

**Янин Е.П. Источники и пути поступления тяжелых металлов в реки сельскохозяйственных районов // Экологическая экспертиза, 2004, № 4, с. 67-90.**

Введение

Сельскохозяйственное производство является одним из основных потребителей пресной воды. Например, в России на нужды сельского хозяйства в 1998 г. было использовано более 25% всей воды (около 21 997 млн. м<sup>3</sup>), забранной из природных водоисточников. При этом около 90% от указанного объема приходилось на водозабор из поверхностных источников, в которые, в свою очередь, было сброшено более 7510 млн. м<sup>3</sup> сточных и дренажных вод, образовавшихся в ходе сельскохозяйственного производства [16]. Это, в сущности, и определяет важность охраны поверхностных водотоков от загрязнения в агроландшафтах. Негативное воздействие сельского хозяйства на поверхностные водные объекты традиционно связывают с поступлением в них биогенных элементов (соединений азота и фосфора), органических веществ и некоторых макрокомпонентов (калий, хлориды, натрий, магний), а также с бактериальным загрязнением водотоков и водоемов. Так, глобальной проблемой стало антропогенное евтрофирование водоемов, во многом обусловленное фосфором и азотом, поступающим со сточными водами сельскохозяйственных объектов и поверхностным стоком с освоенных территорий. В пределах Московской области выделен техногенный нитратный биогеохимический район, формирование которого в значительной мере обусловлено массовым применением минеральных удобрений и который отличается высокими содержаниями нитратов в почвах, растительности и грунтовых водах [4].

Исследования последних лет свидетельствуют о том, современное сельскохозяйственное производство является существенным источником поставки в поверхностные водотоки более широкой группы поллютантов, в том числе так называемых микроэлементов (включая многие тяжелые металлы, редкие и рассеянные элементы). Ведущая роль в формировании микроэлементного состава сточных вод, поверхностного, внутрипочвенного и грунтового стока, в конечном счете поступающих в реки, принадлежит средствам химизации и отходам животноводства. Естественно, что не исключено поступление на водосборные территории поллютантов, связанных с их локальным и региональным переносом от промышленно-урбанизированных зон. Иногда определенное значение, особенно в горно-рудных районах, имеют природные факторы, прежде всего геохимические особенности почв и горных пород.

В предлагаемом обзоре систематизируются сведения, касающиеся основных источников и путей поступления в реки тяжелых металлов и некоторых микроэлементов, напрямую связанных со спецификой технологии современного сельскохозяйственного производства. Приводятся материалы, характеризующие особенности техногенных (агрогенных) геохимических аномалий, формирующихся в донных отложениях рек агроландшафтов и пространственно отражающих зоны загрязнения. Рассмотрены методические приемы выделения и анализа геохимических ассоциаций, характеризующих качественный состав агрогенного загрязнения, свойственного рекам сельскохозяйственных районов.

### Минеральные удобрения

Широкое применение в сельскохозяйственном производстве минеральных (калийных, азотных, фосфорных) удобрений - один из главных видов техногенного воздействия на окружающую среду агроландшафтов. С эколого-геохимических позиций особое значение имеет использование фосфорных удобрений. Дело в том, что они производятся исключительно на основе природных фосфатов (магматогенных апатитовых руд и осадочных фосфоритовых руд), являющихся по существу полиминеральным сырьем.

Минералого-геохимические исследования различных видов фосфатного сырья свидетельствуют о его обогащении многими химическими элементами, в первую очередь, фтором, иттрием, молибденом, ураном, редкими землями, ртутью, кадмием [5, 6, 20, 41, 44, 46] (табл. 1). Необходимо отметить, что в зависимости от типа фосфатных руд наблюдаемые максимальные концентрации указанных в табл. 1 элементов могут в несколько раз превышать средние значения [46]. Например, для пиритсодержащих ракушечных, глауконитовых и желваковых фосфоритов с повышенным содержанием железа типичны очень высокие концентрации As (до 40-300 мг/кг), Co и Ni (до 40 мг/кг), для фосфоритов Каратау - Pb, для сибирских зернисто-ракушечных фосфатов - Sr и редкоземельных элементов (до 3500 мг/кг). В апатите Хибинских месторождений в относительно повышенных уровнях обнаружено 15 редкоземельных элементов (по интенсивности концентрирования преобладают La и Ce) и стронций.

По мнению [21], в фосфатном сырье и фосфорсодержащих удобрениях рекомендуется (с эколого-гигиенической точки зрения) контролировать содержания 16 элементов: F, Mn, Ni, Cu, Zn, As, Sr, V, Cr, Pb, Hg, Co, Cd, U, Th, Y. Действительно, анализ поведения химических элементов в цепи обогащения апатитовых и фосфоритовых руд показывает, что значительная часть из перечисленных химических элементов переходит из руд (часто в более высоких содержаниях) в концентраты, которые, зачастую без дальнейшей переработки

используются в сельском хозяйстве [33, 42]. Необходимость контроля содержания химических элементов обуславливается и тем фактом, что распределение их в фосфорных удобрениях, судя по имеющимся данным, отличается очень резкой неоднородностью, предопределяемой спецификой состава агрономических руд. Тем не менее, как правило, наиболее интенсивно в удобрениях концентрируются F, As, Sn, Cd, Y, La, Ce; некоторые виды удобрений, кроме того, отличаются повышенными содержаниями Sr, Pb, Ba, Se и других элементов (табл. 1- 3).

Таблица 1. Сравнительная характеристика содержаний химических элементов в главных типах фосфатных руд, мг/кг

Элемент	Фосфатные руды [46]	Фосфатные удобрения [19]	Удобрения, Ruppert (1975) [24]	Кларк земной коры [9]	Среднее в почвах мира [60]
A	24000-35000	8500-38000	-	660	200
V	25-50	2-1600	40	90	90
Cr	20-50 (100) *	66-245	200	83	70
Mn	30-100 (500)	40-2000	500	1000	1000
Co	15-20	1-12	-	18	8
Ni	10-30	7-38	10	58	50
Cu	20-30	1-300	5	47	30
Zn	30-60 (300)	50-1450	150	83	90
As	2-5	2-1200	-	1,7	6
Sr	300-500 (2000)	25-500	-	340	250
Y	50 (200)	-	-	29	40
Mo	2-5	0,1-60	4	1,1	1,2
Cd	0,5-1	0,1-170	1	0,13	0,35
Hg	0,1-0,2	0,01-1,2	0,05	0,083	0,06
Pb	15-20	7-225	100	16	35
Th	5-10	-	-	13	-
U	20-40	30-300	-	2,5	-
TR <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1000	-	-	-	-

\* В скобках - для российских месторождений; здесь и далее в таблицах прочерк означает, что данные отсутствуют.

Таблица 2. Содержание некоторых химических элементов в суперфосфатах [57]

Элемент	мг/кг	Элемент	мг/кг
As	1,2-2,2	Pb	7-92
Cd	50-170	Ni	7-37
Cr	66-243	Se	0-4,5
Co	0-9	V	20-180
Cu	4-79	Zn	50-1430

Исследование состава аммонизированного суперфосфата, а также гранулированных суперфосфатов марок «А» и «Б», изготовленных из алжирских фосфоритов, показало, что удобрения содержат 2-3% фтора, а также в повышенных концентрациях ряд тяжелых металлов (Cu, Hg, Pb, Ni, Cr и др.) [10]. Авторы цитируемой работы установили, что если ис-

ходить из соответствующей санитарно-токсикологической характеристики, то суперфосфаты марок «А» и «Б» (как вещество) следует отнести к IV классу опасности, а аммонизированный суперфосфат - к III классу опасности. В сущности, такой вывод указывает на прямую эколого-токсикологическую опасность применения подобных удобрений на сельскохозяйственных угодьях.

Таблица 3. Ассоциации химических элементов в некоторых типах фосфорных удобрений [42]

Исходное сырье	Удобрение	Порядок значений $K_K$ химических элементов				
		>100	100 - 30	30 - 10	10 - 3	3 - 1,5
Апатитовый концентрат	Аммофос	P <sub>235</sub>	-	-	F-As-La-Ce-Y-Sn	Sr-Cd-(Nb)
	Нитроаммофос	P <sub>110</sub>	-	-	As-F-La-Sn-Ce	Y-Cd
Фосфоритовый концентрат Микрозернистых фосфоритов	Аммофос	P <sub>192</sub>	-	As <sub>20</sub> -F <sub>15</sub>	Cd-Sn	Y-(Mn-Pb)
	Диаммоний фосфат	P <sub>247</sub>	-	As <sub>13</sub>	Sn-Cd	F-(Pb)
	Монокальций фосфат	P <sub>256</sub>	-	As <sub>14</sub>	Cd-Sn-Pb	F-Y-(Sr)
Фосфоритовый концентрат ракушечных фосфоритов	Двойной суперфосфат	P <sub>185</sub>	-	As <sub>15</sub> -F <sub>12</sub> -La <sub>12</sub>	Y-Ce-Sr-Cd-Ba	(Nb-Pb)
Фосфоритовый концентрат желваковых фосфоритов	Фосфоритовая мука	-	P <sub>80</sub>	As <sub>28</sub> -F <sub>16</sub>	Cd-Pb-Sr-Sn	Zn-La-Ce-Y-(Mn)

Примечание. Здесь и далее  $K_K$  - кларк концентрации (т. е. отношение реального содержания элемента в данном компоненте к его среднему содержанию, по А.П. Виноградову [9], в земной коре); цифровые индексы около символов элементов представляют их  $K_K$ ; в скобках указаны элементы с  $K_K$  в пределах 1,1-1,4.

Повышенная поставка микроэлементов в агроландшафтах связана также с применением калийных (прежде всего, Mo) и азотных (As, Cd, Hg, Co, Mo, Pb, Sn) удобрений, даже несмотря на то, что они производятся из практически рафинированного природного сырья (табл. 4, 5).

В сельском хозяйстве, огородничестве и садоводстве широко используются также различные микроудобрения (борные, молибденовые, медные, цинковые, марганцевые, кобальтовые, ванадиевые), которые могут являться определенным дополнительным источником поступления в агроландшафты химических элементов, составляющих их удобрительную основу [2]. Некоторые микроэлементы (Mn, B, Co, Mo, Zn и др.) нередко вводятся в состав так называемых комплексных удобрений [43].

Таблица 4. Среднее содержание микроэлементов в виде примесей в минеральных удобрениях и мелиорантах, мг/кг [2]

Удобрение, мелиорант	B	Mo	Zn	Cu	Co	Mn
Калийная соль (сырая)	8,4	10	0,3	10	1,3	42,2
Хлористый калий	-	0,2	10	5	1	5
Аммиачная селитра	0,2	0,1	0,6	-	-	-
Сульфат аммония	6,4	0,1	15	9	25	0,1
Мочевина	следы	-	1,3	0,9	0,7	следы
Аммофос	-	следы	14,5	2,9	следы	37
Комплексные NPK-удобрения	-	-	123	34	-	138
Известковые материалы (среднее)	4	0,3	20	10	1,6	100
Среднее в почвах мира [8]	10	2	50	20	10	850

Таблица 5. Химические элементы в азотных удобрениях и пестицидах, мг/кг сухой массы [19]

Элемент	Азотные удобрения	Пестициды	Среднее в почвах мира [8]
As	2,2-120	22-60	5
Cd	0,05-8,5	-	0,5
Co	5,4-12	-	10
Cr	3,2-19	-	84*
Cu	<1-15	12-50	20
F	-	18-45	200
Hg	0,3-2,9	0,8-42	0,06**
Mo	1-7	-	2
Ni	7-34	-	40
Pb	2-27	60	10
Sn	1,4-16	-	10
V	-	45	100
Zn	1-42	1,3-25	50

\* по [82]; \*\* по [60].

Существует точка зрения, что внесение минеральных удобрений способствует лишь незначительному увеличению в почвах содержания некоторых химических элементов, а при нормальном внесении опасность чрезвычайного загрязнения практически отсутствует [64]. Тем не менее многочисленные данные свидетельствуют, что широкое применение удобрений (особенно фосфорных) в конечном счете обуславливает накопление входящих в их состав тяжелых металлов и других химических элементов в почвах и последующую миграцию поллютантов с поверхностным и внутрипочвенным стоком в водотоки, а также инфильтрацию в грунтовые воды [11, 39, 40, 42, 50, 52]. В свою очередь, разгрузка грунтовых вод способствует поступлению загрязняющих веществ в поверхностные воды.

Исследования последствий применения различных фосфорных удобрений на дерново-подзолистых почвах Московской области свидетельствуют о том, что в пахотном горизонте почв в тех или иных количествах накапливаются (кроме необходимого фосфора) F, Sr, La, Ce, Mn, Pb, As, Cd, Sn, Zn, Se, редкие земли [32]. Расчет баланса химических элементов при их поступлении с удобрениями и отчуждением с урожаем показал, что существует положительный баланс по валовому содержанию, составляющий для фосфора первые

проценты в год (т. е. на удвоение природного пула этого элемента необходимы десятки лет), а для Y, F, Sr, редкоземельных элементов, As, Cd - десятые доли процента в год (для удвоения природного запаса требуются сотни лет). В то же время анализ соотношения поступления элементов-примесей удобрений в почвы и интенсивности поглощения их растениями указывает на то, что внесение Y, Cd, As, F и редких земель в сотни-тысячи раз больше их потребления, что предопределяет возможность их накопления и последующей миграции. Такие элементы, как Sr, Mn, Pb и Zn, поступают с удобрениями в количествах, не превышающих потребности в них растений.

Здесь, однако, необходимо вспомнить, как было показано выше, что фосфорные удобрения характеризуются чрезвычайно высокой неоднородностью распределения в них микроэлементов. Кроме того, очень часто трудно определить экологически оптимальную дозу удобрений для конкретного типа почв и данного вида сельскохозяйственной культуры. Так, потери удобрений, применяемых в сельскохозяйственных районах Индии, достигают 56-87%, что привело к увеличению концентраций в почвах и подземных водах цинка, железа, нитратов [68]. Массовое внесение фосфорных удобрений на сельскохозяйственных землях способствует увеличению поступления в почвы Mn, Cu, Fe, Zn [79]. Фосфорные удобрения являются одним из важнейших источников поступления в почвы токсичного кадмия [33, 34, 48, 60]. Например, в Западной Европе, несмотря на уменьшение воздушной и водной эмиссии этого металла от других техногенных источников, рост количества вносимых фосфорных удобрений заметно увеличивает загрязнение почв кадмием (Stigliani, Anderberg, 1992, цит. по [34]). В Австралии с суперфосфатом в почву поступает 200 г/км<sup>2</sup> кадмия в год, а выносится с поверхностным стоком 10 г/км<sup>2</sup> [14]. В окрестностях г. Вроцлава в подземных водах рост содержания цинка связывают главным образом с влиянием удобрений [76]. В районе г. Кисловодска применение калийных и известковистых удобрений на сельскохозяйственных угодьях проявилось в повышенных содержаниях в поверхностных водах калия и цинка [12].

Немаловажным является и тот факт, что влияние внесения удобрений и других агро-мелиорантов, выражается не только (и часто даже не столько) в привносе поллютантов в почвы, но, прежде всего, в изменениях физико-химической обстановки миграции, обуславливающих, как правило, увеличение подвижности многих химических компонентов почв. Например, минеральные удобрения создают определенный подкисляющий эффект, что способствует возрастанию мобильности и соответственно опасности токсического воздействия тяжелых металлов [74]. Обычно аммонийные формы удобрений и мочевина подкисляют почву, нитраты натрия и калия и известкование подщелачивают. Систематическое применение минеральных удобрений особенно способствует росту подвижности кадмия

[48]. Практически все виды минеральных удобрений резко увеличивают концентрацию ионов в жидкой фазе почв и обуславливают изменения в содержании и в соотношении практически всех компонентов почвенных растворов [45]. В общем же случае, как считают авторы цитируемой работы, минеральные удобрения действуют на почву двояко: 1) непосредственно взаимодействуют с почвенным поглощающим комплексом, в результате чего происходит вытеснение катионов ППК катионами удобрений, и величина рН снижается при росте концентрации практически всех ионов; 2) опосредованно влияют через растения и микроорганизмы в соответствии со спецификой поглощения различных компонентов удобрений. Относительно резкие изменения физико-химических условий, обуславливающие увеличение подвижности многих химических элементов в почвах, приводят к активному выносу их с поверхностными, внутрипочвенными и грунтовыми водами.

Особенно интенсивным поставка загрязняющих веществ может быть в районах развития орошаемого земледелия, когда в результате сброса дренажных вод в их составе поступают многие поллютанты, присутствующие в удобрениях и ядохимикатах [13, 14, 17]. В гумидном районе орошаемое земледелие создает особенно значительные трудности, так как для получения высоких урожаев требуется соответствующее увеличение использования удобрений и пестицидов, что в конечном счете приводит к загрязнению поверхностных и грунтовых вод [77].

### Пестициды

В качестве пестицидов применяются вещества, входящие в различные классы химических соединений, основу которых главным образом составляют органические соединения (хлорорганические, фосфорорганические, карбаматы, производные уксусной, пропионовой, масляной кислот, мочевины и гуанидов, фенолов, синтетические пиретроиды, гетероциклические соединения и др.). Тем не менее известна довольно обширная группа пестицидов, в состав которых входят Hg, Cu, F, Sn, Zn, V, Mn, As, J, Pb, Al, Fe [37] (см. табл. 5). В фунгицидах, используемых для обработки виноградников, содержатся Mn, Cu и Zn [72]. Арсенаты свинца и кальция в течение длительного времени использовались в качестве инсектицидов в яблоневых садах США [63]. В результате обработки садов против вредителей различными пестицидами в почвах (до глубины в 20-30 см) интенсивно накапливались Cu, Pb, As [73]. Широко применяются препараты, в состав которых входит медь (медный купорос, бордоская жидкость, хлорокись меди и ее смеси). Одно время во многих странах в качестве протравителя семян использовались Hg-содержащие пестициды (прежде всего, широко известный гранозан, или этилмеркурхлорид, который получался взаимодействием

сулемы и диэтилртуутью; является сильным ядом; ныне он запрещен для применения в сельском хозяйстве). В сельскохозяйственном производстве, особенно в животноводстве, используются также различные антисептики, включающие некоторые металлы и другие химические элементы [25].

В свое время в Молдавии для борьбы с болезнями винограда в значительных количествах применялись медьсодержащие пестициды (главным образом бордоская жидкость). По ориентировочным подсчетам таким способом вносилось 6-8 тыс. т меди (в пересчете на металлическую), которая поступала в почвы и включалась в миграционные процессы [35]. Это, в частности, привело к росту концентрации металла в почвах виноградников до 200 мг/кг (при среднем его содержании в начале 1960-х гг. в 26 мг/кг). Установлено, что около 50% внесенной меди переходило в обменное состояние, около 10% связывалось органическим веществом, 5-10% сохраняло водорастворимое состояние, остальная часть прочно фиксировалась почвой [38]. Известно, что соединения меди оказывают фунгицидное и бактерицидное действие на микроорганизмы почвы, водоемов и водотоков, нарушая тем самым процессы минерализации органических веществ, что, в свою очередь, сказывается на поведении и миграционных возможностях многих тяжелых металлов.

#### Отходы и сточные воды животноводства

Анализ данных, характеризующих особенности концентрирования химических элементов в животноводческих стоках и отходах, позволяет отметить следующее (табл. 6-9). Все виды животноводческих отходов и стоков отличаются относительно повышенными содержаниями P, Hg, W, Sr, Zn, в меньшей степени F, Bi, Ag, Cu, Mo. Наиболее комплексная ассоциация химических элементов с более выраженной их интенсивностью концентрирования характерна для отходов птицефабрик. Как правило, химический состав и распределение микроэлементов в отходах характеризуются выраженной неоднородностью, что, очевидно. Связано с различными местными факторами, используемыми технологиями удаления отходов и стоков, а также с физиологическими особенностями сельскохозяйственных животных

По П.И. Анспоку [2], в 1 т навоза с влажностью 80% содержится: В - 2 г (действующего вещества), Мо - 0,25, Zn - 7,6, Cu - 2,4, Со - 0,16, Мп - 25 г., причем около 25% от валового содержания элементов присутствует в подвижной форме. Согласно данным К. Рэуце и С. Кырстя [39], в экскрементах домашних животных и птицы в повышенных концентрациях присутствуют Zn, Мп и Cu. В навозе крупного рогатого скота обнаружены повышенные концентрации Cd, Cr, Со, Ni, Pb, Zn и ряда других металлов [65], в свином навозе -



высокие уровни Cu, Fe, Al, Mn [81], в отходах свиарников, расположенных в провинции Павия (Италия), установлены повышенные содержания Zn и Cu [67]. Белорусские авторы в навозных стоках животноводческого комплекса установили повышенные концентрации Mn, Cu, V, Co, Ni, Cr, Zn, Ti, максимальные уровни которых были приурочены к илу из вертикальных отстойников и в навозных стоках поливальных машин в день полива [28]. В осветленных стоках из резервуаров концентрации микроэлементов были в десятки-сотни раз меньше.

Таблица 6. Ассоциации химических элементов в кормовых добавках [42], отходах животноводческих комплексов и птицефабрик Московской области [49]

Отходы	Порядок значений значения $K_K$ химических элементов				
	> 30	30-10	10-3	3-1,5	1,5-1
Крупнорогатый скот	-	Hg <sub>29</sub> -Zn <sub>12</sub>	W <sub>7</sub> -Sr <sub>4</sub>	F-Ag	-
Свиноводство	-	Hg <sub>29</sub>	Sr <sub>9</sub> -W <sub>6</sub>	Bi-Sn	Mo-Cu
Птицефабрик	Hg <sub>50</sub>	Zn <sub>15</sub>	W <sub>9</sub> -Sr <sub>6</sub>	Cu-Ag-Mo-Pb	Co-Bi-F-B
Кальция фосфат кормовой	P <sub>264</sub>	-	As-F-Y-Cd-Sn-Sr-Va	Pb-Ce	Mn

Таблица 7. Химические элементы в отходах животноводства [29]

Элемент	Отходы свиноводства			Навоз молочного скота мг/л навоза
	мг/л навоза	фекалии, мг/л	моча, мг/л	
Азот	-	34600	5000	-
Натрий	-	2630	1300	-
Магний	800	8020	88	8700
Фосфор	-	16700	178	-
Сера	1440	1040	1100	5800
Калий	-	10200	2300	-
Кальций	4900	25100	340	17000
Марганец	-	176	0,3	-
Железо	280	456	1,1	300
Цинк	60	510	2,3	120
Медь	16	108	0,16	40

Примечание. Фекалии влажностью 65%, моча – 96%; прочерк – данные отсутствуют; в работе Р. Лёра приводятся также данные о том, что в экскрементах домашних животных и птицы в повышенных концентрациях содержатся Co, As, В, Мо, Cu, Pb, Mn.

Таблица 8. Химический состав навоза на соломенной подстилке, мг/ кг свежего навоза [1]

Компонент	Навоз	Кларк земной коры [8]
Бор	4,5-52	12
Марганец	75-549	1000
Медь	7,0-40	47
Кобальт	0,25-4,7	18
Цинк	43-247	83
Молибден	0,84-4,2	1,1

Польский исследователь Ю. Коц [71] достаточно детально изучил распределение некоторых тяжелых металлов в жидком навозе (табл. 10). Им была установлена значительная

изменчивость состава жидкого навоза в пределах одной и той же фермы и группы животных. Как правило, концентрации всех изученных химических элементов положительно коррелировало с количеством сухого вещества, содержащегося в жидком навозе, и с азотом. Основной причиной изменчивости состава жидкого навоза являлась степень его разбавления водой (в процессе уборки гидросмывом).

Таблица 9. Химические элементы в органических удобрениях (обобщение [19])

Элемент	Удобрения, мг/кг сухой массы	Кларк осадочных пород, мг/кг [8]
As	3-25	6,6
B	0,3-0,6	100
Ba	270	800
Br	16-41	6
Cd	0,3-0,8	0,03
Co	0,3-24	20
Cr	5,2-55	100
Cu	2-60	57
F	7	500
Ge	19	2
Hg	0,3-2,9	0,4
In	1,4	0,05
Mn	30-550	670
Mo	0,05-3	2
Ni	7,8-30	95
Pb	6,6-15	20
Rb	0,06	200
Sc	5	100
Se	2,4	0,6
Sn	3,8	10
Sr	80	450
Te	0,2	0,01
Zn	15-250	80
Zr	5,5	200

Таблица 10. Среднее содержание металлов в жидком навозе, мг/кг [71]

Металл	Навоз крупнорогатого скота *	Свиной навоз **
Цинк	29,8	15,1
Марганец	18,1	12,1
Медь	3,0	1,7
Молибден	0,13	0,07
Железо	0,03	53,5

\* 124 образца из 12 молочных ферм; \*\* 162 образца из 14 свиноводческих ферм.

Относительно высокие концентрации Hg, W и Mo в отходах животноводческих комплексов, очевидно, в существенной степени связаны с попаданием в них вышедших из строя газоразрядных ртутных ламп, ламп накаливания, а также ртутных термометров. Кроме того, в литературе имеются сведения о несколько повышенных содержаниях ртути в комбикормах [70]. Источником ртути в комбикормах может служить рыбная мука, которая

в основном готовится из морской рыбы, часто отличающейся повышенными содержаниями этого металла [26]. Согласно [19], в органических удобрениях (в сущности, в отходах животноводства) концентрации ртути составляют 0,3-2,9 мг/кг сухой массы (т. е. примерно в 5-48 раз выше типичного фонового содержания в почвах), что, отчасти, свидетельствует о типоморфности этого металла для таких отходов. Показательно, что в пробах пыли, уловленной снегом, отобранных в окрестностях одного из свиноводческих комплексов и расположенного рядом завод по производству комбикормов, были установлены повышенные (в 1,5-2 раза выше фона) концентрации ртути [56].

Накопление Sr, F и Sn в животноводческих отходах отчасти обусловлено применением в качестве минеральных кормовых добавок фосфатов, которые составляют до 0,8-1,5% общего веса комбикормов [49] и относительно обогащены, кроме указанных элементов, также P, As, Cd, Y, La, Ce и Pb. Биологическая роль и участие Zn, B, Cu, Mo, Ag, Mn, Co в физиологических процессах и концентрирование в различных кормах общеизвестны, поэтому их присутствие в отходах животноводства закономерно. Тем более, что в состав типовых рационов кормления сельскохозяйственных животных входят Zn, Mn, Cu, Co, J, в некоторых случаях F, B, Se, Mo [31]. Особенно значимы (по сравнению с фоновыми концентрациями в почвах) уровни содержания в комбикормах Zn (до 50-70 мг/кг сухой массы). Повышенные концентрации Zn (до 71,3 мг/кг) и Cu (до 11,5 мг/кг) содержатся в кормах животного происхождения (мясокостная и рыбная мука) [47]. Высокими уровнями As отличается рыбная и особенно крилевая мука (до 20-50 мг/кг). В животноводческих кормах, в свое время используемых на фермах Германии, были обнаружены высокие концентрации Pb и Cd [66]. Их присутствие явно обусловлено кормовыми фосфатными добавками. Определенным источником поступления некоторых химических элементов в отходы могут быть различные гигиенические средства, применяемые в животноводстве (например, дезодораторы, органические инсектициды и бактерициды, каустическая сода и др.).

Сточные воды животноводческих комплексов в общем случае представляют собой сток, состоящий из жидкого навоза, производственных и хозяйственно-бытовых вод, силосного сока и ливневых вод (табл. 11). Объемы сточных вод крупных комплексов очень велики и, как правило, в 2-3 раза превышают объемы образующихся экскрементов животных, что в большинстве случаев обусловлено применением для их удаления гидросмыва [27]. Важнейшей спецификой животноводческих стоков является наличие в них значительных количеств взвешенных веществ и органики. При этом стоки животноводства отличаются более высокими содержаниями многих ингредиентов, нежели, например, сточные воды жилых поселков или перерабатывающих сельскохозяйственную продукцию предприятий (табл. 12, 13).

Таблица 11. Главные компоненты сточных вод животноводческих комплексов

Неорганические вещества	Органические вещества	Препараты, добавляемые в корм	Патогенные организмы и бактерии
Соли аммония и другие соединения азота, калий, фосфаты, сульфаты, хлориды, медь, марганец, цинк, кобальт мышьяк, железо, бор, молибден, ртуть, вольфрам, сера, сульфиды, фтор, стронций и др.	Мочевина, урсовая кислота, гипосурия кислота, креатин, креатинин, фенолы, инсектициды, бактерициды, СПАВ и др.	Гормоны, эмульгаторы, ферменты, стимуляторы роста и кормовые добавки (включая микроэлементы), диуретики, антибиототики и др.	Группа паратифоидных бактерий, простейшие (амебы, кокцидии, лептоспириты), паразитные черви, бактерии фекального загрязнения, гетеротрофные сапрофитные организмы и многие другие

Таблица 12. Состав навозных стоков крупных животноводческих комплексов [27]

Показатель, мг/л	Животноводческие комплексы		Жилой поселок
	Свиноводческие	Крупнорогатого скота	
рН	7,5-8,1	7,2	8,1
Взвешенные вещества	5000-12000	19000-60000	212
БПК <sub>5</sub>	2000-6000	3000-8000	68
ХПК	5000-10000	6000-25000	320
Хлориды	100-150	-	56
Азот аммиака	100-600	300-1400	37
Азот нитратов	1,0-2,0	-	-

Таблица 13. Химический состав сточных вод животноводческого комплекса (КРС) и предприятий пищевой промышленности, мг/л [18]

Компонент	Комплекс	Гидролизный завод	Крахмалопаточный завод
Сухой остаток	5352-15961	2680	1536
Взвешенные вещества	6340-8440	600	445
Азот общий	1177-1587	358	133
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1275-3916	-	303
Cl <sup>-</sup>	539-1173	126	45
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	120-288	834	58
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	352-400	37	45
Ca <sup>2+</sup>	246-627	253	40
Mg <sup>2+</sup>	102-176	81	69
K <sub>2</sub> O	1025-1465	66	117
Na <sup>+</sup>	400-632	46	16
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	1110-1212	383	84

Своеобразен состав сточных вод, образующихся при содержании скота на откормочных площадках (табл. 14). Обычно характеристики таких сточных вод изменяются по мере того, как навоз подвергается высыханию, действию микробов, смачиванию осадками, перемешиванию и уплотнению при движении животных, что обуславливает чрезвычайно высокую временную вариацию основных компонентов стоков. В течение года объем и состав животноводческих стоков, поступающих из мест хранения навоза, существенно изменяется. Особенно значимые колебания наблюдаются в содержании взвешенных и органических веществ, азота, фосфора, калия. Как правило, более высокие концентрации поллютантов

характерны для зимнего периода [29]. В ходе разложения навоза в местах хранения происходит его обеднение органическим веществом, некоторыми макро- и микрокомпонентами [7].

Таблица 14. Химические элементы в стоке с откормочных площадок мясного скота [29]

Элемент, мг/л	Среднее	Диапазон
Натрий	840	40-2750
Магний	490	30-2350
Калий	2520	50-8250
Кальций	790	75-3460
Марганец	27	0,5-146
Железо	765	24-4170
Медь	7,6	0,6-28
Цинк	110	1-145

В районах размещения животноводческих комплексов крупного рогатого скота особую опасность представляют так называемые силосные соки, химический состав которых зависит в основном от компонентов силосного материала [15, 51]. В животноводстве пользуются силосованием для консервирования летних трав, кукурузы, ботвы, жома, сахарной свеклы. Обычно 1 т свежих трав дает около 270 л силосного сока. Силосные соки содержат большое количество органических веществ (сахара и другие углеводы, различные органические кислоты), во многом определяющих токсичность этих стоков, а также азот и различные группы бактерий. В результате гидролиза растительных веществ, содержащих фенольные ядра, соки обогащены фенолами. Значения рН соков в пределах 3,5-4,5 обуславливают присутствие в них тяжелых металлов (Cu, Zn, Mn, Co, Fe и др.). Один литр силосного сока способен загрязнить 10000 л воды, что четко фиксируется органолептически [50].

Основными направлениями в утилизации животноводческих отходов и стоков является их использование в качестве органического удобрения (навоз) и для орошения (жидкие стоки) сельскохозяйственных угодий. Твердый навоз применяется после определенного выдерживания его на площадках, жидкий - может использоваться (на полях орошения) либо в свежем виде, либо после осветления в отстойниках. Нередко животноводческие стоки (после их осветления в отстойниках и предварительной обработки) сбрасываются непосредственно в водотоки. В любом случае это не исключает поступления широкой группы загрязнителей в водные объекты в составе отводимых сточных вод, поверхностного, внутрипочвенного и грунтового стоков, что приводит к загрязнению рек.

Расчеты балансов тяжелых металлов, выполненные ЦИНАО для сельскохозяйственных территорий Московской области за 1981-1990 гг., показали, что с органическими удобрениями в почвы поступает (от суммарного прихода) 35,4% Ni, 20,6% Cd, 17,4% Cr, 14,6% Pb, 12,9% Zn, 5,6% Cu [46]. На опытном полигоне в юго-восточном районе Нидер-

ландов, где на поля вносились жидкие навозные стоки, в грунтовых водах отмечено повышенные содержания Zn, Ni, Co, Fe, As [55]. Это явление авторы связывают с инфильтрацией животноводческих стоков через почву в нижележащие водоносные горизонты. В некоторых сельскохозяйственных районах Франции (Бретань) природные воды загрязнены Cu, Zn, Cd. Австралийские исследователи установили, что при внесении отходов животноводства в почву в ней за 4 года наблюдалось увеличение содержания меди до 40-50 кг/га [69]. Авторы полагают, что при таких темпах увеличения меди в почве выпас овец на землях, обработанных отходами свиарников, станет невозможным. Загрязнение окружающей среды объектами животноводства отмечалось в юго-восточной части Нидерландов [61]. Зона влияния животноводческих ферм на состав вод малых рек в районе месторождения углекислых минеральных вод (окрестности г. Кисловодска) фиксировалась повышенными содержаниями цинка и соединений азота [12]. В пресных подземных водах наблюдалось увеличение концентраций K, Zn, Ni и Cu, в минеральных водах - Zn и Ni.

#### Нестандартные агромелиоранты

Значительными источниками поступления в водные системы тяжелых металлов и других химических элементов в сельскохозяйственных районах являются различные виды нетрадиционных агромелиорантов (осадки городских сточных вод, компосты из бытовых отходов, бытовые сточные воды, металлургические шлаки, золы угольных и сланцевых электростанций, фосфогипс), в составе которых в высоких концентрациях присутствуют многие опасные поллютанты (табл. 15, 16). В составе биогумуса, используемого на приусадебных участках, присутствуют медь (3,5-5,1 мг/кг), марганец (60-80) и цинк (28-35 мг/кг) [30]. При интенсивном известковании существует некоторая опасность загрязнения почвы хромом [64]. Фосфогипс характеризуется присутствием достаточно широкой группы микроэлементов. Следует отметить, что в его состав в определенных количествах входят некоторые радионуклиды, основным из которых является  $^{226}\text{Ra}$  [75].

Как правило, загрязнение сельскохозяйственных почв, наблюдаемое при использовании нестандартных агромелиорантов, носит локальный характер. Обычно оно распространяется на территории, прилегающие к крупным промышленным городам. В таких районах еще одним источником загрязнения агроландшафтов часто являются загрязненные речные воды, используемые для орошения пойменных угодий. В экстремальных ситуациях здесь могут формироваться специфические ландшафты (техногенные биогеохимические районы и провинции), особенностью которых является чрезвычайно высокое содержание токсичных элементов практически во всех компонентах окружающей среды [53].

Таблица 15. Геохимические ассоциации в различных видах промышленных отходов

Разновидности отходов	Порядок значений $K_K$ химических элементов				
	> 100	100-30	30-10	10-3	3-1,5
ОСВ г. Саранска [54]	Ag-Cd-Sn	Bi-Hg-Cu-Zn-Mo-W	Cr-Be-F-Sb-Pb-Ni-Sr	As	B-U-Tl-Ba-Nb
ОСВ г. Темиртау	Hg	Zn	As-Sr	Ni-Co-U-Y-Cu-Pb	Nb-Zr
Шлак КМК	-	Cr-Mn	Hg-Cd-P	W-Mo	F-V-Pb
Зола КарГРЭС-1	-	-	Hg	Sc-Zr-Sr-F-Mn	As-Y-Ni-Ti-V-Ga-Mo-Zn-Sn-P-Co-Pb-Ba
Фосфогипс [42]	S-Sr	-	La-Ce-Eu-F-Ca-Nd	Y-Tb-P	Th-Yb-La

Примечание. ОСВ - осадки сточных вод с городских очистных сооружений; КМК - Карагандинский металлургический комбинат; КарГРЭС-1 - теплоэлектростанция в г. Темиртау, работающая на угле и мазуте.

Таблица 16. Химические элементы в компостах из ТБО [41]

Город	Геохимическая ассоциация (в скобках значения $K_K$ )
Москва	Hg(750)-Pb(47)-Ag(44)-Sb(35)-Zn(31)-Cu(22)-Bi(22)-Cd(12)-B(6)-W(6)-Sn(4)-As(1,5)
Петербург	Hg(750)-Pb(44)-Ag(33)-Bi(27)-Zn(23)-Cu(16)-Cd(14)-Sb(12)-Sn(7)-W(6)-B(5)-Mo(2)
Минск	Hg(230)-Zn(23)-Bi(23)-Pb(16)-Ag(11)-Sn(6)-Cu(5)-B(5)-Cd(4)-W(3)-Sb(3)-Mo(2)
Алма-Ата	Hg(200)-Pb(65)-Ag(47)-Zn(33)-Bi(30)-Cu(20)-Sn(11)-Sb(5)-B(5)-
Ташкент	Hg(200)-Pb(40)-Ag(40)-Zn(40)-Bi(33)-Cu(27)-Sn(12)-Sb(5)-B(5)-

Имеющиеся данные свидетельствуют, что при использовании нестандартных агромероприятий не исключены интенсивное накопление химических элементов в почвах, их переход в сельскохозяйственные растения [3, 22, 23, 40, 42] и в природные воды [13, 34, 52]. Так, использование городских сточных вод практически всегда приводит к накоплению в почвах As, Cd, Hg, Pb, Zn и других химических элементов [3, 62, 80]. В склоновом стоке с полей, орошаемых бытовыми сточными водами, высокие концентрации макро- и микроэлементов (Al, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, Pb, Zn) [78]. В ФРГ в Нижней Саксонии проводились опыты по 8-кратному орошению городскими сточными водами двух участков с песчаными почвами [59]. Установлено, что после орошения кадмий и марганец больше связываются почвой, чем другие металлы (железо, цинк, медь, свинец), которые активно проникали в грунтовые воды, тогда как кадмий накапливался в почвенном растворе. Авторы установили, что только при высоких дозах орошения полей сточными водами в короткий период времени наблюдалось незначительное увеличение концентраций химических элементов, которые также накапливались в почве.

При обработке почв сельскохозяйственной техникой происходит загрязнение их такими элементами, как Fe, Cr, V, Ni, V, Cr (выхлопы дизельных установок и истирание механизмов) [3]. К указанной группе следует также добавить цинк (истирание шин). Опреде-

ленным источником загрязнения агроландшафтов является практикуемое во многих хозяйствах сжигание стержни и других отходов растениеводства непосредственно в полевых условиях.

#### Особенности поступления тяжелых металлов в реки сельскохозяйственных территорий

В общем случае по характеру сельскохозяйственного использования и соответственно по особенностям поступления тяжелых металлов в реки водосборные бассейны последних могут быть, в определенной мере условно, разделены на пять основных типов: а) речные бассейны, в пределах которых расположены крупные животноводческие комплексы, б) бассейны комплексного сельскохозяйственного освоения, в) бассейны преимущественно земледельческого освоения, г) бассейны, в пределах которых расположены крупные сельские поселения (агрпоселки), д) бассейны, в пределах которых расположены дачно-садоводческие поселения. Во всех случаях основными путями поступления загрязняющих веществ являются непосредственный сброс в водотоки сточных вод (точечные источники), поверхностный и внутрипочвенный (грунтовый) сток с водосборных территорий (неточечные, площадные источники загрязнения).

В свою очередь, главными (их можно назвать первичными) источниками поступления поллютантов, определяющих качественные и количественные характеристики сточных вод, поверхностного, внутрипочвенного и грунтового стока, служат:

- в районе животноводческих комплексов: образующиеся здесь отходы и стоки (на крупных комплексах широко используется система гидросмыва навоза, применяются различные подстилки и т. п.), стоки с отстойников, мест складирования отходов и силосных башен, корма и кормовые добавки, выбросы и сточные воды предприятий по производству комбикормов и первичной переработке агропродукции, выбросы автотранспорта, вышедшее из строя оборудование (осветительные и измерительные приборы и т. п.), сток с производственных (откормочных) площадок; стандартные минеральные удобрения, орошение угодий животноводческими стоками;

- в пределах речных бассейнов комплексного сельскохозяйственного освоения (земледелие, огородничество, наличие небольших животноводческих ферм и птицефабрик, сельские населенные пункты, ремонтные мастерские): минеральные и органические удобрения, микроудобрения, ядохимикаты, стандартные и нестандартные агроулучшители, отходы и сточные воды птицефабрик, ферм и населенных пунктов, выхлопы автотранспорта



и сельскохозяйственной техники, ее коррозия, места складирования отходов, мусора, удобрений и ядохимикатов;

- в бассейнах рек преимущественно земледельческого освоения: минеральные и органические удобрения, микроудобрения, агроmeliоранты и ядохимикаты, выхлопы автотранспорта и сельскохозяйственной техники, ее коррозия, места складирования отходов, мусора, удобрений и ядохимикатов;

- в зонах влияния агропоселков: отходы и стоки поселений и производственных баз, выхлопы автотранспорта и сельскохозяйственной техники, места складирования удобрений и ядохимикатов, минеральные удобрения, агроmeliоранты, микроудобрения и ядохимикаты, выбросы и сточные воды предприятий по производству комбикормов и первичной переработке агропродукции, выбросы местных систем отопления;

- в зонах влияния дачно-садоводческих поселений: различные удобрения и почвенные мелиоранты (часто нестандартные), места складирования отходов и мусора (часто неорганизованные), выбросы автотранспорта и местных систем отопления.

Качественный состав основных потоков загрязняющих веществ в агроландшафтах, как было показано выше, достаточно разнообразен. Химические элементы, присутствующие в жидкой и твердой части таких потоков, в конечном счете поступают в водотоки и накапливаются в донных отложениях, где формируются техногенные (агрогенные) геохимические аномалии, пространственно отражающие зоны загрязнения. В большинстве случаев геохимические аномалии, свойственные рекам сельскохозяйственных районов, отличаются полиэлементным составом, т. е. повышенным (относительно природного уровня) накоплением в донных отложениях определенной группы химических элементов. Такую группу элементов, характеризующую состав аномалии и, соответственно, геохимический (миграционный) поток, связанный с источником или несколькими источниками техногенного воздействия, называют техногенной геохимической ассоциацией. В пространственном отношении геохимическая ассоциация может характеризовать объект исследования в целом (например, малую реку), его часть или конкретную точку наблюдения.

#### Техногенные геохимические ассоциации

##### в донных отложениях рек сельскохозяйственных районов

Рассмотрим важнейшие особенности геохимических ассоциаций, свойственных донным отложениям малых рек бассейна Пахры (Московская область), испытывающим разнообразное воздействие сельскохозяйственного производства [52, 55]. По характеру сельскохозяйственного освоения исследованные водосборы малых рек (или их части), охарактери-

зованные соответствующими геохимическими выборками, разделяются на пять групп: а) с крупными животноводческими комплексами; б) комплексного сельскохозяйственного освоения (земледелие и животноводческие фермы); в) в основном земледельческого освоения; г) с расположенными в их пределах крупными агропоселками; д) с дачно-садоводческими поселениями. В случае неточечных источников загрязнения в пределах каждого водосбора (или их частей) отбиралось по всей длине водотока (с шагом опробования 250-500 м) не менее 50 проб (обычно верхний 0-20 см слой) супесчаных или супесчано-илистых русловых отложений. В зоне влияния животноводческих комплексов и сельских поселений отбор проб (не менее 30) донных отложений осуществлялся непосредственно ниже объекта (ниже места сброса сточных вод) на участках русла, протяженностью в 250-300 м (с шагом опробования 10-15 м). Обычно в таких случаях отложения характеризовались специфическим обликом (илистый состав, обилие органики, фекальный запах). В качестве фоновых исследовались донные отложения водотоков в верховьях р. Пахры, удаленные от прямого воздействия источников загрязнения (выборка 50 проб). Анализ геохимических выборок (фоновой и аномальных) прежде всего включает расчет стандартных статистических параметров распределения химических элементов в донных отложениях: среднее содержание элементов (обычно среднее арифметическое), среднее квадратическое отклонение  $S$ , коэффициент вариации  $V$  (обычно по среднему квадратическому отклонению), коэффициенты корреляции и др.

Для характеристики техногенных геохимических ассоциаций в донных отложениях рек предлагается использовать комплекс следующих относительно простых показателей [55].

Коэффициент концентрации химического элемента -  $K_C$ ; характеризует уровень концентрирования (уровень аномальности, интенсивность аномалии) элемента в донных отложениях (в зоне загрязнения) относительно его фонового содержания. Как уже говорилось, в геохимическую ассоциацию включаются элементы со значениями  $K_C$  не менее 1,5. Коэффициент рассчитывается по формуле:  $K_C = C_i / C_\phi$ , где  $C_i$  - средняя концентрация  $i$ -го химического элемента, установленная для данной геохимической выборки,  $C_\phi$  - фоновое содержание этого элемента.

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 (источника) воздействия, отличается своеобразным количественным сочетанием (соотношением значений  $K_C$ ) элементов. Формула геохимической ассоциации изображается, например, так:  $Hg_{150}-Cd_{110}-Ag_{78}-As_{51}-Zn_{23}-Pb_{11}-(Cu-Co-$

$Sb)_5-Mo_3-(Mn-Ti)_{1,7}-V_{1,5}$ , 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.

Показатель  $N_3$ ; характеризует количественный состав техногенной геохимической ассоциации и отражает число (количество) входящих в нее химических элементов (т. е.  $K_C$  которых не менее 1,5).

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:

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

где  $K_C$  – коэффициент концентрации  $i$ -го химического элемента,  $n$  – число, равное количеству химических элементов, входящих в геохимическую ассоциацию (т. е.  $N_3$ ).

Показатель санитарно-токсикологической опасности  $Z_{CT}$ ; представляет собой сумму коэффициентов концентрации  $K_C$  (за вычетом фона) химических элементов 1-го и 2-го классов опасности, входящих в ассоциацию, для которых известны ПДК в воде водных объектов (табл. 16). Этот показатель характеризует степень потенциальной санитарно-токсикологической опасности данного уровня техногенного загрязнения. В данном случае можно говорить и о санитарно-токсикологической вредности донных отложений как вещества. Показатель рассчитывается по той же формуле, что и  $Z_C$  (с соответствующей корректировкой учитываемых химических элементов).

Таблица 16. Классы опасности химических элементов, присутствующих в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования [36]

Класс опасности		
1 (чрезвычайно опасные)	2 (высоко опасные)	3 (опасные)
Be, Hg, Tl	Ag, Al, As, B, Ba, Bi, Br, Cd, Co, F, Li, Mo, Nb, Sb, Se, Sr, Te, Pb, W	Cr, Cu, Mn, Ni, Ti, V, Zn

Примечание. Элементы 1 и 2 классов опасности, а также Cr, Ni и V нормируются по санитарно-токсикологическому показателю вредности; Mn и Cu – по органолептическому, Ti и Zn – общесанитарному показателю вредности; лимитирующий показатель вредности учитывается при одновременном содержании нескольких веществ в воде и при расчете суммарных показателей.

Характеристики уровня техногенного загрязнения и его степени потенциальной санитарно-токсикологической опасности на основе ориентировочной шкалы (табл. 17). 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.

Таблица 17. Ориентировочная шкала оценки загрязнения рек по интенсивности накопления химических элементов в донных отложениях [55]

$Z_c$	$Z_{ст}$	Уровень техногенного загрязнения	Степень санитарно-токсикологической опасности	Содержания токсичных элементов в растворе речных вод
< 10	< 10	Слабый	Допустимая	Большинство в пределах фона
10-30	10-30	Средний	Умеренная	Многие повышены относительно фона; некоторые эпизодически достигают ПДК
30-100	30-100	Высокий	Опасная	Многие заметно выше фона; некоторые превышают ПДК
100-300	100-300	Очень высокий	Очень опасная	Многие во много раз выше фона; некоторые стабильно превышают ПДК
> 300	> 300	Чрезвычайно высокий	Чрезвычайно опасная	Большинство во много раз выше фона; многие стабильно превышают ПДК

Примечание. При вычислении аддитивных показателей необходимо использовать одно и то же число химических элементов. В приводимых ниже примерах использование таких коэффициентов основано на исследовании распределения в донных отложениях, по крайней мере, 40 химических элементов, обычно определяемых приближенно-количественным спектральным методом, а также ртути, сурьмы, мышьяка и фтора, иногда таллия и селена.

Исследования показали, что максимальные значения количественных характеристик геохимических ассоциаций типичны для зон воздействия крупных животноводческих комплексов, где формирование полиэлементных аномалий ( $N_{Э} = 16-20$ ) связано с влиянием сточных вод (табл. 18). Здесь для ряда элементов наблюдаются высокие  $K_c$ , что находит отражение в относительно повышенных значениях  $R_x$  (2,5-3,3). Обращает на себя внимание близкий качественный состав ассоциаций (при ведущей роли Hg, Ag, Zn, Se, As, P). Характерно также накопление в донных отложениях Cd, Cu, Mo, Sr, W. Практически все перечисленные элементы присутствуют в «аномальных» количествах в отходах и стоках жи-

вотноводческих объектов. Значения суммарного показателя загрязнения  $Z_C$  определяют высокий уровень, а показателя  $Z_{CT}$  - опасную степень санитарно-токсикологической вредности техногенного загрязнения рек.

Таблица 18. Геохимические ассоциации в донных отложениях водотоков сельскохозяйственных районов [55]

Хозяйственное освоение речных бассейнов		Порядок значений $K_C$ химических элементов				$N_{\Sigma}$	$Z_C$	$Z_{CT}$
		>30	30-10	10 - 3	3 - 1,5			
Крупные животноводческие комплексы	Крупнорогатый скот, ручей Сосенки	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-Pb-F	20	94	64
	Свиноводство, р. Ладырка	-	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 освоение	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
Преимущественно земельное освоение	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
	р. Ярцевка	-	-	Mn <sub>4</sub>	V-Ga-P-Co-Nb-Yb-B-Cd-Cr-Pb-Ag-Mo-Sc-Pb-F	15	19	6
Агропоселки	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
Дачно-садоводческие поселения	р. Расторгуевка	-	-	P <sub>5</sub> -Sn <sub>4</sub> -(Mn-Mo-Ga-Zn) <sub>3</sub>	Ti-Co-V-Zr-Pb-Hg-Nb-Li-Cr-As-F	17	27	9
	руч. Апрельский	-	-	P <sub>4</sub> -(Sc-Ga-Sn-Mn) <sub>3</sub>	Mo-Zn-Cu-Co-V-Pb-Y-Cr-Ni-Hg	15	22	5

В донных отложениях рек районов комплексного сельскохозяйственного освоения также накапливается широкий комплекс элементов ( $N_{\Sigma} = 13-22$ ). Но здесь, во-первых, уже преобладают те из них,  $K_C$  которых в основном находятся в пределах 1,5-3, что обуславливает невысокие значения  $R_X$  (1,4-1,8). Во-вторых, в составе ассоциаций доминируют литофильные элементы (F, Sc, Nb, La, Y, Yb, Mn, Sr, V), хотя достаточно интенсивно накапливаются фосфор и халькофильные Hg, Ag, Sn, Ga, Cd. Типично присутствие Cu, As, Se. Эти

элементы либо целенаправленно (Р), либо в виде нежелательных примесей (прежде всего, литофильные элементы) вносятся с удобрениями и агроメリорантами, а также поступают с отходами и стоками точечных источников (фермы, ремонтные мастерские и т. п.). Значения показателя  $Z_{CT}$  определяют умеренную степень санитарно-токсикологической вредности, а показателя  $Z_C$  - преимущественно средний уровень техногенного загрязнения рек этих районов.

Ассоциации в донных отложениях рек земледельческих районов закономерно отличаются менее интенсивным накоплением Ag и более высокими содержаниями Mn и P. Здесь наблюдается допустимая степень санитарно-токсикологической вредности и средний уровень техногенного загрязнения рек.

В зоне влияния агропоселка в речных отложениях установлено накопление Ag (типичного элемента практически любой техногенной геохимической аномалии), в меньшей степени Co и P (источником поступления которых являются бытовые отходы и сток, выбросы автотранспорта и местных систем отопления). Это определяет более высокие, нежели для рек земледельческих районов, значения коэффициента  $R_x$  (1,7-1,8), более высокие значения  $Z_C$  (отвечающие среднему уровню загрязнения) и умеренную степень санитарно-токсикологической вредности техногенного загрязнения. Своеобразны геохимические ассоциации в донных отложениях водотоков, дренирующих дачно-садоводческие поселения. Здесь ведущая роль принадлежит P и Mn, характерно присутствие Sn, Mo, Zn, Hg, Pb, что является следствием применения пестицидов и нестандартных агроメリорантов, влияния бытовых отходов. Более интенсивное накопление в отложениях элементов 3 класса опасности обуславливает допустимую степень санитарно-токсикологической вредности загрязнения при его стабильном среднем уровне. В большинстве случаев степень потенциальной санитарно-токсикологической вредности техногенного загрязнения определяется интенсивным накоплением в донных отложениях ртути и серебра.

### Заключение

Современное сельскохозяйственное производство является источником поставки в поверхностные водотоки довольно обширной группы поллютантов, включающей многие тяжелые металлы, редкие и рассеянные элементы, микроэлементы. В общем случае качественный состав основных потоков загрязняющих веществ в агроландшафтах разнообразен. Наиболее важными с рассматриваемой точки зрения является массовое применение в агроландшафтах минеральных удобрений, особенно фосфорных. Воздействие животноводства и использование нестандартных агроメリорантов характеризуется выраженным локальным

характером, но, как правило, проявляется в формировании в реках достаточно интенсивных по уровням содержания поллютантов зон загрязнения. В любом случае химические элементы, присутствующие в жидкой и твердой части таких потоков, в конечном счете поступают в водотоки и накапливаются в донных отложениях.

Характеристики геохимических ассоциаций, свойственных донным отложениям рек в агроландшафтах, отражают специфику хозяйственного использования водосборных территорий. В состав ассоциаций входят элементы 1-го класса опасности (стабильно Hg, очень редко Be), 2-го класса опасности (стабильно Ag, As, Cd, F, Mo, Pb, часто Ba, Co, Se, Nb, иногда Bi, Sb, Sr, W), 3-го класса опасности (Cr, Cu, Mn, Ni, V, Zn). Для многих элементов типичны значения  $K_C$  в пределах 1,5-7; только в зонах влияния животноводческих комплексов для Hg и Ag они больше.

К известной для агроландшафтов группе загрязняющих веществ (соединения азота и фосфора, пестициды, Cl, Na, Mn, Cu, Zn, Cd) следует добавить такие элементы, как Ag, Hg, Se, As, Sn, Mo, Sc. Относительно простые мероприятия (сбор вышедших из строя Hg-содержащих приборов и изделий, ламп накаливания и т. д.) позволят снизить поступление Hg, Mo, W и некоторых других тяжелых металлов и других химических элементов в твердые отходы и сточные воды животноводства. Использование традиционных и нестандартных средств химизации, безусловно, должно осуществляться с соблюдением необходимых требований и соответствующим контролем распределения химических элементов в агро-мелиорантах и различных компонентах окружающей среды.

#### Литература

- 1.
2. .
3. Ачкасов А.И. Распределение микроэлементов в агроландшафтах Московской области: Автореф. дис... канд. геогр. н. - М., 1987. - 24 с.
4. .
- 5.
- 6.
- 7.
- 8.
9. Виноградов А.П.
- 10.
- 11.

12. Галицкая И.В., Кашина Л.И., Сагт Ю.Е., Янин Е.П. Влияние сельскохозяйственной и коммунально-бытовой деятельности на состояние водных систем в районе месторождений углекислых минеральных вод // Эколого-геохимический анализ техногенного загрязнения. - М.: ИМГРЭ, 1992, с. 42-49.

13.

14.

15.

16.

17.

18.

19. Кабата-Пендиас А., Пендиас Х. Микроэлементы в почвах и растениях: Пер. с англ. - М.: Мир, 1989. - 439 с.

20.

21.

22.

23.

24.

25.

26.

27.

28.

29.

30.

31.

32. Онищенко Т.Л., Киселева Е.С., Горбунов А.В. Биогеохимическая оценка воздействия минеральных удобрений // Биогеохимические методы при изучении окружающей среды. – М.: ИМГРЭ, 1989, с. 85-105.

33. Онищенко Т.Л., Сагт Ю.Е., Смирнова Р.С., Трефилова Н.Я. Загрязнение сельскохозяйственных почв в связи с антропогенным воздействием // Новые области применения геохимических методов. - М.: ИМГРЭ, 1981, с. 3-7.

34.

35.

36.

37.

38.

39.



40. Сагт Ю.Е., Ачкасов А.И., Башаркевич И.Л. и др. Геохимические особенности сельскохозяйственных территорий // Тр. Биогеохим. лаб., 1991, т. 22, с. 147-171.
41. Сагт Ю.Е., Башаркевич И.Л., Ревич Б.А. Методические рекомендации по геохимической оценке источников загрязнения окружающей среды. - М.: ИМГРЭ, 1982. - 66 с.
42. Сагт Ю.Е., Ревич Б.А., Янин Е.П. и др. Геохимия окружающей среды. - М.: Недра, 1990. - 335 с.
- 43.
- 44.
- 45.
- 46.
- 47.
- 48.
49. Трефилова Н.Я., Ачкасов А.И. Биогеохимические последствия применения органических удобрений // Биогеохимические методы при изучении окружающей среды. - М.: ИМГРЭ, 1989, с. 44-53.
- 50.
- 51.
52. Янин Е.П. Геохимические особенности малых рек сельскохозяйственных ландшафтов // География и природные ресурсы, 1985, № 1, с. 167-168.
53. Янин Е.П. Ртуть в окружающей среде промышленного города. - М.: ИМГРЭ, 1992. - 169 с.
54. Янин Е.П. Геохимические особенности осадков сточных вод промышленного города. - М.: ИМГРЭ, 1996. - 41 с.
55. Янин Е.П. Техногенные геохимические ассоциации в донных отложениях малых рек (состав, особенности, методы оценки). - М.: ИМГРЭ, 2002. - 52 с.
56. Янин Е.П., Трефилова Н.Я., Григорьева О.Г. Геохимическая оценка воздействия животноводческих комплексов на окружающую среду в условиях юго-западного Подмосковья // Комплексное изучение и рациональное использование природных ресурсов: Тез. докл. Всес. сов., г.Калинин, 3-5 сентября 1980 г. - Калинин: Наука, 1980, с. 47.
- 57.
- 58.
- 59.
- 60.
- 61.
- 62.
- 63.
- 64.

- 65.
- 66.
- 67.
- 68.
- 69.
- 70.
- 71.
- 72.
- 73.
- 74.
- 75.
- 76.
- 77.
- 78.
- 79.
- 80.
- 81.
- 82.