

## ХИМИЧЕСКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ В РУСЛОВЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ МАЛЫХ РЕК АГРОЛАНДШАФТОВ (ОЦЕНКА ИНТЕНСИВНОСТИ НАКОПЛЕНИЯ И ЭКОЛОГИЧЕСКОЙ ЗНАЧИМОСТИ)

Е. П. Янин

Обоснованы методические приемы выявления и анализа техногенных геохимических ассоциаций в русловых отложениях малых рек агроландшафтов. Систематизированы показатели, используемые для их характеристики и экологической оценки. Рассмотрены особенности геохимических ассоциаций в донных отложениях водотоков сельскохозяйственных районов бассейна р. Пахры (Московская область).

**Ключевые слова:** техногенные геохимические ассоциации, русловые отложения, агроландшафт, экологическая оценка.

### *Ecology*

#### CHEMICAL ELEMENTS IN BENTHAL DEPOSITS OF THE SMALL RIVERS OF AGROLANDSCAPES (THE ESTIMATION OF INTENSITY OF ACCUMULATION AND THE ECOLOGICAL IMPORTANCE)

E. P. Yanin

Methodical receptions of revealing and the analysis of technogenic geochemical associations in benthic deposits of the small rivers of agrolandscapes are proved. The indicators used for their characteristic and an ecological estimation are systematized. Features of geochemical associations in benthic deposits of water currents of agricultural areas of pool of the river Pahra (Moscow Region) are considered.

**Keywords:** technogenic geochemical associations, benthic deposits, agrolandscape, ecological estimation.

Исследования химического состава поверхностных вод не всегда дают возможность полноценно охарактеризовать экологическое состояние рек агроландшафтов прежде всего из-за высокой динамичности водных потоков и дискретности поставки загрязняющих веществ источниками загрязнения. С этой точки зрения более эффективно изучение русловых (донных) отложений, являющихся 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 сточных вод и поверхностного стока с освоенных территорий. В таких водотоках формируются техногенные геохимические аномалии, которые обычно отличаются полиэлементным составом, т.е. повышенным (аномальным) накоплением в донных отложениях определенной группы химических элементов. Данную группу элементов, характеризующую состав геохимической аномалии (техногенного загрязнения) и соответственно геохимический (миграционный) поток, связанный с источниками воздействия на исследуемый водоток, называют техногенной геохимической ассоциацией, различные

характеристики которой (прежде всего состав и интенсивность концентрирования элементов) отражают экологическое состояние рек [1]. Это обуславливает необходимость изучения условий формирования и состава геохимических ассоциаций и разработки принципов их экологической оценки.

Исследования были выполнены в Московской области в пределах бассейна р. Пахры (правый приток р. Москвы). По особенностям сельскохозяйственного освоения исследованные водосборы (или их части) малых рек, охарактеризованные соответствующими геохимическими выборками, были разделены на 5 групп: а) с крупными животноводческими комплексами; б) комплексного сельскохозяйственного освоения (земледелие и животноводческие фермы); в) земледельческого освоения; г) с расположенными в их пределах агропоселками. В случае неточечных источников загрязнения в пределах каждого водосбора (или их части) отбирали по всей длине водотока (с шагом 250 – 500 м) не менее 50 проб (верхний 0 – 20 см слой) супесчаных или супесчано-илистых русловых отложений. В зонах влияния животноводческих комплексов и сельских поселений пробы (не менее 30) донных отложений отбирали непосредственно ниже объекта (ниже места

сброса сточных вод) на участках русла протяженностью в 250 – 300 м (с шагом 10 – 15 м). В качестве фоновых исследовали отложения водотоков в верховьях р. Пахры, удаленных от прямого воздействия источников загрязнения (выборка 50 проб). Пробы отложений отбирали пластиковым совком в полотняные мешочки, высушивали на воздухе (в тени), просеивали через сито с диаметром отверстий 1 мм, квартовали и помещали в бумажные пакеты. Пробы химико-аналитически исследовали приближенно-количественным спектральным анализом на 40 элементов; F, As, Sb определяли количественным спектральным методом, Hg — атомной абсорбцией (метод холодного пара), Se — флуориметрическим методом.

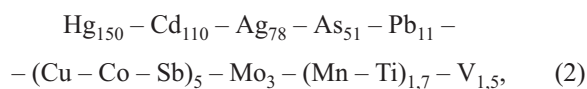
Для характеристики техногенных геохимических ассоциаций использовали следующие показатели [1, 2]:

1. Коэффициент концентрации химического элемента  $K_C$  — характеризует интенсивность концентрирования элемента в донных отложениях (в зоне загрязнения) относительно его фонового содержания, рассчитывается по формуле

$$K_C = C_i / C_\Phi, \quad (1)$$

где  $C_i$  — средняя концентрация  $i$ -го элемента, установленная для данной геохимической выборки,  $C_\Phi$  — фоновое содержание этого элемента.

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



где цифровые индексы около символов элементов представляют их  $K_C$ . В геохимическую ассоциацию включаются элементы со значениями  $K_C$  не менее 1,5 (данный уровень в существенной мере учитывает природную вариацию распределения элемента и возможную ошибку опробования и аналитического исследования).

3. Показатель  $N_3$  — характеризует количественный состав геохимической ассоциации (отражает число входящих в нее химических элементов).

4. Суммарный показатель загрязнения  $Z_C$  — представляет собой сумму коэффициентов концентрации  $K_C$  элементов, входящих в геохимическую ассоциацию, отражает аддитивное превышение фонового уровня группой ассоциирующихся элементов и характеризует уровень техногенного загрязнения водотока; рассчитывается по формуле, предложенной Ю. Е. Саеом [1]:

$$Z_C = \sum_{i=1}^n K_C - (n-1), \quad (3)$$

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

5. Показатель санитарно-токсикологической опасности  $Z_{ст}$  — представляет собой сумму коэффициентов концентрации  $K_C$  химических элементов 1-го и 2-го классов опасности, входящих в ассоциацию, для которых установлены предельно-допустимые концентрации (ПДК) в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования. Показатель характеризует степень потенциальной санитарно-токсикологической опасности данного уровня техногенного загрязнения, рассчитывается по формуле (3) с соответствующей корректировкой учитываемых элементов.

6. Характеристики уровня техногенного загрязнения и его степени потенциальной санитарно-токсикологической опасности (табл. 1).

Указанная шкала, разработанная на основе эмпирического материала, полученного при сопряженном изучении 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.

**Таблица 1.** Ориентировочная шкала оценки загрязнения рек по интенсивности накопления химических элементов в донных отложениях [2]

$Z_C$	$Z_{ст}$	Уровень техногенного загрязнения	Степень санитарно-токсикологической опасности	Содержание 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

В агроландшафтах источниками поступления химических элементов в водотоки служат минеральные и органические удобрения, пестициды, нестандартные агромульчители, 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 [3]. Основные способы поступления загрязняющих веществ (в растворе вод и в составе твердого взвешенного материала) в водные объекты — сброс сточных вод и поверхностный сток с водосборных территорий. С эколого-геохимических позиций, в агроландшафтах особую роль играет применение фосфорных удобрений, которые, кроме «желательного» фосфора, содержат обширную группу химических элементов. Так, в удобрениях в повышенных количествах концентрируются F, As, Sn, Cd, Y, La, Ce; некоторые виды удобрений, кроме того, отличаются значимыми содержаниями Sr, Pb, Ba; с калийными удобрениями связана (или была связана) поставка молибдена, с азотными — As, Cd, Hg, Co, Mo, Pb, Sn, с комплексными удобрениями и микроудобрениями — B, Mo, Cu, Zn, Mn, Co, с пестицидами — Hg, Cu, F, Sn, Zn, V, Mn, As, Pb, с органическими удобрениями — некоторых тяжелых металлов. При обработке почв агротехникой происходит их загрязнение Fe, Cr, V, Ni, V, Cr, Zn (выхлопы дизельных установок, истирание механизмов и шин). Все виды отходов, образующиеся в животноводстве и птицеводстве, характеризуются повышенными содержаниями P, Hg, W, Sr, Zn, в меньшей степени — F, Bi, Ag, Cu, Mo, B. Присутствие Hg, W и Mo в существенной мере обусловлено попаданием в отходы вышедших из строя ртутных ламп, термометров и ламп накаливания. Есть сведения о значимых уровнях ртути в комбикормах, источником которой служит рыбная мука, готовящаяся из морской рыбы, отличающейся повышенным содержанием этого металла. Накоп-

ление 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, P, As, Cd, Y, La, Ce и Pb. 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. Сточные воды животноводческих комплексов представляют собой сток, состоящий из жидкого навоза, производственных, бытовых и дренажных вод, силосного сока и содержащий в повышенных концентрациях Cu, Mn, Zn, Fe, B, Mo, W, Hg, Sr, F и другие элементы. После осветления в отстойниках и предварительной обработки стоки сбрасываются в водотоки или используются для орошения угодий. Обычно они отличаются высокими содержаниями взвешенных веществ, что определяет своеобразие формирующихся в руслах рек отложений.

Таким образом, качественный состав основных потоков загрязняющих веществ достаточно разнообразен. Химические элементы, присутствующие в жидкой и твердой части таких потоков, в конечном счете поступают в водотоки и накапливаются в донных отложениях водотоков с разной степенью интенсивности (табл. 2). Максимальные значения количественных характеристик геохимических ассоциаций типичны для зон воздействия крупных животноводческих комплексов, где формирование полиэлементных аномалий ( $N_3 = 16 - 20$ ) связано с влиянием сточных вод. Здесь для ряда элементов наблюдаются высокие  $K_C$ . 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. Значения показателя  $Z_C$  определяют высокий уровень, а показателя  $Z_{CT}$  — опасную степень

**Таблица 2.** Геохимические ассоциации в донных отложениях водотоков сельскохозяйственных районов бассейна р. Пахры

Хозяйственное освоение водосборов		Порядок значений $K_C$ химических элементов				$N_3$	$Z_C$	$Z_{CT}$
		>30	30 – 10	10 – 3	3 – 1,5			
Животноводческие комплексы	крупный рогатый скот, ручей свиноводство, р. Ладырка	Hg <sub>37</sub>	Ag <sub>11</sub>	Zn <sub>7</sub> – (Se – As – Sn – P) <sub>6</sub> – Cu – Mo) <sub>5</sub> – Cd <sub>4</sub>	Sc – Sr – Ga – W – Pb – Co – Mn – Y – F	20	94	64
		—	Ag <sub>14</sub> – Hg <sub>13</sub>	Zn <sub>7</sub> – As – Se – P) <sub>5</sub>	Sr – Cd – Ba – Sn – W – Sc – Cu – Mo – Y – Pb	16	54	43
Комплексное сельскохозяйственное	р. Сосенка, верховья	—	—	P <sub>5</sub> – Mn <sub>4</sub> – Ga – Cu – Sc – Cd – Ni – Nb) <sub>3</sub>	As – Y – Zn – Sn – Hg – Ba – Pb – Yb – Ag – Mo – Cr – La – V – F	22	34	10
	р. Страдань	—	—	Hg <sub>5</sub> – Sn <sub>4</sub> – Bi <sub>3</sub>	As – Se – Cr – Ni – Co – Ga – Mn – Nb – La – V – P – Ag – F – Cd	17	24	13
	р. Сохна	—	—	Ag <sub>3</sub>	P – Sn – F – Mo – Nb – Cr – Cu – Zn – Mn – Yb – Ba – As – Se – La	15	16	8
	р. Рожая, верховья	—	—	Ag <sub>5</sub> – Cd <sub>4</sub>	Sn – P – F – Cu – Co – Zn – Mo – Y – Pb – As – Se	13	19	13
Земледельческое	р. Жданка	—	—	P <sub>5</sub> – Sc <sub>4</sub> – Cu <sub>3</sub>	Mn – Nb – Ag – Mo – Cr – Zr – F – Y – Cd – Co – Pb – Yb – As	16	24	5
Агропоселок	р. Ярцевка	—	Ag <sub>10</sub>	Co <sub>4</sub> – P <sub>3</sub>	V – Bi – Ni – Zn – Pb – Ba – Ga – Mn – Zr – Nb – Mo – Yb – Be	15	28	17

санитарно-токсикологической вредности техногенного загрязнения рек.

В донных отложениях рек районов комплексного сельскохозяйственного освоения также накапливается широкий комплекс элементов ( $N_3 = 13 - 22$ ). Но здесь, во-первых, уже преобладают те из них,  $K_C$  которых в основном находятся в пределах 1,5 – 3. 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 агроメリорантами, а также поступают с отходами и стоками ферм, ремонтных мастерских и т.п. Значения показателя  $Z_{ст}$  определяют умеренную степень санитарно-токсикологической вредности, а показателя  $Z_C$  — в основном средний уровень техногенного загрязнения рек этих районов.

Ассоциации в донных отложениях рек сельскохозяйственных районов закономерно отличаются менее интенсивным накоплением серебра 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 серебра (типичного химического элемента практически любой техногенной аномалии [1]), в меньшей степени Co и P. Это определяет более высокие, нежели для рек сельскохозяйственных районов, значения  $Z_C$  (отвечающие среднему уровню загрязнения) и умеренную степень санитарно-токсикологической вредности техногенного загрязнения. Следует отметить, что в большинстве случаев степень потенциаль-

*Янин Е. П., канд. геол.-минерал. наук, ст. науч. сотрудник  
Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского РАН (ГЕОХИ РАН),  
Лаборатория эволюционной биогеохимии и геоэкологии, Москва  
yanin@geokhi.ru*

ной санитарно-токсикологической вредности техногенного загрязнения определяется интенсивным накоплением в донных отложениях Hg и Ag.

Таким образом, характеристики геохимических ассоциаций в донных отложениях водотоков агроландшафтов отражают специфику хозяйственного использования водосборных территорий. В состав ассоциаций входят элементы 1-го (стабильно Hg, очень редко Be), 2-го (стабильно Ag, As, Cd, F, Mo, Pb, часто Ba, Co, Se, Nb, иногда Bi, Sb, Sr, W) и 3-го (Cr, Cu, Mn, Ni, V, Zn) классов опасности. Для многих химических элементов типичны значения  $K_C$  в пределах 1,5 – 7; только в зонах влияния животноводческих комплексов для Hg и Ag они заметно выше. Для зон воздействия животноводческих комплексов характерно интенсивное накопление в 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; для зоны влияния агропоселка — Ag, Co и P, в меньшей степени V, Bi, Ni, Zn, Pb. 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.

## Литература

1. Сает Ю. Е., Ревич Б. А., Янин Е. П. и др. Геохимия окружающей среды. — М.: Недра, 1990. — 335 с.
2. Янин Е. П. Техногенные речные илы в зоне влияния промышленного города. — М.: ИМГРЭ, 2002. — 100 с.
3. Янин Е. П. / Экологическая экспертиза. 2004. № 4. С. 67 – 90.