

**Янин Е.П. Петрохимический состав речных отложений и его использование для идентификации зон техногенного загрязнения // Проблемы окружающей среды и природных ресурсов, 2009, № 9, с. 50–55**

В зонах влияния городов в реках формируется новый тип аллювиальных отложений – техногенные илы, представляющие собой сложные органоминеральные образования, вещественной основой которых является материал, поступающий в водотоки со сточными водами и поверхностным стоком с городских территорий, и русловой аллювий. В большинстве случаев именно техногенные илы являются концентраторами основной массы загрязняющих веществ, активно влияют на ход руслового процесса и в существенной мере определяют экологическое состояние речных систем [2, 3]. Техногенные илы не только характеризуются развитием полиэлементных геохимических аномалий, но и отличаются от типичного руслового аллювия своеобразным петрохимическим составом. Это позволяет использовать данные по их общему химическому составу для идентификации и уточнения расположения обусловленных ими зон загрязнения речных русел. Знание петрохимического состава илов необходимо также для обоснования технических решений по очистке загрязненных русел и утилизации изъятых илов.

С рассматриваемой точки зрения показательны материалы, полученные на реке Инсар, испытывающей влияние г. Саранска и характеризующей развитием в ее русле техногенных илов [4–7]. Река Инсар является коллектором 50 млн. м<sup>3</sup> сточных вод, ежегодно образующихся в пределах г. Саранска. Примерно 25% указанного объема составляют стоки промышленных предприятий; остальная часть приходится на сточные воды жилого сектора и коммунально-бытовых объектов. Основная доля сточных вод сбрасывается в Инсар с городских очистных сооружений (ГОС), расположенных на левом берегу реки (северная окраина г. Саранска). Сточные воды также поступают в реку с локальных заводских очистных сооружений по р. Лепелейке, дренирующей южную промышленную зону города (заводы медицинского оборудования, электроники, по производству пива и безалкогольных напитков), и ручью Никитинскому, принимающему сток центральной промышленной зоны (заводы кабельный, электроламповый, механический, инструментальный, медицинских препаратов, автосамосвалов, стройматериалов и др.).

Техногенные илы, широко развитые в русле Инсара в зоне влияния г. Саранска, отличаются высокими содержаниями илисто-глинистых частиц и техногенной органики, обладают повышенной устойчивостью к размыву, формируют различные формы руслового рельефа и определяют чрезвычайно высокий уровень техногенного загрязнения водотока практически на всем его протяжении (табл. 1). Вертикальная мощность илов в пределах городской части гидросети изменяется от 0,2–0,3 м до 1–1,2 м. Ниже сброса сточных вод с ГОС техногенные илы практически полностью выстилают русло Инсара, а их мощность на отдельных участках, с гидродинамической точки зрения особенно благоприятных для осадконакопления, достигает 2–3,5 м. Общий объем илов, развитых в реке в пределах и ниже г. Саранска, составляет 1 млн. м<sup>3</sup>.

Таблица 1. Геохимические ассоциации в осадках сточных вод, взвеси сточных вод и техногенных илах [7]

Уча- сток *	Порядок значений $K_C$ химических элементов				
	> 100	100-30	30-10	10-3	3-1,5
ОСВ	Cd-Sn-Hg	Ag-Zn-Bi-W-Cu-Cr	Mo-Ni-Sb	F-Be	Sr-Tl-U
BCB	Cd-Mo-Sn	Ag-Zn-Hg-Bi	Cu-W	Ni-Cr-P-Pb-Sb	As-Sr-Be-F
I	Sn	Bi	Cu-Ni	Zn-Ag-Cr-Pb-W	Tl-Sr-Hg-Ga-P
II	–	–	Hg	Bi-Pb-Zn-Sn-Sr-Ag-Cu	W-B-Ga
III	Cd-Hg-Mo	Zn	Sn-Cu-W	Ag-Ni-Pb-Cr-Sr	F-Tl-V-Ga
IV	Cd	Hg-Sn	Cu-Mo	W-Ag-Zn-Bi-Ni	Cr-Pb-Sr-P-B-Ga-Tl-F
V	Sn	Cd	Hg-Mo-Bi	Cu-Ag-Zn-Cr-Pb-W	Li-Tl-Ni-P-Sr-Co-Be
VI	Sn	Cd-Hg	Mo-Be-Cu	Zn-W-Ag-Pb-Ni-Cr-Bi	Sr-Tl-B-F-Li-Co
VII	Sn	Cd	Mo	Zn-Cu-Tl-Ag-Pb-Cr-Hg	W-Bi-B-Ni-Sr-Ga-P-F
VIII	–	Cd-Sn	Cu	Zn-Hg-Mo-Ag-Tl-Cr	W-Ni-Pb-Bi-Sr-Co-Li
IX	–	–	Sn	Mo-Cu-Tl-Cd-Zn	Sr-Ag-Pb-Bi-Cr-Hg-Ga
X	–	–	–	Sn-Cd-Tl-Cu-Zn	Ag-Hg-Mo-Pb-Sr-Cr-Ga-Bi
XI	–	–	–	Sn-Mo-Cu	W-Sr-Sn-Tl-Cr-Cd-Hg

\* Здесь и далее в таблицах:  $K_C$  – коэффициент концентрации относительно фонового содержания; ОСВ – осадки сточных вод, образующиеся на ГОС; ВСВ – взвесь сточных вод; участки опробования: I – ниже р. Лепелейки (принят за нулевую отметку, далее указаны расстояния от него); II – центр Саранска (8 км); III – ниже ручья Никитинского (11 км); IV – выше ГОС (17 км); V – 0,2 км ниже ГОС (19,5 км), VI – 24 км; VII – 30 км; VIII – 38 км; IX – 49 км; X – 62 км; XI – устье Инсара (92 км).

Техногенные илы характеризуются специфическим химическим составом, достаточно выдержанным как в их основной толще, так и в пространственном отношении (табл. 2, 3).

Таблица 2. Петрохимический состав различных отложений [6]

Ком- понент	ФП	ФА	ОСВ	ВСВ	Техногенные илы, створ VI				
	Слой опробования, см								
	0-10	0-30	30-80	-	0-60	60-120	120-180	180-240	240-300
SiO <sub>2</sub>	73,69	81,63	23,87	28,3	62,32	58,42	57,64	59,24	64,35
TiO <sub>2</sub>	0,54	0,33	0,25	0,40	0,64	0,64	0,60	0,61	0,59
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,41	5,22	4,70	5,50	10,52	10,98	11,00	10,64	9,92
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,59	4,03	1,04	4,16	4,24	3,73	3,93	4,72	5,17
FeO	0,47	0,57	3,00	3,20	1,36	2,66	3,74	2,30	1,41
MnO	0,20	0,078	0,04	–	0,075	0,079	0,076	0,070	0,057
CaO	0,47	0,78	8,00	8,14	2,20	2,20	1,80	1,72	1,72
MgO	0,70	0,37	1,40	2,32	1,16	1,36	1,05	1,05	0,84
Na <sub>2</sub> O	0,55	0,56	0,58	0,88	0,98	0,92	0,95	1,00	1,00
K <sub>2</sub> O	1,48	1,05	0,84	1,15	1,89	1,89	2,10	2,10	1,89
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,14	0,19	3,00	–	0,49	0,62	0,38	0,33	0,25
H <sub>2</sub> O	4,98	1,37	4,81	–	2,50	2,58	1,82	2,44	2,18
ППП	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 <sub>2</sub>	0,22	0,66	2,75	–	1,32	1,32	0,77	0,66	0,66

Примечание. Здесь и в таблицах: ФП – фоновые почвы; ФА – фоновый русловой аллювий; ППП – потери при прокаливании; прочерк – отсутствие данных;

Таблица 3. Пространственные изменения петрохимического состава техногенных илов, % [6]

Компонент	ФА	Участок отбора проб техногенных илов							
		II	III	IV	VI	VII	VIII	IX	X
SiO <sub>2</sub>	81,63	56,86	61,07	48,58	62,32	74,96	62,56	65,14	57,42
TiO <sub>2</sub>	0,33	0,62	0,53	0,58	0,64	0,42	0,53	0,68	0,57
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,22	10,86	9,10	10,15	10,52	6,86	8,87	10,64	9,16
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,03	4,86	3,51	3,23	4,24	3,87	3,79	3,80	3,75
FeO	0,57	2,16	1,94	2,66	1,36	1,29	1,94	2,51	2,16
MnO	0,078	0,141	0,050	0,049	0,075	0,049	0,071	0,079	0,095
CaO	0,78	2,66	2,04	2,12	2,20	1,10	1,90	1,80	5,43
MgO	0,37	1,31	1,21	0,94	1,16	0,65	0,84	1,05	1,00
Na <sub>2</sub> O	0,56	0,84	0,84	0,90	0,98	0,55	0,80	0,98	0,97
K <sub>2</sub> O	1,05	1,89	1,68	1,89	1,89	1,16	1,73	1,89	1,89
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,19	0,36	0,59	1,00	0,49	0,31	0,45	0,28	0,49
H <sub>2</sub> O	1,37	3,66	2,72	3,99	2,50	1,63	2,30	2,17	2,40
ППП	3,66	12,68	13,52	21,82	10,48	6,84	11,29	8,94	14,31
S	< 0,10	0,17	0,42	0,58	0,17	0,45	0,68	0,28	0,28
CO <sub>2</sub>	0,66	1,43	0,66	0,99	1,32	0,66	1,20	0,88	4,16
Физическая глина	6,9	32,3	15,6	25,8	30	12	28	26	20,2

По содержанию и особенностям соотношения компонентов петрохимического состава техногенные илы занимают промежуточное положение между осадками городских сточных вод, взвесью сточных вод и природными образованиями – почвами и русловым (фоновым) аллювием. От аллювия илы отличаются меньшим количеством SiO<sub>2</sub>, большим содержанием органического вещества, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, оксидов Ca и Fe, закиси Fe и др. По сравнению с ОСМ в илах отмечены более высокие количества SiO<sub>2</sub> и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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 Ca и бикарбонатов; для закиси Fe и пятиоксида P 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. 4). 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 аллювия. Природные почвы и русловой аллювий фоновых участков речной сети характеризуются накоплением устойчивых минералов титана, тогда как алюминий в этих образованиях теряется песчаными фракциями в процессе физико-химического выветривания (пониженные значения алюмокремниевого показателя).

Таблица 4. Петрохимические показатели отложений [6]

Показатель *	ФП	ФА	ОСВ	ВСВ	Техногенные илы, слой, см; участок VI					
					0-20	20-60	60-120	120-180	180-240	240-300
Гидролизатный (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +TiO <sub>2</sub> +Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +FeO/SiO <sub>2</sub> )	0,08	0,07	0,14	0,27	0,22	0,15	0,18	0,20	0,18	0,15
Алюмокремниевый (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SiO <sub>2</sub> )	0,05	0,04	0,12	0,12	0,13	0,10	0,11	0,11	0,11	0,09
Плагиоклазовый (Na <sub>2</sub> O+CaO/K <sub>2</sub> O)	1,1	2	16	13	4,5	2,8	2,8	2,2	1,3	1,5
Зрелости, по Петтиджону (SiO <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	19,4	26,5	8,6	8,7	7,5	10,1	9	8,9	9,5	11
Степени дифференциации (SiO <sub>2</sub> /K <sub>2</sub> O + Na <sub>2</sub> O)	50	66	21	17	21	29	28	26	26	30
Окисления (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /FeO)	2,4	3,3	0,2	0,6	0,6	1,4	0,6	0,5	0,9	1,7
Фемический (FeO+Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +MgO/SiO <sub>2</sub> )	0,03	0,03	0,21	0,27	0,11	0,07	0,07	0,11	0,09	0,07
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +FeO/SiO <sub>2</sub>	0,02	0,02	0,12	0,15	0,08	0,04	0,06	0,08	0,06	0,05
Органокремниевый (ППП/SiO <sub>2</sub> )	0,1	0,04	1,9	1,5	0,6	0,2	0,2	0,2	0,2	0,15
Кремниевый (SiO <sub>2</sub> /R <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	15,5	17,8	7,6	5,9	6,2	8	7,4	7,3	7,4	8,3
SiO <sub>2</sub> /R <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +RO+R <sub>2</sub> O	8,4	10,3	1,4	1,3	2,5	2,9	3,7	3,3	3,9	4,7
Кальцитонности (CaO/MgO)	0,5	1,6	4,1	2,6	3,3	1,4	4,5	1,2	0,5	0,6
Доломитонности (MgO/CaO)	2,1	0,65	0,25	0,38	0,31	0,74	0,22	0,81	1,97	1,6

\* Расчет петрохимических показателей (модулей) осуществлялся согласно [1].

Таблица 5. Пространственное изменение петрохимических показателей техногенных илов р. Инсар [6]

Показатель	ФА	ОСВ	Техногенные илы, участки опробования, слой 20-60 см							
			II	III	IV	VI	VII	VIII	IX	X
Гидролизатный	0,07	0,14	0,19	0,14	0,20	0,15	0,09	0,13	0,15	0,15
Алюмокремниевый	0,04	0,12	0,11	0,09	0,12	0,10	0,05	0,08	0,10	0,09
Калиевый	0,23	0,20	0,19	0,20	0,20	0,19	0,19	0,21	0,19	0,22
Плагиоклазовый	2	16,2	3,1	2,8	2,7	2,8	2,3	2,6	2,4	5,6
Зрелости, по Петтиджону	26,5	8,6	8,9	11,4	8,1	10,1	18,4	12,1	10,4	10,7
Степени дифференциации	65,6	21,1	28,1	32,2	23,2	29,1	57,8	33,3	30,4	26,9
Окисления	3,3	0,2	0,99	0,8	0,6	1,4	0,99	0,6	0,5	0,5
Фемический	0,03	0,21	0,10	0,08	0,10	0,07	0,04	0,06	0,07	0,08
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +FeO / SiO <sub>2</sub>	0,02	0,12	0,06	0,05	0,07	0,04	0,03	0,04	0,05	0,05
Органокремниевый	0,04	1,9	0,22	0,22	0,45	0,17	0,09	0,18	0,14	0,25
Кремниевый	17,8	7,6	6,9	9,2	6,8	8	14,6	10,1	8,9	9
SiO <sub>2</sub> / R <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +RO+R <sub>2</sub> O	10,3	1,4	3,3	4,2	3,1	4	7,5	4,7	4,2	3,2
Кальцитонности	1,6	4,1	1,5	1,2	1,7	1,4	1,3	1,7	1,2	3,9
Доломитонности	0,65	0,25	0,68	0,82	0,61	0,74	0,80	0,60	0,81	0,26

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 органокремниевого модуля, свидетельствующего об их обогащении органическим веществом, а также величинами кремниевого модуля и показателя окисления, отражающих специфику среды техногенного осадконакопления. 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, каолинит. Более высокие значения алюмокремниевого и плагиоклазового модулей и менее низкие (чем для фоновых почв и аллювия) значения показателя зрелости (по Петтиджону) свидетельствуют об относительном обогащении техногенных образований глинами и обломочными алюмосиликатами. Повышенные значения гидролизатного модуля в илах (по сравнению с ОСВ) указывают на активные физико-химические преобразования техногенного материала в ходе осадконакопления и переотложения, а также на его разубоживание природным осадочным материалом.

С геохимической точки зрения техногенные илы есть резко неуравновешенная и потому неустойчивая физико-химическая система, способная к активным диагенетическим преобразованиям. Примечательно, что для техногенных илов по мере удаления от города значения показателя зрелости (по Петтиджону) увеличиваются. Одновременно возрастает степень дифференциации слагающего техногенные илы материала. Обогащение илов кремнеземом по мере удаления от города находит отражение в постепенном увеличении значений алюмокремниевого модуля. Изменения значений других петрохимических модулей по мере удаления от города, как правило, также направлены в сторону их приближения к значениям, характерным для фонового аллювия. Аналогичные тенденции в определенной мере прослеживаются в толще илов по направлению к днищу русла. Все это является следствием процессов физико-химического уравнивания такой сложной и многокомпонентной системы, как техногенные илы.

В общем случае можно утверждать, что фоновые русловые отложения, длительное время находящиеся в метастабильных условиях зоны окисления, с геохимической точки зрения представляют собой зрелые (в терминологии старой геологической литературы, более потрепанные), относительно устойчивые осадочные образования; они характеризуются и более высокой степенью дифференциации слагающего их материала. Техногенные илы – образования незрелые, продолжительность их формирования (с геологической точки зрения) чрезвычайно невелика; они отличаются низкими значениями показателей степени дифференциации и способностью к активным диагенетическим изменениям слагающего их вещества, что в существенной мере и определяет дальнейшую судьбу связанных с ними органических и неорганических поллютантов.

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, установить важнейшие фи-

зико-химические особенности техногенных илов – концентраторов и носителей основной массы поступающих в реки поллютантов. С рассматриваемой точки зрения особенно эффективно использование для этих целей таких петрохимических показателей, как гидролизатный, плагиоклазовый, степени дифференциации, окисления, органо-кремниевый, кремниевый, а также абсолютных содержаний кремнезема, глинозема, оксидов кальция, серы, показателя потерь при прокаливании (отражающего содержание органического вещества).

## Литература

1. *Ефремова С.В., Стафеев К.Г.* Петрохимические методы исследования горных пород. – М.: Недра, 1985. – 511 с.
2. *Янин Е.П.* Техногенные потоки рассеяния химических элементов в донных отложениях поверхностных водотоков // Советская геология, 1988, № 10, с. 101–109.
3. *Янин Е.П.* Геохимические особенности и экологическое значение техногенных илов // Разведка и охрана недр, 1994, № 5, с. 35–37.
4. *Янин Е.П.* Техногенез и эколого-геохимические аспекты аллювиального осадконакопления в реках промышленно-урбанизированных территорий // Геологический вестник Центральных районов России, 1999, № 4, с. 41–47.
5. *Янин Е.П.* Эколого-геохимические аспекты аллювиального осадкообразования в городских агломерациях // Прикладная геохимия. Вып. 2. Экологическая геохимия. – М.: ИМГРЭ, 2001, с. 389–414.
6. *Янин Е.П.* Техногенные речные илы в зоне влияния промышленного города (формирование, состав, геохимические особенности). – М.: ИМГРЭ, 2002. – 100 с.
7. *Янин Е.П.* Формирование и геохимические особенности техногенных речных илов (на примере рек Инсар и Алатырь, Республика Мордовия) // Проблемы окружающей среды и природных ресурсов, 2007, № 7, с. 71–86.