
ТЕХНОГЕННЫЕ ГЕОХИМИЧЕСКИЕ АССОЦИАЦИИ В ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ МАЛЫХ РЕК МОСКОВСКОЙ ОБЛАСТИ (СОСТАВ, ОСОБЕННОСТИ, МЕТОДЫ ОЦЕНКИ)

Е.П. Янин

канд. геолого-минерал. наук

(Институт геохимии и аналитической химии
им. В.И. Вернадского РАН, Москва)

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

Methodical receptions of revealing and the analysis of technogenic geochemical associations in sea-floor sediments of the small rivers were proved. The parameters used for their characteristic and ecologo-geochemical estimation were systematized. Features of geochemical associations in sea-floor sediments of water-currents agricultural and industrial regions-urbanized of the Moscow region were considered.

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 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 сточных вод и загрязненного промышленными выпадениями, отходами и агроメリорантами поверхностного стока с освоенных территорий [1, 2].

Техногенные геохимические аномалии, свойственные загрязненным рекам освоенных районов, в большинстве случаев отличаются полиэлементным составом, т.е. повышенным относительно природного фона накоплением в донных отложениях и других компонентах водной среды определенной группы химических элементов. Такую группу элементов, характеризующую состав геохимической аномалии и, соответственно, миграционные потоки поллютантов, связанные с источником (источниками) техногенного воздействия на исследуемый водоток, называют техногенной геохимической ассоциацией [3]. В пространственном отношении геохимическая ассоциация может характеризовать объект исследования в целом, его часть или конкретную точку опробования. В эколого-геохимических исследованиях под фоновой концентрацией химического элемента понимается его типичное содержание в соответствующем компоненте (например, в донных отложениях) в пределах относительно однородного в ландшафтно-геохимическом отношении природного участка территории, не испытывающего прямого техногенного воздействия [1]. На практике для этой цели обычно

исследуются донные отложения верхних участков речной сети, получающие питание водой и осадочным материалом из природных источников.

Методические приемы выявления и оценки техногенных геохимических ассоциаций

Выявление техногенных геохимических аномалий и анализ характеризующих их ассоциаций основывались на изучении геохимических выборок, т.е. совокупности значений концентраций химических элементов в донных отложениях, приуроченных к участку русла реки, испытывающему непосредственное воздействие источника (группы источников) загрязнения. В данном случае каждая геохимическая выборка, характеризующая тот или иной источник воздействия, формировалась не менее чем из 30 проб. Это позволяет достаточно надежно оценить параметры распределения химических элементов в горных породах, свойственных конкретному (локальному) участку территории, с относительной ошибкой не выше $\pm 20\%$ [4].

В сельскохозяйственных районах Московской обл. источниками поступления химических элементов в водотоки служат минеральные и органические удобрения, пестициды, нестандартные агроメリоранты, 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, внутрпочвенный) 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 Москвы-реки) и охарактеризованные соответствующими геохимическими выборками, были разделены на пять групп:

- с крупными животноводческими комплексами;
- комплексного сельскохозяйственного освоения (земледелие и животноводческие фермы);
- в основном земледельческого освоения;
- с расположенными в их пределах крупными агропоселками;
- 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 русловые отложения характеризовались специфическим обликом (илистый состав, обилие органики, фекальный запах).

В промышленно-урбанизированных районах Московской обл. основными способами поступления поллютантов в речную сеть являются сброс различных сточных вод (с общегородских и локальных очистных сооружений) и поступление поверхностного (дождевого, талого, поливочно-моечного) стока с освоенных (городских) территорий. Здесь исследовались следующие участки речной сети:

- ручьи или верховья малых рек, куда осуществляется сброс сточных вод (например, руч. Черный, впадающий в р. Пахру и принимающий основной сток г. Подольска, или р. Свинорье, принимающая сток г. Апрелевки);
- малые реки непосредственно ниже источника воздействия (например, р. Клязьма ниже г. Щелково, р. Десна ниже пос. Троицкого);
- 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 обычно составляла 250...500 м. Отбор проб донных отложений (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 конкретный источник загрязнения, варьировалось от 30 до 40.

В качестве фоновых исследовались донные отложения водотоков в верховьях рек Пахры и Москвы, удаленные от прямого воздействия источников загрязнения (общая выборка составила 80 проб).

В общем случае отбор и предварительная подготовка проб речных отложений к аналитическим исследованиям осуществлялись по известным методическим приемам [1, 5]. Для отбора проб техногенных илов, формирующихся в зонах загрязнения, использовался стандартный пробоотборник (ТБГ-1). Русловые отложения, представленные разновидностями песков, отбирались пластиковым совком. Во всех случаях масса отбираемого в каждую пробу материала (в мешочки из белой хлопчатобумажной ткани) составляла не менее 300 г. Сушку проб осуществляли на воздухе в тени в хорошо проветриваемых условиях. Затем пробы просеивались через стандартное сито (с диаметром отверстий 1 мм), квартовались и, как обычно (за исключением навесок, предназначенных для определения в них ртути), растирались до пудры в агатовой ступке. Подготовленные таким образом пробы (навески) помещались в пакеты из кальки.

Химико-аналитические исследования проб осуществлялись в стационарных лабораториях. В частности, приводимый далее материал основан на результатах приближенно количественного эмиссионного спектрального анализа на 40 элементов; фтор, мышьяк, сурьма – исследовались количественным спектральным анализом; ртуть – атомной абсорбцией; селен – флуориметрическим; таллий – экстракционно-фотометрическим методом. Для контроля примерно 20 % проб (в каждой выборке) исследовалось групповым количественным эмиссионным спектральным методом на 17 элементов и 10 % проб – атомно-абсорбционным методом (хром, кобальт, никель, медь, цинк, кадмий, свинец).

Анализ геохимических выборок (фоновой и аномальных) прежде всего включал в себя расчет стандартных статистических параметров распределения химических элементов в донных отложениях: среднее (арифметическое) содержание элементов, среднее квадратическое отклонение S , коэффициент вариации V (по среднему квадратическому отклонению) и др.

Для характеристики техногенных геохимических ассоциаций использовался комплекс следующих относительно простых показателей.

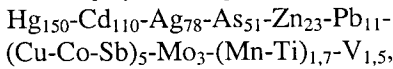
1. Коэффициент концентрации химического элемента (K_C) [3] характеризует уровень концентрирования (уровень аномальности, интенсивность аномалии) элемента в донных отложениях в зоне загрязнения относительно его фонового содержания. В геохимическую ассоциацию включаются элементы со значениями K_C не менее 1,5. Данный уровень в определенной мере сглаживает существующую природную вариацию распределения химических элементов и возможные ошибки опробования и химико-аналитических исследований.

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 [3] 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 конкретного вида (источника) воздействия, отличается своеобразным количественным сочетанием (соотношением значений K_C) элементов. Формула 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 количество входящих в нее химических элементов (K_C которых не менее 1,5).

4. Коэффициент среднего накопления химических элементов R_x , являющийся вариантом известного коэффициента накопления Р. Моксхэма [6], представляет собой среднее арифметическое суммы значений K_C элементов, входящих в техногенную геохимическую ассоциацию, и характеризует 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 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 [7]

$$Z_C = \left(\sum_{i=1}^n K_C \right) - (n-1).$$

6. Показатель санитарно-токсикологической опасности Z_{CT} представляет собой сумму коэффициентов концентрации K_C (за вычетом фона) химических элементов первого и второго классов опасности, входящих

в ассоциацию, для которых установлены ПДК. Этот показатель характеризует степень потенциальной санитарно-токсикологической опасности соответствующего уровня техногенного загрязнения. Очевидно, что 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 1

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

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
<p>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 – по общесанитарному показателю вредности; лимитирующий показатель вредности учитывается при одновременном содержании нескольких веществ в воде и при расчете суммарных показателей.</p>		

7. Показатель долевого участия химического элемента в геохимической ассоциации $M_C\%$ [9] отражает процентную долю участия элемента в ассоциации и используется для характеристики структуры последней. Показатель рассчитывается по формуле

$$M_C\% = [(K_C - 1) : Z_C] \cdot 100 \%,$$

где K_C – коэффициент концентрации химического элемента в данной геохимической ассоциации; Z_C – суммарный показатель загрязнения, характерный для этой же ассоциации.

Обычно данный показатель рассчитывается для элементов, доля участия которых в ассоциации в сумме превышает 50 %. Для техногенных геохимических ассоциаций, фиксируемых донными отложениями рек, это, как правило, не более двух-трех элементов.

8. Характеристики уровня техногенного загрязнения и его степени потенциальной санитарно-токсикологической опасности на основе ориентировочной шкалы (табл. 2).

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.

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

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

Примечание. В приводимых далее примерах расчет указанных суммарных коэффициентов основан на исследовании распределения в донных отложениях не менее 40 химических элементов.

Техногенные геохимические ассоциации в донных отложениях малых рек сельскохозяйственных районов

С эколого-геохимических позиций в сельскохозяйственных районах особую роль играет применение фосфорных удобрений, которые, кроме целенаправленно вносимого фосфора, в повышенных количествах содержат обширную группу химических элементов. Так, в удобрениях в повышенных количествах (по сравнению, например, с фоновыми уровнями в речных отложениях) присутствуют фтор, мышьяк, олово, кадмий, иттрий, лантан, церий; некоторые виды удобрений отличаются значимыми содержаниями стронция, свинца, бария [1, 10...13]. С калийными удобрениями связана поставка молибдена, с азотными – мышьяка, кадмия, ртути, кобальта, молибдена, свинца, олова [14]. Дополнительным источником поступления элементов являются комплексные удобрения и микроудобрения (бор, молибден, медь, цинк, марганец, кобальт), пестициды (ртуть, медь, фтор, олово, цинк, ванадий, марганец, мышьяк, свинец), органические удобрения [14...17]. Расчеты балансов тяжелых металлов для сельскохозяйственных территорий Московской обл. за 1981–1990 гг. показали, что с органическими удобрениями в почвы поступало (от суммарного прихода) 35,4 % никеля, 20,6 % кадмия, 17,4 % хрома, 14,6 % свинца, 12,9 % цинка, 5,6 % меди [13]. При обработке почв сельскохозяйственной техникой происходит их загрязнение железом, хромом, ванадием, никелем (выхлопы дизельных установок и истирание механизмов) [15], а также цинком (истирание шин).

Все виды отходов, образующиеся в животноводстве и птицеводстве, характеризуются относительно высокими содержаниями фосфора, ртути, вольфрама, стронция, цинка, в меньшей степени – фтора, висмута, серебра, меди, молибдена, бора [17, 18]. Судя по всему, повышенные концентрации ртути, вольфрама и молибдена 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 значительных количеств ртути в промышленных комбикормах [19]. Источником ее, очевидно, служит рыбная мука, готовящаяся из морской рыбы, обычно отличающаяся повышенными содержаниями этого металла [20]. Так, в районе завода по производству комбикормов (свиноводческий комплекс «Кузнецово») в пыли, осаждаемой со снегом, были установлены повышенные (относительно уровня в фоновых выпадениях) содержания ртути. Накопление в животноводческих отходах и стоках стронция, фтора и олова обусловлено употреблением в качестве кормовых добавок фосфатов, которые составляют до 0,8...1,5 % общего веса комбикормов и относительно обогащены, кроме указанных элементов, также фосфором, мышьяком, кадмием, иттрием, лантаном, церием и свинцом [1, 17]. В состав типовых рационов кормления сельскохозяйственных животных добавляют соединения цинка, марганца, меди, кобальта, йода, иногда железа, бора, селена, молибдена. Повышенными уровнями цинка, меди, мышьяка отличается мясокостная, рыбная и крилевая мука. В животноводстве применяются также антисептики, содержащие различные металлы и их соединения [21].

Сточные воды животноводческих комплексов представляют собой сток, состоящий из жидкого навоза, производственных, хозяйственно-бытовых и дренажных вод, силосного сока. Установлено, что они в повышенных концентрациях содержат медь, марганец, цинк, железо, бор, молибден, вольфрам, ртуть, стронций, железо и другие элементы [1, 18]. 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. 3). Как видим, максимальные значения количественных характеристик геохимических ассоциаций типичны для зон воздействия крупных животноводческих комплексов, где формирование полиэлементных ($N_3=16...20$) аномалий связано с поступлением сточных вод. Здесь для ряда элементов наблюдаются высокие K_C , что, соответственно, находит отражение и в относительно повышенных значениях R_X (2,5...3,3). Обращает на себя внимание близкий качественный состав ассоциаций (при ведущей роли ртути, серебра, цинка, селена, мышьяка, фосфора). Характерно также накопление в донных отложениях кадмия, меди, молибдена, стронция, вольфрама. Практически все перечисленные элементы присутствуют в существенных 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 широкая группа химических элементов ($N_3=13...22$). Но здесь, во-первых, уже преобладают те из них, K_C которых находятся в пределах 1,5...3, что обуславливает невысокие значения R_X (1,4...1,8). Во-вторых, в составе геохимических ассоциаций доминируют литофильные элементы (фтор, скандий, ниобий, лантан, иттрий, иттербий, марганец, стронций, ванадий), хотя достаточно интенсивно накапливаются фосфор и халькофильные ртуть, серебро, олово, галлий, кадмий; типично также присутствие меди, мышьяка, селена. Все эти элементы либо целенаправленно (фосфор),

либо в виде нежелательных примесей (прежде всего, литофильные элементы) вносятся с удобрениями и агрохимикатами, а также поступают с отходами и стоками точечных источников (ферм, ремонтных мастерских 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 серебра и более высокими содержаниями марганца и фосфора. Здесь наблюдается допустимая степень санитарно-токсикологической вредности и средний уровень техногенного загрязнения рек.

В зоне влияния агропоселка в речных отложениях установлено заметное накопление серебра (типичного элемента практически любой техногенной геохимической аномалии), в меньшей степени кобальта и фосфора (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), повышенные 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 фосфору и марганцу, характерно присутствие олова, молибдена, цинка, ртути, свинца, что, очевидно, является следствием применения пестицидов и нестандартных агрохимикатов, влияния бытовых отходов. Более интенсивное накопление

Таблица 3

Геохимические ассоциации в донных отложениях водотоков сельскохозяйственных районов (бассейн р. Пахры, Московская обл.)

Хозяйственное освоение речных бассейнов		Порядок значений K_C химических элементов				N_3	R_X	Z_C	Z_{CT}
		>30	30...10	10...3	3...1,5				
Крупные животноводческие комплексы	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, «Кузнецово», р. Ладырка	–	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 сельскохозяйственное 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
Преимущественно земледельческое 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
Агропоселки	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. Апрелевка, ручей	–	–	P ₄ -(Sc-Ga-Sn-Mn) ₃	Mo-Zn-Cu-Co-V-Pb-Y-Cr-Ni-Hg	15	1,5	22	5

в отложениях элементов третьего класса опасности обуславливает допустимую степень санитарно-токсикологической вредности загрязнения при его стабильном среднем уровне.

Значения показателя $M_C\%$ свидетельствуют о том, что только геохимические ассоциации, отражающие влияние животноводческих комплексов и агропоселков, отличаются наличием элементов – явных «лидеров» по долевному участию в ассоциации: в первом случае – это ртуть, серебро и цинк (в сумме составляющих 56...59 %); во втором – серебро (32 %), отчасти кобальт (11 %) и фосфор (7 %). Обычно же ассоциации включают в себя 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 ртути и серебра.

Итак, характеристики геохимических ассоциаций в донных отложениях водотоков сельскохозяйственных районов отражают специфику хозяйственного использования водосборных территорий. В состав ассоциаций входят элементы первого класса опасности (стабильно ртуть, очень редко бериллий), второго – стабильно серебро, мышьяк, кадмий, фтор, молибден, свинец, часто барий, кобальт, селен, ниобий, иногда висмут, сурьма, стронций, вольфрам, третьего – хром, медь, марганец, никель, ванадий, цинк. Для многих элементов типичны значения K_C в пределах 1,5...7; только в зонах влияния животноводческих комплексов для ртути и серебра они больше. Таким образом, к известной для агроландшафтов группе поллютантов (соединения азота и фосфора, некоторые макроэлементы, пестициды, медь, цинк, кадмий) следует добавить такие элементы, как серебро, ртуть, селен, мышьяк, олово, молибден, скандий. Необходимо отметить, что относительно простые мероприятия (например такие, как отдельный сбор вышедших из строя ртутьсодержащих приборов и изделий, ламп накаливания и т.д.) позволят снизить содержание некоторых металлов в твердых отходах и сточных водах.

Техногенные геохимические ассоциации в донных отложениях малых рек промышленно-урбанизированных районов

Качественный состав ассоциаций, установленный для донных отложений рек промышленно-урбанизированных районов, 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 (техногенных илах) многих изученных водотоков (таблицы 4, 5). Значения показателя $M_C\%$ показывают, что ведущими элементами техногенных геохимических ассоциаций в донных отложениях изученных

рек Московской обл. являются серебро и ртуть; часто в число ведущих элементов ассоциации входят кадмий и медь, иногда цинк и висмут, редко олово, свинец, молибден, вольфрам и очень редко – гафний, бор, ниобий, церий. Как правило, наиболее интенсивно в техногенных илах накапливаются прежде всего халькофильные элементы, отличающиеся невысоким кларком и (или) повышенной токсичностью (ртуть, серебро, кадмий, олово, висмут, сурьма, вольфрам, молибден, свинец, цинк, медь, никель), уровни содержания которых в зонах загрязнения многократно превышают фоновые концентрации.

В большинстве случаев геохимическая ассоциация конкретного объекта (города, промышленной зоны, завода) обладает индивидуальным обликом, что, прежде всего, проявляется в различных количественных соотношениях одних и тех же элементов (т.е. в их положении в ранжированном по значениям K_C ряду, свойственного той или иной ассоциации). Часто наблюдается качественное обеднение состава ассоциаций (уменьшение значений N_3) для источников воздействия, использующих в производственном цикле «моноэлементное» сырье. Это, в частности, типично для зон влияния текстильно-ткацких фабрик, механосборочных заводов, предприятий пищевой промышленности ($N_3=5...11$), а также объектов, где элементы преимущественно входят в виде нежелательных примесей в состав сырья (например, для зон влияния кирпичных и керамико-плиточных заводов, $N_3=12...14$). В зоне влияния г. Домодедово (руч. Северный) характерно появление церия, отсутствующего в ассоциациях других объектов. Очень своеобразно воздействие керамико-плиточного завода (ведущая роль в ассоциации гафния, бора, ртути, присутствие цинка, циркония, стронция, свинца, бария, меди). Не вызывает сомнения специфичность висмута (по интенсивности концентрирования) в ассоциациях научных центров (где существуют опытно-производственные предприятия электронного и радиотехнического профиля) и аэропортов (крупные ремонтно-механические производства), а также хрома для последних. Высокое содержание олова в донных отложениях р. Канопельки, дренирующей территорию Щербинской свалки бытовых и промышленных отходов, обусловлены захоронением здесь отходов оловянного завода.

Ассоциации, характерные для многофункциональных промышленных зон, для химических и радиотехнических предприятий, заводов цветной металлургии, как правило, отличаются максимальными значениями показателя N_3 (18...26).

В указанной группе объектов заметно выделяются крупные многофункциональные промышленные поселения – города Подольск и Щелково. Они различаются по специфике расположенных в них производств, но схожи в том, что существующие здесь предприятия широко используют в производственных

Геохимические ассоциации в донных отложениях водотоков бассейна р. Пахры (Московская обл.)

Промышленность	Город (водоток)	Порядок значений K_C химических элементов					N_9	R_{Σ}	Z_C	Z_{Σ}	$Mc\%$
		>100	100...30	30...10	10...3	3...1,5					
Комплексное производство	Подольск (Черный)	Hg ₃₁₇ -Ag ₁₅₀	Cd ₆₀ -In ₅₃	Cu ₂₆ -Ni ₂₄ -Pb ₂₂ -Sn ₁₅ -Sb ₁₄ -Se ₁₁	V-Zn-Cr-Nb-P-W-As-Bi-Sr-Ba	Co-Be-Mo-Sc-F-Y	26	19	730	585	Hg(43), Ag(20)
	Домодедово (Северный)	-	Ag ₄₄	Cd ₁₄ -Ce ₁₂	Zn-Se-Hg-Sb-Sn-As-Pb	P-Cu-Sc-Sr-Ti-Co-Bi-Ni-Ba	19	4	105	79	Ag(41), Cd(13)
Химическая промышленность	Бутово (Гвоздянка)	-	-	Hg ₂₆	Sn-Ag-Sc-Cr-Ga-P-Pb-Mo	Ti-Co-Nb-Cu-Ba-V-Sr-Sc-As-F	19	3	70	42	Hg(36)
	Апрелевка (Свинорье)	Hg ₅₅₃ -Ag ₁₀₇	Ni ₃₅	Cd ₂₅ -Sr ₂₀	Cu	Pb-As-Se-Co-Bi	11	20	745	705	Hg(74), Ag(14)
	Подольск (Художественный)	-	-	Sn ₁₃	Ag-Cd-Cu-Ba-Co-Hg	Zr-Pb-Ni-Sc-Ti-V-Zn-Sr-P	16	2	46	18	Sn(27)
Производство стройматериалов	Подольск (Плещеевский)	-	-	Ag ₁₄	Hg-Cu-Ba-Pb-Co-P-Sr	Cd-Sc-Ni-V-Li-Zn-Ti-Ga-F	17	2	51	30	Ag(25)
	Домодедово (Промышленный)	-	-	Ag ₂₅ -Hg ₁₂ -Zn ₁₁	Bi-Sr-Cu-Zn-Sc-Sn	Pb-Ga-Mo-Cr-P-F	15	3	76	46	Ag(33)
Машиностроение	Подольск (Больничный)	Hg ₄₀₉	Ag ₄₆	-	Zn-Sr-Pb-Bi-Sc-Ba-Cd	Cu-Y-Co-Ni-Li-Cr-As-Se	17	13	490	470	Hg(83), Ag(9)
Вторичмет	Львовский (Петрица)	Hg ₁₈₀ -Ag ₁₇₀	Pb ₃₄ -Bi ₃₃	P ₁₄ -Cu ₁₂ -Zn ₁₁	Sb-Sn-Ba-Cd-F	Co-Ga-Cr-Sr-As	17	13	473	430	Hg(38), Ag(36)
	Щербинка (Висенский)	Ag ₄₅₇ -Hg ₃₉₉	-	Cu ₁₇	Cd-Zn-Bi-P-Sr-Cr-Ni	Ba-Co-Pb-Sc-Zr-Mo-As-Se	18	24	907	869	Ag(50), Hg(43)
Коксохимия	Видное (Купелинка)	-	-	Hg ₁₅	Zn-Mo-Cu-Sr	Ni-Ag-Co-Nb-Sc-Li-Cr-Cd	13	2	39	23	Hg(36)
Легкая	Троицкий (Десна)	-	-	-	Sn-Ag-Mo	Sr-Ni-Zn-Mn-Hg-Be-Cu-Cd	11	1,5	21	13	-
Научные центры	Троицк (Оранка)	Ag ₁₉₈	Cd ₄₄	Hg ₁₅	Bi-Cu-Zn-P-Sn-Pb	Sr-Co-Ni-Ba-Sc-Cr-F-As-Se	18	8	288	270	Ag(68), Cd(15)
	НИИ связи (Незнайка)	Ag ₂₁₀	Bi ₅₆ -Hg ₄₃	P ₁₄	Zn-Cu-Cr-Sc-Cd	Y-Sn-Ga-Nb-Zr-Yb-Sr-Mn-Ni-Co-Se-As-F	23	10	354	310	Ag(59), Bi(15)
Аэропорты	Домодедово (Мурашиха)	-	Ag ₄₆	Hg ₂₉	Bi-P-Cu-Mo-Zn-Cr-Ga	Nb-Ni-Co-Ti-Zr-Y-Sn-Cd	17	4	110	88	Ag(41), Hg(25)
	Внуково (Ликово)	Ag ₁₂₅₀ -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	1498	1400	Ag(83), Bi(7)
	Щербинская свалка (р. Канопелька)	Ag ₂₃₂ -Sn ₁₅₁	Cd ₆₄ -Ni ₅₆	Sb ₁₆ -Cu ₁₁	Hg-Pb-Zn-Cr	Co-Sc-Zr-Ba-As-Mn-Ba-Sr	18	15	550	330	Ag(42), Sn(27)

циклах «полиэлементное» 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 (таблицы 4, 5). Тем не менее установленные в зонах влияния этих городов ассоциации достаточно резко различаются по своему облику и структуре. Так, в районе г. Подольска (руч. Черный, принимающий основной сток города) наблюдается интенсивное накопление в техногенных илах индия, сурьмы, селена, ниобия, что не характерно для зоны влияния г. Щелково, и более существенное, нежели в отложениях (техногенных илах) р. Клязьмы, концентрирование кадмия, свинца, мышьяка и ванадия. В свою очередь, илы р. Клязьмы отличаются резким накоплением серебра, ртути, висмута, цинка, фосфора, стронция.

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 городов Подольска (руч. Черный, руч. Больничный), Апрелевки (р. Свинорье), пос. Львовский (р. Петрица),

ст. Щербинки (руч. Висенский), НИИ связи (р. Незнайка), аэропорта Внуково (р. Ликово), городов Щелково и Ногинска (р. Клязьма), 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).

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 ртуть, серебро, кадмий, кобальт, медь, барий, цинк, хром, фосфор, скандий, стронций. В большинстве случаев наиболее высокими K_C отличаются халькофильные элементы, характеризующиеся 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,

Таблица 5

Геохимические ассоциации в донных отложениях водотоков Московской обл.

Город, водоток, промышленность, производство	Порядок значений K_C химических элементов					N_3	R_x	Z_c	Z_{CT}	$M_c\%$
	>100	100...30	30...10	10...3	3...15					
Щелково, р. Клязьма, текстильная, химическая, металлообработка, электроника и др.	Ag ₉₂₁ -Hg ₃₉₈	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	1570	1395	Ag(59), Hg(25)
Ногинск, р. Клязьма, ниже устья р. Лавровки, текстильная, машиностроение, стройиндустрия	Ag ₃₈₀	Zn ₄₃ -Mo ₄₂ -Cu ₃₁ -Cd ₃₀	(Sn-Mn) ₂₂ -Ni ₁₉ -Cr ₁₅ -Pb ₁₁	W-Co-V	B	14	22	829	469	Ag(46)
Электросталь, р. Вохонка, металлургия, машиностроение, стройиндустрия	Ag ₂₂₀ -W ₂₂₀ -Mo ₁₁₀	Ni ₉₂ -Cu ₃₄ -Zn ₃₃	Pb ₂₀	Sn-Cr-Cd-Co-V-Mn	B	14	20	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	4	116	82	Ag(56), Cu(8)
Дмитров, ручей, экскаваторный завод	-	Hg ₃₇	-	Pb-Ag-Sr-Ba	Cu-Zn-Mo-Mn	9	2	57	54	Hg(63)
Дмитров, ручей, стройиндустрия	-	-	Mo ₁₂ -Nb ₁₁	Ag	Ba-Pb-Cu-Mn-Sr-Co-V-Ga	11	2	34	28	Mo(33), Nb(30)
Воскресенск, Москва-река, химическая, стройиндустрия	-	Ag ₃₃ -Hg ₃₁	Cu ₁₇	Zn-Sr-Sn-P-Pb	Bi-Ba-Cr-Co-Mo	13	4	104	70	Ag(31), Hg(29)
Волоколамск, р. Лама, ткацкое	-	Hg ₅₃ -Ag ₅₂	Bi ₁₉	Cu-W-Ba-Pb-Zn-P-Sn	Sr-Mo-Co-V-Cr-Ni	16	5	156	137	Ag(30), Hg(28)
Высоковский, р. Вяз, текстильное	-	-	Ag ₂₂ -Hg ₂₁ -Cu ₁₂	Zn-Ba-Pb	Sr-Co-Sn-Mo-Cr-P	12	3	71	53	Ag(3), Hg(28)
Хорлово, ручей, технических тканей	-	-	-	Ag	P-Nb-Cu-Pb	5	1,2	9	7	-
Веря, р. Протва, швейная фабрика	-	-	-	Ag	P-Ba-Sr-Mo-Cu-Nb-Pb	8	1,3	12	9	-
Зарайск, р. Осетр, прядильно-ткацкое и др.	-	-	-	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	86	69	Hg(39), Ag(31)
Катугар, ручей, керамико-плиточный завод	-	Hf ₄₃	B ₁₉ -Hg ₁₇	Zn-Zr-Sr-Pb-Ba-Cu	Ag-Co-Ga	12	4	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	-

каждое производство обладают специфическими лишь для них геохимической ассоциаций и ее количественными характеристиками. Даже в зонах влияния однотипных производств в 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 техногенные геохимические 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 обычно отличаются высокой корреляцией пространственного распределения, которая нарушается в ходе русловой миграции наносов при удалении от источника загрязнения.

Заключение

Все виды промышленного и сельскохозяйственного производства обуславливают формирование в малых реках Московской обл., принимающих сточные воды и поверхностный сток с освоенных районов, интенсивные комплексные (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 и сельскохозяйственных территорий.

Качественные и количественные параметры геохимических ассоциаций сельскохозяйственных районов определяются спецификой хозяйственного использования водосборов, 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 серебра и ртути в зонах влияния животноводческих комплексов отмечены более высокие значения этого коэффициента. Для зон воздействия животноводческих комплексов типично интенсивное накопление в речных отложениях ртути,

серебра, цинка, мышьяка, селена, фосфора, в меньшей степени олова, молибдена, кадмия; для районов земледелия и комплексного сельскохозяйственного использования – фосфора и серебра, иногда мышьяка, марганца, олова, кадмия; в зонах влияния агропоселков – серебра и фосфора, в меньшей степени висмута, никеля, цинка, свинца; для дачных поселков – фосфора, олова, марганца, галлия. 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.

Воздействие 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 ртуть, серебро, кадмий, кобальт, медь, барий, цинк, хром, фосфор, скандий, стронций. Наиболее высокими коэффициентами концентрации (K_C) отличаются халькофильные элементы (обычно обладающие высокой 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. Геохимическая (эколого-геохимическая) специализация производств, предприятий, промышленных зон (как техногенных источников загрязнения водных систем) проявляется главным образом в различной интенсивности концентрирования химических элементов, в меньшей степени – в появлении аномальных концентраций элементов, характерных лишь для данного объекта. Многие изученные реки характеризуются существенным уровнем техногенного загрязнения и опасной степенью его санитарно-токсикологической вредности.

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 эколого-геохимической характеристики не только речных отложений (техногенных илов), но и других техногенных образований (шламы, осадки сточных вод, промышленная пыль и т.д.).

Контактный телефон: (495) 939-70-69

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Саэт Ю.Е., Ревич Б.А., Янин Е.П.* и др. Геохимия окружающей среды. М.: Недра, 1990.
2. *Янин Е.П.* Источники и пути поступления загрязняющих веществ в реки промышленно-урбанизированных районов // Научные и технические аспекты охраны окружающей среды. 2002. № 6.
3. *Методические* рекомендации по геохимической оценке загрязнения территорий городов химическими элементами. М.: ИМГРЭ, 1982.
4. *Беус А.А.* Геохимия литосферы. М.: Недра, 1972.
5. *Методические* рекомендации по геохимической оценке загрязнения поверхностных водотоков химическими элементами. М.: ИМГРЭ, 1982.
6. *Moxham R.L.* Minor element distribution in some metamorphic rocks // Can. Mineral., 1960. Vol. 6.
7. *Саэт Ю.Е.* Антропогенные геохимические аномалии (особенности, методика изучения и экологическое значение): Автореф. дисс. д-ра геолого-минерал. наук. М.: ИМГРЭ, 1982.
8. *Предельно-допустимые* концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования: Гигиенические нормативы. М.: Минздрав России, 1998.
9. *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.
10. *Казак В.Г., Ангелов А.И.* Эколого-геохимическая оценка фосфатного сырья // Тр. НИУИФБ, 1994. Вып. 263.
11. *Казак В.Г., Ангелов А.И.* Оценка содержания экологически контролируемых примесей в фосфатном сырье и фосфорсодержащих удобрениях // Химическая промышленность. 1999. № 11.
12. *Онищенко Т.Л., Киселева Е.С., Горбунов А.В.* Биогеохимическая оценка воздействия минеральных удобрений // Биогеохимические методы при изучении окружающей среды. М.: ИМГРЭ, 1989.
13. *Соколов А.С., Краснов А.А.* Экологические проблемы оценки фосфатных руд // Геологический вестник Центральных районов России. 1998. № 2, 3.
14. *Кабата-Пендиас А., Пендиас Х.* Микроэлементы в почвах и растениях: Пер. с англ. М.: Мир, 1989.
15. *Ачкасов А.И.* Распределение микроэлементов в агроландшафтах Московской области: Автореф. дисс. канд. Геогр. наук. М.: ИМГРЭ, 1987.
16. *Крайнов С.Р., Закутин В.П.* Загрязнение подземных вод в сельскохозяйственных регионах. М.: Геоинформмарк, 1993.
17. *Трефилова Н.Я., Ачкасов А.И.* Биогеохимические последствия применения органических удобрений // Биогеохимические методы при изучении окружающей среды. М.: ИМГРЭ, 1989.
18. *Лёр Р.* Переработка и использование сельскохозяйственных отходов: Пер. с англ. М.: Колос, 1979.
19. *Juszkiewicz T., Szprengier T.* Zawartość rtęci w przemysłowych miedziankach paszowych // Med. weter. 1977. № 9.
20. *Критерии* санитарно-гигиенического состояния окружающей среды. Вып. 1. Ртуть: Пер. с англ. Женева: ВОЗ; Москва: Медицина, 1979.
21. *Красильников А.П.* Справочник по антисептике. Минск: Высшая школа, 1995.