

**МЕТОДИЧЕСКИЕ
РЕКОМЕНДАЦИИ**

**ПО ГЕОХИМИЧЕСКОЙ ОЦЕНКЕ ЗАГРЯЗНЕНИЯ
ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОДОТОКОВ
ХИМИЧЕСКИМИ ЭЛЕМЕНТАМИ**



МОСКВА-1982

550.82.001.4:556.388

Методические рекомендации по геохимической оценке загрязнения поверхностных водотоков химическими элементами. М.: ИМПР, 1982.

Публикуемая рекомендация является последней из трех работ, посвященных разработке методики применения геохимических методов при изучении окружающей среды. В настоящей работе рассматриваются аспекты геохимической оценки загрязнения поверхностных водотоков. В двух других работах характеризуются вопросы геохимического изучения территории городов и источников загрязнения окружающей среды.

Ответственный редактор
С.В. Григорян

Составители:
В.Е. Сагет, Л.Н. Алексинская, Е.П. Янин

© Институт минералогии, геохимии
и кристаллохимии редких элементов, 1982

ВВЕДЕНИЕ

Загрязнение окружающей среды химическими элементами происходит вследствие распределения в ней промышленных, сельскохозяйственных и бытовых отходов, стоков и выбросов, а также применения минеральных удобрений и ядохимикатов. Составной частью проблемы загрязнения окружающей среды является проблема загрязнения поверхностных вод.

Концентрирование техногенных химических элементов и их поступление в водные объекты является результатом человеческой деятельности. Дальнейшее их распределение осуществляется природными механизмами миграции, образующими антропогенные потоки рассеяния. Характеристики потоков рассеяния — состав, степень концентрации, формы нахождения элементов, интенсивность их биологического поглощения и водной миграции — определяют качество водной среды.

Теоретический анализ процессов техногенной миграции и обобщение данных по химическим элементам в окружающей среде показали принципиальную возможность использования понятийного аппарата и методов общей и прикладной геохимии для оценки состояния окружающей среды, т.е. для получения результатов, на основе которых должны проводиться природоохранные и гигиенические мероприятия (7, 15, 23, 50, 89, 91).

В этой связи в Институте минералогии, геохимии и кристаллохимии редких элементов (ИМПР) под руководством члена-корреспондента АН СССР Л.Н. Обвинникова и профессора С.В. Григоряна проводится широкий комплекс научно-исследовательских, методических и опытно-производственных работ по геохимическому изучению окружающей среды по трем основным направлениям: 1) геохимическая оценка существующих технологий как источников загрязнения; 2) выяснение закономерностей пространственного распространения загрязнения источниками различного типа и комплексная геохимическая характеристика зон их влияния; 3) выяснение биогеохимических реакций живых организмов в зонах загрязнения.

В настоящей работе, на основе проведенных исследований и обобщений значительного литературного материала, дается геохимическая характеристика антропогенных потоков рассеяния, обосновывается и описываются методики их изучения для решения разлобразного комплекса вопросов охраны водных объектов.

Сбор и обработка материалов проводились коллективом сотрудников Отдела экологической геохимии и Московской опытно-методической геохимической экспедиции ИМПРЭ: Саеком Д.Е. (научный руководитель), Алексинской Л.Н., Голдиным А.С., Григорьевой О.Г., Куравлевой М.Г., Квашиной Л.И., Страуне С.Л., Яниным Е.П.

Составителями настоящих рекомендаций являются Саеком Д.Е. (научный руководитель), Алексинская Л.Н., Янин Е.П.

Развитие и применение методов прикладной геохимии при исследовании окружающей среды начато лишь в самые последние годы. Естественно, что сколько-нибудь значительного опыта пока не накоплено, поэтому все дополнения, отзывы и замечания помогут улучшить работу и будут приняты с благодарностью.

ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МЕТОДИКИ ИЗУЧЕНИЯ АНТРОПОГЕННЫХ ПОТОКОВ РАССЕЙНИЯ

Проблемы изучения загрязнения поверхностных водотоков и водоемов в свете задач прикладной геохимии

Современное состояние природной среды характеризуется тремя группами взаимосвязанных проблем (которые определяют и основные задачи охраны природы): истощение природных ресурсов, загрязнение природной среды, изменение природных ландшафтов производством. К наиболее острым принадлежит проблема загрязнения.

С каждым годом антропогенное воздействие на природную среду становится более интенсивным. В связи с этим возникает потребность в детальной объективной информации о ее состоянии, необходимой для разработки научных основ оптимизации взаимодействия природы и общества.

В настоящее время особенно остро проблема загрязнения стоит в связи с интенсивной урбанизацией. Этот процесс сводит большое число людей и производств на небольшой территории. По данным ООН, к 2000 г. более половины всего населения мира будет проживать в урбанизированных зонах, причем четверть всего населения будет концентрироваться в городах-миллионерах, число которых достигнет 400 (46,52,100).

До недавнего времени в качестве важнейших загрязнителей рассматривались главным образом пыль, угарный и углекислый газы, окислы серы, углеводороды, соединения азота, фосфора, калия, хро-

микиаты, синтетические органические вещества, радиоактивные изотопы. Химические элементы и их соединения рассматривались в меньшей степени. В последние годы интерес к ним, как загрязнителям окружающей среды, резко повысился. Это прежде всего связано с фактами проявления острых токсичных эффектов, вызванных загрязнением ртутью, кадмием, селеном, свинцом. Очень важно подчеркнуть, что для широкого круга химических элементов, помимо прямого токсичного эффекта, установлены отдаленные последствия, выраженные в виде канцерогенных, мутагенных, тератогенных и токсодропических реакций. При этом, если для общетоксичного эффекта необходимы значительные, редко достигаемые концентрации химических элементов, то для указанных отдаленных последствий значения концентраций могут быть многократно ниже.

Наряду с данными о медико-гигиенической и биологической опасности химических элементов появились разрозненные, но весьма многочисленные материалы о высоких и очень высоких концентрациях химических элементов в окружающей среде в связи с техногенными или агрогенными процессами ее преобразования. Такие концентрации, фиксирующие антропогенные ореолы и потоки рассеяния, обнаруживаются ныне во всех природных средах (7,17,24,32,45,83,90,91,107).

По характеристике В.Олума (48), металлы относятся к стойким загрязнителям. И действительно, если органические загрязнители и фотосиндаты в неизбежно протекающих природных реакциях в конце концов превращаются в простые и нетоксичные соединения, то для рассматриваемых химических элементов процессы самоочищения окружающей среды принципиально невозможны.

Загрязнение поверхностных вод химическими элементами — неизбежное следствие современной технологии. Высокая скорость водномиграционных потоков химических элементов сочетается с высокой скоростью их распространения по трофическим цепям с последовательным отрицательным воздействием на живые организмы — планктон, бентос, рыб, теплокровных животных. В то же время в водных системах, представляющих собой неразрывное ландшафтно-геохимическое сопряжение водной массы, взвешенного в ней органического и неорганического вещества, донных отложений и биоты, отсутствует, вероятно, механизм быстрого и, главное, полного самоочищения от химических элементов.

Водопотребление в мире интенсивно растет. За последние 30 лет оно увеличилось в три раза (71). По данным И.А.Шикломанова

(80), в 1970 г. оно составило около 2600 км³, а в 2000 г. достигнет 6000 км³, или в среднем 40% существующих запасов. Уже сейчас в урбанизированных зонах этот показатель достигнут в бытовом и промышленном секторах, т.е. в условиях основных источников поставки в воды экотоксичных химических элементов. Наиболее интенсивно загрязняются реки и озера — основные источники обеспечения водой человечества в большинстве стран сейчас и в далекой перспективе (40,47,65).

В литературе имеются многочисленные сведения о связи с химическим составом воды массовых заболеваний населения, так как существуют интервалы содержания макро- и микроэлементов во внешней среде, выход за пределы которых вызывает определенные физиологические сдвиги в организме человека или патологические состояния.

В целом, несмотря на ограниченность исследований, можно с уверенностью говорить о взаимосвязи здоровья населения с химическим составом природной воды (4,62,63,74). Растущее техногенное загрязнение вод ведет к "усилению" подобных взаимосвязей, свидетельством чего являются случаи катастрофических отравлений людей вследствие антропогенного загрязнения природных вод.

Широко известны случаи массового отравления людей в Японии в районе залива Минамата и в Ниигата, которые были вызваны промышленными сбросами ртутных соединений химическими заводами в залив Минамата и реку Агано. Это привело к накоплению ртути в промышленной рыбе, крабах, устрицах. При употреблении в пищу таких продуктов возникали симптомы поражения центральной нервной системы: паралич, потеря слуха, разума, зрения и др.

Данные по загрязнению ртутью показывают также наличие ряда неожиданных, трудно прогнозируемых отрицательных реакций. Так у детей, рожденных женщинами из районов Минамата и Ниигата, обнаружены серьезные врожденные аномалии. Шведский ученый Скерффинг доказал, что у людей, питающихся отравленной метилртутью рыбой, меняется состав хромосом в лимфоцитах (60).

Загрязнение поверхностных вод делает непригодным для водоснабжения крупные водные объекты. В ряде стран таким образом испорчены основные источники воды для промышленных и питьевых целей (реки Рейн, Огайо, Потомак, озеро Эри и др.).

В настоящее время контроль качества водной среды проводится исходя из медико-биологических критериев оценки влияния химичес-

ких элементов, разработанных гигиенической наукой и основанных на концепции предельно допустимых концентраций (ПДК) химических элементов в воде (53).

В последние годы система ПДК, сыгравшая существенную роль в ограничении сброса загрязненных вод в водоемы, подвергается критике со стороны исследователей-природоведов. Так, практически все существующие определения понятий "загрязнение вод", "качество вод", "критерии качества", как правило, определяются каким-либо видом водопользования и относятся лишь к водной массе. Но в понятии "водные ресурсы" важна не только вода как вещество, но и водные объекты как целостные природные системы. Поэтому необходима разработка критериев качества не только с позиций водопользования, но и с позиций экологии водотоков и водоемов.

Кроме того, как показано С.Р.Крайновым и И.Д.Сорболовым (29), нормируемые ионные формы нахождения некоторых элементов в природе вообще не существуют, тогда как практически для всех элементов ПДК разрабатывались в экспериментах с воднорастворимыми формами. В то же время в водах значительна доля химических элементов, мигрирующих в виде взвесей. Даже в водохранилищах и озерах определенное количество элементов присутствует в виде взвешенного материала. Такие данные известны, например, для марганца, меди, цинка, кадмия, свинца, железа (42,73,86); при этом содержание элемента во взвеси часто превышает его содержание в растворе. Степень опасности повышенных концентраций химических элементов во взвеси практически не изучена.

При разработке ПДК для водотоков и водоемов необходимо учитывать высокую частоту флуктуаций нормируемых загрязнителей, которая резко возрастает в условиях техногенеза, а также степень загрязнения донных отложений — важнейшего элемента водных систем. Для получения объективной информации необходимо, кроме ПДК, широкое использование природных фоновых концентраций загрязняющих веществ в зависимости от их региональных и временных вариаций. Эти концентрации являются единственной независимой от субъективных факторов нормативной основой, позволяющей получить несомненное во времени и пространстве оценки относительной степени антропогенного преобразования водной среды.

В последние годы появляются данные, показывающие, что в условиях загрязнения химические элементы могут находиться в соотношениях и мигрировать в формах, отличающихся от таковых в усло-

ных фона. В связи с этим особое значение имеет изучение геохимии и природных, и антропогенно-измененных водных систем как целостных экологических систем. По мнению Вуда и Голдберга (110), именно геохимический подход обеспечивает информацией об общей судьбе металлов в окружающей среде.

В то же время работ по выявлению геохимических пространственно-временных закономерностей формирования антропогенных потоков рассеяния, необходимых для организации планомерного обследования водных систем, очень мало. Даже способы констатации загрязнения водных систем пока еще не стандартизированы и часто несопоставимы.

Как было отмечено Ю.А.Израэлем (28), современные проблемы контроля за окружающей средой связаны с решением двух основных задач:

- поиск репрезентативных объектов наблюдения;
- поиск показателей, адекватных воздействию факторам. Обе эти задачи эффективно решаются методами прикладной геохимии.

Процессы загрязнения окружающей среды по существу являются процессами формирования техногенных ореолов и потоков рассеяния химических элементов и их соединений. В связи с этим для их изучения и картирования применимы приемы и методы, выработанные прикладной геохимией на многолетнем опыте геохимических поисков месторождений полезных ископаемых (23).

Химические элементы при использовании методов прикладной геохимии являются объектом исследования и одновременно, методическим приемом, позволяющим выявить источник загрязнения и оценить зону его воздействия. Методы прикладной геохимии могут эффективно решать многие проблемы изучения водных объектов, особенно на современном этапе описания их состояния и выявления проблемных ситуаций и территорий.

Источники загрязнения и пути поступления химических элементов в поверхностные водотоки и водоемы

Формирование антропогенных потоков рассеяния происходит вследствие распределения в окружающей среде промышленных, сельскохозяйственных и бытовых отходов, стоков и выбросов, а также применения минеральных удобрений и адсорбентов.

Пути поступления химических элементов в водные объекты сложны и разнообразны. Они включают непосредственный сброс в водо-

токи и водоемы сточных вод разной степени очистки (бытовых, промышленных, сельскохозяйственных, а также шахтного, рудничного и карьерного водоотлива). Существенны поступления из атмосферы в виде сухих выпадений и атмосферных осадков как непосредственно на водную поверхность, так и на водооборную площадь с последующей миграцией с поверхностным стоком (дождевым, талым, поливочно-мочным). Поверхностный сток с промышленно-урбанизированных территорий интенсивно загрязняется при контакте вод с твердыми отходами и открытыми хранилищами сырья, а сток с сельскохозяйственных и лесных земель — при их контакте со средствами химизации. Некоторое количество загрязняющих веществ попадает в поверхностные водотоки и водоемы при лесосплаве вследствие деятельности водного транспорта, при поступлении в водоем загрязненных подземных вод, при специальной обработке водоемов химическими элементами.

Следует отметить, что количественные соотношения между различными видами поступлений химических элементов в водные объекты изучены слабо. Мало существует материалов о качественной и количественной характеристике сточных вод различных производств, поверхностного стока, атмосферных поступлений, сельскохозяйственных стоков и отходов. Практически отсутствуют сводные, обобщающие работы по источникам загрязнения вод химическими элементами.

Одним из основных источников формирования антропогенных потоков рассеяния в поверхностных водотоках является поступающие в них сточные воды промышленно-селитебных территорий. Промышленные сточные воды могут сбрасываться как совместно с бытовыми в городскую канализационную систему, так и отдельно. Они подвергаются различным видам очистки, что определяет разную степень их чистоты.

Анализ технологических процессов многих видов производств показывает, что для многих видов промышленности характерно наличие широких комплексов химических элементов в сточных промышленных водах (24, 25, 68, 91). В табл. I приведены концентрации микроэлементов в промстоках промышленного района крупного города, поступающие в городскую канализацию или в водоток, дренирующий территорию данного района.

Высокие содержания химических элементов отмечаются не только в стоках производств, широко использующих эти элементы в технологическом цикле, но и в сточных водах многих других видов промышленности (табл. 2), в том числе производящих продукты питания

и предметы первой необходимости. Бытовые сточные воды, поступающие в сеть городской канализации, содержат медь, цинк, хром, свинец, железо, никель, кадмий, марганец, ртуть, серебро, кобальт (25); причем после механической и биологической очистки концентрации этих металлов в сточных водах все еще значительны. Даже после доочистки на специальных фильтрах их значения снижаются незначительно (25). Изучая эффективность различных этапов очистки воды в отношении неорганических соединений, С.Н.Черкинский и соавторы (62) нашли, что коагуляция, отстаивание и фильтрование задерживают 50-60% этих веществ.

Необходимо особо подчеркнуть, что городские очистные сооружения не производят специальной целенаправленной очистки стоков от металлов. Биологические методы очистки направлены в основном на разрушение органических веществ. Очистка сточных вод от металлов происходит, как правило, попутно за счет механического осаждения, сорбции и т.п.

По данным Х.Хеймана (92), до половины взвешенного материала в реке Некар близ города Штутгарта поступает со сточными водами от очистных сооружений. Наши исследования на малой реке в зоне воздействия крупной промышленно-урбанизированной зоны показали, что до 1/2 взвешенного материала на 8-10 километровом отрезке реки также техногенного происхождения. Учитывая это, а также высокие содержания многих химических элементов в осадках сточных вод (табл.3), можно предположить, что огромное количество элементов поступает со взвешенным материалом. По нашим данным в канализационных осадках крупного города концентрируется обширная группа химических элементов: кадмий (коэффициент концентрации относительно фоновое содержание в почвах $K_c=480$), цинк (50), серебро (100), висмут (70), хром (40), олово (27), медь (24), стронций (17), бериллий, молибден, иттрий и свинец (6).

В последние годы возрастает интерес к изучению загрязнения рек и озер сточными водами шахтного, рудничного и карьерного водослива вследствие увеличения количества загрязненных ими водотоков. Например, в США реки на протяжении в общей сложности более 16000 км загрязнены кислыми дренажными водами, поступающими из заброшенных угольных шахт (44). При добыче каменного угля в Донбассе с больших глубин поступает около 0,6 км³/год шахтных вод, что составляет 13% суммарного годового стока рек Донской области (80). Особая опасность этих видов сточных вод заключается

Т а б л и ц а 1
Концентрация химических элементов в различных видах стоков, мг/л

Виды стоков	Углерод	Хром	Медь	Цинк	Мышьяк	Стронций	Кадмий	Ртуть	Свинец
Тальманские производные - в горючую канализацию	0,2-38,0	1,0-125,0	0,4-50,2	1,0-23,6	0,002-0,0030	0,05-0,5	до 10,0	0,001-371	до 0,3
Различные производные - в водосток канализации	0,5-10,4	0,01-0,5	0,01-15,0	0,05-4,0	0,002-0,025	0,05-2,0	до 13,0	0,001-0,005	до 10
Различные производные - в поверхностные водотоки	0,2-5,5	0,01	0,01-0,2	0,05-0,2	0,003	0,05-1,0	0,005-0,025	0,001-0,005	0,005
Среднее содержание в водах водоприемника (79)	0,45	0,0029	0,00558	0,034	0,00207	0,185	0,00033	0,00091	0,00221

Т а б л и ц а 2

Химические элементы в сточных водах некоторых производителей (83)

Промышленность	Средняя концентрация в стоках, мкг/л		
	Хром	Медь	Цинк
Металл	150	450	11
Производство шпала	220	280	6
Рубина	240	140	14
Лесная	150	330	2
Производство шпала	410	60	5
Производство безалкогольных напитков	2040	180	2990
Производство морозилки	2700	50	7800
Среднее содержание в стоках	37	820	500
Выданы в окрестности	7040	20140	1730
Целлюлоза	1700	1220	100
Автомобильные мойки	180	140	190
Среднее содержание в водах водоприемника (79)	5,58	2,9	3,31
			84
			0,33

Т а б л и ц а 3
Содержание химических элементов (в 10⁻⁴) в осадках сточных вод (91)

Элемент	Швейцария		Англия и Уэльс		Мичиган		Содержание в фоновых почвах
	ср-нее	интервал	ср-нее	интервал	ср-нее	интервал	
Кадмий	6,7	2,3-171	-	60-1500	12	2-1100	0,06
Хром	86	20-40615	250	40-8800	380	22-30000	100
Медь	560	52-3300	800	200-8000	700	84-10400	20
Марганец	384	73-3861	400	150-2500	-	-	850
Никель	51	15-2120	80	20-5300	52	52-2977	40
Свинец	180	52-2917	700	120-3000	480	80-2600	10
Цинк	1867	705-14700	3000	700-49000	2200	72-16400	50

ся в том, что они часто поступают в водные объекты без очистки, особенно из заброшенных шахт и рудников. Содержание в них микроэлементов в десятки и сотни раз превышает фоновые содержания в поверхностных водах. Состав этих вод достаточно хорошо освещен в литературе по поисковой и общей гидрохимии (10,20,21,30,31,101,102).

Сточные воды животноводческих комплексов и других сельскохозяйственных объектов также могут быть источником загрязнения металлами, но данных о распределении в них элементов очень мало. В обширной сводке Р. Дера (36) приводятся материалы о наличии в отдельных водах отходов животноводства и птицеводства высоких содержаний меди, цинка, марганца, железа, бора, молибдена, свинца, мышьяка. Следует ожидать в этих стоках и присутствия ртути, так как некоторые данные свидетельствуют о наличии соединений ртути в комбикормах. В качестве микродобавок в комбикорма применяются марганец, медь, цинк, кобальт, железо (14).

Неоспорительное поступление химических элементов из атмосферы наиболее существенную роль играет для крупных озер и водохранилищ. Ряд авторов указывает на значительность атмосферного загрязнения для озер Северной Америки, Австралии, Африки, Скандинавии. Наиболее детально изучено атмосферное поступление в Северо-Американские озера, в частности, в озеро Мичиган. Согласно (85), от 60 до 80% атмосферных поступлений микроэлементов в озеро Мичиган приурочено к южной его части, где наиболее сильно влияние промышленно-урбанизированных территорий и сельского хозяйства. Сравнение атмосферной поставки элементов с другими поступлениями показывает, что для определенных элементов атмосферное поступление может быть значительным (табл.4). Следует отметить, что в составе поверхностного стока несомненно присутствуют химические элементы атмосферного происхождения, выпавшие на водосборную поверхность. По данным авторов (96), доля химических элементов воздушного происхождения в урбанизированном поверхностном стоке может составлять 35-54% для марганца, цинка и свинца; а 96% - для меди.

Поверхностный сток с городских и промышленных территорий, по данным различных авторов, является одним из основных поставщиков химических элементов в водные объекты (табл.5). Наши исследования показывают, что поверхностный сток содержит широкий комплекс элементов-загрязнителей; при этом максимальная их концентрация характерна для взвешенного вещества (табл.6).

Таблица 4

Доля химических элементов в 10³ кг/год в озеро Мичиган (86)

Элемент	Поступление в поверхностный сток	Ежегодная нагрузка в озеро	Атмосферное поступление в озеро	Доля атмосферного поступления
Алюминий	17500	75000	4990	6
Кальций	36000	2300	2770	7
Марганец	850	4100	640	11
Медь	230	540	120	13
Свинец	180	240	640	69
Кадмий	12	75	11	11
Кобальт	15	700	25	3
Цинк	18400	280000	79800	21
Медь	8800	260000	15500	6

Таблица 6

Содержание химических элементов (в мг/л) в твердой и жидкой фазах ливневого стока южной части крупного города

Элемент	Вода	Взвесь	Сумма
Цинк	0,01	0,072	0,082
Хром	0,01	0,341	0,351
Никель	0,015	0,144	0,169
Кобальт	0,030	0,034	0,064
Медь	0,150	6,648	6,798
Свинец	0,046	6,542	6,588
Молибден	0,080	0,005	0,085
Кадмий	-	0,067	0,067
Селен	-	0,034	0,034
Серебро	-	0,006	0,006
Ванадий	-	0,336	0,336

Таблица 5

Содержание микроэлементов (в мг/л) в поверхностном стоке (31,35, 96)

Р а в н	Свинец	Цинк	Медь	Микроэлемент
г. Пусебург дождевой сток	0,06-0,40	0,17-0,57	0,03-0,31	-
г. Стивенсбург дождевой сток	0,206	0,271	0,028	0,110
дождевой сток	0,423	0,355	0,050	0,149
Дождикопольский сток с городской территории	0,003	0,300	0,008	0,050
Среднее содержание в водах южной территории	0,00221	0,034	0,00558	0,0494

Таблица 7

Поступление химических элементов со стоками в сточные ямы Нью-Йорка (91)

Источники	Цинк	Медь	Хром	Никель	Кадмий
Сточные воды промышленных предприятий	418(21)	234(27)	128(29)	154(43)	15,8(30)
Послегородский сток с городских территорий	1147(56)	328(37)	114(26)	108(30)	18,2(36)
Насобираемые сточные воды	249(12)	162(18)	94(22)	71(20)	9,3(19)
Захоронение осадков сточных вод	225(11)	157(48)	98(23)	24(7)	8,3(16)
Общее поступление от г. Нью-Йорк	2038(100)	882(100)	436(100)	357(100)	52,2(100)

Примечание: Поступление дано в т/год; в скобках указана доля от общего поступления в городские сточные ямы.

