

Техногенные геохимические ассоциации в донных отложениях малых рек агроландшафтов (формирование, состав, экологическая оценка)

© 2009. Е.П. Янин, д.г.-м.н., старший научный сотрудник,
Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН,
e-mail: yanin-dom@mail.ru

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

Methods of revealing and analysis of technogenic geochemical associations in small rivers bed sediments are proved. The parameters used for their characteristics and ecological assessment are systematized. Features of geochemical associations in bed sediments of water-currents of the Pakhra River basin (Moscow region) agricultural landscapes are considered.

Ключевые слова: агроландшафты, геохимические ассоциации, донные отложения, загрязнение, малые реки, экологическая оценка

Сельскохозяйственное производство является одним из основных потребителей воды, что определяет вероятность его негативного воздействия на водотоки и водоёмы. В то же время основные усилия по охране водных объектов от загрязнения химическими элементами (особенно тяжёлыми металлами) длительное время были сконцентрированы на проблемах, связанных с крупными городами. Считалось, что загрязнение окружающей среды тяжёлыми металлами в агроландшафтах или не контролируется или второстепенно. Исследования, выполненные в разных странах, показали, что загрязнение, вызываемое агропроизводством, уже нельзя рассматривать как малозначительное [1 – 5].

Хорошо известно, что исследования вод не всегда дают возможность полноценно охарактеризовать геохимические особенности водных систем из-за высокой динамичности состава и дискретности поставки загрязняющих веществ техногенными источниками. С этой точки зрения более эффективно изучение речных отложений, являющихся конечным звеном местных ландшафтных сопряжений, в силу чего их состав отражает геохимические особенности водосборных территорий. Особенно ярко подобная зависимость проявляется в бассейнах малых рек, которые служат основными приёмниками сточных вод и загрязнённого поверхностного стока с освоенных территорий.

В таких водотоках формируются техногенные геохимические аномалии, которые обычно отличаются полиэлементным составом, т. е. повышенным (аномальным) накоплением в донных отложениях определённой группы химических элементов. Данную группу элементов, характеризующую состав геохимической аномалии (состав техногенного загрязнения) и, соответственно, геохимический (миграционный) поток, связанный с источниками воздействия на исследуемый водоток, называют техногенной геохимической ассоциацией, различные характеристики которой (прежде всего, состав и степень концентрирования элементов) определяют экологическое состояние рек [4]. Это, в сущности, обуславливает необходимость изучения условий формирования и состава геохимических ассоциаций и разработки принципов их экологической оценки.

Исследования были выполнены в Московской области в пределах бассейна р. Пахры (правый приток р. Москвы). По характеру сельскохозяйственного освоения исследованные водосборы (или их части) малых рек, охарактеризованные соответствующими геохимическими выборками, были разделены на 5 групп: а) с крупными животноводческими комплексами; б) комплексного сельскохозяйственного освоения (земледелие и животноводческие фермы); в) в основном земледельческого освоения; г) с рас-

положенными в их пределах агропосёлками; д) с дачно-садоводческими поселениями. В случае неточечных источников загрязнения в пределах каждого водосбора (или их частей) отбиралось по всей длине водотока (с шагом 250 – 500 м) не менее 50 проб (верхний 0 – 20 см слой) супесчаных или супесчано-илистых русловых отложений. В 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 10 – 15 м). В качестве фоновых исследовались отложения водотоков в верховьях р. Пахры, удалённых от прямого воздействия источников загрязнения (выборка 50 проб). Отбор проб отложений осуществлялся пластиковым совком в белые полотняные мешочки; пробы высушивались на воздухе (в тени), просеивались через сито с диаметром отверстий 1 мм, квартовались и помещались в бумажные пакеты. Химико-аналитические исследования проб осуществлялись приближённо-количественным спектральным эмиссионным анализом на 40 элементов; F, As, Sb исследовались количественным спектральным методом; Hg – атомной абсорбцией (метод холодного пара); Se – флуориметрическим методом.

Для характеристики техногенных геохимических ассоциаций использовался комплекс следующих показателей [6].

1. Коэффициент концентрации химического элемента – K_c ; характеризует уровень концентрирования элемента в донных отложениях (в зоне загрязнения) относительно его фонового содержания. Коэффициент рассчитывается по формуле: $K_c = C_i / C_\phi$, где C_i – средняя концентрация i -го элемента, установленная для данной геохимической выборки, C_ϕ – фоновое содержание этого элемента.

2. Формула геохимической ассоциации; характеризует качественный (элементный) состав и структуру геохимической аномалии; представляет собой упорядоченную по значениям K_c совокупность (ранжированный ряд) элементов. Как правило, ассоциация, характерная для определённого вида воздействия, отличается своеобразным соотношением значений K_c элементов. Формула ассоциации изображается, например, так: Hg₁₅₀-Cd₁₁₀-Ag₇₈-As₅₁-Zn₂₃-Pb₁₁-(Cu-Co-Sb)₅-Mo₃-(Mn-Ti)_{1,7}-V_{1,5}, где цифровые индексы около символов элементов представляют их K_c .

В геохимическую ассоциацию включаются элементы со значениями K_c не менее 1,5 (данный уровень учитывает природную вариацию элемента и возможную ошибку опробования и аналитического исследования).

3. Показатель N_j ; характеризует количественный состав техногенной геохимической ассоциации (отражает число входящих в неё элементов).

4. Коэффициент среднего накопления химических элементов R_x ; представляет собой среднее арифметическое суммы значений K_c элементов, входящих в геохимическую ассоциацию, и характеризует среднюю интенсивность полиэлементной аномалии; 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 ассоциацию.

5. Суммарный показатель загрязнения Z_c ; представляет собой сумму коэффициентов концентрации K_c элементов, входящих в геохимическую ассоциацию, отражает аддитивное превышение фонового уровня группой ассоциирующихся элементов и характеризует уровень техногенного загрязнения водотока; рассчитывается по известной формуле Ю.Е. Саета:

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

где K_c – коэффициент концентрации i -го химического элемента, n – число, равное количеству элементов (N_j), входящих в ассоциацию.

6. Показатель санитарно-токсикологической опасности Z_{CT} ; представляет собой сумму коэффициентов концентрации K_c элементов 1-го и 2-го классов опасности, входящих в ассоциацию, для которых установлены ПДК в воде водных объектов. Этот показатель характеризует степень потенциальной санитарно-токсикологической опасности данного уровня техногенного загрязнения. Показатель рассчитывается по той же формуле, что и Z_c (с соответствующей корректировкой учитываемых элементов).

7. Показатель долевого участия химического элемента в геохимической ассоциации

$M_c\%$; отражает процентную долю участия элемента в ассоциации и используется для характеристики структуры последней; рассчитывается по формуле: $M_c\% = [(K_c - 1) : Z_c] \times 100\%$, где K_c – коэффициент концентрации элемента в данной ассоциации; Z_c – суммарный показатель загрязнения, характерный для этой же ассоциации.

8. Характеристики уровня техногенного загрязнения и его степени потенциальной санитарно-токсикологической опасности приведены в таблице 1. Указанная шкала, разработанная на основе эмпирического материала, полученного при сопряженном изучении геохимических аномалий в донных отложениях и в растворе речных вод, в существенной мере имеет экспертный характер. Тем не менее опыт свидетельствует об эффективности её 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.

В агроландшафтах 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 населённых пунктов, рекреационных объектов и мастерских по ремонту сельскохозяйственной техники [7]. Основные способы поступления загрязняющих веществ (в растворе вод и в составе твёрдого взвешенного материала) в водные объекты – сброс сточных вод и поверхностный (в том числе внутриводный) сток с водосборных территорий.

С эколого-геохимических позиций в агроландшафтах особую роль играет применение фосфорных удобрений, которые, кроме «желательного» фосфора, в повышенных количествах содержат обширную группу химических элементов. Так, в удобрениях в повышенных количествах концентрируются F, As, Sn, Cd, Y, La, Ce; некоторые виды удобрений, кроме того, отличаются значимыми содержаниями Sr, Pb, Ba. С калийными удобрениями связана поставка Mo, с азотными – As, Cd, Hg, Co, Mo, Pb, Sn, с комплексными удобрениями и микроудобрениями (B, Mo, Cu, Zn, Mn, Co), пестицидами (Hg, Cu, F, Sn, Zn, V, Mn, As, Pb), с органическими удобрениями (некоторых тяжелых металлов). При обработке почв агротехникой происходит их загрязнение Fe, Cr, V, Ni, V, Cr, Zn (выхлопы дизельных установок, истирание механизмов и шин).

Все виды отходов, образующихся в животноводстве и птицеводстве, характеризуются повышенными содержаниями P, Hg, W, Sr, Zn, в меньшей степени – F, Bi, Ag, Cu, Mo, B. Присутствие Hg, W и Mo в существенной мере обусловлено попаданием в отходы вышедших из строя ртутных ламп, приборов и ламп на-

Таблица 1

Ориентировочная шкала оценки загрязнения рек по интенсивности накопления химических элементов в донных отложениях [6]

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

каливания. Есть сведения о значимых уровнях ртути в комбикормах, источником которой служит рыбная мука, готовящаяся из морской рыбы, отличающейся повышенным содержанием этого металла. Накопление в отходах и стоках Sr, F и Sn обусловлено употреблением в качестве кормовых добавок фосфатов, которые составляют до 0,8 – 1,5% общего веса комбикормов и относительно обогащены, кроме указанных элементов, P, As, Cd, Y, La, Ce и Pb. В состав типовых рационов кормления сельскохозяйственных животных добавляют соединения Zn, Mn, Cu, Co, J, иногда F, B, Se, Mo. Повышенными уровнями Zn, Cu, As отличается мясокостная, рыбная и крилевая мука. В животноводстве применяются антисептики, содержащие различные металлы. Сточные воды животноводческих комплексов представляют собой сток, состоящий из жидкого навоза, производственных, бытовых и дренажных вод, силосного сока. Как правило, они содержат в повышенных концентрациях Cu, Mn, Zn, Fe, B, Mo, W, Hg, Sr, F и другие элементы. После осветления в отстойниках и предварительной обработки стоки сбрасываются в водотоки или используются для орошения угодий. Обычно они отличаются высокими содержаниями взвешенных веществ, что определяет своеобразие формирующихся в руслах рек отложений.

Таким образом, 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. 2).

Максимальные значения количественных характеристик геохимических ассоциаций типичны для зон воздействия крупных животноводческих комплексов, где формирование полиэлементных аномалий ($N_g = 16 - 20$) связано с влиянием сточных вод. 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. Многие из указанных элементов присутствуют в «аномальных» количествах в отходах и стоках животноводческих объектов. Значения показателя 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 широкий комплекс элементов ($N_g = 13-22$). 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 (P), либо в виде нежелательных примесей (прежде всего, литофильные элементы) вносятся с удобрениями и агроメリорантами, а также поступают с отходами и стоками 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 высоким содержанием 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 химического элемента практически любой техногенной аномалии), в меньшей степени Co и P. Это определяет более высокие, нежели для рек земледельческих районов, значения 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.

Таблица 2

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

Хозяйственное освоение речных бассейнов	Порядок значений K_C химических элементов				N_p	R_x	Z_c	$Z_{сг}$
	> 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	20	3,3	94	64
	Свиноводство, р. Ладырка «Кузнецово», р. Ладырка	–	Ag ₁₄ – Hg ₁₃	Zn ₇ – (As – Se – P) ₅	16	2,5	54	43
	р. Сосенка, верховья	–	–	P ₅ – Mn ₄ – (Ga – Cu – Sc – Cd – Ni – Nb) ₃	22	1,8	34	10
Комплексное сельскохозяйственное освоение	р. Страдань	–	–	Hg ₅ – Sn ₄ – Bi ₃	17	1,6	24	13
	р. Сохна	–	–	Ag ₃	15	1,4	16	8
	р. Рожая, верховья	–	–	Ag ₅ – Cd ₄	13	1,5	19	13
Преимущественно земледельческое освоение	р. Жданка	–	–	P ₅ – Sc ₄ – Cu ₃	16	1,6	24	5
	р. Ярцевка	–	–	Mn ₄	15	1,4	19	6
	Михайловское, р. Ярцевка	–	Ag ₁₀	Co ₄ – P ₃	15	1,7	28	17
Дачный посёлок	–	–	P ₄ – (Sc – Ga – Sn – Mn) ₃	15	1,5	22	5	

Расчёты показателя $M_C\%$ свидетельствуют о том, что только аномалии, обусловленные влиянием животноводческих комплексов и агропосёлков, отличаются наличием элементов – явных «лидеров» по долевному участию в ассоциации: в первом случае – это Hg, Ag и Zn (в сумме составляющие 56 – 59%); во втором – Ag (32%), отчасти Co (11%) и P (7%). Обычно же геохимические ассоциации включают 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 Hg и Ag.

Таким образом, характеристики геохимических ассоциаций в донных отложениях водотоков агроландшафтов отражают специфику хозяйственного использования водосборных территорий. В состав ассоциаций входят элементы 1-го 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). Однако для многих элементов типичны значения K_C в пределах 1,5–7; только в зонах влияния животноводческих комплексов для Hg и Ag они заметно выше. Для зон воздействия животноводческих комплексов типично интенсивное накопление в отложениях Hg, Ag, Zn, As, Se, P, в меньшей степени – Sn, Mo, Cd; для районов земледелия и комплексного сельскохозяйственного использования – P и Ag, иногда As, Mn, Sn, Cd; зоны влияния

агропосёлка – Ag, Co и P, в меньшей степени V, Bi, Ni, Zn, Pb; дачного посёлка – P, Se, Ga, Sn, Mn. Наибольшая степень санитарно-токсикологической вредности (опасная) и наиболее интенсивный уровень загрязнения (высокий) характерны для участков рек, испытывающих воздействие животноводческих комплексов. Водотоки других сельскохозяйственных территорий отличаются умеренной степенью санитарно-токсикологической вредности и преимущественно средним уровнем загрязнения.

Литература

1. Кабата-Пендиас А., Пендиас Х. Микроэлементы в почвах и растениях: Пер. с англ. М.: Мир, 1989. 439 с.
2. Ковда В.А. Биогеохимия почвенного покрова. М.: Наука, 1985. 261 с.
3. Лёр Р. Переработка и использование сельскохозяйственных отходов: Пер. с англ. М.: Колос, 1979. 415 с.
4. Саг Ю.Е., Ревич Б.А., Янин Е.П., Смирнова Р.С., Башаркевич И.Л., Онищенко Т.Л., Павлова Л.Н., Трефилова Н.Я., Ачкасов А.И., Саркисян С.Ш. Геохимия окружающей среды. М.: Недра, 1990. 335 с.
5. Саг Ю.Е., Ачкасов А.И., Башаркевич И.Л., Онищенко Т.Л., Саркисян С.Ш., Трефилова Н.Я., Янин Е.П. Геохимические особенности сельскохозяйственных территорий // Проблемы геохимической экологии. М.: Наука, 1991. С. 147–171.
6. Янин Е.П. Техногенные речные илы в зоне влияния промышленного города. М.: ИМГРЭ, 2002. 100 с.
7. Янин Е.П. Источники и пути поступления тяжёлых металлов в реки сельскохозяйственных районов // Экологическая экспертиза. 2004. № 4. С. 67–90.