

# ТЕХНОГЕННЫЕ ГЕОХИМИЧЕСКИЕ АНОМАЛИИ В ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ РЕК И ПРИЕМЫ ИХ ВЫЯВЛЕНИЯ И ОЦЕНКИ

*К. г.-м.н. Е.П. Янин*

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

Предлагаемые подходы к выявлению техногенных геохимических аномалий и оценке техногенных геохимических ассоциаций, фиксируемых речными отложениями (особенно техногенными речными илами), могут эффективно применяться при эколого-геохимических и санитарно-гигиенических исследованиях, при инженерно-экологических изысканиях на реках в самых разнообразных условиях, а также при проведении оценок воздействия на окружающую среду и при экологических экспертизах. Знание состава и особенностей техногенных геохимических ассоциаций необходимо также при осуществлении поисково-разведочных геохимических работ в хозяйственно освоенных регионах.

Донные отложения поверхностных водотоков традиционно используются в качестве индикатора для выявления состава, интенсивности и масштаба техногенного загрязнения. В существенной мере это обусловлено тем, что русловые отложения, как важнейшие компоненты речных систем, являются конечным звеном местных ландшафтных сопряжений, в силу чего их состав отражает геохимические особенности водосборных территорий. Особенно ярко подобная зависимость проявляется в бассейнах малых рек, которые служат основными приемниками разнообразных сточных вод и загрязненного промышленными выпадениями, отходами и агроメリорантами поверхностного стока с освоенных территорий [20, 26], что приводит к формированию в реках техногенных илов – основных концентраторов многих загрязняющих веществ [19, 27, 30, 31]. Изучение химического состава донных отложений рек применяется при проведении эколого-геохимических исследований, при инженерно-экологических изысканиях, при санитарно-гигиенических оценках, выполняемых различными службами, организациями и исследователями в зонах влияния разнообразных источников загрязнения, в промышленно-урбанизированных районах, в городских агломерациях, в пределах речных бассейнов, административных образований и т. д. Очень часто такое изучение основывается не на площадных геохимических съемках, предполагающих систематический отбор проб донных отложений с заданной плотностью, определяемой масштабом картирования, а на их выборочном опробовании. Анализ публикаций показывает, что методические приемы подобных исследований обоснованы еще недостаточно полно. Трудности, с которыми сталкиваются практические работники, обычно возникают как при организации опробования, так и при анализе и интерпретации полученных фактических данных. С указанной точки зрения действенным представляется выявление техногенных геохимических аномалий и анализ характеризующих их техногенных геохимических ассоциаций.

Техногенные геохимические аномалии, формирующиеся в донных отложениях загрязненных рек, в большинстве случаев отличаются полиэлементным составом, т. е. повышенным (аномальным) накоплением определенной группы химических элементов. Такую группу химических элементов

тов, характеризующую состав геохимической аномалии (по сути, состав техногенного загрязнения) и, соответственно, геохимический (миграционный) поток, связанный с источником или несколькими источниками техногенного воздействия на исследуемый водоток, называют техногенной геохимической ассоциацией [15, 19, 21, 22]. В пространственном отношении геохимическая ассоциация может характеризовать объект исследования в целом, его часть или конкретную точку опробования. В предлагаемом обобщении обоснованы методические приемы выявления и анализа техногенных геохимических ассоциаций в речных отложениях и систематизированы показатели, используемые для их характеристики.

В экологической геохимии при оценках распространенности химических элементов в донных отложениях чаще всего используют их удельную распространенность, относительную распространенность и (реже) парциальную (частичную) распространенность. Для характеристики удельной распространенности используют массовые (например, г/т, мг/кг, мкг/г, в % от массы и т. п.), отражающие общее (или валовое) содержание (общую концентрацию) химического элемента в данном геологическом теле (в донных отложениях).

Для выражения относительной распространенности химических элементов применяют коэффициенты, в основе которых лежит коэффициент распределения, т. е. (в нашем случае) величина отношения содержаний данного элемента в сравниваемых между собой взаимосвязанных компонентах (донных отложениях). Именно таким коэффициентом является кларк концентрации ( $K_c$ ), в свое время предложенный В.И. Вернадским [4] для характеристики относительной распространенности химических элементов и представляющий собой отношение содержания какого-либо элемента в рассматриваемом природном компоненте (например, в речных отложениях) к его кларку (среднему содержанию в земной коре). В экологической геохимии для оценки относительной распространенности используется коэффициент концентрации ( $K_c$ ), представляющий собой отношение установленной концентрации элемента к его фоновому содержанию (при значениях этого коэффициента больше единицы его иногда называют коэффициентом накопления или коэффициентом аномальности; при значениях меньше единицы – коэффициентом рассеяния). Если, например, в донных отложениях изученного участка реки параметры распределения валовых содержаний химического элемента (или группы элементов) достоверно отличаются (т. е. больше или меньше) от его (их) фоновых концентраций (или от кларка), то говорят о геохимической аномалии. В эколого-геохимических исследованиях под фоновой концентрацией (фоновым содержанием) химического элемента понимается его содержание в каком-либо компоненте (например, в донных отложениях) относительно однородного в ландшафтно-геохимическом отношении природного участка, не испытывающего прямого техногенного воздействия [19]. На практике для этой цели обычно исследуются донные отложения участков речной сети (обычно в ее верховьях), получающих питание водой и осадочным материалом из природных источников.

Необходимо отметить, что в настоящее время для оценки удельной распространенности химических элементов в различных компонентах окружающей среды применяются также безразмерные единицы, что предоставляет определенные удобства, особенно при сравнении химического состава различных по фазовому состоянию природных сред (например, воды и донных отложений). Наиболее известными из таких единиц являются ppm (part per million parts – часть на миллион частей, т. е. одна миллионная доля,

что соответствует одной десяти тысячной процента относительного содержания) и ppb (part per billion parts – часть на миллиард частей, т. е. одна миллиардная доля). В отечественной научной литературе вместо аббревиатур ppm и ppb иногда используют, соответственно, обозначения ч/млн и ч/млрд. Между весовыми (процентными) показателями и безразмерными единицами существует пропорциональная связь, что позволяет достаточно легко переходить от одних к другим (например,  $1 \text{ ppm} = 1 \text{ мг/кг} = 1 \text{ г/т} = 1 \text{ мкг/г} = 10^{-4}\%$ ;  $1 \text{ ppb} = 1 \text{ мкг/кг} = 1 \text{ мг/т} \approx 1 \text{ мкг/л} \approx 1 \text{ мкг/дм}^3 = 10^{-7}\%$  и т. д.).

Парциальное (частичное) содержание химического элемента в каком-либо природном компоненте, по Дж. Фортескью [24], представляет собой часть от его общего содержания, которая извлекается из образца (пробы), отобранного и обработанного по стандартной методике с использованием, например, специальных экстрагирующих растворов единого состава в течение определенного времени, при заданных температурах (и других условиях). Таким образом, парциальное содержание – это удельное или относительное содержание какой-либо формы нахождения (в общепринятом понимании этого термина) химического элемента в исследуемом объекте (компоненте). Например, валовое содержание свинца в донных отложениях достигает 100 мг/кг (т. е. 100 ppm), парциальное содержание его сульфидной формы составляет 10 мг/кг (10 ppm или 10% от вала). На практике, особенно с точки зрения экогеохимии и экотоксикологии, рационально различать подвижные, относительно подвижные и прочносвязанные формы нахождения химических элементов (и отвечающие им парциальные содержания). В данном случае под «подвижностью» понимается способность элементов относительно активно включаться в миграционные потоки (например, переходить в растворенное состояние при соответствующих изменениях условий среды, усваиваться живыми организмами и включаться в пищевые цепи и т. д.). Для преобразования прочносвязанных форм необходимо более длительное время их нахождения в гипергенных условиях или более резкие изменения последних, либо участие какого-то специфического фактора (например, кислотных дождей). «Относительно подвижные формы нахождения» занимают промежуточное положение. Естественно, чем выше парциальное содержание подвижных форм (вместе с их относительным количеством от вала) того или иного химического элемента в донных отложениях, тем более высока его потенциальная экологическая и токсикологическая опасность. В настоящее время разработаны и применяются различные методические приемы (различные аналитические процедуры) выделения форм нахождения химических элементов из горных пород, почв, донных отложений и других подобных образований, главными из которых являются методы химического фракционирования, основанные на селективной однократной или последовательной (многократной) экстракции. Обзор этих приемов приведен в работе [37].

Принципиальным является тот факт, что техногенное воздействие обуславливает изменение не только валовых содержаний элементов, например, в донных отложениях, но и приводит к трансформации их форм нахождения (трансформации баланса форм нахождения). Более того, иногда валовые содержания химического элемента в зонах техногенного загрязнения практически не отличаются от фоновых концентраций, однако при этом существенно изменяются его формы нахождения (баланс форм нахождения), что, безусловно, также представляет собой явление, аномальное по отношению к фоновым условиям (табл. 1). Так, в рассматриваемом примере валовые концентрации кобальта в пределах и ниже г. Саранска (участки II и III)

практически такие же, как в фоновых условиях. Однако в зоне загрязнения происходит трансформация баланса выделяемых групп форм нахождения этого металла. В частности, ниже сброса сточных вод в техногенных илах резко снижается доля органоминеральных форм кобальта (его соединений, извлекаемых перекисью водорода) и, соответственно, возрастает относительное содержание прочносвязанных («остаток») и, в меньшей степени, легкоподвижных (извлекаемых ацетатно-буферной смесью) форм этого металла. Ниже сброса сточных вод с городских очистных сооружений в техногенных илах заметно увеличивается доля кобальта, представленного легкоподвижными формами. В общем случае в техногенных илах (участки II и III) баланс выделяемых групп форм существенно отличается от их соотношения, установленного для фонового аллювия. Отсюда следует, что геохимическая аномалия – это не только отличие общего (валового) содержания химических элементов от их фоновых концентраций, что, в частности, подчеркивается в ГОСТ'e 28492-90 [9]. Здесь термин геохимическая аномалия определяется как часть геологического пространства (геологического объекта), которой свойственны аномальные (т. е. отличные от фоновых) значения геохимического показателя, под которым понимается не только удельное содержание элемента, но и любая другая аналитически установленная или рассчитанная величина, используемая для количественной или качественной характеристики изучаемых геологических объектов.

Таблица 1

**Содержание и относительная доля извлечения кобальта  
ацетатно-буферной смесью (А)  
и перекисью водорода (Б) из фонового аллювия и техногенных илов р. Инсар [31]**

Участок реки	Вал, мг/кг	А		Б		Остаток	
		мг/кг	%	мг/кг	%	мг/кг	%
I	30	3,9	13	17	57	9,2	30
II	35	6,3	18	3,1	9	25,6	73
III	30	10	33	12	40	8	27

*Примечание:* мг/кг – парциальная распространенность конкретной формы; % – ее доля от валового содержания; участки отбора проб: I – р. Инсар (фоновый участок); II – р. Инсар, 0,5 км ниже ручья Никитинского, по которому осуществляется сброс промышленных сточных вод центральной промышленной зоны г. Саранска; III – р. Инсар, 25 км ниже устья ручья (ниже городских очистных сооружений).

Тем не менее традиционно наиболее пристально изучаются геохимические аномалии, выделяемые по уровням валового содержания химических элементов. При этом в центре внимания находятся так называемые (в терминологии А.И. Перельмана [12]) «положительные геохимические аномалии», когда концентрации элемента (элементов) достоверно превышают фоновые содержания (или, например, кларк). В меньшей степени исследуются «отрицательные геохимические аномалии», когда концентрации элементов меньше их фоновых содержаний (меньше кларка). С позиций экологической геохимии многозначные термины «положительная» и «отрицательная» являются ложно ориентирующими, поскольку первый наводит на мысль о том, что данное явление обладает некими «хорошими, полезными экологическими качествами», а второй – свидетельствует о «пло-

хих экологических качествах». Возможно, именно поэтому они и не нашли широкого практического применения и требуют более строгого терминологического оформления. (Может быть, в первом случае надлежит говорить об геохимических аномалиях накопления, геохимических аномалиях концентрации, во втором – об геохимических аномалиях разубоживания?)

Как правило, именно в случае с положительными геохимическими аномалиями, наиболее свойственных техногенным ландшафтам, и пишут о техногенном загрязнении, а участки биосферы, где наблюдаются такие аномалии, называют зонами техногенного загрязнения. Обоснованно считается, что различные характеристики «положительных аномалий», отражающие состав и параметры техногенного загрязнения, в конечном счете определяют качество окружающей среды. О таких техногенных геохимических аномалиях (аномалиях накопления, аномалиях концентрации) и пойдет речь ниже.

Необходимо отметить, что термины «техногенная геохимическая аномалия» и «зона техногенного загрязнения» некоторыми исследователями (вполне справедливо) не рассматриваются как синонимы. Например, в пространственном отношении под зоной загрязнения может подразумеваться часть ландшафта (часть территории), в пределах которой загрязняющие вещества достигают концентраций, оказывающих неблагоприятное влияние на живые организмы, или, говоря иначе, в пределах зоны загрязнения содержания поллютантов в том или ином компоненте стабильно превышают гигиенические (экологические) нормативы. В свою очередь, часть ландшафта, в пределах которой наблюдается стабильное превышение фоновых содержаний элементов, но не фиксируется нарушения существующих нормативов, называют зоной влияния (или зоной воздействия) источника загрязнения.

В настоящее время формализованная оценка экологической или санитарно-токсикологической опасности уровней содержания химических элементов в окружающей среде проводится путем сравнения их реальных концентраций в исследуемом природном компоненте с нормативными уровнями, определяющими безопасные условия существования живых организмов (прежде всего, человека). В нашей стране для этих целей чаще всего применяют показатели существующей системы санитарно-гигиенического нормирования (ПДК – предельно допустимая концентрация, ОДК – ориентировочно допустимая концентрация, МДУ – максимальный допустимый уровень и т. д.). Однако для донных отложений подобные нормативы отсутствуют, а практикуемое использование гигиенических нормативов, разработанных для почв, вряд ли оправдано. Как известно, гигиеническое нормирование химических веществ в почве осуществляется с применением специфических только для данного компонента имитационного модельного почвенного эталона и показателей вредности [7]. Бессмысленно и использование для подобных целей ПДК химических элементов в воде, что, как не странно, иногда применяется на практике (особенно в производственных отчетах).

В известных «Критериях...» [11] для оценки степени химического загрязнения поверхностных водотоков рекомендуется использовать коэффициент донной аккумуляции (КДА), представляющий собой частное от деления концентрации поллютанта в донных отложениях на его концентрацию в воде: при КДА, равного  $n \cdot 10$ , состояние поверхностных вод характеризуется как относительно удовлетворительное, при  $n \cdot 10^3 - n \cdot 10^4$  – фиксируется чрезвычайная экологическая ситуация, при КДА  $> n \cdot 10^4$  – экологическое бедствие. Не совсем понятно, какую ситуацию мы будем иметь при

КДА =  $n \cdot 10^2$  (это, впрочем, может быть объяснено опечаткой), но главное, пожалуй, в том, что использование данного показателя в качестве оценочного на практике нередко становится бессмысленным. Это, в частности, иллюстрируется табл. 2, из которой следует, что если содержания химических элементов в донных отложениях реки равны их кларкам в осадочных породах (достаточно типичная в природных условиях ситуация), а концентрации в воде – средним содержаниям в водах зоны гипергенеза (также не менее типичная ситуация), то значения КДА свидетельствуют либо о чрезвычайной экологической ситуации, либо об экологическом бедствии, свойственных данному гипотетическому водотоку, отличающегося, по сути, природными уровнями распределения в его компонентах химических элементов.

Аналогичные результаты получаются и при использовании КДА для оценки реально наблюдаемых распределений химических элементов в воде и донных отложениях. Так, из табл. 3 следует, что фоновые участки реки, где отсутствуют прямые источники техногенного загрязнения, характеризуются экологическим бедствием (в связи с загрязнением хромом и никелем) или чрезвычайной экологической ситуацией (в связи с загрязнением свинцом), тогда как установившиеся уровни химических элементов находятся в пределах известных их фоновых и глобальных параметров распределения.

Сравнение ПДК химических элементов в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования с их средними содержаниями (кларками) в водах зоны гипергенеза показывает также (см. табл. 2), что существующие гигиенические нормативы разрабатываются без учета реальных уровней содержания элементов (и их соотношения) в природных водах, или, наоборот, приводимые кларки не отражают истинных параметров абсолютной распространенности элементов. Например, низкие уровни ПДК (или, наоборот, завышенные средние концентрации в водах зоны гипергенеза?) характерны для бериллия, марганца, лития, кадмия и ряда других элементов. Химические элементы, относящиеся к одному классу опасности, отличающиеся одним и тем же лимитирующим показателем вредности и даже обладающие практически равными величинами токсической или летальной дозы, обладают совершенно разным (с точки зрения возможности превышения ими уровня ПДК в условиях техногенного загрязнения) «запасом прочности». Известно, что многие компоненты химического состава природных вод находятся между собой в определенной парагенетической связи, что отражается в определенных коэффициентах пропорциональности между концентрациями близких по физико-химическим свойствам элементов. Не исключено, что существование подобной связи должно учитываться и системой ПДК. Безусловно, назрела необходимость ревизии как существующих ПДК, так и известных параметров глобальной распространенности химических элементов в природных водах. В последнем случае, судя по всему, необходим тщательный анализ химико-аналитических методов, послуживших основой для получения фактических данных, используемых при расчетах показателей глобальной абсолютной распространенности химических элементов в гидросфере и ее частях. В любом случае при разработке нормативов для оценки санитарно-гигиенического и тем более экологического состояния и интенсивности загрязнения поверхностных вод необходимо учитывать природные особенности водных объектов и их водосборных территорий [38].

**ПДК в воде водных объектов, средние концентрации химических элементов  
в водах зоны гипергенеза и значения КДА**

Элемент	Лимитирующий показатель вредности*	Класс опасности [13]	ПДК, мг/л [13]	Воды зоны гипергенеза, мг/л [25]	ПДК/среднее содержание в зоне гипергенеза	КДА
Бериллий	с.-т.	1	0,0002	0,00019	1,05	15800
Марганец	орг. окр.	3	0,1	0,0545	1,8	12300
Литий	с.-т.	2	0,03	0,013	2,3	4600
Фтор	с.-т.	2	1,5	0,48	3,1	1040
Кадмий	с.-т.	2	0,001	0,00024	4,2	1250
Барий	с.-т.	2	0,1	0,0183	5,5	43700
Титан	общ.	3	0,1	0,0174	5,7	258600
Бор	с.-т.	2	0,5	0,0779	6,4	1280
Свинец	с.-т.	2	0,03	0,00297	10	6730
Ртуть	с.-т.	1	0,0005	0,0000411	12	9730
Селен	с.-т.	2	0,01	0,00072	14	830
Нисобий	с.-т.	2	0,01	0,00045	22	44440
Цинк	общ.	3	1	0,0414	24	1930
Никель	с.-т.	3	0,1	0,00358	28	26530
Мышьяк	с.-т.	2	0,05	0,00146	34	4520
Стронций	с.-т.	2	7	0,183	38	2460
Сурьма	с.-т.	2	0,05	0,00068	73	2940
Ванадий	с.-т.	3	0,1	0,00134	75	97000
Молибден	с.-т.	2	0,25	0,00175	143	1140
Медь	орг. привк.	3	1	0,00558	179	10200
Серебро	с.-т.	2	0,05	0,00026	192	380
Кобальт	с.-т.	2	0,1	0,00039	256	51200
Вольфрам	с.-т.	2	0,05	0,00003*	1666	66600

*Примечание:* Лимитирующий показатель вредности: с.-т. – санитарно-токсикологический; общ. – общесанитарный; орг. окр. – органолептический (изменяет запах воды); орг. привк. – органолептический (придает воде привкус); класс опасности: 1 – чрезвычайно опасные, 2 – высокоопасные, 3 – опасные; \* – среднее содержание в речных водах [8]. КДА – коэффициент донной аккумуляции (отношение кларка осадочных пород, приводимых в [6], к среднему содержанию элементов в водах зоны гипергенеза).

**Содержание металлов в донных отложениях и воде  
фоновых участков р. Инсар (Мордовия) и значения КДА**

Металл	Концентрации, ppm [30]		КДА	Состояние поверхностных вод, по [11]
	Отложения	Вода		
Хром	62	0,003	20666	Экологическое бедствие
Никель	35	0,0026	13462	Экологическое бедствие
Свинец	17	0,0022	7727	Чрезвычайная ситуация

Тем не менее в прикладной и экологической геохимии в качестве минимально-аномальных содержаний широко практикуется использование показателей глобальной распространенности химических элементов, например, кларков земной коры, литосферы, горных пород, гидросферы и т. д. (табл. 4). Кларк, по выражению А.Е. Ферсмана, есть величайшая константа космической системы и данного химического элемента. По словам В.И. Вернадского, биогеохимическая организованность биосферы, ее химический состав должны рассматриваться как равновесия, подвижные, все время колеблющиеся в историческом и в геологическом времени около точно выражаемого среднего [5]. Таким «средним» и являются кларки, конечно, требующие дальнейшего уточнения. Не исключено, что кларки и другие глобальные показатели распространенности химических элементов определяют такие уровни их содержания в окружающей среде, которые априори безопасны для существования живых организмов [19]. Именно поэтому показатели глобальной распространенности химических элементов – наряду с фоновыми параметрами их распределения – очень часто применяются для подсчета относительной распространенности химических элементов на локальном и региональном уровне, т. е. с точки зрения прикладной геохимии являются минимально-аномальными содержаниями, а с позиций экологической геохимии – рассматриваются в качестве своеобразных природных эколого-геохимических нормативов. Более того, нормирование на кларки и другие глобальные показатели (наряду с использованием фоновых содержаний), возможно, должно стать своего рода обязательной процедурой при проведении прикладных эколого-геохимических исследований, направленных на оценку состояния и степени техногенного загрязнения окружающей среды и ее компонентов.

В настоящее время достаточно надежно установлено, что в основных типах горных пород, в существенной мере определяющих геохимические особенности фоновых ландшафтов, для большинства химических элементов характерно относительно равномерное пространственное распределение их концентраций (коэффициенты вариации обычно составляют 30–60%), лишь иногда наблюдается неоднородное и крайне неоднородное распределение (коэффициенты вариации 60–100%) [14]. Изучение распределения химических элементов в русловом аллювии фоновых участков малых и средних рек европейской части России и Центрального Казахстана свидетельствует в основном об их относительно равномерном пространственном распределении их концентраций (табл. 5). Отсюда следует, что валовые концентрации химических элементов в донных отложениях, которые примерно в 1,5 раза больше или меньше фоновых содержаний, типичных для данного бассейна реки, с большой долей уверенности могут быть отнесены к аномальным концентрациям. Данный уровень в определенной мере также сглаживает природную вариацию распределения химических элементов и возможные ошибки опробования и химико-аналитических исследований.



Таблица 4

## Средняя глобальная распространенность химических элементов, мг/кг

Элемент	Кларк литосферы [6]	Осадочные породы [6]	Осадочный слой верхней части земной коры [10]	Почвы мира [39]
Li	32	60	31	25
Be	3,8	3	1,9	0,3
B	12	100	64	20
F	660	500	470	200
P	930	770	720	800
Sc	10	10	12	7
Ti	4500	4500	4040	5000
V	90	130	100	90
Cr	83	100	62	70
Mn	1000	670	890	1000
Co	18	20	16	8
Ni	58	95	40	50
Cu	47	57	35	30
Zn	83	80	46	90
Ga	19	30	14	20
Ge	1,4	2	1,4	1
As	1,7	6,6	6,8	6
Se	0,05	0,6	0,24	0,4
Sr	340	450	290	250
Y	29	30	28	40
Zr	170	200	160	400
Nb	20	20	8,7	10
Mo	1,1	2	1,6	0,2
Ag	0,07	0,1	0,12	0,05
Cd	0,13	0,3	0,7	0,35
In	0,25	0,05	0,045	1
Sn	2,5	10	3,1	4
Sb	0,5	2	0,11	1
Cs	3,7	12	6,9	-
Ba	650	800	410	500
La	49	40	30	40
Yb	3,3	3	2	3
Hf	1	6	3,9	6
W	1,3	2	1,9	1,5
Hg	0,083	0,4	0,066	0,06
Tl	1	1	0,8/6	0,2
Pb	16	20	12	35
Bi	0,009	0,01	0,23	0,2

*Примечание:* Прочерк – данные отсутствуют; для Bi приводимые в таблице кларк литосферы и среднее содержание в осадочных породах, как уже не раз отмечалось в геохимической литературе, явно занижены; некоторые специалисты рекомендуют использовать кларк Bi, предложенный А.Е. Ферсманом (=0,1 мг/кг). Не исключено, что цифры, приводимые в [10], более адекватно отражают реальное содержание Bi в осадочных породах.

**Фоновые содержания химических элементов в донных отложениях рек Нуры (Центральный Казахстан) и Пахры (Московская область) [32, 33]**

Элемент	Нура		Пахра	
	мг/кг	V*	мг/кг	V*
Li	26	36	23	50
Be	2	56	1	47
B	11	19	48	41
Sc	1,1	42	2,6	38
V	168	30	75	73
Ti	1110	21	2960	29
Cr	51	62	51	40
Mn	221	37	635	48
Co	9,1	36	4,9	49
Ni	25	65	18	54
Cu	73	59	30	39
Zn	38	34	123	62
Ga	13,4	23	9	42
Y	3,5	26	18	45
Nb	3,5	27	10	35
Mo	1,6	49	0,83	65
Ag	0,05	37	0,04	68
Sn	3,7	26	4,7	63
Sb	1,3	77	3	80
W	1,5	85	1,8	90
Hg	0,044	68	0,03	65
Pb	32	11	29	44
Bi	0,4	90	0,25	95
Количество проб		59		85

\* Коэффициент вариации, %.

Выявление техногенных геохимических аномалий и анализ характеризующих их ассоциаций основаны на изучении геохимических выборок, т. е. совокупности значений концентраций химических элементов в донных отложениях, приуроченных к участку русла реки, испытывающему непосредственное воздействие источника (группы источников) загрязнения (предприятия, группы предприятий, промышленной зоны, города и т. д.). Для установления фоновых содержаний элементов формируется выборка из проб, отобранных в пределах речной сети вне зон прямого техногенного воздействия. Известно, что для большинства химических элементов, распределение концентраций которых в осадочных образованиях характеризуется коэффициентом вариации не выше 60%, выборка в 25–30 проб позволяет оценить параметры их распределения с относительной ошибкой не выше  $\pm 20\%$ , выборка в 12–15 проб – не выше  $\pm 30\%$  [2, 15]. Таким образом, для получения достаточно надежных характеристик техногенных геохимических ассоциаций число проб, включаемых в каждую выборку, должно быть не менее 30. Современные химико-аналитические методы позволяют определять в осадочных образованиях, подобных речным отложениям (в их отдельной пробе), валовые содержания очень широкого комплекса химических элементов.

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. [1, 3, 16]. В тех случаях, когда концентрации некоторых элементов в аналитических ведомостях точно не даны, а приводится, например, слово «следы» или вообще стоит прочерк, рекомендуется при вычислениях в качестве соответствующей концентрации брать значения, равные  $1/2$  предела чувствительности используемого анализа (аналитического метода).

Для характеристики техногенных геохимических ассоциаций в донных отложениях рек предлагается использовать комплекс следующих относительно простых показателей [33, 35].

1. Коэффициент концентрации химического элемента –  $K_C$  [18]; 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.

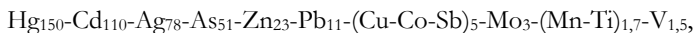
Коэффициент рассчитывается по формуле:

$$K_C = C_i / C_\phi,$$

где  $C_i$  – средняя концентрация  $i$ -го химического элемента, установленная для данной геохимической выборки,  $C_\phi$  – фоновое содержание этого элемента.

2. Формула геохимической ассоциации [15]; 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:



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 матриц в табличной форме.

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

4. Коэффициент среднего накопления химических элементов  $R_x$ , являющийся вариантом коэффициента накопления Р. Моксэма [40]; представляет собой среднее арифметическое суммы значений  $K_C$  элементов, входящих в техногенную геохимическую ассоциацию, и характеризует среднюю интенсивность полиэлементной геохимической аномалии; коэффициент рассчитывается по формуле:

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

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

5. Суммарный показатель загрязнения (показатель Ю.Е. Саета)  $Z_C$  [17]; 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.  $N_3$ ).

6. 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. 6). 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).

7. Показатель долевого участия химического элемента в геохимической ассоциации  $M_C\%$  [23]; отражает процентную долю участия химического элемента в ассоциации и используется для характеристики структуры последней. Показатель рассчитывается по формуле:

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

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

Рекомендуется рассчитывать данный показатель для элементов, доля участия которых в ассоциации в сумме превышает 50%. Для техногенных геохимических ассоциаций, фиксируемых донными отложениями рек, это, как правило, чаще всего 3–5 элементов.

8. Характеристики уровня техногенного загрязнения и его степени потенциальной санитарно-токсикологической опасности на основе ориентировочной шкалы (табл. 7).

Указанная шкала, разработанная на основе эмпирического материала, полученного при сопряженном изучении техногенных геохимических аномалий в донных отложениях рек 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.

**Классы опасности химических элементов, присутствующих в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования [13]**

Класс опасности		
1	2	3
(чрезвычайно опасные)	(высоко опасные)	(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.

**Ориентировочная шкала оценки загрязнения рек по интенсивности накопления химических элементов в донных отложениях [33]**

Z <sub>c</sub>	Z <sub>ст</sub>	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. Данная шкала разработана на исследовании распределения в донных отложениях, по крайней мере, 40 химических элементов, обычно определяемых спектральным методом, а также Hg, Sb, As и F, иногда Ti и Se, определяемых спектрометрами.

Геохимические ассоциации в донных отложениях водотоков бассейна Пахры (Московская область) [29, 34]

Промышленная нагрузка	Город	Ручей или река	Порядок значений Кс химических элементов				№	R <sub>x</sub>	Zc	Z <sub>ст</sub>	Mс%	
			> 100	100-30	30-10	3-1,5						
Комплексное производство	Подольск	Черный	Hg <sub>317</sub> -Ag <sub>150</sub>	Cd <sub>60</sub> -In <sub>53</sub>	Cu <sub>25</sub> -Ni <sub>25</sub> -Pb <sub>27</sub> -Sb <sub>15</sub> -Sb <sub>15</sub> -Se <sub>11</sub>	V-Zn-Cr-Nb-P-W-As-Bi-Sr-Ba	26	19,2	730	585	Hg(43), Ag(20)	
			-	Ag <sub>44</sub>	Cd <sub>14</sub> -Ge <sub>12</sub>	Zn-Se-Hg-Sb-Sr-As-Pb	P-Cu-Sc-Sr-Ti-Co-Bi-Ni-Ba	19	3,6	105	79	Ag(41), Cd(13), Hg(36)
Химическая промышленность	Бугово	Гвоздянка	-	-	Hg <sub>26</sub>	Sn-Ag-Sc-Cr-Ga-P-Pb-Mo	Ti-Co-Nb-Cu-Ba-V-Sr-Sc-As-F	19	2,7	70	42	Hg(74), Ag(14)
			Hg <sub>553</sub> -Ag <sub>107</sub>	Ni <sub>55</sub>	Cd <sub>25</sub> -Sr <sub>20</sub>	Cu	Pb-As-Se-Co-Bi	11	19,6	745	705	Hg(74), Ag(14)
Производство строительных материалов	Подольск	Плещеевский	-	-	Sn <sub>13</sub>	Ag-Cd-Cu-Ba-Co-Hg	Zr-Pb-Ni-Sc-Ti-V-Zn-Sr-P	16	2,1	46	18	Sn(27)
			-	-	Ag <sub>14</sub>	Hg-Cu-Ba-Pb-Co-P-Sr	Cd-Sc-Ni-V-Li-Zn-Ti-Ga-F	17	2,3	51	30	Ag(25)
Машиностроение	Подольск	Большинный	-	-	Ag <sub>25</sub> -Hg <sub>12</sub> -Zn <sub>11</sub>	Bi-Sr-Cu-Zn-Sc-Sn	Pb-Ga-Mo-Cr-P-F	15	2,9	76	46	Ag(33)
			Hg <sub>409</sub>	Ag <sub>46</sub>	-	Zn-Sr-Pb-Bi-Sc-Ba-Cd	Cu-Y-Co-Ni-Li-Cr-As-Se	17	13,2	490	470	Hg(83), Ag(9)
Вторцветмет	Львовский	Петрица	Hg <sub>180</sub> -Ag <sub>170</sub>	Pb <sub>34</sub> -Bi <sub>33</sub>	P <sub>14</sub> -Cu <sub>12</sub> -Zn <sub>11</sub>	Sb-Sn-Ba-Cd-F	Co-Ga-Cr-Sr-As	17	13,1	473	430	Hg(38), Ag(36)
			Ag <sub>457</sub> -Hg <sub>389</sub>	-	Cu <sub>17</sub>	Cd-Zn-Bi-P-Sr-Cr-Ni	Ba-Co-Pb-Sc-Zr-Mo-As-Se	18	23,7	907	869	Ag(50), Hg(43)
Легкая	Троицкий	Оранка	-	-	Hg <sub>15</sub>	Zn-Mo-Cu-Sr	Ni-Ag-Co-Nb-Sc-Li-Cr-Cd	13	2	39	23	Hg(36)
			-	-	-	Sn-Ag-Mo-	Sr-Ni-Zn-Mn-Hg-Be-Cu-Cd	11	1,5	21	13	-
Научные центры	Троицк	Незаянка	Ag <sub>198</sub>	Cd <sub>44</sub>	Hg <sub>15</sub>	Bi-Cu-Zn-P-Sn-Pb	Sr-Co-Ni-Ba-Sc-Cr-F-As-Se	18	8,2	288	270	Ag(68), Cd(15)
			Ag <sub>210</sub>	Bi <sub>56</sub> -Hg <sub>33</sub>	P <sub>14</sub>	Zn-Cu-Cr-Sc-Cd	Y-Sn-Ga-Nb-Ti-Zr-Yb-Sr-Mn-Ni-Co-Se-As-F	23	9,8	354	310	Ag(69), Bi(15)
Аэропорты	Внуково	Ликово	-	-	Hg <sub>29</sub>	Bi-P-Cu-Mo-Zn-Cr-Ga	Nb-Ni-Co-Ti-Zr-Y-Sn-Cd	17	3,7	110	88	Ag(41), Hg(25)
			Ag <sub>1250</sub> -Bi <sub>100</sub>	C <sub>49</sub>	Ag <sub>27</sub> -Cu <sub>18</sub> -Zn <sub>17</sub> -Sb <sub>14</sub> -Ag <sub>13</sub>	Pb-Cd-	Ni-Mn-Sr-P-Ga-Nb-Sn-Y-Ti	19	38,4	1498	1400	Ag(63), Bi(7)
Щербинская свалка	Щербинская свалка	Канопелька	Ag <sub>222</sub> -Sn <sub>151</sub>	Cd <sub>64</sub> -Ni <sub>56</sub>	Sb <sub>18</sub> -Cu <sub>11</sub>	Hg-Pb-Zn-Cr-	Co-Sc-Zr-Ba-As-Mn-Ba-Sr	18	14,7	550	330	Ag(42), Sn(27)

**Геохимические ассоциации в донных отложениях водотоков  
сельскохозяйственных районов бассейна р. Пахры (Московская область) [28, 34, 36]**

Хозяйственное освоение речных бассейнов	Порядок значений $K_c$ химических элементов			$N_3$	$R_x$	$Z_c$	$Z_{ст}$		
	> 30	30–10	10–3						
Крупные животноводческие комплексы	Крупнорогатый скот, ручьи	Hg <sub>37</sub>	Ag <sub>11</sub>	Zn–(Se–As–Sn–P) <sub>9</sub> –(Cu–Mo) <sub>5</sub> –Cd <sub>4</sub>	Sc–Sr–Ga–W–Pb–Co–Mn–Y–F	20	3,3	94	64
	Свиноводство, р. Педдырка	–	Ag <sub>14</sub> –Hg <sub>13</sub>	Zn–(As–Se–P) <sub>5</sub>	Sr–Cd–Ba–Sn–W–Sc–Cu–Mo–Y–Pb	16	2,5	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	1,8	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	1,6	24	13
	р. Сохна	–	–	Ag <sub>3</sub>	P–Sn–F–Mo–Nb–Cr–Cu–Zn–Mn–Yb–Ba–As–Se–La	15	1,4	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	1,5	19	13
Преимущественно земледельческое 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	1,6	24	5
	р. Ярцевка	–	–	Mn <sub>4</sub>	V–Ga–P–Co–Nb–Yb–B–Cd–Cr–Ag–Mo–Sc–Pb–F	15	1,4	19	6
Агропоселок	Михайловское, 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	1,7	28	17
	пос. Атрелевка, ручей	–	–	P <sub>5</sub> –(Sc–Ga–Sn–Mn) <sub>3</sub>	Mo–Zn–Cu–Co–V–Pb–Y–Cr–Ni–Hg	15	1,5	22	5
Дачный поселок	р. Расторгуево, ручей	–	–	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	1,7	27	9

Как уже отмечалось выше, в тех случаях, когда по каким-либо причинам невозможно получение фоновых параметров распределения химических элементов, могут использоваться показатели их глобальной (или региональной) распространенности, например, в осадочных породах (или кларки литосферы). Естественно, что при расчетах соответствующих коэффициентов делается необходимая корректировка (или, говоря проще, в данном случае в роли фоновой концентрации выступает выбранный глобальный или региональный параметр распределения того или иного химического элемента).

Результаты оценки техногенных геохимических ассоциаций достаточно удобно и наглядно представлять в виде итоговых таблиц (табл. 8, 9). В частности, воздействие различных промышленно-урбанизированных объектов (город, поселок, промышленная зона, завод, фабрика) обуславливает накопление в донных отложениях водотоков качественно сходных геохимических ассоциаций, в состав которых практически всегда входят Hg, Ag, Cd, Co, Cu, Ba, Zn, Cr, P, Sc, Sr (табл. 8). В большинстве случаев наиболее высокими  $K_c$  отличаются халькофильные элементы, обладающие, как известно, малым кларком, высокой технофильностью и токсичностью. Качественные и количественные параметры техногенного загрязнения водотоков (примерно равных порядков) в большей степени зависят от производственной структуры поселений, нежели от их пространственных размеров. Как правило, каждое поселение, каждая промзона, каждое производство обладают специфичными лишь для них геохимической ассоциацией и ее количественными характеристиками. Даже в зонах влияния однотипных производств в донных отложениях рек формируются различные по своим параметрам геохимические ассоциации.

Эколого-геохимическая специализация различных производств, предприятий, промзон и поселений (как источников техногенного загрязнения водных систем) в первую очередь проявляется в различной интенсивности концентрирования (в уровне аномальности) химических элементов, в меньшей степени в появлении элементов, которые типичны только лишь для ассоциации данного источника загрязнения. Наиболее интенсивные по уровню концентрирования химических элементов и комплексные по составу ассоциации характерны для донных отложений водотоков, принимающих сток предприятий (промышленных зон), использующих в технологическом цикле различные физико-химические процессы, осуществляющих получение и переработку цветных металлов и т. п. Многие изученные реки характеризуются существенным уровнем техногенного загрязнения и опасной степенью его санитарно-токсикологической вредности.

Характеристики геохимических ассоциаций в донных отложениях водотоков агроландшафтов отражают специфику хозяйственного использования водосборных территорий (табл. 9).

В состав геохимических 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  $KC$  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 агропоселка – Ag, Co и P, в меньшей степени V, Bi, Ni, Zn, Pb; дачного поселка – P, Sc, 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 агротерриторий отличаются умеренной степенью санитарно-токсикологической вредности и в основном средним уровнем загрязнения. К известной для агроландшафтов группе поллютантов (соединения азота и фосфора, некоторые макроэлементы, пестициды, Cu, Zn, Cd) следует добавить Ag, Hg, Se, As, Sn, Mo, Sc.

Таким образом, предлагаемые подходы к выявлению техногенных геохимических аномалий и оценке техногенных геохимических ассоциаций, фиксируемых речными отложениями (особенно техногенными речными илами), могут эффективно применяться при эколого-геохимических и санитарно-гигиенических исследованиях, при инженерно-экологических изысканиях на реках в самых разнообразных условиях, а также при проведении оценок воздействия на окружающую среду и при экологических экспертизах. Знание состава и особенностей техногенных геохимических ассоциаций необходимо также при осуществлении поисково-разведочных геохимических работ в хозяйственно освоенных регионах.

## Литература

1. Батоян В.В. Решение задач геохимии ландшафтов и почвоведения с применением математических методов. – М.: Изд-во МГУ, 1983. – 121 с.
2. Беус А.А. Геохимия литосферы. – М.: Недра, 1972. – 296 с.
3. Бондаренко В.Н., Коган Р.И., Чолажян П.Г. Методические рекомендации по первичной математической обработке данных при геохимических поисках месторождений. – М.: ИМГРЭ, 1984. – 61 с.
4. Вернадский В.И. Геохимия марганца в связи с учением о полезных ископаемых // Тр. Конференции по генезису руд железа, марганца и алюминия. – М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1937, с. 229–246.
5. Вернадский В.И. Философские мысли натуралиста. – М.: Наука, 1988. – 520 с.
6. Виноградов А.П. Среднее содержание химических элементов в главных типах изверженных горных пород земной коры // Геохимия, 1962, № 7, с. 565–571.
7. Гончарук Е.И., Сидоренко Г.И. Гигиеническое нормирование химических веществ в почве: Руководство. – М.: Медицина, 1986. – 320 с.
8. Гордеев В.В., Лисицын А.П. Средний химический состав взвесей рек Мира и питание океанов речным осадочным материалом // ДАН СССР, 1978, т. 238, № 1, с. 225–228.
9. ГОСТ 28492-90. Геохимические методы поисков твердых полезных ископаемых. Термины и определения. Издание официальное. – М.: Изд-во стандартов, 1990. – 9 с.
10. Григорьев Н.А. О кларковом содержании химических элементов в верхней части континентальной коры // Литосфера, 2002, № 1, с. 61–71.
11. Критерии оценки экологической обстановки территорий для выявления зон чрезвычайной экологической ситуации и зон экологического бедствия. – М.: Минприроды РФ, 1992. – 58 с.
12. Перельман А.П. Геохимия техногенеза // Проблемы минерального сырья. Памяти акад. А.Е. Ферсмана. – М.: Наука, 1975, с. 199–208.
13. Предельно-допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водо-

пользования: Гигиенические нормативы. – М.: Минздрав России, 1998. – 126 с.

14. Принципы и методика геохимических исследований при прогнозировании и поисках рудных месторождений. – Л.: Недра, 1979. – 247 с.

15. *Ревич Б.А., Саев Ю.Е., Смирнова Р.С., Сорокина Е.П.* Методические рекомендации по геохимической оценке загрязнения территорий городов химическими элементами. – М.: ИМГРЭ, 1982. – 112 с.

16. Руководство по предварительной математической обработке геохимической информации при поисковых работах. – М.: Недра, 1965. – 120 с.

17. *Саев Ю.Е.* Антропогенные геохимические аномалии (особенности, методика изучения и экологическое значение): Автореф. дис. .... д-ра геол.-мин. наук. – М., 1982. – 53 с.

18. *Саев Ю.Е., Александровская Л.Н., Янин Е.П.* Методические рекомендации по геохимической оценке загрязнения поверхностных водотоков химическими элементами. – М.: ИМГРЭ, 1982. – 74 с.

19. *Саев Ю.Е., Ревич Б.А., Янин Е.П. и др.* Геохимия окружающей среды. – М.: Недра, 1990. – 335 с.

20. *Саев Ю.Е., Янин Е.П., Григорьева О.Г., Сорокина Е.П.* Микроэлементы в донных отложениях рек как индикаторы загрязнения антропогенных ландшафтов // Геохимические методы мониторинга. – Минск: Наука и техника, 1980, с. 95–108.

21. *Сорокина Е.П.* Геохимическая структура техногенных ореолов промышленных зон различного типа // Новые области применения геохимических методов. – М.: ИМГРЭ, 1981, с. 8–13.

22. *Сорокина Е.П., Агальцова Е.Б., Григорьева О.Г., Саев Ю.Е.* Выявление геохимических ассоциаций элементов как метод исследования техногенных аномалий // Миграция загрязняющих веществ в почвах и сопредельных средах. Тр. 2-го Всес. сов., Обнинск, 1978. – Л.: Гидрометеоиздат, 1980, с. 91–99.

23. *Сорокина Е.П., Кулачкова О.Г., Онищенко Т.Л.* Сравнительный геохимический анализ воздействия на окружающую среду промышленных предприятий различного типа // Методы изучения техногенных геохимических аномалий. – М.: ИМГРЭ, 1984, с. 9–20.

24. *Фортескью Дж.* Геохимия окружающей среды: Пер. с англ. – М.: Прогресс, 1985. – 360 с.

25. *Шварцев С.А.* Гидрогеохимия зоны гипергенеза. – М.: Недра, 1998. – 366 с.

26. *Янин Е.П.* Изучение химического состава донных отложений водотоков при санитарном контроле качества поверхностных вод // Мат-лы науч.-техн. конф. «Актуальные вопросы гигиены труда». – М., 1980, с. 76–81.

27. *Янин Е.П.* Антропогенные потоки рассеяния химических элементов в поверхностных водотоках // Исследование окружающей среды геохимическими методами. – М.: ИМГРЭ, 1982, с. 43–56.

28. *Янин Е.П.* Геохимические особенности малых рек сельскохозяйственных ландшафтов // География и природные ресурсы, 1985, № 1, с. 167–168.

29. *Янин Е.П.* Техногенные потоки рассеяния химических элементов в донных отложениях поверхностных водотоков // Советская геология, 1988, № 10, с. 101–109.

30. *Янин Е.П.* Эколого-геохимические аспекты аллювиального осадкообразования в городских агломерациях // Прикладная геохимия. Вып. 2: Экологическая геохимия. – М.: ИМГРЭ, 2001, с. 389–414.

31. Янин Е.П. Техногенные речные илы в зоне влияния промышленного города (формирование, состав, геохимические особенности). – М.: ИМГРЭ, 2002. – 100 с.
32. Янин Е.П. Руслвые отложения равнинных рек (геохимические особенности условий формирования и состава). – М.: ИМГРЭ, 2002. – 139 с.
33. Янин Е.П. Техногенные геохимические ассоциации в донных отложениях малых рек (состав, особенности, методы оценки). – М.: ИМГРЭ, 2002. – 52 с.
34. Янин Е.П. Техногенные илы в реках Московской области (геохимические особенности и экологическая оценка). – М.: ИМГРЭ, 2004. – 95 с.
35. Янин Е.П. Техногенные геохимические ассоциации в донных отложениях малых рек Московской области (состав, особенности, методы оценки) // Экологические системы и приборы, 2006, № 3, с. 24–33.
36. Янин Е.П. Техногенные геохимические ассоциации в донных отложениях малых рек агроландшафтов (формирование, состав, экологическая оценка) // Теоретическая и прикладная экология, 2009, № 1, с. 66–71.
37. Янин Е.П. Формы нахождения химических элементов в осадках городских сточных вод: Обзор // Проблемы окружающей среды и природных ресурсов, 2017, № 5, с. 101–168.
38. Янин Е.П., Кузьмич В.Н., Иваницкий О.М. Региональная природная неоднородность химического состава поверхностных вод суши и необходимость ее учета при оценках их экологического состояния и интенсивности техногенного загрязнения // Проблемы окружающей среды и природных ресурсов, 2016, № 6, с. 3–72.
39. Bowen H.J.M. Environmental Chemistry of the Elements. – London etc.: Academic Press, 1979. – 317 p.
40. Maxham R.L. Minor element distribution in some metamorphic pyroxenes // Can. Mineral., 1960, v. 6, p. 522–545.