Так, ниже сброса промышленных сточных вод в техногенных илах резко снижается доля форм, извлекаемых перекисью водорода (органоминеральные формы) и, соответственно, возрастает

относительное содержание прочносвязанных («остаток») и, в меньшей степени, легкоподвижных форм (извлекаемых ацетатно-буферной смесью) кобальта. Ниже сброса сточных вод с городских очистных сооружений в илах заметно увеличивается доля кобальта, представленного легкоподвижными формами. В общем случае в техногенных илах (участки II и III) баланс выделяемых групп форм существенно отличается от их соотношения, установленного для фонового аллювия. Отсюда следует, что геохимическая аномалия - это не только отличие валового содержания химических элементов от их фоновых концентраций, что, в частности, подчеркивается в ГОСТ'e 28492-90 [9]. Здесь термин геохимическая аномалия определяется как часть геологического пространства (геологического объекта), которой свойственны аномальные (т. е. отличные от фоновых) значения геохимического показателя, под которым понимается не только абсолютное содержание химического элемента, но и любая другая аналитически установленная или рассчитанная величина, используемая для количественной или качественной характеристики изучаемых геологических объектов.

Таблица 1. Содержание и относительная доля извлечения кобальта ацетатно-буферной смесью (А) и перекисью водорода (Б) из фонового аллювия и техногенных илов р. Инсар

Участок реки	Вал, мг/кг	А		Б		Остаток	
		мг/кг	%	мг/кг	%	мг/кг	%
I	30	3,9	13	17	57	9,2	30
II	35	6,3	18	3,1	9	25,6	73
III	30	10	33	12	40	8	27

Примечание: мг/кг – парциальная распространенность конкретной формы; % - ее доля от валового содержания; участки отбора проб: I – р. Инсар (фон); II – р. Инсар, 0,5 км ниже ручья Никитинского, по которому осуществляется сброс промышленных сточных вод центральной промышленной зоны г. Саранска; III – р. Инсар, 25 км ниже устья ручья (ниже городских очистных сооружений).

Тем не менее традиционно 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 [23]) «положительные геохимические аномалии», когда концентрации элемента (элементов) достоверно превышают фоновые содержания (или, например, кларк). В меньшей степени исследуются «отрицательные геохимические аномалии», когда концентрации элементов меньше их фоновых содержаний (меньше кларка). 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 «плохих экологических каче-

ствах». Возможно, именно поэтому они и не нашли широкого применения и требуют более строгого терминологического оформления. (Может быть, в первом случае надлежит говорить об геохимических аномалиях накопления, геохимических аномалиях концентрирования, во втором – об геохимических аномалиях разубоживания?)

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 может подразумеваться часть ландшафта (территории), в пределах которой загрязняющие вещества достигают концентраций, оказывающих неблагоприятное влияние на живые организмы, или, говоря иначе, в пределах зоны загрязнения содержания загрязнителей 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 (или 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. Как известно, гигиеническое нормирование химических веществ в почве осуществляется с применением специфических только для данного компонента имитационного модельного почвенного эталона и показателей вредности [8]. Бессмысленно и использование для подобных целей ПДК химических элементов в воде, что, как не странно,

иногда применяется на практике (особенно в производственных отчетах).

В известных «Критериях...» [17] для оценки степени химического загрязнения поверхностных водотоков рекомендуется использовать коэффициент донной аккумуляции (КДА), представляющий собой частное от деления концентрации загрязнителя в донных отложениях на его концентрацию в воде: при КДА, равного $n \cdot 10$, состояние поверхностных вод характеризуется как относительно удовлетворительное, при $n \cdot 10^3$ - $n \cdot 10^4$ – наблюдается чрезвычайная экологическая ситуация, при КДА $> n \cdot 10^4$ – экологическое бедствие. Не совсем понятно, какую ситуацию мы будем иметь при КДА $= n \cdot 10^2$ (это, впрочем, может быть объяснено опечаткой), но главное, пожалуй, в том, что использование данного показателя в качестве оценочного на практике нередко становится бессмысленным.

Это, в частности, иллюстрируется табл. 2, из которой следует, что если содержания химических элементов в донных отложениях реки равны кларкам в осадочных породах (достаточно типичная в природных условиях ситуация), а концентрации в воде – средним содержаниям в водах зоны гипергенеза (также не менее типичная ситуация), то значения КДА свидетельствуют либо о чрезвычайной экологической ситуации, либо об экологическом бедствии, свойственных данному гипотетическому водотоку, отличающегося, по сути, природными уровнями распределения в его компонентах химических элементов.

Аналогичные результаты получаются и при использовании КДА для оценки реально наблюдаемых распределений химических элементов в воде и донных отложениях. Так, из табл. 3 следует, что фоновые участки реки, где отсутствуют прямые источники техногенного загрязнения, характеризуются экологическим бедствием (в связи с загрязнением хромом и никелем) или чрезвычайной экологической ситуацией (в связи с загрязнением свинцом), тогда как установленные уровни химических элементов находятся в пределах известных их фоновых и глобальных параметров распределения (см., например, [7, 11, 14, 24, 29, 38, 52, 41, 60, 61]).

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 (см. табл. 2), что существующие гигиенические нормативы

Таблица 2. 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	КДА
Бериллий	с.-г.	1	0,0002	0,00019	1,05	15800
Марганец	орг. окр.	3	0,1	0,0545	1,8	12300
Литий	с.-г.	2	0,03	0,013	2,3	4600
Фтор	с.-г.	2	1,5	0,48	3,1	1040
Кадмий	с.-г.	2	0,001	0,00024	4,2	1250
Барий	с.-г.	2	0,1	0,0183	5,5	43700
Титан	общ.	3	0,1	0,0174	5,7	258600
Бор	с.-г.	2	0,5	0,0779	6,4	1280
Свинец	с.-г.	2	0,03	0,00297	10	6730
Ртуть	с.-г.	1	0,0005	0,0000411	12	9730
Селен	с.-г.	2	0,01	0,00072	14	830
Ниобий	с.-г.	2	0,01	0,00045	22	44440
Цинк	общ.	3	1	0,0414	24	1930
Никель	с.-г.	3	0,1	0,00358	28	26530
Мышьяк	с.-г.	2	0,05	0,00146	34	4520
Стронций	с.-г.	2	7	0,183	38	2460
Сурьма	с.-г.	2	0,05	0,00068	73	2940
Ванадий	с.-г.	3	0,1	0,00134	75	97000
Молибден	с.-г.	2	0,25	0,00175	143	1140
Медь	орг. привк.	3	1	0,00558	179	10200
Серебро	с.-г.	2	0,05	0,00026	192	380
Кобальт	с.-г.	2	0,1	0,00039	256	51200
Вольфрам	с.-г.	2	0,05	0,00003***	1666	66600

Примечание: Лимитирующий показатель вредности: с.-г. – санитарно-токсикологический, общ. – общесанитарный, орг. окр. – органолептический (изменяет запах воды), орг. привк. – органолептический (придает воде привкус); класс опасности: 1 – чрезвычайно опасные, 2 – высокоопасные, 3 – опасные; * по [25]; ** Шварцев (1998); *** Среднее содержание в речных водах (Гордеев, Лисицын, 1978); КДА – коэффициент донной аккумуляции (отношение кларка осадочных пород, приводимых в [7], к среднему содержанию элементов в водах зоны гипергенеза).

Таблица 3. Содержание металлов в донных отложениях и воде фоновых участков р. Инсар (Мордовия) и значения КДА

Металл	Концентрации, ppm [56]		КДА	Состояние поверхностных вод, по [17]
	Отложения	Вода		
Хром	62	0,003	20666	Экологическое бедствие
Никель	35	0,0026	13462	Экологическое бедствие
Свинец	17	0,0022	7727	Чрезвычайная ситуация

разрабатываются без учета реальных уровней содержания элементов (и их соотношения) в природных водах, или, наоборот, приводимые кларки не отражают истинных параметров абсолютной распространенности элементов. Например, низкие уровни ПДК (или, наоборот, завышенные средние концентрации в водах зоны гипергенеза?) характерны для бериллия, марганца, лития, кадмия 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 определенных коэффициентах пропорциональности между концентрациями близких по физико-химическим свойствам элементов. Не исключено, что существование подобной связи должно учитываться и системой ПДК. Безусловно, назрела необходимость ревизии как существующих ПДК, так и известных параметров глобальной распространенности химических элементов в природных водах. В последнем случае, судя по всему, необходим тщательный анализ химико-аналитических методов, послуживших основой для получения фактических данных, используемых при расчетах показателей глобальной абсолютной распространенности химических элементов в гидросфере и ее частях. Не исключено, что многие аналитические результаты прошлых лет не отвечают современным требованиям, предъявляемым к химико-аналитическим исследованиям (с точки зрения точности метода и т. д.).

Тем не менее в прикладной геохимии в качестве минимально-аномальных содержаний практикуется использование показателей глобальной распространенности элементов, например, кларков земной коры, литосферы, горных пород, гидросферы и т. д. (табл. 4). 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 выражаемого среднего [6]. Таким «средним» и являются кларки, конечно, требующие дальнейшего уточнения. Не исключено, что кларки и другие глобальные показатели абсолютной распространенности химических элементов определяют такие уровни их содержания в окружающей среде, которые априори безопасны для существования живых организмов [29].

Таблица 4. Средняя глобальная распространенность химических элементов, мг/кг

Элемент	Кларк земной коры [7]	Осадочные породы [7]	Почвы мира [60]	Взвесь рек мира [41]
Li	32	60	25	50
Be	3,8	3	0,3	-
B	12	100	20	-
F	660	500	200	-
P	930	770	800	600
Sc	10	10	7	20
Ti	4500	4500	5000	4000
V	90	130	90	126
Cr	83	100	70	130
Mn	1000	670	1000	1100
Co	18	20	8	-
Ni	58	95	50	84
Cu	47	57	30	80
Zn	83	80	90	310
Ga	19	30	20	18
Ge	1,4	2	1	-
As	1,7	6,6	6	-
Se	0,05	0,6	0,4	-
Sr	340	450	250	270
Y	29	30	40	-
Zr	170	200	400	200
Nb	20	20	10	-
Mo	1,1	2	0,2	5,8
Ag	0,07	0,1	0,05	0,13
Cd	0,13	0,3	0,35	0,7
In	0,25	0,05	1	-
Sn	2,5	10	4	-
Sb	0,5	2	1	2
Cs	3,7	12	-	5,2
Ba	650	800	500	380
La	49	40	40	39
Yb	3,3	3	3	2,8
Hf	1	6	6	2,9
W	1,3	2	1,5	-
Hg	0,083	0,4	0,06	-
Tl	1	1	0,2	-
Pb	16	20	35	147
Bi	0,009	0,01	0,2	-

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)

Именно поэтому 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. с точки зрения прикладной геохимии являются минимально-аномальными содержания, а с позиций экологической геохимии – рассматриваются в качестве своеобразных эколого-геохимических нормативов. Более того, нормирование на кларки и другие глобальные показатели (наряду с использованием фоновых содержаний), возможно, должно стать своего рода обязательной процедурой при проведении любых прикладных геохимических исследований, направленных на оценку состояния и степени техногенного загрязнения окружающей среды и ее компонентов.

В настоящее время достаточно надежно установлено, что в основных типах горных пород, в существенной мере определяющих геохимические особенности фоновых ландшафтов, 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%) [26]. 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]. Практически такие же пределы значений указанного коэффициента установлены для распределения химических элементов в верхних горизонтах фоновых каштановых почв Центрального Казахстана и выщелоченных черноземов Мордовии, а также в русловом аллювии фоновых участков малых и средних рек европейской части России и Центрального Казахстана (табл. 5). Таким образом, валовые 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. Данный уровень в определенной мере также сглаживает природную вариацию распределения химических элементов и возможные ошибки опробования и химико-аналитических исследований.

Во многих публикациях, в том числе в различных методических и инструктивных документах, определяющих условия применения метода донных отложений для индикации техногенных процессов, речь часто идет о загрязнении речных отложений, т. е., по сути, о поступлении в них поллютантов, так сказать, в чистом виде. Например, очень характерно утверждение, подобное следующему: «ухудшение экологического состояния Реки ниже Города обусловлено загрязнением донных отложений тяжелыми металлами», которое, однако, может не совсем верно отражать реальную ситуацию. Дело в

том, что техногенез обуславливает интенсивную поставку в речную сеть значительных объемов твердых наносов, обладающих специфическими свойствами, что кардинально меняет режим твердого стока и процессы современного аллювиального осадконакопления [42-44, 46, 48, 56]. В руслах рек формируется новый тип аллювиальных отложений – техногенные илы (технопель), которые своими литолого-геохимическими характеристиками существенно отличаются от типичного руслового аллювия [46-50, 52-56, 58]. Поэтому ухудшение экологического состояния обусловлено, прежде всего, накоплением в русле Реки ниже Города техногенных илов, концентрирующих широкую группу химических элементов, уровни содержания которых многократно превышают фоновые концентрации, а формы нахождения отличаются от таковых в фоновых условиях (рис. 1, табл. 6).

Таблица 5. 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, %.

Техногенные илы формируются даже в пределах динамичных участков поступления сточных вод в реки (рис. 2). Они выстилают русла малых рек на протяжении десятков километров, их объемы достигают 1 млн. м³. Именно илы являются главной ареной развития техногенных геохимических аномалий.

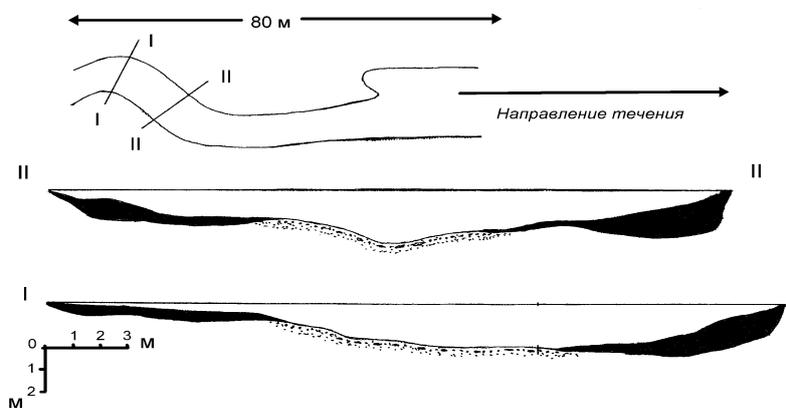


Рис. 1. Поперечный профиль через русло р. Инсар ниже г. Саранска (темным цветом показаны техногенные илы; прочее – песчано-гравийные отложения с илистым наполнителем; химический состав илов и фонового аллювия – см. табл. 6)

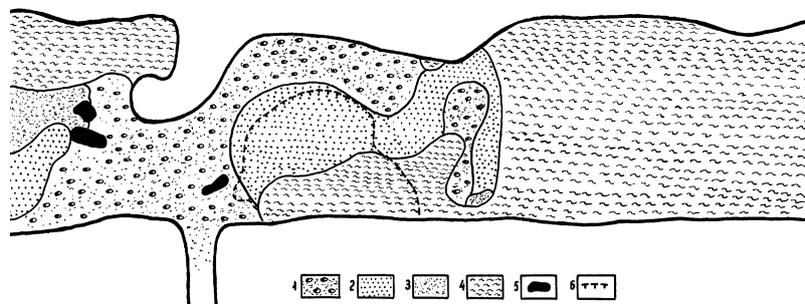


Рис. 2. Литологическая схема русла р. Пахры в месте впадения в нее руч. Черного, по которому осуществляется сброс сточных вод с очистных сооружений г. Подольска

1 – гравийно-галечные отложения с песчаным наполнителем; 2 – крупнозернистые пески; 3 – тонкие илистые пески; 4 – техногенный ил; 5 – острова; 6 – граница отмели (химический состав крупнозернистых песков и техногенного ила – см. табл. 7)

Таблица 6. Химический состав русловых отложений р. Инсар (макрокомпоненты - %, микроэлементы – мг/кг)

Компонент	Типичный фоновый аллювий, выше Саранска	Типичные техногенные илы, зона влияния Саранска		
		Центр города	Ниже очистных сооружений	15 км ниже города
SiO ₂	83,63	61,07	56,61	53,42
TiO ₂	0,33	0,53	0,6	0,57
Al ₂ O ₃	5,22	9,1	13,25	10,16
Fe ₂ O ₃	2,03	3,51	6,02	4,75
FeO	0,57	1,94	2,51	2,16
MnO	0,078	0,05	0,057	0,097
CaO	0,78	2,04	1,88	9,43
MgO	0,37	1,21	1,05	1,0
Na ₂ O	0,56	0,84	0,87	0,97
K ₂ O	1,05	1,68	2,1	1,89
P ₂ O ₅	0,19	0,59	0,4	0,49
H ₂ O	1,37	2,72	1,17	2,4
ППП*	3,66	13,52	13,5	14,31
S _{общая}	< 0,1	0,42	0,74	0,28
Cr	62	310	370	280
Mo	2	260	30	19
Ag	0,08	0,72	0,71	0,62
Sn	2	58	434	234
Hg	0,02	4,8	0,31	0,11

* Здесь и далее: Потери при прокаливании.

Таблица 7. Химический состав разнозернистых песков и техногенных илов р. Пахры

Компонент	Русловые разнозернистые 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

Выявление техногенных геохимических аномалий и анализ характеризующих их ассоциаций основаны на изучении геохимических выборок, т. е. совокупности значений концентраций химических эле-

ментов 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 в пределах речной сети 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 $\pm 30\%$ [3]. Таким образом, для получения относительно надежных характеристик техногенных геохимических ассоциаций число проб, включаемых в каждую 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, [280 29, 61]). Техногенные илы, мощность которых может изменяться от 10-20 см до 3-3,5 м, исследуются на всю глубину их залегания [48]. 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 отдельно. 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. Русловые 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.

В ходе предварительной подготовки к анализам пробы донных отложений, предназначенные для исследования в них распределения ртути, только лишь просеиваются через сито (из капрона или дюрала) с диаметром отверстий 1 мм (т. е. не растираются, как обычно, до пудры). Сушку проб осуществляют на воздухе в тени в хорошо проветриваемых условиях (с периодическим – 3-4 раза в день – размятьем каждой пробы). Пробы, подготовленные к анализам (навески), помещают в пакеты

из калки. Их контрольные дубликаты могут храниться 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. Вся необходимая предварительная подготовка проб к дальнейшим аналитическим исследованиям производится в максимально короткие сроки. Следует помнить, что техногенные илы обогащены органикой, в том числе техногенного происхождения (как правило, особенно нефтепродуктами), о чем химики-аналитики должны быть предупреждены.

Современные химико-аналитические методы позволяют определять в осадочных образованиях, подобных речным отложениям, широкий комплекс химических элементов и их соединений. В частности, приводимый ниже материал 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 [37]. Для контроля примерно 20% проб (в каждой 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, комплексометрического, потенциометрического, пламенно-фотометрического, фотоколориметрического методов). Естественно, что, по возможности, следует ориентироваться на использование количественных аналитических методов исследования распределения химических элементов в донных отложениях изучаемых рек.

2. Методические подходы к оценке техногенных геохимических ассоциаций

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. [2, 4, 27]. В тех случаях, когда концентрации некоторых элементов в анали-

тических ведомостях точно не даны, а приводится, например, слово «следы» или вообще стоит прочерк, рекомендуется при вычислениях в качестве соответствующей концентрации брать значения, равные $\frac{1}{2}$ предела чувствительности анализа.

Для характеристики техногенных геохимических ассоциаций в донных отложениях рек предлагается использовать комплекс следующих относительно простых показателей.

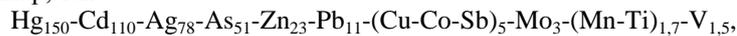
1. Коэффициент концентрации химического элемента - K_C [20]; характеризует уровень концентрирования (уровень аномальности, интенсивность аномалии) элемента в донных отложениях (в зоне загрязнения) относительно его фонового содержания. Как уже говорилось, в геохимическую ассоциацию включаются элементы 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 геохимической выборки, C_ϕ – фоновое содержание этого элемента.

2. Формула геохимической ассоциации [21]; 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 определенного вида (источника) воздействия, отличается своеобразным количественным сочетанием (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 [63]; представляет собой среднее арифметическое суммы значений K_C элементов, входящих в техногенную геохимическую ассоциацию, и харак-

теризует 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 [28]; представляет собой сумму коэффициентов концентрации K_C элементов (за вычетом фона), входящих в геохимическую ассоциацию, отражает аддитивное превышение 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. 8). 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).

Таблица 8. Классы опасности химических элементов, присутствующих в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования [25]

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.

7. Показатель долевого участия химического элемента в геохимической ассоциации $M_C\%$ [35]; 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 химического элемента в данной геохимической ассоциации; Z_C – суммарный показатель загрязнения, характерный для этой же ассоциации.

Рекомендуется рассчитывать данный показатель для элементов, доля участия которых в ассоциации в сумме превышает 50%. Для техногенных геохимических ассоциаций, фиксируемых донными отложениями рек, это, как правило, чаще всего 3-5 элементов.

8. Характеристики уровня техногенного загрязнения и его степени потенциальной санитарно-токсикологической опасности на основе ориентировочной шкалы (табл. 9).

Таблица 9. Ориентировочная шкала оценки загрязнения рек по интенсивности накопления химических элементов в донных отложениях

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 приближенно-количественным 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. Расчет петрохимических показателей (модулей), характеризующих общий химический состав донных отложений (по [10]). Эти данные используются для идентификации техногенных илов и, соответственно, для выделения зон загрязнения и установления масштабов техногенного осадконакопления в реках промышленных районов [54, 56].

Как уже отмечалось выше, в тех случаях, когда по каким-либо причинам невозможно получение фоновых параметров распределения химических элементов, могут использоваться показатели их глобальной абсолютной распространенности, например, в осадочных породах (или кларки земной коры, литосферы). Естественно, что при расчетах соответствующих коэффициентов делается необходимая корректировка (или, говоря проще, в роли фоновой концентрации выступает выбранный глобальный параметр).

3. Техногенные геохимические ассоциации в донных отложениях малых рек

Геохимические исследования, связанные с изучением поведения химических элементов, приурочены к конкретным территориям (их площади или объему). Обычно различают три пространственных уровня исследований: локальный, региональный и глобальный, общепринятых количественных показателей для выделения которых, однако, не существует. Дж. Фортескью [40] считает, что при локальных исследованиях площадь изучаемой территории меньше 100 км^2 , при региональных – составляет $100 - 1000000 \text{ км}^2$, при глобальных – соответствует континентам или всей поверхности планеты. А.А. Беус [3] при оценках распространенности элементов в литосфере рекомендует различать глобальные параметры распределения (отражающие содержания элементов в различных типах горных пород для земной коры в целом), региональные параметры распределения (характерные для отдельных геохимических провинций), локальные параметры (типичные для ограниченных по площади геологических образований).

В практике эколого-геохимических исследований, говоря о локальных исследованиях, обычно имеют в виду конкретный источник загрязнения (например, промышленное предприятие) и его зону воздействия или территорию какого-либо города и его окрестностей, регио-

нальные исследования охватывают административные образования (область, край и т. д.) или природные регионы (например, бассейн Волги), глобальные, таким образом, имеют отношение к континентам и земной поверхности в целом.

«Метод техногенных геохимических ассоциаций наиболее эффективен при проведении локальных и региональных эколого-геохимических исследований.

3.1. Реки сельскохозяйственных районов

В аглоландах источниками поступления химических элементов в водотоки служат минеральные и органические удобрения, пестициды, нестандартные агрохимикаты, 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, внутрисочный) 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 [45, 46]: 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 (или их частей) отбиралось по всей длине водотока (с шагом опробования 250-500 м) не менее 50 проб (обычно 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 р. 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, в повышенных количествах содержат обширную группу химических элементов [12, 13, 15, 22, 29, 31]. Так, в удобрениях в повышенных количествах (по сравнению, например, с кларком 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 [11]. 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 [1, 11, 15, 39]. 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 [31]. При обработке почв сельскохозяйственной техникой происходит их загрязнение Fe, Cr, V, Ni, V, Cr (выхлопы дизельных установок и истирание механизмов) [1], 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 [19, 39]. Повышенные концентрации Hg, W и Mo в существенной мере обусловлены попаданием в отходы вышедших из строя ртутьсодержащих изделий (ртутных ламп, контрольно-измерительных приборов) и ламп накаливания. Кроме того, есть сведения о присутствии значимых количеств ртути в промышленных комбикормах [62]. Например, в районе завода по производству комбикормов (свиноводческий комплекс «Кузнецово») в пыли, осаждаемой со снегом, были установлены повышенные (относительно уровня в фоновых выпадениях) содержания ртути. Источником ее, судя по всему, служит рыбная мука, готовящаяся из морской рыбы, отличающейся повышенными содержаниями этого металла [18].

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 [29, 39]. В состав типовых рационов кормления сельскохозяйственных животных 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 [16].

Сточные воды животноводческих комплексов представляют собой сток, состоящий 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 [19, 29]. 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), что определяет своеобразие формирующихся в руслах рек донных отложений.

Таким образом, потенциально качественный состав основных потоков загрязняющих веществ в агроландшафтах разнообразен. Химические элементы, присутствующие в жидкой и твердой части таких потоков, в конечном счете поступают в водотоки и накапливаются в донных отложениях (табл. 10).

Максимальные значения количественных характеристик геохимических ассоциаций типичны для зон воздействия крупных животноводческих комплексов, где формирование полиэлементных аномалий ($N_{\Sigma} = 16-20$) 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 «аномальных» 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 ($N_{\Sigma} = 13-22$). Но здесь, во-первых, уже 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 фосфор 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, а также поступают с отходами и стоками точечных источников

Таблица 10. Геохимические ассоциации в донных отложениях водотоков сельскохозяйственных районов

Хозяйственное освоение речных бассейнов		Порядок значений K_C химических элементов				N_D	R_V	Z_C	Z_{CT}
		>30	30-10	10-3	3-1,5				
Крупные жи- вотновод- ческие ком- плексы	Крупнорогатый скот, "Сосенки", ручей	Hg ₃₇	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, "Кузне- цово", р. Ладьярка	-	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 сельско- хозяйственное 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
Преимущест- венно земледель- ческо 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
Агротпоселки	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. Апрелька, ручей	-	-	P ₄ (Sc-Ga-Sn-Mn) ₃	Mo-Zn-Cu-Co-V-Pb-Y-Cr-Ni-Hg	15	1,5	22	5

(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.

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 речных 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 агрохимикатов, 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 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). В большинстве случаев степень потенциальной санитарно-токсикологической вредности техногенного загрязнения определяется интенсивным накоплением в донных отложениях Hg и Ag.

Итак, 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 [42, 46, 47]: 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 (выборка 50 проб).

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. 11, 12). 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

Таблица 11. Геохимические ассоциации в донных отложениях водотоков бассейна Пахры

Промышлен- ная нагрузка	Город	Ручей или река	Порядок значений K_C химических элементов				N_3	R_V	Z_C	Z_{CT}	$M_c\%$	
			> 100	100-30	30-10	10-3						3-1,5
Комплексное производство	Польск	Черный	Hg ₃₁₇ Ag ₁₃₀	Cd ₀₇ In ₃₃	Cu ₃₇ Ni ₃₄ Pb ₂₇ 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- делово	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	Булово	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 ₅₃ Ag ₁₀₇	Ni ₃₅	Cd ₂₅ Sr ₂₀	Cu	Pb-As-Sc-Co-Bi	11	19,6	745	705	Hg(74), Ag(14)
	Польск	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	Польск	Плещеев- ский	-	-	Ag ₁₄	Hg-Cu-Ba-Pb- Co-P-Sr	Cd-Sc-Ni-V-Li-Zn-Ti- Ga-F	17	2,3	51	30	Ag(25)
	Домо- делово	Промыш- ленный	-	-	Ag ₃₅ Hg ₁₂ Zn ₁₁	Bi-Sr-Cu-Zn- Sc-Sn	Pb-Ga-Mo-Cr-P-F	15	2,9	76	46	Ag(33)
Машиностро- ение	Польск	Большич- 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 ₁₈₇ Ag ₁₇₀	Pb ₃₄ Bi ₃₃	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)
	Щер- бинка	Вионос- ский	Ag ₄₇ 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	Купелинка	-	-	Hg ₁₅	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 ₁₀₈	Cd ₄₄	Hg ₁₅	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 ₃₇ Hg ₄₃	P ₁₄	Zn-Cu-Cr-Sc- Cd	Y-Sn-Ga-Nb-Ti-Zr-Yb- Sr-Mn-Ni-Co-Sc-As-F	23	9,8	354	310	Ag(59), Bi(15)
Аэропорты	Домо- делово	Мура- ника	-	Ag ₄₆	Hg ₃₉	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	Ляково	Ag ₁₂₃₇ Bi ₁₀₀	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	140 0	Ag(83), Bi(7)
Щербинская свалка		Канопелька	Ag ₇₂ Sn ₁₅₁	Cd ₄₇ Ni ₃₆	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 12. Геохимические ассоциации в донных отложениях водотоков Московской области

Город, водоток, промышленность, производство	Порядок значений K_C химических элементов					N_9	R_{Σ}	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 ₄₈ -Zn ₄₄ Cu ₃₈ -Ni ₃₆ 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 ₃₈	Zn ₄₃ 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 ₂₂ W ₂₂ Mo ₁₀	Ni ₃₂ -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 ₆₆	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 ₅₅ -Ag ₅₂	Bi ₁₉	Cu-W-Ba-Pb-Zn-P-Sn	Sr-Mo-Co-V-Cr-Ni	16	4,9	156	137	Ag(30), Hg(28)
Высоковск, Вязь, текстильное	-	-	Ag ₂₂ -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	-
Верея, 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 ₂₈	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 ₄₃	Bi ₁₉ -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	-

ассоциации входят Cd и Cu, иногда Zn и Bi, редко Sn, Pb, Mo, W и очень редко – Hf, В, Nb, Се. 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 «лидерами» техногенных геохимических ассоциаций (ведущими поллютантами) 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 $N_Э$) для источников воздействия, использующих в производственном цикле «мономинеральное сырье». Это типично для зон влияния текстильно-ткацких и механосборочных предприятий, предприятий пищевой промышленности ($N_Э = 5-11$), а также объектов, где элементы преимущественно входят в виде нежелательных примесей в состав сырья (например, кирпичные и керамико-плиточные заводы, $N_Э = 12-14$). В ассоциации г. Домодедово (руч. Северный) характерно появление Се, отсутствующего в ассоциациях других объектов. Своеобразно воздействие керамико-плиточного завода (ведущая роль в ассоциации Hf, В, 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 $N_Э$ (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 «поли-

элементное сырье», разнообразные химические процессы, металлопокрытия, металлообработку и т. п. Это и находит отражение в высоких значениях показателя N_3 и коэффициентов концентрации многих химических элементов (см. табл. 11, 12). 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).

Важной особенностью распределения химических элементов в донных отложениях (техногенных илах) в пределах изученных участков водотоков является значительная (по сравнению с фоновыми условиями) пространственная вариация их концентраций, особенно резко проявленная для ведущих элементов ассоциации (табл. 13), но при одновременной выраженной пространственной корреляции их распределения (табл. 14). Это свидетельствует о единстве источника их поступления в водоток (в большинстве случаев, по сути, это сточная труба, являющаяся «стартовой точкой» для многих поллютантов). В ходе русловой миграции корреляционные связи между элементами нарушаются, что является следствием вторичного переотложения речных наносов, разубоживания техногенного материала аллювием и осадочным материалом, поступающим с поймы, действия диагенетических процессов, свойственных аллювиальному литогенезу. Этому также способствует подключение к основному потоку рассеяния других источников поставки поллютантов и наличие в русле геохимических барьеров. В последнем случае на характер пространственного распределения химических элементов в донных отложениях существенное влияние оказывают геоморфологические особенности русла, например, наличие озеровидных расширений, в том числе искусственного происхождения (табл. 15), а также резкое выполаживание продольного профиля притоков при их выходе на высокую пойму главной реки, что обуславливает в таких

местах интенсивную аккумуляцию техногенного осадочного материала, обогащенного химическими элементами (рис. 3).

Таблица 13. Коэффициенты вариации значений K_C химических элементов в техногенных илах водотоков в зоне влияния городов, %

Элемент	руч. Черный, Подольск	р. Свинорье, Апрелевка	р. Оранка, Троицк
Молибден	145	78	36
Кадмий	101	136	128
Серебро	95	117	104
Ртуть	88	154	168
Олово	81	97	89
Хром	67	101	70
Никель	67	110	65
Медь	66	89	95
Свинец	65	92	105
Цинк	57	123	96
Ванадий	40	58	45
Стронций	39	128	58
Кобальт	33	35	60

Таблица 14. Корреляционная матрица распределения химических элементов в техногенных илах руч. Оранка ниже сброса сточных вод г. 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 $n = 30$:
5%-ный уровень значимости - 0,30; 1% - 0,39; 0,1% - 0,49

Подобные ситуации необходимо учитывать как при планировании опробования донных отложений, так и при последующей обработке фактического материала, поскольку на геохимических барьерах происходит трансформация качественных и количественных параметров техногенных геохимических ассоциаций, во многом обусловленная интенсивным накоплением различных поллютантов. Это, в свою очередь, приводит к формированию здесь участков, отличающихся экстремально высоким уровнем техногенного загрязнения.

Таблица 15. Пространственная дифференциация техногенных геохимических ассоциаций в донных отложениях р. Свинорье в зоне влияния химического завода (г. Апрелевка)

Участок русла	Геохимическая ассоциация и порядок значений K_c элементов				
	>100	100-30	30-10	10-3	3-1,5
Ниже сброса стоков	Hg ₄₉₃	Ag ₉₄ -Ni ₃₂	Cd ₂₀ -Sr ₁₈	Zn-Cu-Cr	Pb-Sn
Пруд 1	-	Hg ₅₂ -Ag ₅₀ -Ni ₄₂	Cu ₁₈ -Cr ₁₈ -Sr ₁₁	Pb-Cd	Zn-Sn
Пруд 2	-	-	-	Cd-Ag-Hg	Sr-Ni
Устьевая часть	-	-	Hg ₁₁	Ni-Ag-Sr	Cu-Zn-Cr

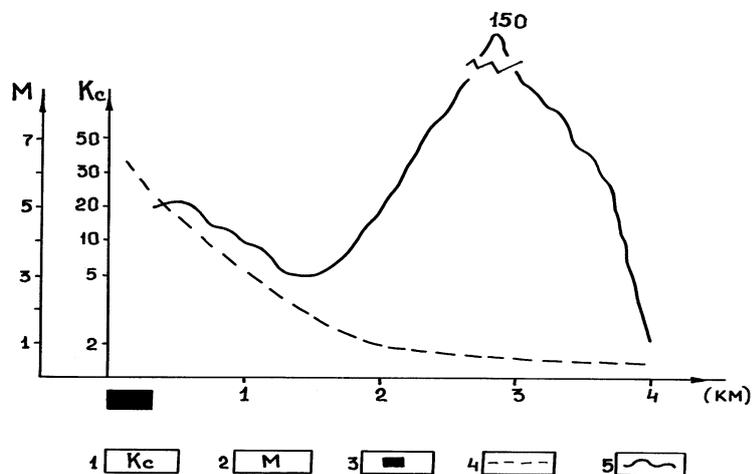


Рис. 3. Кадмий в донных отложениях ручья Оранка, принимающего сток г. Троицкого

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

Два последних примера свидетельствуют о том, что в пределах промышленного города исследование состава даже отдельных проб техногенных илов, отобранных в устьевых частях ручьев и малых рек, где, как правило, формируются геохимические барьеры (механические или гидродинамические), позволяет относительно надежно определить характеристики техногенного загрязнения. Так, в табл. 16 приведены геохимические ассоциации в донных отложениях малых водотоков,

протекающих в пределах г. Саранска и его ближайших окрестностей и впадающих в основную водную артерию этого района - р. Инсар.

Таблица 16. Геохимические ассоциации в донных отложениях водотоков г. Саранска

Водоток	Порядок значений K_C химических элементов						Z_C
	>300	300-100	100-30	30-10	10-3	3-1,5	
Блохинский, устье	-	-	-	-	Hg-Pb	Sn-Sr-V-Cu-Ag	8
Тавла, устье	-	-	-	-	Bi-Zn-Pb-B	Ga-Sn-Cu-Sr-Ag-Li	18
Саранка, устье	-	-	-	Hg	Bi-Pb-Zn-Sn-Sr-Ag-Cu	W-B-Ga	56
Лепелейка, устье	-	Sn	Bi	Cu-Ni	Zn-Ag-Cr-Pb-W	Ti-Sr-Hg-Ga-P	274
Никитинский, устье	Cd	Hg-Mo	Zn	Sn-Cu-W	Ag-Ni-Pb-Cr-Sr	F-Fe-Tl-V-Ga	810
Река Инсар, центр города	-	-	Cd-Hg-Sn	Cu-Mo	W-Ag-Zn-Bi-Ni	Cr-Pb-Sr-P-B-Ga-Tl-F	207
Река Инсар, ниже ГОС	-	Sn	Cd	Hg-Mo	Cu-Ag-Zn-Cr-Pb-W	Li-Tl-Ni-P-Sr-Co-Be	358

Ручей Блохинский принимает поверхностный (талый и дождевой) и внутрипочвенный сток северо-западной окраины жилого микрорайона «Светотехника». Состав стока формируется за счет поступления на городскую территорию промышленных и автомобильных выбросов. Это находит отражение в незначительных по интенсивности аномалиях ртути и свинца (влияние светотехнических предприятий и автотранспорта), а также некоторых других элементов, в повышенных концентрациях содержащихся в почвах данного микрорайона [5, 52, 54]. Общий уровень загрязнения водотока характеризуется как слабый. Средний уровень техногенного загрязнения р. Тавлы обусловлен поступлением в нее загрязненного атмосферными выбросами поверхностного городского стока (повышенные концентрации в донных отложениях Pb, Zn, Bi, Sn) и влиянием сельскохозяйственного производства, развитого в пределах водосбора реки (B, Ga, Cu, Li). Высоким уровнем загрязнения ($Z_C = 56$) отличается р. Саранка, дренирующая центральную часть города. Очень высокий уровень техногенного загрязнения ($Z_C = 274$) установлен для устьевой части р. Лепелейки, принимающей сточные воды заводов по производству медицинского оборудования и электроники, а также завода по изготовлению пивобезалкогольных напитков. В устье реки аккумулярованы мощные залежи типичных техногенных илов, концентрирующих широкий комплекс тяжелых металлов. Чрезвычайно высокий уровень загрязнения ($Z_C = 810$) закономерно установлен для ручья Ни-

китинского, по которому в р. Инсар поступают сточные и ливневые воды центральной промышленной зоны (заводы автопромоборудования, автосамосвалов, стройматериалов, электроламповый, кабельный, инструментальный и др.). Это обусловило формирование в пределах значительной части русла ручья техногенных илов, мощностью до 1-1,2 м и содержащих широкий комплекс химических элементов, коэффициенты концентрации которых достигают значений в десятки и даже сотни единиц. На участке р. Инсар ниже города в формировании техногенного загрязнения начинает доминировать воздействие сбрасываемых с городских очистных сооружений сточных вод.

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 (эколого-геохимическая) специализация различных производств, предприятий, промышленных зон и поселений (как источников техногенного загрязнения водных систем) в первую очередь проявляется в различной интенсивности концентрирования (в уровне аномальности) химических элементов, в меньшей степени в появлении элементов, которые типичны только лишь для ассоциации данного источника загрязнения. Наиболее интенсивные по уровню концентрирования химических элементов и комплексные по составу ассоциации характерны для донных отложений водотоков, принимающих сток предприятий (промышленных зон), использующих в технологическом цикле различные физико-химические процессы, осуществляющих получение и переработку цветных металлов и т. п. Ведущие элементы ассоциаций отличаются значительной вариацией и высокой корреляцией пространственного распределения, которая нарушается в ходе русловой миграции наносов.

3.3. Реки горнопромышленных районов

В донных отложениях рек горнопромышленных районов Северной Осетии установлены интенсивные, полиэлементные и очень протяженные техногенные геохимические аномалии, что обусловлено поступлением в водотоки (с промышленными сточными водами и поверхностным стоком с освоенных территорий) твердого материала, отличающегося специфическим составом и высокими содержаниями многих химических элементов [29, 49, 53, 57, 59].

Прежде всего, наблюдается направленное увеличение интенсивности и масштабов техногенного загрязнения в ряду воздействия следующих источников: «геологическая разведка – добыча – обогащение – переработка полиметаллических руд» (табл. 17). Особенно существенно в указанном ряду воздействия увеличивается протяженность техногенных геохимических аномалий (техногенных потоков рассеяния). Так, если прослеженная протяженность природных геохимических аномалий (рудогенных потоков рассеяния) составляет, как правило, первые сотни метров, то длина техногенных потоков рассеяния достигает несколько десятков километров. Одновременно резко меняются соотношения между концентрациями химических элементов, характерные для рудогенных аномалий. Показательно, что степень концентрирования многих рудных элементов-примесей в техногенных аномалиях выше, нежели в их природных аналогах. В свою очередь, уровни содержания некоторых химических элементов в техногенных образованиях (шламах, техногенно измененных речных отложениях) не уступает их валовым концентрациям в полиметаллических рудах. Максимальное техногенное воздействие установлено для водотоков, принимающих сточные воды металлургических заводов (табл. 18).

В общем случае интенсивность накопления химических элементов в донных отложениях горных рек в зонах влияния горнорудных и горно-обогатительных предприятий в существенной мере определяется продолжительностью периода их функционирования и, естественно, объемами добываемых и перерабатываемых (на обогатительных фабриках) полиметаллических руд. Как правило, при переходе техногенного потока рассеяния из одного водотока в водоток более крупного порядка за счет разбавления природным материалом уровень концентрирования химических элементов снижается. Значения суммарного показателя загрязнения Z_C для донных отложений свидетельствуют о чрезвычайно высоком уровне техногенного загрязнения изученных рек (Терек и его притоки – Камбилеевка, Ардон, Фиагдон) на значительном их протяжении.

Таблица 17. Геохимические ассоциации в донных отложениях горных рек (обобщенные данные по Северной Осетии)

Источник воздействия (период)	Порядок значений K_C химических элементов					Длина, км	Z_C
	>100	100-30	30-10	10-3	3-1,5		
Природные	-	-	-	-	Pb-Zn-Bi-Sn-Y	0,1-0,6	10
Разведочные выработки	-	-	-	Pb	Zn-Cu-Ag-Bi	1-3	18
Горнорудные (20 лет)	-	-	Zn-Ag	Pb	Cu-Nb-Ga-Y-As	5*	65
То же (35 лет)	-	-	Zn	Pb-Ag	Ba-Nb-Cu-Y-Sr-Bi-As	6**	52
То же (150 лет)	-	Pb	Zn	Ag-Cu	Ga-Ni-Co-Sn-Bi-Nb-As	>6	130
Горнообогатительные (15 лет)	-	-	Zn	Pb-As	Y-Cu-Sc-Ag-Co-Ba-Sb-Bi	>40	60
То же (90 лет)	-	Zn-Ag-Pb	Cu	Ba-Bi-Cd-As	Mn-Mo-Sn-Co-Zr-Nb-Hg-Sb	>60	295
Материал из хвостохранилищ	Ag	Pb-Cd	Ba-Zn-Cu-As	Bi-Mo-Sb	Sn-Co-Nb	-	800
Полиметаллические руды	Cd-Zn-Ag-Pb	Cu-Bi	Mo	Sn-Co	Y-Ga-Sr	-	7500
Шламы завода Электроцинк	Ag-Cd-Zn-Pb	Cu-Mo	Co-Sn-Ni	Mn-Bi	W	-	6500

* Прослеживается в водотоках 1-го порядка до устья; ** фиксируется в водотоке следующего порядка.

Таблица 18. Геохимические ассоциации в донных отложениях Камбилеевки и Собачей балка (г. Владикавказ, Северная Осетия)

Участок	Длина, характеристика	Порядок значений K_C химических элементов					Z_C
		>100	100-30	30-10	10-3	3-1,5	
Камбилеевка, верховья	32,5 км; местный фон	-	-	-	-	Pb-Zn	2
Собачья балка	Сток заводов Электроцинк, Победит и др.	Hg-Ag-Cd-Zn-W-Pb	Mo-Sn-Bi-In	As-Co	Nb-Sb	Ga-Ni-Mn-Sr	3600
Камбилеевка, ниже Собачьей балки	70,5 км; зона транзита и осадконакопления	Hg	Zn	Cd-W-Hg	Pb-Ag-Cu-Mo-As	Nb-Sn-Bi	810
Камбилеевка, устье	Место впадения в Терек	Hg		Cd-Zn	W-Pb	Nb-Ag-Cu-Mo	450
Шламы завода Электроцинк		Ag-Cd-Zn-Pb	Cu-Mo	Co-Sn-Ni	Mn-Bi	W	6500

Примечание: стоки завода Электроцинк, сброс которых осуществляется с 1958 г., составляют около 50% всех сточных вод, поступающих в Собачью балку.

На Тарныаузском молибден-вольфрамовом горно-обогатительном комбинате (ГМК) осуществляется добыча и обогащение более специализированных по качественному составу руд. Здесь в пределах фоновых участков в русловом аллювии кларки концентрации химических элементов невелики (табл. 19). В геохимическую ассоциацию входят химические элементы, отражающие геохимическую специализацию горных пород (граниты и андезиты), слагающих водосборные территории. В зоне влияния горного производства в донных отложениях водотоков наблюдаются намного более интенсивные и более разнообразные по качественному составу геохимические аномалии.

Таблица 19. Геохимические ассоциации в речных отложениях бассейна Баксана [36]

Место	Порядок значений кларков концентрации				
	>100	100-10	10-5	5-3	3-1
Верховья Баксана	-	-	-	-	Pb-Ga-V-Sn-Mo-W-B
Баксан, ниже добычи	-	W	-	Sn-Pb	V-Ga-Mo-Ag-Cu-B-Zn-La-Zr
Баксан в черте г. Тырнауза	-	W-Mo	Sn	Pb	V-Ga-Cu-Ag-Zn-B-La-Zr-Co
Баксан, участок город-хвостохранилище	W	Mo	-	Sn	Pb-V-Ag-Ga-Zr-Zn-B-La
Баксан, 30 км ниже хвостохранилища	-	W	Mo	Sn	Pb-V-Ga-B-Ag-Zr
Притоки вне зоны техногенеза	-	-	-	-	Pb-B-V-Sn-Ga-Mo

Примечание: Распределение As, Bi, Sb и Hg не изучалось.

Особенно высок уровень накопления элементов в русловых отложениях на участке реки ниже поступления стоков из хвостохранилища. Ведущими элементами геохимических ассоциаций в донных отложениях являются главные металлы руд – W и Mo, в зоне влияния добычных работ значимы также Sn, Pb, V, Ga. Изучение состава поступающих в Баксан сточных вод показывает, что в их взвеси в высоких концентрациях присутствуют сопутствующие элементы, особенно Bi и Sb (табл. 20).

Таблица 20. Геохимические ассоциации во взвеси стоков ГМК [36]

Поставка (откуда – куда)	Порядок значений кларков концентрации			
	10000-1000	1000-100	100-10	10-1
С горно-обогатительной фабрики в хвостохранилище	Bi	Sb	Sn-W-Mo	Ge-Pb-Zn-Mn-Ag-Cu-Co-Nb-Cr-V-P
Из хвостохранилища в р. Гижгит	Bi	W-Sb-Sn	Mo-Zn	Ge-Mn-Pb-Cu-Nb-V-Sn-B-Zn-Cu-Cr
Из р. Гижгит в р. Баксан	Bi	Sb	W-Mo	V-Ag-P

Примечание: Распределение As и Hg не изучалось.

Аналогичная ситуация установлена для пылевых выбросов комбината (табл. 21), что, с одной стороны, свидетельствует о существенной роли поверхностного (талого и дождевого) стока в поставке химических элементов в водотоки. С другой, - указывает на то, что важной особенностью геохимических ассоциаций в промышленной пыли является интенсивное накопление в ней Bi, As, Sb, иногда Hg и Cd. В общем случае геохимические ассоциации пылевых выбросов по своему составу и структуре достаточно схожи с ассоциациями твердой части стоков. Есть все основания полагать, что в донных отложениях водотоков в зоне техногенного загрязнения накапливаются также Bi, As, Sb, в меньшей степени Hg и Cd.

Таблица 21. Геохимические ассоциации в пылевых выбросах ГМК [36]

Источник	Химические элементы и их кларки концентрации				
	>1000	10000-1000	1000-100	100-10	10-1
Карьер	Bi	-	As-Sb-Mo-Sn	W-Pb-Zn-Cu	B-Ag-Mn-V-Co-Ba-Ga
Шахта	Bi	Hg	W-Mo-Sb-As	Sn-Ag-Pb	Zn-Cu-Mn-B
Обогатительная фабрика: дробление грохочение	Bi	Sb	W-Pb-Mo	Sn-Ag	Zn-Cu-Mn-B
	-	Bi	W-Mo-Sb	Sn-Pb	Ge-Zn-Mn-Cu-Ag-V
металлы с грохотов	Bi	-	Pb-Sb-W-Mo	Sn-Sc	Ag-Mn-Cu-V
Сушка, загрузка концентрата: молибденового W-промпродукта Cu-Bi концентрата	Bi	As	Sb-W-Mo	Ag-Sn-Pb	Cu
	-	Sb-Bi	W-Pb-Mo	Ag-Zn	Ge-Sn
	Bi	As-Cd-Ag	Sn-W-Pb-Zn-Mo-Cu	In	Co-Ni-Nb-Cr-V-Mn-P

Таким образом, в горнорудных районах в донных отложениях водотоков фиксируются интенсивные, комплексные по составу и протяженные по руслу техногенные геохимические аномалии. Количественные соотношения между химическими элементами в техногенных геохимических ассоциациях совершенно иные, чем в природных (рудогенных). Очень часто степень концентрирования сопутствующих химических элементов (элементов-примесей) в донных отложениях техногенно загрязненных рек выше, нежели главных компонентов добываемых и перерабатываемых руд. В формировании техногенных геохимических аномалий существенную роль играют пылевые выбросы в атмосферу, отвалы горных пород и хвостохранилища, определяющие состав поверхностного (талого и дождевого) стока с территории горнорудных районов. Уровни содержания многих химических элементов в шламах, взвеси сточных вод, донных отложениях рек интенсивно освоенных горнорудных районов не уступают их концентрациям в рудах. Масштабы загрязнения существенно увеличиваются в следующем ряду источ-

ников воздействия: «геологоразведочные работы – добыча руд – их обогащение - переработка руд». Элементный состав техногенных геохимических ассоциаций и значения суммарного показателя Z_C свидетельствуют о чрезвычайно высоком уровне техногенного загрязнения рек изученных горнопромышленных районов.

4. Петрохимический состав речных отложений и его использование для идентификации зон загрязнения

Техногенные илы не только характеризуются развитием полиэлементных геохимических аномалий, но и отличаются от типичного руслового аллювия своеобразным петрохимическим составом [54-56]. Это позволяет использовать данные по их общему химическому составу для идентификации и уточнения расположения обусловленных ими зон загрязнения речных русел.

С рассматриваемой точки зрения показательны материалы, полученные на реках Инсар и Алатырь, испытывающих влияние г. Саранска и характеризующихся развитием в их руслах техногенных илов [5, 50-52, 54, 56]. Так, по содержанию и особенностям соотношения компонентов силикатного состава илы занимают промежуточное положение между осадками городских сточных вод, взвесью сточных вод и природными образованиями – почвами, аллювием и четвертичными отложениями (табл. 22). От аллювия илы отличаются меньшим количеством SiO_2 , большим содержанием органического вещества, Al_2O_3 , оксидов Са и Fe, закиси Fe и др. По сравнению с осадками сточных вод в илах отмечены более высокие количества SiO_2 и Al_2O_3 и меньшие - органических веществ.

В общем случае химический состав илов довольно стабилен в вертикальном разрезе, хотя и прослеживаются закономерные тенденции увеличения в их нижних слоях содержания серы и уменьшения количества оксида Са и бикарбонатов; для закиси Fe и пятиоксида Р фиксируется неоднородное распределение.

Петрохимические показатели, рассчитанные для изученных отложений, свидетельствует о том, что вещественной основой техногенных илов в существенной мере является материал, поступающий в реку со сточными водами (табл. 23). Отмечаются довольно близкие значения большинства петрохимических показателей, с одной стороны, для техногенных образований (осадки сточных вод, взвесь сточных вод, техногенные илы), с другой – для фоновых почв и фонового руслового

Таблица 22. Петрохимический состав различных отложений, %

Компонент	Четвертичные отложения Русской равнины [38]	ФП	ФА	ОСВ	ВСВ	ТИ, ниже города				
		Слой опробования, см								
		0-10	0-30	30-80	-	0-60	60-120	120-180	180-240	240-300
SiO ₂	73,58	73,69	81,63	23,87	28,3	62,32	58,42	57,64	59,24	64,35
TiO ₂	0,34	0,54	0,33	0,25	0,40	0,64	0,64	0,60	0,61	0,59
Al ₂ O ₃	6,55	6,41	5,22	4,70	5,50	10,52	10,98	11,00	10,64	9,92
Fe ₂ O ₃	2,10	2,59	4,03	1,04	4,16	4,24	3,73	3,93	4,72	5,17
FeO	0,94	0,47	0,57	3,00	3,20	1,36	2,66	3,74	2,30	1,41
MnO	0,044	0,20	0,078	0,04	-	0,075	0,079	0,076	0,070	0,057
CaO	5,23	0,47	0,78	8,00	8,14	2,20	2,20	1,80	1,72	1,72
MgO	1,94	0,70	0,37	1,40	2,32	1,16	1,36	1,05	1,05	0,84
Na ₂ O	0,30	0,55	0,56	0,58	0,88	0,98	0,92	0,95	1,00	1,00
K ₂ O	0,30	1,48	1,05	0,84	1,15	1,89	1,89	2,10	2,10	1,89
P ₂ O ₅	-	0,14	0,19	3,00	-	0,49	0,62	0,38	0,33	0,25
H ₂ O	-	4,98	1,37	4,81	-	2,50	2,58	1,82	2,44	2,18
ППП	2,22	7,20	3,66	46,08	41	10,48	12,23	13,37	12,01	9,88
S	-	< 0,10	< 0,10	1,79	-	0,17	0,32	0,16	0,37	0,58
CO ₂	-	0,22	0,66	2,75	-	1,32	1,32	0,77	0,66	0,66

Примечание: прочерк – отсутствие данных; здесь и в табл. 17: ФП - фоновые почвы; ФА – фоновый русловой аллювий; ОСВ – осадки сточных вод; ВСВ – взвесь сточных вод; ТИ – техногенные илы; ППП – потери при прокаливании.

аллювия. Природные почвы и русловой аллювий фоновых участков речной сети характеризуются накоплением устойчивых минералов титана, что находит отражение в низких значениях титанового модуля; алюминий в этих образованиях теряется песчаными фракциями в процессе физико-химического выветривания (пониженные значения алюмокремниевый показатель).

Повышенная известковистость осадков сточных вод, взвеси сточных вод и техногенных илов находит отражение в высоких значениях плагиоклазового модуля. Своеобразие химического состава техногенных образований подчеркивается также значениями органо-кремниевый модуля, свидетельствующего об их обогащении органическим веществом, а также величинами кремниевый модуля, закисного модуля и показателя окисления, отражающих специфику среды техногенного осадконакопления.

Таблица 23. Петрохимические показатели отложений

Показатель (модуль)	ФП	ФА	ОСВ	ВСВ	ТИ
Гидролизатный ($Al_2O_3+TiO_2+Fe_2O_3+FeO / SiO_2$)	0,12	0,14	0,38	0,27	0,31
Алюмокремниевый (Al_2O_3 / SiO_2)	0,09	0,06	0,19	0,12	
Титановый (TiO_2 / Al_2O_3)	0,007	0,004	0,010	0,09	0,011
Калиевый (K_2O / Al_2O_3)	0,230	0,201	0,179	0,23	0,172
Плагиоклазовый (Na_2O+CaO / K_2O)	0,69	1,28	10,20	12,74	1,65
Зрелости, по Ф. Петтиджону (SiO_2 / Al_2O_3)	11,50	15,64	5,08	8,71	5,32
Степени дифференциации ($SiO_2 / K_2O + Na_2O$)	36,30	50,70	16,81	17,11	20,79
Зрелости материала пород областей сноса ($Al_2O_3 / SiO_2 + MgO + K_2O + Na_2O$)	0,08	0,06	0,19	0,10	0,18
Закисный (FeO / Fe_2O_3)	0,18	0,14	2,88	1,69	0,71
Окисления (Fe_2O_3 / FeO)	5,51	7,07	0,35	0,59	1,40
Органо-кремниевый (ППП / SiO_2)	0,09	0,05	1,93	1,45	0,21
Кремниевый (SiO_2 / R_2O_3)	15,53	17,87	7,63	5,88	7,41

Примечание: ФП – фоновые почвы; ФА – фоновый аллювий; ОСВ – осадки городских сточных вод; ВСВ – взвесь сточных вод, поступающих в реку; ТИ – техногенные илы на участке ниже города.

Если по значениям гидролизатного модуля фоновые почвы могут быть охарактеризованы как слабоглинистые силициты, а фоновые русловые отложения – как олигомиктовые кварцевые пески, то осадки и взвесь сточных вод и техногенные илы представляют собой типичные глинистые (в определенной мере, гидролизатные) отложения, содержащие свободные оксиды алюминия, железа, марганца и, видимо, каоли-

нит. Более высокие значения алюмокремниевое и плагиоклазового модулей, показателя зрелости материала пород областей сноса и менее низкие (чем для фоновых почв и аллювия) значения калиевого модуля и показателя зрелости (по Петтиджону) свидетельствуют об относительном обогащении техногенных образований глинами и обломочными алюмосиликатами.

Изучение петрохимического состава отложений и расчет соответствующих показателей (петрохимических модулей) позволяют с большей уверенностью идентифицировать техногенные илы и более точно оконтурить в руслах рек пространственное положение связанных с ними зон техногенного загрязнения. С рассматриваемой точки зрения особенно эффективно использование для этих целей таких петрохимических показателей, как гидролизатный, плагиоклазовый, степени дифференциации, закисного, окисления, органо-кремниевое, кремниевое, а также абсолютных содержаний кремнезема, глинозема, оксидов кальция, серы, показателя потерь при прокаливании (отражающего содержание органического вещества).

Заключение

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 концентраторами 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.

В горнорудных районах в речных отложениях наблюдаются интенсивные, комплексные по составу и протяженные техногенные геохимические аномалии, своими характеристиками существенно отличающиеся от природных аналогов (рудогенных аномалий). Как правило, количественные соотношения между элементами в техногенных геохимических ассоциациях совершенно иные, чем в природных (рудогенных) аналогах. Очень часто в зонах техногенного воздействия интенсивность концентрирования элементов-примесей в донных отложениях рек выше, чем главных компонентов добываемых руд. Интенсивность и масштабы техногенного загрязнения водотоков увеличиваются в ряду воздействия «разведка-добыча-обогащение-переработка руд». Уровни

содержания многих химических элементов в техногенных образованиях (отложениях) не уступают их концентрациям в рудах. Значения показателя Z_c свидетельствуют о чрезвычайно высоком уровне техногенного загрязнения рек изученных горнопромышленных районов.

Предлагаемые подходы к выявлению и оценке техногенных геохимических ассоциаций могут применяться при эколого-геохимических и санитарно-гигиенических исследованиях на реках в самых разнообразных условиях, а используемые показатели - для характеристики не только речных отложений (техногенных илов), но и других техногенных образований (шламы, осадки сточных вод, промышленная пыль и т. д.). Знание состава и особенностей техногенных ассоциаций необходимо при осуществлении поисковых геохимических работ в освоенных регионах.

Литература

1. *Ачкасов А.И.* Распределение микроэлементов в агроландшафтах Московской области: Автореф. дис... канд. географ. наук. - М.: ИМГРЭ, 1987. - 25 с.
2. *Батоян В.В.* Решение задач геохимии ландшафтов и почвоведения с применением математических методов. - М.: Изд-во МГУ, 1983. - 121 с.
3. *Беус А.А.* Геохимия литосферы. - М.: Недра, 1972. - 296 с.
4. *Бондаренко В.Н., Коган Р.И., Чолакян П.Г.* Методические рекомендации по первичной математической обработке данных при геохимических поисках месторождений. - М.: ИМГРЭ, 1984. - 61 с.
5. *Буренков Э.К., Янин Е.П., Кижанкин С.А. и др.* Эколого-геохимическая оценка состояния окружающей среды г. Саранска. - М.: ИМГРЭ, 1993. - 115 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. *Гончарук Е.И., Сидоренко Г.И.* Гигиеническое нормирование химических веществ в почве: Руководство. - М.: Медицина, 1986. - 320 с.
9. ГОСТ 28492-90. Геохимические методы поисков твердых полезных ископаемых. Термины и определения. Издание официальное. - М.: Изд-во стандартов, 1990. - 9 с.
10. *Ефремова С.В., Стафеев К.Г.* Петрохимические методы исследования горных пород. - М.: Недра, 1985. - 511 с.
11. *Кабата-Пендиас А., Пендиас Х.* Микроэлементы в почвах и растениях: Пер. с англ. - М.: Мир, 1989. - 439 с.
12. *Казак В.Г., Ангелов А.И.* Эколого-геохимическая оценка фосфатного сырья // Тр. НИУИФБ, 1994, вып. 263, с. 109-118.
13. *Казак В.Г., Ангелов А.И.* Оценка содержания экологически контролируемых примесей в фосфатном сырье и фосфорсодержащих удобрениях // Химическая промышленность, 1999, № 11, с. 700-707.
14. *Касимов Н.С., Пенин Р.Л.* Геохимическая оценка состояния ландшафтов речного бассейна по донным отложениям // Мониторинг фонового загрязнения природных сред. Вып. 7. - Л.: Гидрометеиздат, 1991, с. 204-213.
15. *Крайнов С.Р., Закутин В.П.* Загрязнение подземных вод в сельскохозяйственных регионах. - М.: Геоинформмарк, 1993. - 86 с.
16. *Красильников А.П.* Справочник по антисептике. - Минск: Выш. школа, 1995. - 367 с.
17. Критерии оценки экологической обстановки территорий для выявления зон чрезвычайной экологической ситуации и зон экологического бедствия. - М.: Минприроды РФ, 1992. - 58 с.
18. Критерии санитарно-гигиенического состояния окружающей среды. Вып. 1. Ртуть: Пер. с англ. - Женева: ВОЗ; Москва: Медицина, 1979. - 149 с.
19. *Лёр Р.* Переработка и использование сельскохозяйственных отходов: Пер. с англ. - М.: Колос, 1979. - 415 с.

20. Методические рекомендации по геохимической оценке загрязнения поверхностных водотоков химическими элементами / Ю.Е. Саэт, Л.Н. Алексинская, Е.П. Янин. - М.: ИМГРЭ, 1982. - 74 с.
21. Методические рекомендации по геохимической оценке загрязнения территорий городов химическими элементами / Б.А. Ревич, Ю.Е. Саэт, Р.С. Смирнова, Е.П. Сорокина. - М.: ИМГРЭ, 1982. - 112 с.
22. *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.
23. *Перельман А.И.* Геохимия техногенеза // Проблемы минерального сырья. Памяти акад. А.Е. Ферсмана. - М.: Наука, 1975, с. 199-208.
24. *Перельман А.И., Касимов Н.С.* Геохимия ландшафта. - М.: Астрей-2000, 1999.- 768 с.
25. Предельно-допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования: Гигиенические нормативы. - М.: Минздрав России, 1998. - 126 с.
26. Принципы и методика геохимических исследований при прогнозировании и поисках рудных месторождений. - Л.: Недра, 1979. - 247 с.
27. Руководство по предварительной математической обработке геохимической информации при поисковых работах. - М.: Недра, 1965. - 120 с.
28. *Саэт Ю.Е.* Антропогенные геохимические аномалии (особенности, методика изучения и экологическое значение): Автореф. дис.... д-ра геол.-мин. наук. - М.: ИМГРЭ, 1982. - 53 с.
29. *Саэт Ю.Е., Ревич Б.А., Янин Е.П. и др.* Геохимия окружающей среды. - М.: Недра, 1990. - 335 с.
30. *Саэт 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.
31. *Соколов А.С., Краснов А.А.* Экологические проблемы оценки фосфатных руд // Геол. вестник Центр. районов России, 1998, № 2-3, с. 63-72.
32. *Сорокина Е.П.* Геохимическая структура техногенных ореолов промышленных зон различного типа // Новые области применения геохимических методов. - М.: ИМГРЭ, 1981, с. 8-13.
33. *Сорокина Е.П.* Картографирование техногенных аномалий в целях геохимической оценки урбанизированных территорий // Вопросы географии, 1983, № 120, с. 55-67.
34. *Сорокина Е.П., Агальцова Е.Б., Григорьева О.Г., Саэт Ю.Е.* Выявление геохимических ассоциаций элементов как метод исследования техногенных аномалий // Миграция загрязняющих веществ в почвах и сопредельных средах. Тр. 2-го Всес. сов., Обнинск, 1978.- Л.: Гидрометеиздат, 1980, с. 91-99.
35. *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.
36. *Сорокина Е.П., Янин Е.П., Авессаломова И.А. и др.* Разработка геохимической основы методики изучения загрязнения окружающей среды химиче-

скими элементами в условиях Европейской части СССР. В 3 т. Т. 3. - М.: ИМГРЭ, 1983, с. 1-83.

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

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

39. *Трефилова Н.Я., Ачкасов А.И.* Биогеохимические последствия применения органических удобрений // Биогеохимические методы при изучении окружающей среды. - М.: ИМГРЭ, 1989, с. 44-53.

40. *Фортескую Дж.* Геохимия окружающей среды: Пер. с англ. - М. Прогресс, 1985. - 360 с.

41. Химия океана. Т. 1: Химия вод океана. - М.: Наука, 1979. - 518 с.

42. *Янин Е.П.* Изучение химического состава донных отложений водотоков при санитарном контроле качества поверхностных вод // Мат-лы науч.-техн. конф. «Актуальные вопросы гигиены труда». - М., 1980, с. 76-81.

43. *Янин Е.П.* Антропогенные потоки рассеяния химических элементов в поверхностных водотоках // Исследование окружающей среды геохимическими методами. - М.: ИМГРЭ, 1982, с. 43-56.

44. *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.

45. *Янин Е.П.* Геохимические особенности малых рек сельскохозяйственных ландшафтов // География и природные ресурсы, 1985, № 1, с. 167-168.

46. *Янин Е.П.* Геохимические закономерности формирования антропогенных потоков рассеяния химических элементов в малых реках: Автореф. дис.... канд. геол.-мин. наук. - М.: ИМГРЭ, 1985. - 26 с.

47. *Янин Е.П.* Техногенные потоки рассеяния химических элементов в донных отложениях поверхностных водотоков // Советская геология, 1988, № 10, с. 101-109.

48. *Янин Е.П.* Ртуть в окружающей среде промышленного города. - М.: ИМГРЭ, 1992. - 169 с.

49. *Янин Е.П.* Экологическая геохимия горнопромышленных территорий. - М.: Геоинформмарк. 1993. - 50 с.

50. *Янин Е.П.* Геохимические особенности и экологическое значение техногенных илов // Разведка и охрана недр, 1994, № 5, с. 35-37.

51. *Янин Е.П.* Геохимические особенности осадков сточных вод промышленного города. - М.: ИМГРЭ, 1996. - 41 с.

52. *Янин Е.П.* Электротехническая промышленность и окружающая среда (эколого-геохимические аспекты). - М.: Диалог-МГУ, 1998. - 281 с.

53. *Янин Е.П.* Введение в экологическую геохимию. - М.: ИМГРЭ, 1999. - 68 с.

54. *Янин Е.П.* Техногенез и эколого-геохимические аспекты аллювиального осадконакопления в реках промышленно-урбанизированных территорий // Геологический вестник Центральные районы России, 1999, № 4, с. 41-47.

55. *Янин Е.П.* Изменение гранулометрического состава и минералогических особенностей донных отложений малых рек в условиях техногенеза // Геологический вестник Центральные районы, 2001, № 1, с. 56-60.

56. Янин Е.П. Эколого-геохимические аспекты аллювиального осадкообразования в городских агломерациях // Прикладная геохимия. Вып. 2: Экологическая геохимия. - М.: ИМГРЭ, 2001, с. 389-414.
57. Янин Е.П., Тимошкин Г.А. Техногенные потоки рассеяния химических элементов в поверхностных водотоках горнопромышленных ландшафтов // Биогеохимические методы при изучении окружающей среды. - М.: ИМГРЭ, 1989, с. 37-44.
58. 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.
59. Янин Е.П., Кашина Л.И., Тимошкин Г.А., Токарев И.В. Геохимические особенности потоков рассеяния химических элементов в горнодобывающих районах // Геохимия техногенеза, ч. II. - Иркутск: СибГЕОХИ, 1985, с. 108-111.
60. Bowen H.J.M. Environmental Chemistry of the Elements. - London etc.: Academic Press, 1979. - 317 p.
61. Förstner U., Wittmann G.T.W. Metal pollution in the aquatic environment. - Berlin etc.: Springer-Verlag, 1979. - 486 p.
62. Juskiewicz T., Szprengier T. Zawartość rtęci w przemysłowych mineszankach paszowych // Med. weter., 1977, 33, № 9, с. 544-545.
63. Moxham R.L. Minor element distribution in some metamorphic pyroxenes // Can. Mineral., 1960, v. 6, p. 522-545.

Содержание

Введение.....	3
1. Техногенные геохимические аномалии и приемы их выявления.....	5
2. Методические подходы к оценке техногенных геохимических ассоциаций.....	18
3. Техногенные геохимические ассоциации в донных отложениях малых рек.....	22
3.1. Реки сельскохозяйственных районов.....	23
3.2. Реки промышленно-урбанизированных районов.....	28
3.3. Реки горнопромышленных районов.....	37
4. Петрохимический состав речных отложений и его использование для идентификации зон загрязнения.....	41
Заключение.....	45
Литература.....	48

Янин Евгений Петрович

Техногенные геохимические ассоциации в донных отложениях
малых рек (состав, особенности, методы оценки)

Утверждено к печати
Институтом минералогии, геохимии
и кристаллохимии редких элементов

Редактор Т.И. Нефелова

Подписано к печати 1 апреля 2002 г.
Формат 60 x 90 1/16. Уч. изд. л. 3,3.
Тираж 200. Заказ 7-2002.
Полиграфическая база ИМГРЭ.