

Е.П. ЯНИН

**ИСТОЧНИКИ
И ПУТИ ПОСТУПЛЕНИЯ
ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ
В РЕКИ
АГРОЛАНДШАФТОВ**

МОСКВА - 2004

УДК 577.17.049:556.535

Янин Е.П. Источники и пути поступления тяжелых металлов в реки агроландшафтов. – М.: ИМГРЭ, 2004. – 40 с.

Систематизированы сведения по основным источникам поступления в реки агроландшафтов тяжелых металлов и некоторых микроэлементов, напрямую связанных со спецификой технологии современного сельскохозяйственного производства. Приведены материалы, характеризующие особенности геохимических аномалий, формирующихся в донных отложениях рек сельскохозяйственных территорий. Рассмотрены методические приемы выделения и анализа геохимических ассоциаций, отражающих состав агрогенного загрязнения водотоков.

Табл. – 25; список лит. – 89 назв.

С замечаниями и уточнениями обращаться по адресу:



Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН (www.geokhi.ru), Лаборатория экологической геохимии, 119991, ГСП-1, г. Москва, В-334, ул. Косыгина, д. 19.

© Янин Е.П., 2004

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. м³), 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. м³ сточных и дренажных вод, образовавшихся в ходе сельскохозяйственного производства [17].

Негативное воздействие сельского хозяйства на поверхностные водные объекты традиционно связывают с бактериальным загрязнением и поступлением в них соединений азота и фосфора, органических веществ, некоторых макрокомпонентов (калий, хлориды, натрий и др.). Глобальной проблемой стало антропогенное евтрофирование водоемов, во многом обусловленное фосфором и азотом, поступающими со сточными водами сельскохозяйственных объектов и поверхностным стоком с освоенных территорий. В пределах Московской области выделен техногенных нитратный биогеохимический район с высокими содержаниями нитратов в почвах, растительности и грунтовых водах [5].

Исследования последних лет свидетельствуют о том, современное сельскохозяйственное производство является источником поставки в поверхностные водотоки более широкой группы поллютантов, в том числе тяжелых металлов, редких и рассеянных элементов.

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 (агропоселки), 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 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 агроメリоранты, 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, агроメリоранты 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, агроメリоранты, микроудобрения, пестициды, 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.

В предлагаемой работе систематизируются сведения по основным источникам поступления в реки тяжелых металлов и других элементов, напрямую связанных со спецификой современного сельскохозяйственного производства. Приводятся материалы, характеризующие особенности агрогенных геохимических аномалий, формирующихся в донных отложениях рек агроландшафтов и пространственно отражающих зоны загрязнения. Рассмотрены методические приемы выделения и анализа геохимических ассоциаций, характеризующих состав загрязнения, свойственного рекам сельскохозяйственных районов.

Минеральные удобрения как источники химических элементов

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 своеобразным полиминеральным сырьем [45].

Исследования состава различных видов фосфатного сырья свидетельствуют о его обогащении многими химическими элементами, в первую очередь, фтором, иттрием, молибденом, ураном, редкими землями, ртутью, кадмием [6, 7, 21, 44, 47, 49] (табл. 1, 2).

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

Элемент	Фосфатные руды [49]	Фосфатные удобрения [20]	Супер-фосфат [63]	Удобрения, Ruppert (1975) [26]	Кларк земной коры [10]	Среднее в почвах мира [66]
F	24000-35000	8500-38000	–	–	660	200
V	25-50	2-1600	20-180	40	90	90
Cr	20-50 (100) *	66-245	66-243	200	83	70
Mn	30-100 (500)	40-2000	–	500	1000	1000
Co	15-20	1-12	0-9	–	18	8
Ni	10-30	7-38	7-37	10	58	50
Cu	20-30	1-300	4-79	5	47	30
Zn	30-60 (300)	50-1450	50-1430	150	83	90
As	2-5	2-1200	1,2-2,2	–	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	50-170	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	7-92	100	16	35
Th	5-10	–	–	–	13	–
U	20-40	30-300	–	–	2,5	–
TR ₂ O ₃	1000	–	–	–	–	–

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

В зависимости от типа фосфатных руд наблюдаемые максимальные концентрации указанных в табл. 1 элементов могут в несколько раз

превышать средние значения [49]. 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 повышенных уровнях обнаружено 15 редкоземельных элементов (по интенсивности концентрирования преобладают La и Ce) и Sr. Фосфориты многих месторождений отличаются повышенными уровнями кадмия, фтора, стронция. Нередко фосфатное сырье для производства удобрений обогащено ураном. Например, в фосфоритах США его максимальные концентрации достигают 400 мг/кг, среднее содержание оценивается в 90 мг/кг [76]. Уран в повышенных количествах накапливается в почвах вблизи заводов по производству фосфатов.

Таблица 2. Ассоциации химических элементов в фосфорных удобрениях [45]

Исходное сырье	Удобрение	Порядок значений K_K химических элементов				
		>100	100-30	30-10	10-3	3-1,5
Апатитовый концентрат	Аммофос	P ₂₃₅	–	–	F-As-La-Ce-Y-Sn	Sr-Cd-(Nb)
	Нитроаммофос	P ₁₁₀	–	–	As-F-La-Sn-Ce	Y-Cd
Фосфоритовый концентрат микророзернистых фосфоритов	Аммофос	P ₁₉₂	–	As ₂₇ -F ₁₅	Cd-Sn	Y-(Mn-Pb)
	Диаммоний фосфат	P ₂₄₇	–	As ₁₃	Sn-Cd	F-(Pb)
	Монокальций фосфат	P ₂₅₆	–	As ₁₄	Cd-Sn-Pb	F-Y-(Sr)
Фосфоритовый концентрат ракушечных фосфоритов	Двойной суперфосфат	P ₁₈₅	–	As ₁₅ -F ₁₂ -La ₁₂	Y-Ce-Sr-Cd-Ba	(Nb-Pb)
Фосфоритовый концентрат желваковых фосфоритов	Фосфоритовая мука	–	P ₈₀	As ₂₈ -F ₁₆	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 [10], 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.

По мнению [22], 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 переработки (обогащения) апатитовых и фосфоритовых руд показывает, что значительная часть из перечисленных химических элементов переходит из руд (часто накапливаясь) в концентраты,

которые, зачастую без дальнейшей переработки, используются в сельском хозяйстве [36, 45]. Необходимость контроля содержания химических элементов обуславливается и тем фактом, что распределение их в фосфорных удобрениях, судя по имеющимся данным, отличается очень резкой неоднородностью, определяемой 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. 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.) [11]. Авторы цитируемой работы установили, что если исходить 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 экотоксикологическую опасность применения подобных удобрений на сельскохозяйственных угодьях.

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. 3-5).

Таблица 3. 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

В сельском хозяйстве, огородничестве и садоводстве используются также различные микроудобрения (борные, молибденовые, медные, цинковые, марганцевые, кобальтовые, ванадиевые), которые могут являться 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 [46].

Таблица 4. Химические элементы в калийных и азотных удобрениях, мг/кг [34]

Удобрение	Кобальт	Хром	Медь	Марганец
Калийная селитра	0-1	140-172	2-24	13-27
Сульфат калия	2-8	40-76	9-22	15-82
Калий хлористый	0-2	12-51	4-23	91-171
Карбамид	0-2	7-37	2-52	7-160
Сульфат аммония	0-8	12-172	0-51	27-428
Селитра аммиачная	0-1	2-22	2-18	10-76
Вода аммиачная	1-12	69-121	17-92	100-368
Кларк земной коры	18	83	47	1000

Окончание табл. 4

Удобрение	Никель	Свинец	Цинк	Мышьяк	Кадмий
Калийная селитра	12-30	8-20	0-12	0-5	Н.о.
Сульфат калия	0-15	0-19	5-10	0-5	0-1
Калий хлористый	7-30	2-12	11-57	1-3	1-5
Карбамид	5-34	Н.о.	2-29	0-2	Н.о.
Сульфат аммония	5-93	0-2	5-69	0-18	0-2
Селитра аммиачная	4-17	0-1	6-30	Н.о.	0-1
Вода аммиачная	20-117	0-1	62-108	2-12	0-1
Кларк земной коры	58	16	83	1,7	0,13

Таблица 5. Химические элементы в азотных удобрениях и пестицидах, мг/кг сухой массы [20]

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 [89]; ** по [66].

Существует точка зрения, что внесение минеральных удобрений способствует лишь незначительному увеличению в почвах содержания

отдельных химических элементов, а при нормальном использовании опасность чрезвычайного загрязнения практически отсутствует [70]. Тем не менее многочисленные данные свидетельствуют о том, что широкое применение удобрений (особенно фосфорных) в конечном счете обуславливает возможность миграции металлов с поверхностным и внутрипочвенным стоком в водотоки, а также инфильтрацию в грунтовые воды [12, 42, 43, 45, 55, 57]. Разгрузка грунтовых вод способствует поступлению загрязняющих веществ в поверхностные водотоки.

Исследования последствий применения различных фосфорных удобрений на дерново-подзолистых почвах Московской области свидетельствуют о том, что в их пахотном горизонте в тех или иных количествах накапливаются (кроме необходимого фосфора) F, Sr, La, Ce, Mn, Pb, As, Cd, Sn, Zn, Se, редкие земли [35]. 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 его природного пула 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 100-1000 раз больше их потребления, что определяет вероятность их накопления и последующей миграции. Такие элементы, как Sr, Mn, Pb и Zn, поступают с удобрениями в количествах, не превышающих потребности в них растений.

В то же время, как отмечено выше, 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. Например, потери удобрений, применяемых в сельскохозяйственных районах Индии, достигают 56-87%, что привело к увеличению концентраций в почвах и подземных водах Zn, Fe, нитратов [74]. Массовое внесение фосфорных удобрений на сельскохозяйственных землях способствует увеличению поступления в почвы Mn, Cu, Fe, Zn [86]. Фосфорные удобрения являются одним из важнейших источников поступления в почвы токсичного Cd [23, 36, 37, 52, 66]. Так, в Зап. Европе, несмотря на уменьшение воздушной и водной эмиссии Cd от других техногенных источников, рост количества вносимых фосфорных удобрений заметно увеличивает загрязнение им почв (Stigliani, Anderberg, 1992, цит. по [37]). В Австралии с суперфосфатом в почву поступает 200 г/км^2 Cd в год, а выносятся с поверхностным стоком 10 г/км^2 [15]. В окрестностях г. Вроцлава в под-

земных водах рост содержания Zn связывают главным образом с влиянием удобрений [83]. В районе г. Кисловодска применение калийных и известковистых удобрений на сельскохозяйственных угодьях проявилось в повышенных содержаниях в поверхностных водах K и Zn [13]. Данные агрохимического обследования почв в Красноярском крае свидетельствуют о том, что на существенной части агроугодий уровни содержания многих металлов находятся в пределах от фонового до 0,5 ПДК (табл. 6).

Таблица 6. Уровни содержания химических элементов в сельскохозяйственных почвах Красноярского края [51]

Элемент	Обследованная площадь, тыс. га	Доля земель с содержанием элементов от фонового уровня до 0,5 ПДК
Цинк	1047,6	37
Медь	1047,6	23
Свинец	1047,6	32
Кадмий	1047,6	53
Никель	871	20
Ртуть	863	1,4
Кобальт	799,8	33
Марганец	439,7	27
Мышьяк	428,8	15
Хром	45,6	10,5

Немаловажным является и тот факт, что внесение удобрений и других агроулучшителей, проявляется не только в привносе поллютантов в почвы, но, прежде всего, в изменении физико-химической обстановки миграции, обуславливающего, 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 [81]. Обычно аммонийные формы удобрений и мочевина подкисляют почву, нитраты Na и K и известкование подщелачивают. Систематическое применение минеральных удобрений особенно способствует росту подвижности Cd [52]. Практически все виды минеральных удобрений резко увеличивают концентрацию ионов в жидкой фазе почв и обуславливают изменения содержаний и соотношений практически всех компонентов почвенных растворов [48]. Как считают авторы цитируемой работы, минеральные удобрения действуют на почву двояко: 1) непосредственно взаимодействуют с почвенным поглощающим комплексом (ППК), в результате чего происходит вытеснение катионов ППК катионами удобрений, и величина pH

снижается при росте концентрации практически всех ионов; 2) опосредованно влияют через растения и микроорганизмы в соответствии со спецификой поглощения различных компонентов удобрений. Изменения физико-химических условий, обуславливающие увеличение подвижности многих элементов в почвах, приводят к активному выносу их с поверхностными, внутрипочвенными и грунтовыми водами.

Особенно интенсивной 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 [14, 15, 18]. 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 [84].

Химические элементы в пестицидах

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 (или входили в прошлые годы) Hg, Cu, F, Sn, Zn, V, Mn, As, J, Pb, Al, Fe [40] (см. табл. 5). В фунгицидах, используемых для обработки виноградников, содержатся Mn, Cu и Zn [79]. Арсенаты Pb и Ca 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 [80]. Широко применяются препараты, в состав которых входит Cu (медный купорос, бордоская жидкость, хлорокись Cu и ее смеси). Длительное время во многих странах в качестве протравителя семян использовались Hg-содержащие пестициды. В сельскохозяйственном производстве, особенно в животноводстве, применяются антисептики, содержащие некоторые металлы и другие элементы [27].

В свое время в Молдавии для борьбы с болезнями винограда в значительных количествах применялись Cu-содержащие пестициды (в основном бордоская жидкость) [38]. Это, в частности, привело к росту концентрации этого 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 Си переходило в обменное состояние, около 10% связывалось органическим веществом, 5-10% сохраняло водорастворимое состояние, а остальная часть прочно фиксировалась почвой [41]. Известно, что соединения Си 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. 7-11).

Таблица 7. Ассоциации химических элементов в кормовых добавках [45] и отходах животноводческих комплексов и птицефабрик Московской области [53]

Отходы (кормовые добавки)	Порядок значений значения K_c химических элементов				
	> 30	30-10	10-3	3-1,5	1,5-1
Крупнорогатого скота	–	Hg ₂₉ -Zn ₁₂	W ₇ -Sr ₄	F-Ag	-
Свиноводства	–	Hg ₂₉	Sr ₉ -W ₆	Bi-Sn	Mo-Cu
Птицефабрик	Hg ₅₀	Zn ₁₅	W ₉ -Sr ₆	Cu-Ag-Mo-Pb	Co-Bi-F-B
(Кальция фосфат кормовой)	P ₂₆₄	–	As-F-Y-Cd-Sn-Sr-Ba	Pb-Ce	Mn

Таблица 8. Химические элементы в отходах животноводства [31]

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%; в работе Р. Лёра [31] приводятся также данные о том, что в экскрементах домашних животных и птицы в повышенных концентрациях содержатся Co, As, B, Mo, Cu, Pb, Mn.

Таблица 9. 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

Таблица 10. Химические элементы в органических удобрениях (обобщение [20])

Элемент	Удобрения, мг/кг сухой массы	Кларк осадочных пород, мг/кг [10]
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

Все виды животноводческих отходов и стоков отличаются повышенными содержаниями P, Hg, W, Sr, Zn, в меньшей степени F, Bi, Ag, Cu, Mo. Наиболее комплексная ассоциация химических элементов с более высокой 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.

Таблица 11. Химический состав отходов животноводческих и птицеводческих комплексов, мг/кг (обобщение данных разных авторов) [54]

Химические элементы		Отходы птицефабрик		Отходы комплексов крупного рогатого скота		Отходы свиных комплексов	
		Подстилочный навоз	Жидкий навоз	Свежий навоз взрослых животных	Жидкий навоз	Свежий навоз	Жидкий навоз
Макроэлементы	Азот общий (N)	18950	12600	2900	5800	6000	19500
	Фосфор (P ₂ O ₅)	17900	26400	1700	100	4100	700
	Калий (K ₂ O)	7000	11600	1000	4900	1500	8300
	Кальций (CaO)	24000		3500	100	900	100
	Магний (MgO)	7000		1300	400	1000	800
	Сера (SO ₃)	4000		400	1300	400	800
Микроэлементы	Mn	150-210		230		156,0-268,8	
	Pb	120		120		170	
	B	15		17,4-20,2		18	
	Cu	7-25		9,8-15,6		12,8-28,8	
	Zn	46-393		247,0-329,9		198,5-343,1	
	Mo	–		1,1-4,2		1,4	
	Ni	–		10		–	
	V	–		5		–	
	Co	8-12		4,7-11		11	
	Sr	160		48		65	
	Cr	11		12		14	
	I	–		0,4-0,5		–	

Примечание. Курсив – содержания элементов на сырое вещество; обычный шрифт – усредненные содержания элементов для разных видов навоза на сухое вещество.

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, Mn – 25 г., причем до 25% от их валового содержания присутствует в подвижной форме. Согласно К. Рэуце и С. Кырстя [42], в экскрементах домашних животных и птицы в повышенных концентрациях присутствуют Zn, Mn и Cu. В навозе крупного рогатого скота обнаружены повышенные концентрации Cd, Cr, Co, Ni, Pb, Zn и ряда других металлов [71], в свином навозе – высокие уровни Cu, Fe, Al, Mn [88], в отходах свиноводческих комплексов, расположенных в провинции Павия (Италия), установлены повышенные содержания Zn и Cu [73]. Белорусские авторы в навозных стоках животноводческого комплекса установили повышенные концентрации Mn, Cu, V, Co, Ni, Cr, Zn, Ti, максимальные уровни которых наблюдались в иле из вертикальных отстойников и навозных стоках поливальных машин в день полива [30]. В осветленных стоках из резервуаров их концентрации были в десятки-сотни раз

меньше. Польский исследователь Ю. Коц [78] изучил распределение некоторых тяжелых металлов в жидком навозе (табл. 12). Им была установлена значительная изменчивость состава жидкого навоза в пределах одной и той же фермы и группы животных. Как правило, концентрации химических элементов положительно коррелировали с количеством сухого вещества в жидком навозе, и с азотом. Основной причиной изменчивости состава жидкого навоза являлась степень его разбавления водой (в процессе уборки гидросмывом).

Таблица 12. Среднее содержание металлов в жидком навозе, мг/кг [78]

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.

Н.Я. Трефиловой и А.И. Ачкасовым [54] изучен химический состав отходов, образующихся на различных объектах Московской области: на птицеводческих комплексах (Томилинская и Бронницкая птицефабрики), комплексах крупного рогатого скота (агрофирма «Вороново»), свиноводческом комплексе (ЗАО «Кузнецовский комбинат»). Во всех случаях осуществлялся отбор статистически достоверного количества проб (не менее 20) каждого из видов отходов (табл. 13).

Отходы птицефабрик были представлены подстилочным навозом, образующимся при напольном содержании птиц на торфяной подстилке, и жидким навозом, получаемом при клеточном содержании птиц, удаление которого производится водой. Эти отходы используются в качестве органического удобрения. Для подстилочного навоза установлена следующая ассоциация элементов (относительно степени концентрирования в фоновых почвах): Zn ($K_C=21,3$), W (12,2), Sr (7,4), Ag (4), Cu (3,3), В (2,5), Мо (2), Со (1,3), F (1,3), Вi (1,2); для жидкого навоза: Zn (5,4), Sr (5,1), Cu (1,8), Мо (1,2).

Ассоциации для разных видов навоза крупного рогатого скота выглядят следующим образом: свежий навоз молодняка – Zn (12,3), Ag (5), W (4,6), Sr (4,4), Мо (1,1); свежий навоз взрослых животных – Zn (13,9), W (4,8), Sr (1,3); сухой отжим – Zn (4,1), W (2,2); осадок жидкой фракции – Zn (17,5), W (14,6), Sr (7,8), F (2,6), Ag (2), Мо (1,5), Вi (1,3). По уровню обогащенности (значениям суммарного показателя загрязнения Z_C) всем комплексом элементов исследованные виды навоза крупного рогатого скота составили следующий ряд убывания: осадок жидкой фракции ($Z_C=42,3$) – свежий навоз молодняка (23,4) – свежий

навоз взрослых животных (18,0) – сухой отжим (5,3). Наибольшая обогащенность осадка жидкой фракции объясняется концентрированием элементов в результате их седиментации с взвешенными частицами, а обедненность сухого отжима легких органических остатков – «промытостью» их водой. Большая обогащенность микроэлементами свежего навоза молодняка в сравнении с навозом взрослых животных связана с большей долей в рационе первых комбикормов и питательных смесей, тогда как в рационе коров преобладают растительные корма.

Таблица 13. Химические элементы в органических отходах животноводческих и птицеводческих комплексов Подмосковья [54]

Элемент	Валовые содержания химических элементов; мг/кг сухого вещества								Фон в почвах Московской области [42]
	Отходы птицефабрик		Отходы комплексов крупного рогатого скота				Отходы свинокомплексов		
	подстилочный навоз	жидкий навоз	свежий навоз молодняка	свежий навоз взрослых животных	сухой отжим	осадок жидкой фракции	сухой отжим	осадок жидкой фракции	
Pb	26,1	4,2	13,8	5	2,3	13,9	3,1	8,7	25
Cr	47,6	10,4	12,3	10,6	2,8	21,2	9,2	19,0	46
Sn	2,8	0,3	0,6	0,4	0,3	1,1	0,3	18,9	5,2
V	36,2	3,3	4,3	5,3	1,6	19,7	2,0	19,5	64
Co	9,7	3	1,2	1	0,4	1,1	0,5	1,7	7,2
Mn	419,1	225,6	132,2	55,2	33,4	211,8	153,4	346,2	590
Mo	2	1,2	1,1	1	0,3	1,5	0,9	1,3	1
Zn	1067	268,8	614,8	696	203	876,5	9,2	30,3	50
Cu	89,2	48,1	23,1	9,6	5,8	21,9	18,4	39,0	27
B	96,2	13,7	9,2	12,2	5,2	35,8	9,4	19,9	38
Ag	0,4	0,1	0,5	0,1	0,1	0,2	0,04	0,2	0,1
Bi	0,35	0,3	0,1	0,01	0,04	0,4	1	0,2	0,3**
Ni	17,2	4,5	4,6	3,6	1,1	11	1,5	6,5	20
Ti	2764	22,1	276,7	360	80	1972	317,1	908,9	6000
Ba	144,2	55	46,1	48	14,5	73	82,3	86,6	230
Sr	208	141,4	123	36	29	219,1	411,6	129,8	28
Zr	182,2	1,1	18,4	24	5,8	219	8,2	43,3	423
Y	11,8	0,4	0,8	0,7	0,2	7,3	0,3	2,2	18
Yb	0,8	–	0,2	0,1	0,04	0,7	0,1	0,4	2
Nb	5,9	–	0,2	0,7	0,1	2,2	0,3	1,3	15
W	12,2	–	4,6	4,8	2,2	14,6	3,1	8,7	1
Ga	5,2	0,3	1,2	1,2	0,4	7,3	0,3	4,3	12*
F	288,4	91,5	–	–	–	572,4	–	–	210
Sb	–	–	0,5	0,4	0,1	1,1	–	–	2***
As	1,2	–	0,5	0,7	0,1	2,2	0,3	1,3	3
Sc	1	–	0,1	0,2	0,1	0,7	0,1	0,4	2,8*
La	14,6	–	–	–	–	–	–	–	33**
(Hg)	(0,3) ^x	–	–	–	–	(0,3) ^x	(0,4) ^x	–	0,009

Окончание табл. 13

Элемент	Накопление химических элементов относительно фоновых (лесных) почв (K_C)							
	Отходы птицефабрик		Отходы комплексов крупного рогатого скота				Отходы свиных комплексов	
	подстилочный навоз	жидкий навоз	свежий навоз молодняка	свежий навоз взрослых животных	сухой отжим	осадок жидкой фракции	сухой отжим	осадок жидкой фракции
Pb	1,0	0,2	0,6	0,2	0,1	0,6	0,1	0,3
Cr	1,0	0,2	0,3	0,2	0,1	0,5	0,2	0,4
Sn	0,5	0,06	0,1	0,08	0,06	0,2	0,06	3,6
V	0,6	0,05	0,07	0,08	0,02	0,3	0,03	0,3
Co	1,3	0,4	0,2	0,2	0,06	0,2	0,07	0,2
Mn	0,7	0,4	0,2	0,1	0,06	0,4	0,3	0,6
Mo	2,0	1,2	1,1	1,0	0,3	1,5	0,9	1,3
Zn	21,3	5,4	12,3	13,9	4,1	17,5	0,2	0,6
Cu	3,3	1,8	0,9	0,4	0,2	0,8	0,7	1,4
B	2,5	0,4	0,2	0,3	0,1	0,9	0,2	0,5
Ag	4,0	1,0	5,0	1,0	1,0	2,0	0,4	2,0
Bi	1,2	1,0	0,3	0,03	0,04	1,3	3,3	0,7
Ni	0,9	0,2	0,2	0,2	0,06	0,6	0,08	0,3
Ti	0,5	0,003	0,05	0,06	0,01	0,3	0,05	0,2
Ba	0,6	0,2	0,2	0,2	0,06	0,3	0,4	0,4
Sr	7,4	5,1	4,4	1,3	1,0	7,8	14,7	4,6
Zr	0,4	0,003	0,04	0,06	0,01	0,5	0,02	0,1
Y	0,7	0,02	0,04	0,04	0,01	0,4	0,02	0,1
Yb	0,4	–	0,1	0,05	0,02	0,4	0,05	0,2
Nb	0,4	–	0,01	0,05	0,01	0,1	0,02	0,1
W	12,2	–	4,6	4,8	2,2	14,6	3,1	8,7
Ga	0,4	0,02	0,1	0,1	0,03	0,6	0,02	0,4
F	1,3	0,4	–	–	–	2,6	–	–
Sb	–	–	0,2	0,2	0,05	0,6	–	–
As	0,4	–	0,2	0,2	0,03	0,7	0,1	0,4
Sc	0,4	–	0,04	0,07	0,04	0,2	0,04	0,1
La	0,4	–	–	–	–	–	–	–
Число элементов с $K_C > 1$	10	4	5	3	2	7	3	6
Z_C	47,5	10,5	23,4	18,0	5,3	42,3	19,1	16,7

* Данные авторов цитируемой работы; ** стандарт дерново-подзолистой почвы; *** по А.П. Виноградову [9]; прочерк – элемент не обнаружен; x – вероятность обнаружения 20 %.

Ассоциации накопления для отходов свиноводческих комплексов выглядят следующим образом: для сухого отжима – Sr (14,7), Bi (3,3), W (3,1); для осадка жидкой фракции – W (8,7), Sr (4,6), Sn (3,6), Ag (2), Cu

(1,4), Mo (1,3). Значения Z_c в рассматриваемых фракциях отходов достаточно близки и составляют 19,1 и 16,7 соответственно.

Относительно высокие концентрации Hg, W и Mo в отходах животноводческих комплексов в существенной степени связаны, очевидно, с попаданием в них вышедших из строя газоразрядных ртутных ламп, ламп накаливания, а также ртутных термометров. В литературе имеются также сведения о несколько повышенных содержаниях ртути в комбикормах [77]. Источником поступления ртути в комбикорма, судя по всему, является рыбная мука, которая в основном готовится из морской рыбы, часто отличающейся повышенными содержаниями этого металла [28]. Согласно [20], в органических удобрениях (в сущности, в отходах животноводства) концентрации Hg составляют 0,3-2,9 мг/кг сухой массы (примерно в 5-48 раз выше типичного фонового содержания в почвах). Показательно, что в пробах пыли, уловленной снегом, отобранных в окрестностях одного из свиноводческих комплексов и расположенного рядом завода по производству комбикормов, были установлены повышенные (в 1,5-2 раза выше фона) концентрации ртути [62].

Накопление Sr, F и Sn в животноводческих отходах отчасти обусловлено применением в качестве минеральных кормовых добавок фосфатов, которые, к тому же, составляют до 0,8-1,5% общего веса комбикормов [53] 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 [33]. Особенно значимы (по сравнению с фоном 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) [50]. 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 [72]. Их присутствие явно обусловлено кормовыми фосфатными добавками. Определенным источником поступления некоторых химических элементов в отходы могут быть различные гигиенические средства, применяемые в животноводстве (дезодораторы, инсектициды, 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. 14). 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 [29]. Животноводческие стоки отличаются, например, от сточных вод агропоселков и предприятий пищевой промышленности очень высокими содержаниями взвешенных веществ, органики и целого ряда других ингредиентов (табл. 15, 16).

Таблица 14. 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, уратовая кислота, гипоксидная кислота, креатин, креатинин, фенолы, бактерициды, СПАВ и др.	Гормоны, эмульгаторы, ферменты, стимуляторы роста и кормовые добавки (включая микроэлементы), диуретики, антибиотики и др.	Группа паратифоидных бактерий, простейшие (амебы, кокцидии, лейшманиозы), паразитные черви, бактерии фекального загрязнения, гетеротрофные сапрофитные организмы и др.

Таблица 15. Состав навозных стоков крупных животноводческих комплексов [29]

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 ₅	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 16. Химический состав сточных вод животноводческого комплекса (КРС) и предприятий пищевой промышленности, мг/л [19]

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 ₃ ⁻	1275-3916	–	303
Cl ⁻	539-1173	126	45
SO ₄ ²⁻	120-288	834	58
P ₂ O ₅	352-400	37	45
Ca ²⁺	246-627	253	40
Mg ²⁺	102-176	81	69
K ₂ O	1025-1465	66	117
Na ⁺	400-632	46	16
NH ₄ ⁺	1110-1212	383	84

Своеобразен состав сточных вод, образующихся при содержании скота на откормочных площадках (табл. 17). Обычно характеристики таких сточных вод изменяются по мере того, как навоз подвергается высушиванию, действию микробов, смачиванию осадками, перемешиванию и уплотнению при движении животных, что обуславливает чрезвычайно высокую временную вариацию основных компонентов стоков.

Таблица 17. Состав стока с откормочных площадок мясного скота, мг/л [31]

Элемент	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 течение года объем и состав животноводческих стоков, поступающих из мест хранения навоза, существенно изменяются. Особенно значимые колебания наблюдаются в содержании взвешенных и органических веществ, азота, фосфора, калия. Как правило, более высокие концентрации поллютантов характерны для зимнего периода [31].

В ходе разложения навоза в местах хранения происходит его обеднение органическим веществом, некоторыми макро- и микрокомпонентами [8].

В районах размещения животноводческих комплексов КРС особую опасность представляют так называемые силосные соки, химический состав которых зависит в основном от компонентов силосного материала [16, 55, 56]. 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 pH 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 до 10000 л воды.

Основными направлениями в утилизации животноводческих отходов и стоков является использование их 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) просто сбрасываются в водотоки. Все это не исключает поступления различных поллютантов в водные объекты в составе отводимых сточных вод, поверхностного, внутрипочвенного и грунтового стоков.

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 [49]. В юго-восточном районе Нидерландов, где на поля вносились жидкие навозные стоки, в грунтовых водах отмечены повышенные содержания Zn, Ni, Co, Fe, As, что связывается с инфильтрацией стоков через почву в нижележащие водоносные горизонты [67]. 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 Cu до 40-50 кг/га [75]. Авторы полагают, что при таких темпах увеличения Cr в почве выпас овец на землях, обработанных отходами свиарников, станет невозможным. Зона влияния животноводческих ферм на состав вод малых рек в районе месторождения углекислых минеральных вод (окрестности г. Кисловодска) фиксировалась повышенными содержаниями Zn и соединений азота [13]. В пресных подземных водах наблюдалось увеличение концентраций K, Zn, Ni и Cu, в минеральных водах – Zn и Ni.

Нестандартные агрономелиоранты

Существенными источниками поступления в водные системы тяжелых металлов и других химических элементов в сельскохозяйственных районах являются различные виды нетрадиционных агрономелиорантов (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 могут присутствовать различные поллютанты, особенно тяжелые металлы (табл. 18, 19).

В составе биогумуса, используемого на приусадебных участках, присутствуют Cu (3,5-5,1 мг/кг), Mn (60-80) и Zn (28-35 мг/кг) [32]. При интенсивном известковании сельскохозяйственных почв существует вероятность их загрязнения Cr [70]. Фосфогипс характеризуется присутствием достаточно широкой группы микроэлементов. Следует отметить, что в его состав в определенных количествах входят некоторые радионуклиды, основным из которых является ^{226}Ra [82].

Таблица 18. Геохимические ассоциации в различных промышленных отходах

Отходы	Порядок значений K_K химических элементов				
	> 100	100-30	30-10	10-3	3-1,5
ОСВ г. Саранска [59]	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
Фосфогипс [45]	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 19. Химические элементы в компостах из твердых бытовых отходов [44]

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)

Исследования состава осадков городских сточных вод (ОСВ), выполненные А.И. Ачкасовым [3, 4], показали, что в них в повышенных количествах установлено присутствие широкого комплекса химических элементов (табл. 20). Для значительного числа элементов отмечены весьма высокие концентрации (как средние, так и особенно максимальные) относительно содержания в фоновых почвах. Так, максимальные концентрации Hg превышают фон в почвах более чем в 20 000 раз; Cd, Cr, Sn, Zn, Cu, Ag, Bi, Ni – более чем в 100 раз; Pb, Mo, Ba, Sr, W, Be, F, Sb, In – от 10 до 100 раз. Меньший уровень накопления (от 1,5 до 10 раз) обнаруживают остальные из рассматриваемых элементов. Исключение составляют лишь V, Zr, Y, интенсивность концентрирования которых не превышает 1,5. В общем случае ОСВ присуща довольно высокая неоднородность содержаний химических элементов, причем это характерно как для распределения элементов в осадках разных городов, так и для осадков конкретного города. Количество накапливающихся (превышающих содержания в фоновых почвах) элементов в ОСВ каждого из

городов различно и колеблется от 13 до 23, формируя соответствующий качественный и количественный состав геохимических ассоциаций. Присутствие в ОСВ в высоких концентрациях многих химических элементов свидетельствует об их потенциальной эколого-токсикологической опасности, что в определенной мере подтверждается высокими значениями суммарного показателя загрязнения (табл. 21).

Таблица 20. Геохимическая характеристика ОСВ городов Московской области [4]

Элемент	Содержания в ОСВ, мг/кг сухого вещества; n = 110		Фон в почвах Московской области, мг/кг [42]	Концентрации относительно фона (средний)	Встречаемость значений с Кс > 1, %
	пределы	среднее			
Sn	9,7-668,4	107,2	5,2	20,6	100
Mo	1,6-29,9	19,3	1,0	19,3	-«-
Zn	117,4-11697,0	956,6	50,0	19,2	-«-
Cu	67,9-6781,6	1084,8	27,0	40,2	-«-
Ag	1,9-50,8	19,5	0,1	195,0	-«-
Bi	1,5-33,2	21,5	1,0**	21,5	-«-
Ni	24,2-2774,2	123,6	20,0	6,2	-«-
Sr	42,4-910,6	129,4	28,0	4,6	-«-
F	240,2-2675,1	450,0	210,0	2,1	-«-
Hg	0,005-220,0	0,96	0,009	106,7	75-95
Pb	3,0-1879,2	184,6	25,0	7,4	-«-
Cd	0,25-224,4	39,8	0,3	132,7	-«-
Cr	34,0-10993,5	1115,1	46,0	24,2	-«-
Ba	147,3-5235,0	232,0	230,0	1,0	-«-
Sb	1,9-24,4	2,9	1,0**	2,9	-«-
Co	2,1-38,6	9,9	7,2	1,4	50-75
W	0,5-43,2	23,8	1,0	23,8	-«-
Mn	187,1-3556,1	1064,8	590,0	1,8	-«-
As	2,3-41,5	5,4	3,0	1,8	-«-
Ge	0,6-13,8	2,8	7,0**	0,2	<25
Ce	4,2-415,2	9,0	30,0**	0,3	-«-
La	6,2-207,6	24,0	40,0*	0,6	-«-
In	0,01-3,4	0,02	0,12**	0,17	-«-
Sc	0,5-6,9	4,2	7,0*	0,6	-«-
Y	1,6-25,9	7,9	18,0	0,4	-«-
Zr	37,8-602,4	103,2	423,0	0,2	-«-
Yb	0,5-3,8	0,7	2,0	0,35	-«-
Nb	1,8-25,9	2,9	15,0	0,2	-«-
B	5,3-118,9	34,2	38,0	0,9	-«-
V	10,7-90,4	39,0	64,0	0,6	-«-
Be	0,8-51,2	1,0	1,5	0,7	-«-
Ti	637,2-3539,1	2273,4	6000,0	0,4	0,0 %
Ga	1,6-7,6	5,3	30,0*	0,2	-«-

* Для почв мира; ** для осадочных пород [10].

Таблица 21. Ассоциации химических элементов в осадках сточных вод (ОСВ) городов Московской области [4]

Город	Ведущие элементы и их коэффициенты концентрации относительно фона в почвах								Z _C
	>1000	1000-300	300-100	100-30	30-10	10-3	3-1,5	1,5-1	
Москва (Курьяновская станция)	-	-	Hg-Ag-Cd	Bi-Zn	Mo-Cr-W-Cu-Ni	Pb-Sn-Sr-F	Co-Sb	Ba-As-B-Ce	613
Москва (Люберецкая станция)	-	Ag	Hg-Cd	Bi	Mo-W-Cu-Cr-Sn	Pb-Sr-Zn-Ni-F	Sb-B	La	888
Раменское	-	-	Cd-Ag	Cu-Sn-Zn-Cr	Bi-W	Ni-Sr-Pb-Mo-Hg-F	Mn-Be-Co	Ba-Sb	581
Бронницы	-	-	Ag-Bi	Hg-Cu	W-Mo	Cr-Pb-Sn	F-Zn-Ni-Mn-Sb-Sr	B	472
Апрелевка	-	Hg	Ag	Bi-Ni-Cu-Cr-Zn	Sr-Cd-F-Sn	Pb-As	Mo-Co-Mn-Ba-Sc	Nb-Sb-V	945
Коломна	Hg	Cd-Ag	-	Bi-Zn-Cr	Sr-W-Sn-Cu-Ni-Pb	Mo-F	Sb-Ba-Co-As	Mn-Ce	2430
Электросталь	-	-	-	Ag-W	Ni-Sr-Cd-Mo-Zn-Cr-Hg	Bi-Cu-Sn-Co	F-Sc-Pb-Nb	Y-La-Zr-Yb-Ba	230
Павловский Посад	-	-	Ag	Sn-Zn-Ni	Cu-Hg-Mo-W-Bi-Cr	Sr-Mn-Co-Pb-F	As-Ba	Yb-Nb-Ge	408
Шатура	-	-	-	-	Hg-Ag	Sr-Bi-Zn	Cu-Sn-Mo-Pb	Ba-Nb-F-Ni	57
Серпухов	-	-	Cr-Ag-Cd	Zn-Bi-Hg-Cu	Ba-Sn-W-Ni-Sr	Pb-F-Mo	Co-Sb	Mn	931
Орехово-Зуево	-	Cd	Hg	Cu-Ag-Cr-Bi-Zn	Sn-Ni-Sr	Pb-F-Mo-Co	As-Sb-Ba	Mn	1339
Щелково	-	-	Ag	-	Sn-Cu-Cd-Sr-Bi	Ni-Cr-F-Zn	Sb-Co-Mo	Ba-Pb-As-Mn	347

Окончание табл. 21

Город	Ведущие элементы и их коэффициенты концентрации относительно фона в почвах								Z _c *
	>1000	1000-300	300-100	100-30	30-10	10-3	3-1,5	1,5-1,0	
Наро-Фоминск	-	-	-	-	Zn-Ag-Cu- Cd-Hg	Sr-Bi-Cr-Mo- Pb-Ni-Sn	F-Mn-Yb- Ba-Sc	V-Co- Zr	119
Подольск	-	-	Cd-Ag	Pb-Sn-Cu	In-Ni-Hg-Bi- Cr-Zn-W-Sb	Sr-Be-Mo	As-Co-Mn- Ba	F	579
Сергиев Посад	-	Hg	Ag-Cu- Cd	Bi-Sn-Zn- Cr-Pb	W-Ni-Sr	As-La-Ge-Ce- F-Mo-Sb-Co	B	V-Mn	1440
Воскресенск (го- родские очистные сооружения)	-	-	-	Hg	Sr-Ag-Cu-Bi	Cd-Zn-F-Cr-Ni- Mo	Sn	Ba-Co	141
Воскресенск (очис- тные сооружения з- да «Цемгигант»)	-	-	-	Ag-Cu-Sr	Hg-Cd-Bi-Zn	Cr-F-Mo-Ni-W	Pb-Sn-As- Sb-Co-Ba	Mn	230
Белоозерский	-	Ag	-	Bi-Be-Sr	Zn-W-Cd-Hg	Cu-Cr-Mo-Sb- F-Sn-Pb-Mn	Ni-As-Co- Ba		532
Истра	-	-	Ag	Cd-Cu-Sn	Bi-Zn-Sr-Cr- Hg	Pb	F-Be-Mo- Ni-Ba	Sc-Sb	411
Клин	Hg	Ag	-	Bi	Pb-Zn-Sr-Sn- Sb-Cu-Cd	Cr-W-F-As-B- Mo	Ni-Ba	Ge	24942
Домодедово	-	Cg	Zn-Ag- Sn-Bi	Cu-Cr	Hg-W-Sr-Pb- In	Mo-F-Sb-Ni	As-Ba	Co	1381
Зарайск	-	-	Cu-Ni- Ag	Cr-Hg-Cd- Bi	Zn-Sr	F-Pb-Sb-Mo- W-Sn	As	Ba-Be	713

* Суммарный показатель загрязнения.

Имеющиеся данные показывают, что при использовании нестандартных агроулучшителей, содержащих значительные количества различных поллютантов (табл. 22), возможно интенсивное накопление элементов в почвах, их переход в растения [3, 4, 24, 25, 43, 45], в природные воды [14, 37, 57]. Так, использование городских сточных вод часто приводит к накоплению в почвах As, Cd, Hg, Pb, Zn и других элементов [3, 68, 87]. В склоновом стоке с полей, орошаемых бытовыми сточными водами, наблюдались повышенные концентрации макро- и микроэлементов (Al, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, Pb, Zn) [85]. В ФРГ в Нижней Саксонии проводились опыты по 8-кратному орошению городскими сточными водами двух участков с песчаными почвами [65]. Установлено, что после орошения стоками Cd и Mn больше связываются почвой, чем другие металлы (Fe, Zn, Cu, Pb), которые активно проникали в грунтовые воды, тогда как Cd накапливался в почвенном растворе.

Таблица 22. Химические элементы в удобрениях, приготовленных из бытового мусора и канализационных осадков (ОСВ) (Саег, 1982)

Элемент	Компосты из бытового мусора				Компосты из ОСВ, г. Москва	
	Московский завод № 1		С.-Петербургский завод		мг/кг*	K _c **
	мг/кг*	K _c **	мг/кг*	K _c **		
Ртуть	7,5	830	9,5	11566	-	-
Серебро	10	200	3,3	66	6,3	126
Сурьма	95	86	24	22	4	4
Кадмий	11	85	7,2	70	92	480
Цинк	2640	50	1144	22	2670	50
Медь	766	28	324	12	680	24
Висмут	8,5	28	0,8	2,7	20	70
Свинец	711	27	440	17	173	6
Олово	74	14	68	13	140	27
Вольфрам	11	11	6	6	6	6
Молибден	6,3	8	2,7	3	6	8
Хром	190	4	152	3	1740	40
Кобальт	10	1	10,8	1	15	4

* Среднее содержание. ** Коэффициент концентрации относительно уровня в необработанной почве.

Как правило, загрязнение агропочв, наблюдаемое при использовании нестандартных агроулучшителей, носит локальный характер. Обычно оно распространяется на территории, прилегающие к крупным промышленным городам. В таких районах еще одним источником загрязнения агроландшафтов нередко являются загрязненные речные воды, используемые для орошения пойменных угодий. В экстремальных ситуациях здесь могут формироваться специфические ландшафты (техногенные биогеохимические районы и провинции), особенностью кото-

рых является чрезвычайно высокое содержание токсичных элементов практически во всех компонентах окружающей среды [58].

Необходимо отметить, что 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). Определенным источником загрязнения агроландшафтов является практикуемое во многих хозяйствах сжигание стержни и других отходов растениеводства непосредственно в полевых условиях.

Агрогенные геохимические ассоциации в донных отложениях рек сельскохозяйственных районов

Качественный состав основных потоков химических элементов 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 элементов. Такую группу элементов, характеризующую состав аномалии и, соответственно, геохимический (миграционный) поток, связанный с источником или несколькими источниками техногенного (агрогенного) воздействия, называют техногенной (агрогенной) геохимической ассоциацией. В пространственном отношении геохимическая ассоциация может характеризовать объект исследования в целом (например, малую реку), его часть или конкретную точку наблюдения.

Рассмотрим важнейшие особенности агрогенных геохимических ассоциаций, которые свойственны донным отложениям малых рек бассейна Пахры (Московская область), испытывающим разнообразное воздействие сельскохозяйственного производства [57, 60, 61]. В выполнении исследований 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, не испытывающие прямого воздействия источников загрязнения (выборка 50 проб).

Для характеристики техногенных геохимических ассоциаций в донных отложениях рек использовался комплекс следующих относительно простых показателей [60].

Коэффициент концентрации химического элемента – K_C , который характеризует уровень концентрирования (уровень аномальности, интенсивность аномалии) элемента в донных отложениях относительно его фонового содержания. В геохимическую ассоциацию включаются элементы со значениями K_C не менее 1,5. Считается, что данный уровень в определенной мере сглаживает природную вариацию распределения химических элементов и возможные ошибки опробования и химико-аналитических исследований. Коэффициент рассчитывается по формуле: $K_C = C_i / C_\phi$, где C_i - средняя концентрация i -го химического элемента, установленная для данной геохимической выборки, C_ϕ – фоновое содержание этого элемента.

Формула геохимической ассоциации, которая характеризует качественный (элементный) состав и структуру геохимической аномалии. Она 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 значения 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_Σ , который характеризует количественный состав агрогенной 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 , который представляет собой сумму коэффициентов концентрации K_C элементов (за вычетом фо-

на), 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. 23). 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 23. Классы опасности химических элементов, присутствующих в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования [39]

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. 24). 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 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 24 Ориентировочная шкала оценки загрязнения рек по интенсивности накопления химических элементов в донных отложениях [60]

Z_c	Z_{CT}	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 Hg, Sb, As и F, иногда Tl и Se.

Исследования показали, что максимальные значения количественных характеристик агрогенных геохимических ассоциаций типичны для зон воздействия крупных животноводческих комплексов, где формирование полиэлементных аномалий ($N_{\Sigma} = 16-20$) связано с влиянием сточных вод (табл. 25). Здесь для ряда химических элементов наблюдаются высокие значения K_C . 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 животноводческих отходах и стоках. Значения показателя Z_C определяют высокий уровень, показателя Z_{CT} – опасную степень санитарно-токсикологической вредности загрязнения рек.

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. Во-вторых, в составе ассо-

циаций 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 целенаправленно (P) или в виде нежелательных примесей вносятся с удобрениями и агроメリорантами, а также поступают с отходами и стоками различных 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.

Таблица 25. Геохимические ассоциации в донных отложениях водотоков сельскохозяйственных районов [60, 61]

Хозяйственное освоение		Порядок значений K_C химических элементов				N_3	Z_C	Z_{CT}
		>30	30-10	10-3	3-1,5			
Крупные животноводческие комплексы	Крупнорогатый скот, руч. Сосенки	Hg ₃₇	Ag ₁₁	Zn ₇ (Se-As-Sn-P) ₅ (Cu-Mo) ₅ Cd ₄	Sc-Sr-Ga-W-Pb-Co-Mn-Y-Pb-F	20	94	64
	Свиноводство, р. Ладырка	–	Ag ₁₄ Hg ₁₃	Zn ₇ (As-Se-P) ₅	Sr-Cd-Ba-Sn-W-Sc-Cu-Mo-Y-Pb	16	54	43
Комплексное сельскохозяйственное освоение	р. Сосенка, верховья	–	–	P ₅ -Mn ₄ (Ga-Cu-Sc-Cd-Ni-Nb) ₃	As-Y-Zn-Sn-Hg-Ba-Pb-Yb-Ag-Mo-Cr-La-V-F	22	34	10
	р. Страдань	–	–	Hg ₅ -Sn ₄ Bi ₃	As-Se-Cr-Ni-Co-Ga-Mn-Nb-La-V-P-Ag-F-Cd	17	24	13
	р. Сохна	–	–	Ag ₃	P-Sn-F-Mo-Nb-Cr-Cu-Zn-Mn-Yb-Ba-As-Se-La	15	16	8
	р. Рожая, верховья	–	–	Ag ₅ -Cd ₄	Sn-P-F-Cu-Co-Zn-Mo-Y-Pb-As-Se	13	19	13
Преимущественно земледельческое освоение	р. Жданка	–	–	P ₅ -Sc ₄ -Cu ₃	Mn-Nb-Ag-Mo-Cr-Zr-F-Y-Cd-Co-Pb-Yb-As	16	24	5
	р. Ярцевка	–	–	Mn ₄	V-Ga-P-Co-Nb-Yb-B-Cd-Cr-Pb-Ag-Mo-Sc-Pb-F	15	19	6
Агропоселки	р. Ярцевка	–	Ag ₁₀	Co ₄ -P ₃	V-Bi-Ni-Zn-Pb-Ba-Ga-Mn-Zr-Nb-Mo-Yb-Be	15	28	17
Дачно-садоводческие поселения	р. Расторгуевка	–	–	P ₅ -Sn ₄ (Mn-Mo-Ga-Zn) ₃	Ti-Co-V-Zr-Pb-Hg-Nb-Li-Cr-As-F	17	27	9
	руч. Агрелевский	–	–	P ₄ (Sc-Ga-Sn-Mn) ₃	Mo-Zn-Cu-Co-V-Pb-Y-Cr-Ni-Hg	15	22	5

Ассоциации в донных отложениях рек сельскохозяйственных 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 сельскохозяйственных районов, 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 агрохимикатов, 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 (агрогенного) загрязнения определяется интенсивным накоплением в донных отложениях Hg и Ag.

Заключение

Современное сельскохозяйственное производство является источником поставки в поверхностные водотоки обширной группы поллютантов, включающей многие тяжелые металлы, редкие и рассеянные элементы, микроэлементы. В общем случае качественный состав основных потоков загрязняющих веществ в агроландшафтах довольно разнообразен. Химические элементы, присутствующие в жидкой и твердой части таких потоков, в конечном счете поступают в водотоки, включаются в природные циклы миграции и с разной степенью интенсивности накапливаются в донных отложениях поверхностных водотоков.

Наиболее важным с рассматриваемой точки зрения является массовое применение в агроландшафтах минеральных удобрений, прежде всего, фосфорных. Воздействие животноводства и использование нестандартных агрохимикатов характеризуется выраженным локальным характером, но, как правило, проявляется в формировании в реках дос-

таточно интенсивных по уровням содержания поллютантов зон загрязнения.

Характеристики агрогенных геохимических ассоциаций, свойственных донным отложениям рек агроландшафтов, отражают специфику хозяйственного использования водосборных территорий. Обычно 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 химических 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 химические элементы, как Ag, Hg, Se, As, Sn, Mo, Sc. Относительно простые мероприятия (сбор вышедших из строя ртутьсодержащих приборов и изделий, ламп накаливания и т. д.) позволят в определенной степени снизить поступление Hg, Mo, W и некоторых других химических элементов в отходы и сточные воды животноводства.

Массовое использование традиционных и особенно нестандартных средств химизации должно, безусловно, осуществляться с соблюдением необходимых требований и при соответствующем контроле распределения химических элементов в агроландшафтах и различных компонентах окружающей среды.

Литература

1. Александровская З.И., Кузменкова А.М., Гуляев Н.Ф., Крхамбаров Я.Н. Санитарная очистка городов от твердых бытовых отходов. – М.: Стройиздат, 1977. – 320 с.
2. Анспок П.И. Микроудобрения. – Л.: Агропромиздат, 1990. – 272 с.
3. Ачкасов А.И. Распределение микроэлементов в агроландшафтах Московской области: Автореф. дис... канд. геогр. н. – М., 1987. – 24 с.
4. Ачкасов А.И. Геохимические особенности осадков сточных вод (на примере городов Московской области) // Прикладная геохимия. Вып. 6. Экологическая геохимия Москвы и Подмосковья. – М.: ИМГРЭ, 2004, с. 160-176.
5. Биогеохимические основы экологического нормирования. – М.: Наука, 1993. – 304 с.
6. Блисковский В.З. Геохимия и особенности концентрации элементов примесей в фосфоритах: Автореф. дис... канд. г.-м. н. – М., 1969. – 24 с.
7. Бушинский Г.И. Апатит, фосфорит, вивианит. – М.: Изд-во АН СССР, 1952. – 90 с.

8. *Васильев В.А., Филиппова Н.В.* Справочник по органическим удобрениям. – М.: Росагропромиздат, 1988. – 255 с.
9. *Виноградов А.П.* Геохимия редких и рассеянных химических элементов в почвах. – М.: Изд-во АН СССР, 1957. – 161 с.
10. *Виноградов А.П.* Среднее содержание химических элементов в главных типах изверженных горных пород земной коры // Геохимия, 1962, № 7, с. 595-571.
11. *Волощенко О.И., Ваикулат Н.П., Чегринец Г.Я. и др.* Гигиеническая оценка суперфосфатов, изготовленных на основе алжирских фосфоритов // Гигиена и санитария, 1999, № 5, с. 18-20.
12. *Гапонюк Э.И., Бобовникова Ц.И., Кремленкова Н.П.* Фосфорные удобрения как возможный источник химического загрязнения почв // Химия в сельском хозяйстве, 1982, № 12, с. 40-42.
13. *Галицкая И.В., Кашина Л.И., Саев 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.
14. *Глазовский Н.Ф.* Геохимические проблемы мелиорации // Почвоведение, 1986, № 12, с. 18-23.
15. *Глазовский Н.Ф.* Эколого-геохимические проблемы орошаемого земледелия // Достижения и перспективы, 1987, № 57, с. 56-66.
16. *Гольдберг В.М., Газда С.* Гидрогеологические основы охраны подземных вод от загрязнения. – М.: Недра, 1984.
17. Государственный доклад «О состоянии окружающей природной среды Российской Федерации в 1998 году». – М.: Государственный комитет РФ по охране окружающей среды, 2000. – 498 с.
18. *Жежель Н.Г.* О загрязнении дренажных вод минеральными удобрениями // Гидротехника и мелиорация, 1975, № 5, с. 105-107.
19. Использование сточных вод для орошения земель. – М.: Колос, 1983. – 167 с.
20. *Кабата-Пендиас А., Пендиас Х.* Микроэлементы в почвах и растениях: Пер. с англ. – М.: Мир, 1989. – 439 с.
21. *Казак В.Г., Ангелов А.И.* Эколого-геохимическая оценка фосфатного сырья // Тр. НИУИФБ, 1994, вып. 263, с. 109-118.
22. *Казак В.Г., Ангелов А.И.* Оценка содержания экологически контролируемых примесей в фосфатном сырье и фосфорсодержащих удобрениях // Химическая промышленность, 1999, № 11, с. 700-707.
23. *Карпова Е.А.* Состояние микроэлементов в агроэкосистемах // Тр. Биогеохим. лаб., 2003, т. 24, с. 76-87.
24. *Касатиков В.А.* Влияние осадков городских сточных вод на микроэлементный состав почвы // Почвоведение, 1991, № 9, с. 41-49.
25. *Касатиков В.А., Руник В.Е., Касатикова С.М., Шабардина Н.П.* Влияние осадков городских сточных вод на микроэлементный состав дерново-подзолистой супесчаной почвы // Агрохимия, 1992, № 4, с. 85-89.
26. *Ковда В.А.* Биогеохимия почвенного покрова. – М.: Наука, 1985. – 263 с.

27. *Красильников А.П.* Справочник по антисептике. – Минск: Вышэйшая школа, 1995. – 367 с.
28. Критерии санитарно-гигиенического состояния окружающей среды. Вып. 1. Ртуть: Пер. с англ. – Женева: ВОЗ; Москва: Медицина, 1979. – 149 с.
29. Крупные животноводческие комплексы и окружающая среда. – М.: Медицина, 1980. – 255 с.
30. *Кузнецов В.А., Жуховицкая А.Л., Шимко Г.А., Каган Л.М.* Формы микроэлементов в почвах, орошаемых животноводческими стоками // Доклады АН БССР, 1991, 35, № 1, с. 76-79.
31. *Лёр Р.* Переработка и использование сельскохозяйственных отходов: Пер. с англ. – М.: Колос, 1979. – 415 с.
32. *Мельник И.А., Карпец И.П.* Биогумус на приусадебном участке // Химизация сельского хозяйства, 1991, № 4, с. 91-96.
33. Нормы и рационы кормления сельскохозяйственных животных: Справ. пособие. – М.: Агропромиздат, 1986. – 352 с.
34. *Овчаренко М.М.* Тяжелые металлы в системе почва-растение-удобрение. – М.: ЦИНАО, 1997. – 289 с.
35. *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.
36. *Онищенко Т.Л., Сает 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.
37. *Перельман А.И., Касимов Н.С.* Геохимия ландшафта. – М.: Астрейя-2000, 1999. – 768 с.
38. *Перельман А.И., Мырля Н.Ф., Бургеля Н.К.* Техногенная медь в ландшафтах Молдавии // ДАН СССР, 1980, 251, № 3, с. 696-699.
39. Предельно-допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования: Гигиенические нормативы. – М.: Минздрав России, 1998. – 126 с.
40. Пестициды: Справочник. – М.: Агропромиздат, 1992. – 368 с.
41. *Рабинович И.З.* Загрязнение почв Молдавии медью // Мелиорация и химизация земледелия Молдавии. Ч. 2. - Кишинев, 1988, с. 45-46.
42. *Рэуце К., Кырстя С.* Борьба с загрязнением почвы: Пер. с румын. – М.: Агропромиздат, 1986. – 221 с.
43. *Сает Ю.Е., Ачкасов А.И., Башаркевич И.Л. и др.* Геохимические особенности сельскохозяйственных территорий // Тр. Биогеохим. лаб., 1991, т. 22, с. 147-171.
44. *Сает Ю.Е., Башаркевич И.Л., Ревич Б.А.* Методические рекомендации по геохимической оценке источников загрязнения окружающей среды. – М.: ИМГРЭ, 1982. – 66 с.
45. *Сает Ю.Е., Ревич Б.А., Янин Е.П. и др.* Геохимия окружающей среды. – М.: Недра, 1990. – 335 с.
46. Сельскохозяйственный энциклопедический словарь. – М.: Сов. энциклопедия, 1989. – 656 с.
47. *Смирнов А.И.* Вещественный состав и условия формирования основных типов фосфоритов. – М.: Недра, 1972. – 196 с.

48. *Снакин В.В., Присяжная А.А., Рухович О.В.* Состав жидкой фазы почв. – М.: РЭФИА, 1997. – 325 с.
49. *Соколов А.С., Краснов А.А.* Экологические проблемы оценки фосфатных руд // Геологический вестник центральных районов России, 1998, № 2-3, с. 63-72.
50. *Таланов Г.А., Хмелевский Б.Н.* Санитария кормов. – М.: Агропромиздат, 1991. – 303 с.
51. *Танделов Ю.П.* Плодородие почв и эффективность удобрений в Средней Сибири. – М.: Изд-во МГУ, 1998. – 302 с.
52. *Теплякова С.В.* Экологические последствия применения удобрений // дальневосточная региональная конференция молодых ученых «Фундаментальные проблемы охраны окружающей среды», Владивосток, 9-10 декабря, 1997: Тез. докл. Кн. 2. – Владивосток, 1997, с. 89-93.
53. *Трефилова Н.Я., Ачкасов А.И.* Биогеохимические последствия применения органических удобрений // Биогеохимические методы при изучении окружающей среды. – М.: ИМГРЭ, 1989, с. 44-53.
54. *Трефилова Н.Я., Ачкасов А.И.* Органические удобрения как источники загрязнения химическими элементами (на примере животноводческих комплексов Подмосковья) // Прикладная геохимия. Вып. 6. Экологическая геохимия Москвы и Подмосковья. – М.: ИМГРЭ, 2004, с. 262-270.
55. *Хайниш Э., Паукке Х., Нагель Г.Д. и др.* Агрохимикаты в окружающей среде: Пер. с нем. – М.: Колос, 1979. – 357 с.
56. *Шкарда М.* Производство и применение органических удобрений: Пер. с чеш. – М.: Агропромиздат, 1985. – 364 с.
57. *Янин Е.П.* Геохимические особенности малых рек сельскохозяйственных ландшафтов // География и природные ресурсы, 1985, № 1, с. 167-168.
58. *Янин Е.П.* Ртуть в окружающей среде промышленного города. – М.: ИМГРЭ, 1992. – 169 с.
59. *Янин Е.П.* Геохимические особенности осадков сточных вод промышленного города. – М.: ИМГРЭ, 1996. – 41 с.
60. *Янин Е.П.* Техногенные геохимические ассоциации в донных отложениях малых рек (состав, особенности, методы оценки). – М.: ИМГРЭ, 2002. – 52 с.
61. *Янин Е.П.* Техногенные илы в реках Московской области. – М.: ИМГРЭ, 2004. – 95 с.
62. *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.
63. *Barrows H.L.* Soil pollution and its influence on plant quality // J. Soil, Water Conserv., 1966, 21, № 6, p. 211-216.
64. *Beek C.G.E.M. van, Hettinga F.A.M., Straatman R.* Release of metals in groundwater due to manure spreading // Water-Rock Interact: Proc. 6th Int. Symp., Malvern, 3-8 Aug., 1989: WRI-6. – Rotterdam; Brookfield, 1989, p. 703-706.

65. *Bramm A., Tietjen C.* Untersuchungen über Spurennährstoffe und Schadstoffe im Beregnungsgebiet des Abwasserverbandes Braunschweig // Landbaugorsch. Volkenrode, 1977, 27, № 2, s. 111-115.
66. *Bowen H.J.M.* Environmental Chemistry of the Elements. – London etc.: Academic Press, 1979. – 317 p.
67. *Coléou J.* Les pollutions dans les batiments et à travers le système animal // C. r. Acad. agr. Fr., 1992, 78, № 7, p. 41-56.
68. *David D.J., Williams C.H.* Effects of cultivation on the availability of metals accumulated in agricultural and sewage-treated soils // Progr. Water Technol., 1979, 11, № 4-5, p. 257-264.
69. *Elfving D. C., Stehn R.A., Pakkala I.S., Lisk D.J.* Arsenic content of small mammals indigenous to old orchard soils // Bull. Environ. Contam. and Toxicol., 1979, 21, № 1, p. 62-64.
70. *Goodroad L.L., Caldwell A.C.* Effects of phosphorus fertilizer and lime on the As, Cr, Pb, and V content of soil and plants // J. Environ. Qual., 1979, 8, № 4, p. 493-496.
71. *Hathorn S., Fuller W.H.* Feedlot manure use on desert cropland // BioCycle, 1986, 27, № 1, p. 48-51.
72. *Hecht H.* Schwermetalle in Futtermitteln, derzeitige Belastung in der Bundesrepublik Deutschland // Wiss. und Umwelt., 1983, № 4, s. 277-288.
73. Impian to chimico-biologico per la depurazione degli scarichi di un allattamento suinicolo di 80000 capi // Ing. Ambient. Inquin. e depur., 1980, 9, № 2, p. 147-149.
74. *Jalees K.* Environmental impacts of fertilizers in India // Chem. and Ind., 1986, № 12, p. 1-10.
75. *Jeffery J.J., Uren N.C.* The effect of the application of piggery effluent to soils and pastures // Progr. Water Technol., 1979, 11, № 4-5, p. 275-282.
76. *Johnson R., Wai C.M., McVeety B. et al.* Uranium in soil around phosphate processing plants in Pocatello, Idaho // Bull. Environ. Contam. and Toxicol., 1980, 24, № 5, p. 735-738.
77. *Juszkiewicz T., Szprengier T.* Zawartość rtęci w przemysłowych mineszankach paszowych // Med. weter., 1977, 33, № 9, c. 544-545.
78. *Koc J.* Zawartość składników nawazowych w gnojowicy // Roczn. Glebozn. / PT glebozn., 1989, 40, № 1, s. 269-278.
79. *Magalhaes M.S., Sequeira E.M., Lucas M.D.* Copper and zinc vineyards of Central Portugal // Water, Air, and Soil Pollut., 1985, 26, № 1, p. 1-17.
80. *Merry R.H., Tiller K.G., Alston A.M.* Accumulation of copper, lead and arsenic in some Australian orchard soils // Austral. J. Soil Res., 1983, 21, № 4, p. 549-561.
81. *Otto J.F.* Schadstoffe bedrohen die Landwirtschaft // Schweiz. landwirt. Monatsh., 1984, № 2, s. 35-52.
82. *Paul A.C., Haridasan P.P., Krishnamony S.* Radiological environmental impact of phosphogypsum. An Overview // BARC [Rept.], 1996, E/021, p. 30.
83. *Roszak W.* Effect of agriculture on chemical composition of shallow underground water // Environ. Prot. Eng., 1988, 14, № 3-4, p. 57-68.
84. *Shirmohammadi A., Lnisel W.G.* Irrigated agriculture and water quality in South // J. Irrig. and Drain. Eng., 1989, 115, № 5, p. 791-806.

85. *Shelton C.H., Lessmsn G.M.* Quality characteristics of agricultural and waste disposal runoff water // *J. Soil and Water Conserv.*, 1978, 33, № 3, p. 134-139.
86. *Shuman L.M.* Effect of phosphorus level on extractable micronutrients and their distribution among soil fraction // *Soil Sc. Soc. America J.*, 1988, 52, № 1, p. 136-141.
87. *Sterritt R.M., Lester J.N.* The value of sewage sludge to agriculture and effects of the agricultural use of soil sludges contaminated with toxic elements: a review // *Sci. Total Environ.*, 1980, 16, № 1, p. 55-90.
88. *Sweney D.W., Graetz D.A.* Chemical and decomposition characteristics of anaerobic digester effluents applied to soil // *J. Environ. Qual.*, 1988, 17, № 2, p. 309-313.
89. *Ure A.M., Berrow M.L.* The chemical constituents of soil // Bowen H.J.M. (ed.) *Environmental Chemistry*. R. Soc. Chem., Burlington House, London, 1982, 2, p. 94-202.

Содержание

Введение.....	3
Минеральные удобрения как источники химических элементов.....	4
Химические элементы в пестицидах.....	11
Отходы и сточные воды животноводства.....	12
Нестандартные агроメリоранты.....	21
Агрогенные геохимические ассоциации в донных отложениях рек сельскохозяйственных районов.....	27
Заключение.....	32
Литература.....	33

Янин Евгений Петрович
Источники и пути поступления тяжелых металлов
в реки агроландшафтов

Подписано к печати 6.12.04.
Формат 60 x 90 1/16. Уч. изд. л. 2,5.
Тираж 100. Заказ
Полиграфическая база ИМГРЭ.