

(5) 65 /

ЗАГРЯЗНЕНИЕ И ОХРАНА ВОД СУШИ, МОРЕЙ И ОКЕАНОВ

Рус.

УДК 502.51

**ОСОБЕННОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ
В ГРАНУЛОМЕТРИЧЕСКОМ СПЕКТРЕ
ТЕХНОГЕННЫХ РЕЧНЫХ ИЛОВ**

К.Г.-М.Н. Е.Н. Яниц

Институт геохимии и аналитической химии
им. В.И. Вернадского РАН, г. Москва,
уапин@geokhi.ru

В техногенных речных илах геохимические аномалии изученных тяжелых металлов проявлялись (с разной степенью интенсивности) за счет увеличения их удельных концентраций во всех выделенных гранулометрических фракциях. Практически все изученные тяжелые металлы характеризуются направленным ростом их удельных концентраций (и, как правило, степени аномальности) от фракции песка к фракции глины, которая является основной фракцией концентратором металлов.

В техногенных ландшафтах в аллювиальном седиментогенезе участвуют значительные массы вещества, поступающего в реки со сточными водами и поверхностным стоком с освоенных территорий, что обуславливает формирование в руслах рек, особенно малых и средних, нового вида современных русловых отложений – техногенных илов, которые обладают гранулометрическим составом, существенно отличающим их от фонового аллювия [10, 12, 13]. Русловой аллювий рек, не затронутых техногенным воздействием, обычно представляет собой разнообразные пески с включениями гравия и гальки и мелкими содержанием алевритовых и глинистых частиц [10, 11]. Доля песчаных фракций в нем достигает 80–95%, глинистых частиц – 5–5%. Морфометрические характеристики аллювия (медианный диаметр, средний арифметический диаметр, коэффициенты сортировки, асимметрии и глинистости) близки зональным значениям, свойственных данному природному региону. Аллювий характеризуется относительно неплохой сортировкой слагающих его частиц. В зоне техногенного загрязнения в руслах рек формируются отложения, представляющие собой песчанистые или мелкозалевитовые (иногда крупнозалевитовые) илы, отличающиеся плохой сортировкой слагающих их частиц [6, 11, 12]. Доля песчаных фракций в техногенных илах снижается до 40–60%, алевритовых – увеличивается до 25–50%, а глинистых возрастает до 8–26%. Своими морфометрическими характеристиками илы отличаются от фонового аллювия. Так, если средний (медианный) размер частиц аллювия составляет 0,1–0,2 мм, то средний (медианный) размер слагающих илы частиц – 0,015–0,078 мм. Характерной особенностью состояния илов является резкое увеличение в них количества частиц, отвечающих размерности физической глины (< 0,01 мм). Если в фоновом аллювии ее доля обычно не превышает 1–3,5%, то в илах она достигает 10–32%.

Гранулометрический состав является важной характеристикой техногенных илов, поскольку определяет многие их физические и химические свойства, мин-

ралогические и геохимические особенности, интенсивность накопления ими тяжелых металлов, оказывает влияние на направленность процессов вторичного преобразования отложений и перераспределения связанных с ними полигонов. Не менее важным является и знание распределения тяжелых металлов в разных гранулометрических фракциях техногенных илов, что дает представление о роли каждой размерной фракции в их накоплении в отложениях в целом. Эти данные необходимы также для оценки потенциальной подвижности связанных с илами металлов, для выявления важнейших процессов вторичного перераспределения последних в ходе русловой миграции, для обоснования способов и технологий рекомендации загрязненных илов и их постследующего обезвреживания).

Для распределения тяжелых металлов в природном русловом аллювии, как показывают имеющиеся данные, обычно характерно увеличение удельных концентраций от грубых к более тонким фракциям отложений [1–3]. Еще более резко эта закономерность проявляется в техногенных илах. Так, анализ распределения широкой группы металлов в гранулометрическом спектре техногенных илов, формирующихся в р. Пахре (правый приток р. Москвы) ниже г. Подольска (крупный промышленный центр Московской области), показал, что практически все они также отличаются направленным ростом их удельных концентраций от фракции песка к фракции глины, которая является основным концентратором большинства изученных химических элементов (табл. 1) [8–10].

Таблица 1

**Распределение металлов в гранулометрических фракциях
техногенных илов р. Пахры**

Металл	Фракции, мм						Отношение		
	I 1–0,25	II 0,25–0,10	III 0,10–0,01	IV 0,01–0,005	V <0,005	II : I	III : I	IV : I	V : I
Al	18400	0,8	26900	0,9	52800	1,8	75600	1,8	87000
Mn	250	3,1	344	2,5	448	1,2	492	0,8	472
Fe	42800	24	57400	24	85800	36	18200	8,7	15400
Ti	305	0,9	663	2,7	2617	1,9	3414	1,5	4671
V	28	2,8	24	1,7	45	1,4	70	1,2	116
Cr	108	6,8	110	37	350	6	429	5,1	449
Ni	86	2,8	97	7,5	154	6,2	274	7	353
Zn	218	1,8	321	2,8	422	3,5	511	2,1	570
Ag	1,99	3	1,58	4	3,7	8	4,7	6,7	4,6
Sn	66	22	58	18	143	24	256	13,5	261
Hg	0,083	83	0,04	40	0,26	5,2	0,22	1,1	0,5
Pb	182	6,5	212	16,3	431	19,6	761	23	914

Примечание. C – удельное содержание во фракции, мг/кг; Kc – коэффициент концентрации относительно содержания в данной фракции отложений выше города (относительно местного фона).

Исключение составляют железо, для которого более меньше концентрации установлены для тонких фракций техногенных илов (основной концентратор этого металла в илах – фракция крупного алеврита 0,10–0,01 мм), и ртуть, более высокие уровни, которой наблюдаются во фракции 0,25–0,1 мм (мелкий песок).

Техногенные геохимические аномалии (фиксируемые увеличением значений коэффициентов концентрации K_C относительно местного фонового содержания в конкретной фракции отложений) большинства изученных металлов проявились за счет увеличения их удельных концентраций практически во всех выделенных фракциях отложений. Исключение составляют алюминий, титан и марганец. В частности, содержания (по сравнению с местным фоном) алюминия в песчаных фракциях и титана в грубом песке практически не изменились, а концентрации марганица во фракциях менее 0,01 мм, наоборот, заметно понизились. В сравнении с местным фоном наиболее сильно возросли концентрации ванадия, марганица и ртути – в грубом песке, титана и хрома – в мелком песке, железа, цинка, серебра и олова – в крупном алевrite, свинца – в мелком алевrite, алюминия – в глинистой фракции. Для никеля аномалии практически равной интенсивности проявились во фракциях менее 0,25 мм. Следует отметить своеобразное распределение аномалий, которых проявились в грубых (песчаных) фракциях. В нативных условиях на крупных частицах ила (при исследовании его образцов под бинокуляром) наблюдалось своеобразное напыление коллоидных частиц, что, очевидно, является следствием сорбционных процессов. Не исключено, что эти частицы (не разрушенные в ходе гранулометрического анализа, осуществляемого без использования жестких реагентов), обогащенные металлами, и создают отмеченный эффект, в результате чего интенсивность проявления аномалий в крупных фракциях илов более значительна. Кроме того, определенная часть крупных частиц илов формируется в результате коагуляции тонкой взвеси (обогащенной ртутью), что особенно характерных для близких зон воздействия источников загрязнения [6].

Рассмотрение баланса распределения металлов в гранулометрическом спектре техногенных илов р. Пахры показало, что практически для всех из них основным носителем является фракция крупного алеврита (0,10–0,01 мм), с которой связано до 50–70% их валового количества. Это, с одной стороны, обусловлено высокой долей данной фракции в илах (очевидно, как следствие поступления техногенной взвеси со сточными водами и поверхностным стоком с освоенных территорий), с другой – достаточно высокими удельными концентрациями в ней металлов. Показательно, что выше города с этой фракцией (количество которой в среднем составляет 20%) связано до 75–80% от валового количества металлов в русловых отложениях. Кроме того, по сравнению с местным фоном существенно возрастает значение (как носителя химических элементов) фракции 0,25–0,10 мм. Так, если в речных отложениях выше города на долю этой фракции (доминирующей на этом участке в русловых отложениях – до 43–47%) обычно приходится не более 10–15% от валового количества металлов, то в зоне загрязнения с ней связано до 20–30% от общего количества металлов в илах (относительное количество этой фракции в техногенных илах составляет обычно не более 30%). На долю фракций песка в техногенных илах приходится в среднем по 10–20% валового содержания элементов, накапливающихся в илах. Таким образом, основным концентратором металлов в техногенных илах (и фоновом аллювии) обычно является фракция

глины, основным их носителем – фракция крупного алеврита. Важно отметить, что удельные валовые концентрации металлов в техногенных илах многократно выше, нежели в фоновом аллювии.

В техногенных илах р. Инсар в зоне влияния г. Саранска (столицы и крупный промышленный центр Республики Мордовии) наиболее высокие концентрации с металлов установлены во фракциях мельче 0,25 мм (табл. 2) [6]. По сравнению с местным фоном (выше г. Саранска, створ с. Зыково) именно в этих фракциях наиболее интенсивно проявились и техногенные аномалии. В красовой части промежуточной зоны загрязнения (уже в р. Аллатырь, в районе г. Арлатова) основными концентраторами металлов в илистых и песчаных разновидностях русловых отложений также являются фракции менее 0,25 мм. Даже в более крупном волотоке (в р. Суре) на значительном удалении (~ 140 км) от основного источника загрязнения (г. Пензы) фракции мельче 0,25 мм являются основными концентраторами металлов во всех литологических разновидностях русловых отложений. Исключение составляют разнозернистые пески, в которых максимальные удельные концентрации меди и цинка приурочены к фракции 0,50–0,25 мм.

Таблица 2

Металлы в гранулометрических фракциях донных отложений р. Инсар, мг/кг

Место отбора проб	Никель			Цинк			Кадмий			Свинец		
	I	II	III	I	II	III	I	II	III	I	II	III
с. Зыково (местный фон)	7	10	15	9	40	51	–	–	–	10	20	25
Усть руч. Никитинский	19	48	68	50	80	100	250	551	641	11	22	150
5 км ниже	20	24	35	45	78	85	225	231	251	12	20	75
с. Аяненково	6	10	42	20	88	102	209	219	311	11	22	51

Примечание. Размер фракций, мм: I – 1–0,5; II – 0,5–0,25; III – < 0,25.

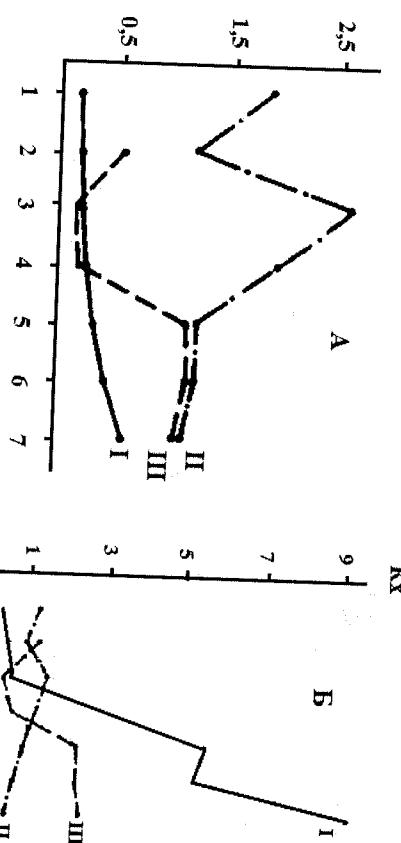
В табл. 3 приведены данные о распределении ртути в различных гранулометрических фракциях техногенных илов и фонового аллювия р. Нуры [4, 5, 7]. Здесь в р. Нура в период исследований масштабно были распространены техногенные илы, выстилающие значительные участки речного русла на протяжении почти 100-км участка ниже г. Темиртау (Центральный Казахстан), в котором функционировал химический завод, использующий ртуть в своем технологическом цикле (производство ацетальдегида) [5, 14]. Общие потери ртути в окружающую среду за многолетний период функционирования этого производства оцениваются более чем в 1200 т.

Руть в различных гранулометрических фракциях почв и отложений

Расстоя- ние от Горизонта ГКС, км	Грубоозернистый песок, 2-1 мм			Крупный песок, 1-0,5 мм			Средний песок, 0,5-0,25 мм		
	Мг/кг	%	Мг/кг	%	Мг/кг	%	Мг/кг	%	
<i>Текущие типы ниже 2. Тенциртмау</i>									
3	2-20	100	0,4	600	3,02	1000	90,10		
	20-40	1000	5,44	500	3,25	1000	7,84		
	40-60	300	1,47	600	3,53	600	66,90		
9	60-80	300	0,69	100	0,25	500	28,14		
	100-120	1500	1,64	1000	1,11	1000	45,61		
	120-140	100	1,84	300	2,93	300	3,42		
32	40-60	-	-	50	3,71	10	5,81		
	80-100	-	-	4	1,58	3	1,35		
	120-140	-	-	1,2	2,42	0,5	1,13		
105	20-60	-	-	1,2	8,65	0,45	11,02		
	20-40	-	-	4	2,20	1,3	10,26		
	90-120	-	-	0,35	25,94	0,28	27,94		
<i>Рукодой айногай</i>									
Фон	0-20	0,010	0,72	0,031	20,21	0,12	41,15		
<i>Окончание таблицы 3</i>									
Горизонт, см	Мелкий песок, 0,25-0,1 мм	Тонкий песок, 0,1-0,063 мм	Алеврит, 0,063-0,004 мм	Глина, < 0,004 мм					
	Мг/кг	%	Мг/кг	%	Мг/кг	%	Мг/кг	%	
	<i>Технологические шлифы ниже 2. Температура</i>								
3	2-20	100	1,27	100	2,62	100	0,62	100	1,97
	20-40	400	4,26	300	7,96	500	52,95	400	18,3
	40-60	600	9,31	300	9,37	200	1,52	400	7,90
9	60-80	500	31,38	300	20,79	200	9,96	100	8,79
	100-120	1000	5,21	500	39,61	500	2,61	200	4,21
	120-140	300	12,92	300	6,65	300	48,9	400	23,34
32	40-60	20	13,41	100	17,81	100	11,31	100	47,95
	80-100	42	23,71	50	10,88	60	5,6	200	56,88
	120-140	3	9,0	20	22,24	42	5,41	100	59,80
105	20-40	3,5	19,01	1,4	8,91	1,2	5,12	5	47,29
	90-120	0,29	28,47	3,5	7,53	5	7,42	8	46,12
									18,24
<i>Рукодой айногай</i>									
Фон	0-20	0,26	5,39	0,50	2,83	0,46	1,55	0,80	28,15

— присоединение, мл^{-1} — удельная концентрация ртути в фракции, %; ГКС — Главная канава стоков, по которой сточные воды поступают в р. Нуру.

С_Ф / С_Г



С_Г / С_{ГрФ}

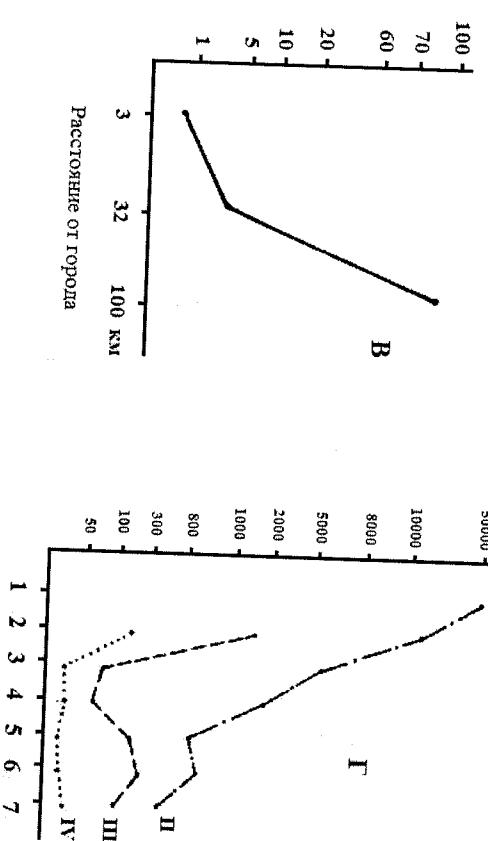


Рис. 1. Распределение ртути в гранулометрическом спектре лонных отложений р. Нуры.

I – фон, II – Главная канава стоков (ГКС), III – р. Нура, 9 км ниже ГКС,

IV – р. Нура, 32 км ниже ГКС,

A: С_Ф – удельная концентрация во фракциях, С_Г – удельная концентрация в фракции глины;

B: С_Г – удельное содержание ртути во фракции к валовому;

В: С_Г – интенсивность концентрирования (K_x) удельных концентраций ртути в разных фракциях относительно фона.

Таким образом, в техногенных речных илах геохимические аномалии изученных тяжелых металлов проявлялись (с разной степенью интенсивности) за счет увеличения их удельных концентраций во всех выделяемых гранулометрических фракциях. Практически все изученные тяжелые металлы характеризуются направлением ростом их удельных концентраций (и, как правило, степени антрацит-концентратом металлов).

Исполнение составляет железо (основной концентратор – мелкий или средний песок), что обусловлено особенностями структурно-агрегатного состава техногенных илов. В

структурно-агрегатного состава техногенных илов, что обусловлено вы-

рит, с которым связано до 50–70% их валового содержания, что обусловлено высокими концентрациями металлов в отложениях и относительно высокими удельными концентрациями металлов в ней. Для ртути основным носителем (в зависимости от удаления от источника загрязнения и горизонта илов) являются фракции среднего или мелкого песка, иногда – тонкого песка или алевриита.

Литература

1. Кузнецов В.А. Геохимия аллювиального литогенеза. – Минск: Наука и техника, 1973. – 280 с.
2. Лазаренко А.А. Литология аллювия равнинных рек гумидной зоны. – М.: Наука, 1964. – 236 с.
3. Лунев Б.С. Дифференциация осадков в современном аллювии. Пермь: Издво Пермского ун-та, 1967. – 333 с.
4. Янин Е.П. Эколохимическая оценка загрязнения реки Нуры ртутью. – М.: ИМГРЭ, 1989. – 43 с.
5. Янин Е.П. Ртуть в окружающей среде промышленного города. – М.: ИМГРЭ, 1992. – 169 с.
6. Янин Е.П. Техногенные речные илы в зоне влияния промышленного города (формирование, состав, геохимические особенности). – М.: ИМГРЭ, 2002. – 100 с.
7. Янин Е.П. Химический состав и минералогические особенности техногенных илов реки Нуры. – М.: ИМГРЭ, 2004. – 22 с.
8. Янин Е.П. Техногенные илы в реках Московской области (геохимические особенности и экологическая оценка). – М.: ИМГРЭ, 2004. – 95 с.
9. Янин Е.П. Гранулометрический состав техногенных речных илов и его эколого-геохимическая роль // Прикладная геохимия. Вып. 7. Кн. 2. – М.: ИМГРЭ, 2005. с. 281–288.
10. Янин Е.П. Особенности гранулометрического состава русловых отложений малой реки в зоне влияния промышленного города // Изв. вузов. Геология и разведка, 2009, № 3, с. 69–74.
11. Янин Е.П. Техногенные речные илы (вещественный состав, геохимические особенности, экологическая оценка) // Экологическая экспертиза, 2013, № 1, с. 2–196.
12. Янин Е.П. Оценка влияния промышленного города на формирование гранулометрического состава лонных отложений малых рек // Экологическая экспертиза, 2017, № 6, с. 2–13.
13. Янин Е.П., Разенкова Н.И., Журавлев М.Г. Техногенные илы – потенциальный источник вторичного загрязнения речных систем // Геоэкологические исследования и охрана нефти, 1992, вып. 1, с. 43–52.
14. Heavens S., Pyshnenko M.A., Tanton T.W., Ullrich S.M., Yannin E.P. Mercury in the River Nuura and its floodplain, Central Kazakhstan: I. River sediments and water // Sci. Total Environ., 2000, 260, № 1–3, p. 35–44.