

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО СВЯЗИ

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ  
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
ТЕЛЕКОММУНИКАЦИЙ ИМ. ПРОФ. М.А. БОНЧ-БРУЕВИЧА» (СПбГУТ)

Кафедра экологии и безопасности жизнедеятельности

**КОНСПЕКТЫ ЛЕКЦИЙ ПО ДИСЦИПЛИНЕ  
«ГЕОХИМИЯ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ»**

**Направление подготовки 05.03.06 Экология и природопользование  
Разработчик: профессор, д.г.н. Стурман В.И.**

**Санкт-Петербург  
2018**

## 1. РАСПРОСТРАНЕННОСТЬ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

Периодическая система Д.И. Менделеева включает в себя 109 элементов, но в природе известны лишь 89, т.к. №№ 43, 85, 87 и 93—109 получены искусственно в результате ядерных реакций. Содержание одних и тех же химических элементов в ландшафтах неодинаково; что во многом обусловлено их перераспределением, т.е. миграцией. Однако не все закономерности распределения элементов можно объяснить миграцией: Земля как космическое тело обладает определенной спецификой химического состава. Характеристики среднего химического состава земной коры, впервые были установлены на рубеже XX в., и в честь американского химика Ф. Кларка, посвятившего более 40 лет решению данной проблемы, А.Е. Ферсман предложил в 1923 году среднее содержание химического элемента в земной коре или какой-либо ее части называть *кларком*. Кларки гранитов и других самых распространенных кислых изверженных пород установлены достаточно точно, много данных о кларках базальтов и других основных пород, глин, известняков и прочих осадочных пород. Сложнее вопрос о среднем составе земной коры, так как до сих пор точно не известно соотношение между отдельными группами горных пород, особенно под океанами. А.П. Виноградов условно принял, что земная кора на 2/3 состоит из кислых изверженных пород и 1/3 из основных, и на этой основе рассчитал кларки земной коры.

За 100 лет после опубликования первых чисел Кларка проделана гигантская работа, установлены кларки большинства элементов. Проблемой распространенности химических элементов в различных сферах и оболочках Земли занимались многие крупные геохимики. Но еще точно не известны кларки Рт и платиноидов, инертных газов, некоторых других элементов.

*Главная особенность распространенности элементов— это огромная контрастность кларков.* Так, почти половина твердой земной коры состоит из одного элемента — О (кларк 47%). Иначе говоря, земная кора — это "кислородная сфера", кислородное вещество. На втором месте стоит Si (29,5), на третьем — Al (8,05). В сумме они составляют 84,55%. Если к этому числу добавить Fe (4,65), Ca (2,96), Na (2,50), K (2,50), Mg (1,87), Ti (0,45), то получим 99,48%, т.е. практически почти всю земную кору. Остальные 80 элементов занимают менее 1%. Кларки большинства элементов не превышают 0,01—0,0001%. Это *редкие* (U, Sn, Mo и др.) и *редкие рассеянные* (Br, In, Ra, J, Hf, Re, Sc и др.) элементы. Например, у U и Br кларки почти одинаковы ( $2,5 \cdot 10^{-4}$  и  $2,1 \cdot 10^{-4}\%$ ), но U просто редкий элемент, так как известно много урановых минералов, разнообразные его месторождения, а Br — редкий рассеянный, так как он почти не концентрируется в земной коре. Употребляется также термин "*микроэлементы*", под которыми понимаются элементы, содержащиеся в данной системе в малых количествах (порядка 0,01% и менее). Так, Al — микроэлемент в организмах и макроэлемент в силикатных породах.

Итак, содержание элементов в земной коре колеблется в миллиарды миллиардов раз ( $10^{-10}$  —  $10^{-16}$ ). Обычные представления, почерпнутые из повседневного опыта, не всегда совпадают с данными геохимии. Например, Zn и Cu широко распространены в быту и технике, а Zr для нас — "редкий элемент". Вместе с тем Zr в земной коре почти в 4 раза больше, чем Cu. "Редкость" Zr объясняется трудностью его извлечения из руд, которая была полностью преодолена только в середине XX века, когда разработали технологию эффективного получения этого элемента. Он стал широко использоваться в промышленности. Мы еще только привыкаем к нему, а с Cu человечество познакомилось тысячелетия назад в "бронзовый век" (бронза — сплав Cu с разными металлами).

В начале XX столетия В.И. Вернадский пришел к выводу о всеобщем рассеянии химических элементов, о том, что "все элементы есть везде". В 1909 г. на XII съезде русских естествоиспытателей и врачей он говорил: "В каждой капле и пылинке вещества на земной поверхности, по мере увеличения тонкости наших исследований, мы открываем все новые и новые элементы. Получается впечатление микрокосмического характера их рассеяния. В песчинке или капле, как в микрокосмосе, отражается общий состав космоса. В ней могут быть найдены все те же элементы, какие наблюдаются на земном шаре, в небесных пространствах. Вопрос связан лишь с улучшением и уточнением методов исследования. При их улучшении мы находим Na, Li, Sr там, где их раньше не видели; при их уточнении мы открываем их в меньших пробах, чем делали раньше. История Ni, V, Au, U, He, иттроцеровой группы и т.д. приводит нас к одинаковым выводам. Они находятся всюду и могут быть всюду констатированы; они собраны в состоянии величайшего рассеяния...". Итак, все элементы есть везде, речь может идти только о недостаточной чувствительности анализа, не позволяющего определить содержание того или иного элемента в изучаемой системе. Это положение о всеобщем рассеянии химических элементов Н.И. Сафронов предложил именовать *законом Кларка-Вернадского*.

Когда был установлен средний состав земной коры, естественно, возник вопрос — в чем причина столь неравномерной распространенности элементов, почему одних много, а других мало? Эту причину стали искать в особенностях строения атомов. Напомним, что атомы состоят из ядра и электронной оболочки, причем электроны, наиболее удаленные от ядра, определяют химические свойства элемента. Естественно, возникло предположение, что кларки элементов связаны с их химическими свойствами, т.е. зависят от строения внешних электронных орбит атомов (числа валентных электронов и т.д.). Однако оказалось, что это не так. Например, щелочные металлы — Li, Na, K, Rb, Cs, Fr в химическом отношении близки друг другу — одновалентны (на внешней орбите один электрон), образуют едкие щелочи, легко растворимые соли и т.д. Кларки же их резко различны: Na и K в земной коре много (2,50%), Rb мало ( $1,5 \cdot 10^{-2}$ ), Li еще меньше ( $3,2 \cdot 10^{-3}$ ), Cs очень редок ( $3,7 \cdot 10^{-4}$ ), а Fr отсутствует и был получен искусственно. Аналогично резко различны кларки у таких химически близких элементов, как галогены (F, Cl, Br, I, At), у Si (29,5) и

Ge ( $1,4 \cdot 10^4$ ). С другой стороны, разные элементы имеют близкие кларки — металл Mn (0,1) и типичный неметалл P (0,093), щелочной металл Rb ( $1,510^2$ ) и Cl ( $1,710^2$ ). Поэтому кларки не зависят от химических свойств элементов или, точнее, в основном не зависят. Тогда мысль исследователей обратилась к другой части атома — его ядру, состоящему из протонов и нейтронов. Выявилось, что в земной коре преобладают легкие атомы, занимающие начальные клетки периодической системы, ядра которых содержат небольшое число протонов и нейтронов. После Fe (№ 26) нет ни одного элемента с большим кларком. Эта закономерность была отмечена еще Менделеевым, который писал в 1869 г., что "распространеннейшие в природе простые тела имеют малый атомный вес...". Другую особенность распространенности элементов установили итальянский ученый Оддо и американский — Гаркинс, которые отметили, что в земной коре преобладают элементы с четными порядковыми номерами и четными атомными массами, т.е. у которых атомные ядра содержат четное число протонов и нейтронов. Среди соседних элементов у четных кларки почти всегда выше, чем у нечетных. Для первых по распространенности 9 элементов кларки четных составляют в сумме 86,43, а кларки нечетных — лишь 13,03%. Особенно велики кларки элементов, атомная масса которых делится на 4. Это O, Mg, Si, Ca и т.д. Среди атомов одного и того же элемента преобладают изотопы, массовые числа которых кратны 4.

Итак, *кларки элементов в основном связаны со строением атомного ядра* — в земной коре преобладают ядра с небольшим и четным числом протонов и нейтронов. Поскольку речь идет о среднем составе, понятно, что эта закономерность не зависит от геологических процессов, определяющих образование гранитов, базальтов, известняков и других пород, отдельных типов вод. То есть распространенность химических элементов в основном связана не с земными, а с космическими причинами — она унаследована Землей от космической стадии, когда еще до образования планеты, т.е. свыше 4,5 млрд. лет назад, существовало протопланетное облако с температурой в десятки миллионов градусов. В этом облаке не было атомов и тем более молекул, вещество представляло собой плазму, т.е. полностью ионизированный газ, состоящий из электронов, протонов, нейтронов. *При понижении температуры в плазме синтезировались ядра атомов, в первую очередь легких, содержащих четное число протонов и нейтронов.*

В отличие от Земли, главным элементом космоса является H, взаимодействие ядер которого в центральных частях звезд при температурах в десятки миллионов градусов приводит к синтезу ядер He. Поэтому Вселенная в основном имеет водородно-гелиевый состав. Синтез более тяжелых ядер имел подчиненное значение — распространенность их в звездах (в том числе на Солнце) много меньше, чем H и He. Наибольшее значение опять-таки имел синтез легких ядер, особенно четных (содержащих четное число протонов и нейтронов), — O с атомной массой 16, Ca с атомной массой 20 и т.д. Синтез тяжелых ядер, включающих большое число протонов и нейтронов, менее вероятен, образующиеся ядра часто оказывались неустойчивыми и

постепенно распадались. Некоторая часть этих ядер не полностью разрушилась и дожила до наших дней. Сейчас, как и миллиарды лет назад, они превращаются в ядра более легких элементов. Это явление радиоактивности было открыто в самом конце XX в. в Париже Пьером и Марией Кюри. Помимо Ra радиоактивность характерна для U, Th, K, K<sub>2</sub>O, Re и некоторых других элементов. Содержание их в земной коре миллиарды лет назад было выше, чем сейчас. Некоторые тяжелые ядра за прошедшие миллиарды лет распались полностью, и на Земле мы не знаем соответствующих элементов. Они были получены искусственно, часть открыта в звездах. Это Tc (№ 43), At (№ 85), Cm (№ 96), Bk (№ 97), Cf (№ 98) и др. трансураниевые элементы.

Таким образом, главная закономерность распространенности элементов — *преобладание легких атомов. Она связана со строением атомных ядер, их устойчивостью, ядерным синтезом в центральных частях звезд.*

Звездная материя, прежде чем превратиться в земное вещество, прошла длительную историю, дифференциацию, в которой важную роль играли химические свойства элементов, определяемые электронным строением атомов. Поэтому твердая земная кора по составу сильно отличается от звезд и, в частности, от Солнца. Если Солнце, как и другие звезды, состоит из H и He с незначительной примесью других элементов, то Земля почти утратила свой "космический" He, который, будучи легким и инертным элементом, улетучился в мировое пространство. Утеряна и часть H, в то время как другая часть его атомов соединилась с O и образовала воду — гидросферу планеты. Более тяжелых элементов в звездах меньше, но именно они образуют основную массу Земли. Это в первую очередь легкие элементы начала периодической системы. Самых тяжелых мало и на Земле.

Различная распространенность химических элементов в земной коре определяет различия их поведения в природе и лаборатории. Так, хорошо известна химическая близость S и Se, входящих в VI группу периодической системы. Оба элемента поливалентны ( $S^{2+}$ ,  $S^0$ ,  $S^{4+}$ ,  $S^{6+}$ ,  $Se^{2-}$ ,  $Se^0$ ,  $Se^{4+}$ ,  $Se^{6+}$ ), образуют соединения-аналоги — сероводород  $H_2S$  и селеноводород  $H_2Se$ , сульфиды и селениды, сульфаты (соли  $H_2SO_4$ ) и селенаты (соли  $H_2SeO_4$ ). Вместе с тем в земной коре, биосфере и ландшафтах роль обоих элементов резко различна, что объясняется сравнительно высоким кларком S (4,7-10<sup>-2</sup>%) и очень низким Se (5-10<sup>-6</sup>). Действительно, S — ведущий элемент многих процессов, Se — нет. Сероводород играет огромную роль в земной коре, обуславливая накопление пирита в осадках, формирование месторождений Pb, Zn, Cu, Cd и других металлов. Селеноводород не имеет существенного значения. Для S характерна минеральная форма нахождения, для Se — неминеральная и т.д. Иначе говоря, геохимия S и Se имеет меньше общих черт, чем их химия. То же можно сказать о Na и Cs, Ca и Ra, Si и Ge.

Такие различия объясняются во многом тем, что с уменьшением

кларков снижается активная концентрация элементов (при сходных химических свойствах), труднее достигается произведение растворимости и выпадение самостоятельной твердой фазы из вод. Так, высокие кларки Na, Ca, Mg определяют большие их концентрации в водах и возможность осаждения при испарении вод. Малые кларки Cs, Ra определяют столь низкое их содержание в водах, что осаждение и минералообразование данных металлов в процессе испарения не осуществляется. Поэтому в ландшафтах известны легкорастворимые соли Na, Ca, Mg, K и не известны Cs, Ra, хотя по химическим свойствам и интенсивности миграции Cs и Ra вполне могли бы концентрироваться при испарении. Вторичные минералы U — элемента со сравнительно низким кларком ( $2,5 \cdot 10^4\%$ ) — встречаются в ландшафтах урановых месторождений, где высоко его содержание в почвах. Только там обнаруживаются фосфаты, арсенаты, молибдаты, ванадаты, сульфаты, карбонаты уранила. Вне месторождений эти минералы отсутствуют или крайне редки. Если бы U имел кларк, как у Ca и Fe, то его минералы были бы распространены так же широко, как кальцит, гипс, гематит. В группе щелочноземельных металлов растворимость сульфатов уменьшается с ростом порядкового номера: наименее растворим  $RaSO_4$ . Вместе с тем известны минералы-сульфаты Mg, Ca, Sr, Ba, но не известны сульфаты Ra. Причиной этого является чрезвычайно малый кларк Ra (около  $2 \cdot 10^{10}\%$ ), определяющий его низкое содержание в водах ( $\mu\text{-}10^3 \text{ г/л}$ ), исключающее достижение произведения растворимости для  $RaSO_4$  и образование самостоятельного минерала. Таким образом, *способность к минералообразованию, количество самостоятельных минеральных видов, с одной стороны, зависит от химических свойств элемента, а с другой — от его кларка* (у Ca кларк 2,96 и известно 385 минералов, а у его химического аналога Ra нет ни одного собственного минерала, у K (2,50) 106 минералов, а у Rb (0,015) - 0, у S (0,047) - 369, у Se ( $5 \cdot 10^6$ ) - 37 и т.д.).

При образовании минералов редкие катионы обычно связываются с распространенными анионами, а редкие анионы — с распространенными катионами. Поэтому в ландшафтах известны сульфаты, карбонаты, фосфаты редких металлов и селенаты, ванадаты, арсенаты распространенных катионов —  $CaSeO_4$ ,  $PbSeO_4$ ,  $(UO_2)_3(PO_4)_2$  и т.д. Образование минералов из редких катионов и анионов маловероятно. Например,  $CaCrO_4$  известен,  $SrCrO_4$  — нет, так как концентрация соответствующих ионов не достигает состояния насыщенного раствора.

Е.М. Квятковский элементы с большой способностью к минералообразованию назвал *минералофильными* (U, S, Se и др.), а с малой — *минерало-фобными* (Ga, Ra, Sc, In, Tl, TR и др.).

В ландшафте в общем преобладают те же элементы, что и в земной коре, но все же их содержание в почвах, водах, организмах, как правило, отличается от кларка, хотя порядок величин нередко сохраняется. Низкие кларки большинства элементов определяют важное отличие природных реакций от лабораторных. Химик, задавшись целью осуществить какую-либо реакцию, берет стехиометрические соотношения реагирующих

веществ или небольшой избыток одного из реагентов, "чтобы реакция прошла до конца". В природе же стехиометрические соотношения почти никогда не наблюдаются: некоторые реагенты находятся в резком избытке, других недостает. Поэтому число минералов меньше числа химических соединений того же класса. Следовательно, "химическое мышление" недостаточно при анализе природных процессов — необходимо "геохимическое мышление", учитывающее величины кларков.

В этой главе показаны общие черты распространенности химических элементов в земной коре. Средние содержания (кларки) элементов в атмосфере, гидросфере и организмах существенно отличаются от литосферы. Они рассматриваются ниже в главах, посвященных воздушной, водной и биогенной миграции.

*Кларки общие и частные.*

*Кларки концентрации.*

## ТЕМА 2. ОБЩИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ МИГРАЦИИ ЭЛЕМЕНТОВ

**Основной геохимический закон В.М. Гольдшмидта.** *Согласно этому закону кларки элементов зависят от строения атомного ядра, а их миграция — от наружных электронов, определяющих химические свойства элементов.* Это глубокое обобщение нуждается в некоторых коррективах: кларки земной коры зависят не только от строения атомного ядра, но и от химических свойств (строения электронных оболочек), т.к. сама кора является продуктом миграции — выплавления базальтов из мантии и других процессов. Все же важнейшие закономерности кларков, как показано в 1-й главе, зависят от строения атомных ядер (кислорода много, золота мало и т.д.). С другой стороны, и миграция элементов зависит не только от химических свойств, но и от кларков, которые во многом определяют содержание элементов в растворах и расплавах, их способность к осаждению, минералообразованию и т.д. Поэтому *миграция элемента определяется как его химическими свойствами, так и величиной кларка.*

**Внутренние и внешние факторы миграции.** К первым А.Е. Ферсман отнес свойства химических элементов, определяемые строением атомов — их способность давать летучие, растворимые или инертные формы. К внешним факторам относятся ландшафтно-геохимические условия, определяющие поведение элементов в различных окислительно-восстановительных, щелочно-кислотных и других обстановках.

**Концентрация и рассеяние химических элементов.** В результате миграции элементы концентрируются и рассеиваются. Изучение этих противоположных сторон миграции составляет одну из важных особенностей методологии геохимии. В связи с этим большое значение приобрела характеристика миграции с помощью различных коэффициентов, особенно кларков концентрации и кларков рассеяния.

*Кларки концентрации* (КК) — это отношение содержания элемента в изучаемой системе к его кларку в литосфере. Наибольшие величины КК характерны для Hg и Sb, содержание которых в почвах на участках месторождений может быть выше их кларка в сотни тысяч раз. Ниже КК Ai, Sn (10 000—100 000). У таких элементов, как Fe, K, Mg, КК не превышает 10—100. Таким образом, зная кларк элемента и максимальное значение КК, можно установить те пределы, в которых данный элемент будет встречаться в ландшафте. Если КК меньше 1, то для получения большей контрастности вычисляют обратные величины — *кларки рассеяния* (КР) — отношение кларка элемента в литосфере и к его содержанию в данном объекте.

Большие различия в кларках затрудняют изображение распределения элементов по профилю почв, коры выветривания и т.д. Логарифмический масштаб часто нежелателен в связи с сильным искажением реальных соотношений. Поэтому содержание элементов удобно выражать не в массовых процентах, нормировать относительно кларка, т.е. в КК и КР.

Хорошее представление о различиях в миграции элементов дает сравнение кларков концентрации разных элементов, т.е. вычисление отношений  $КК_u/КК_v$ . Так, из данных таблицы 2.1 следует, что Vg энергичнее, чем С1 накапливается в глинах и сланцах и слабее в гидросфере, живом веществе, галолитах. С1 био-фильнее Vg, он более энергичный водный мигрант, но слабее сорбируется почвами и илами.

Таблица 2.1. Кларки концентрации хлора и брома

Природные системы	КК элементов		ККС1
	ККС1	ККBr	ККBr
Осадочные породы (глины и сланцы)	0,9	3	0,3
Гидросфера	113	31	3,7
Живое вещество	1,1	0,7	1,6
Галолиты	1000 n	n—10n	100
Хлоридные рассолы	100n	0,1-2000	0,n—1000n
Реки	0,0n	0,015	n
Атмосферные осадки континентальных районов	0,n	0,002	1-n

Кроме КК и КР в геохимии ландшафта используются и многие другие коэффициенты.

**Разнообразие миграции.** Качественные различия элементов по этому параметру устанавливаются легко путем сравнения поведения элементов. Например, для S и С1 легко установить, что миграция S разнообразнее. Сера многовалентна ( $S^0$ ,  $S^{2-}$ ,  $S^{4+}$ ,  $S^{6+}$ ), входит в состав сульфидов, сульфатов, многих органических соединений, образует 369 минералов. Хлор одновалентен, образует лишь 97 минералов. Показателями разнообразия миграции может служить число минералов (для водной миграции), число генетических типов месторождений и т.д. Несомненная зависимость разнообразия миграции от



кларка: из двух химически сходных элементов миграция менее разнообразна у того, у которого кларк ниже. О разнообразии миграции можно отчасти судить по числу минералов у элементов с близкими кларками. Так, например, кларки Mo, Tl и Hf в литосфере почти одинаковы ( $1,1 \cdot 10^{-4}$  и  $10^{-4}$ ), а число минералов различно — 15, 5 и 0. Это указывает на более разнообразную миграцию Mo, менее разнообразную Tl и самую однообразную Hf. У Cг и Zn кларки литосферы одинаковы ( $8,3 \cdot 10^{-3}$ ), но у Zn известен 61 минерал, а у Cг — лишь 17. Все эти примеры относятся к литосфере в целом, для ландшафта зависимости могут быть иными.

**Виды миграции химических элементов.** Выделяются 4 основных вида миграции в зависимости от формы движения материи (А.И. Перельман). Понятие об этих формах, как известно, разработал Ф. Энгельс, выделивший механическую, физическую, химическую, биологическую и социальную формы движения материи. В последние десятилетия дискутируется вопрос о выделении также кибернетической, субатомной, геологической, географической и других форм движения материи. Неясность многих положений заставила нас взять за основу первоначальную систематику Энгельса.

Наиболее простой является миграция, подчиняющаяся законам механики, — образование россыпей, ветровая и водная эрозия и т.д. Эта *механическая миграция* зависит преимущественно от величины частиц минералов и пород, их плотности, скорости движения вод, ветра. Химические свойства элементов часто не имеют значения, и такие различные элементы, как K, Si, Al, входя в состав переносимой ветром песчинки ортоклаза ( $K_2Al_2Si_6O_{16}$ ), мигрируют с одинаковой скоростью.

Сложнее процессы, сущность которых определяется законами физики химии — диффузией, растворением, осаждением, сорбцией, десорбцией и т.д. Это *физико-химическая миграция*. Лучше всего изучена миграция веществ в водных растворах в виде ионов (ионная миграция), зависящая от растворимости солей, щелочно-кислотных и окислительно-восстановительных условий. Иным законам подчиняется коллоидная миграция, миграция газов.

Еще сложнее *биогенная миграция*, выделенная В.И. Вернадским, обязанный деятельности организмов. Эта миграция не может анализироваться только на основе общих законов физики и химии. Такие константы элементов, как радиусы ионов, валентность, недостаточны для анализа биогенной миграции. Организмы существуют в особом информационном поле, для них характерны процессы управления, переработки информации, отсутствующие в неживой природе.

Самой сложной является *техногенная миграция*, связанная с общественными процессами. К ней относится отработка месторождений полезных ископаемых, нефтепроводы, экспорт и импорт и т.д. Она определяется социальными закономерностями, хотя ей присущи и все более простые формы движения.

Значение видов миграции для разных элементов неодинаково. Так, если для K и P особенно большую роль играет биогенная миграция, то для

Na и Cl — физико-химическая, а для Ti, Au, Pt, Sn — механическая. В разных ландшафтах соотношение видов миграции также не одинаково. Если в пустынях возрастает роль механической миграции, то во влажных тропиках — физико-химической и биогенной. Rb и W в пустынях мигрируют преимущественно механическим путем, во влажных тропиках — в растворах. Но все же каждый элемент попадает и в организмы, и в воды, перемещается механическим путем, а многие образуют и газообразные соединения. Поэтому виды миграции не существуют изолированно. Они тесно связаны и взаимообусловлены. Ведущее значение имеет высший, более сложный вид миграции. Например, в степных и таежных ландшафтах главной является биогенная миграция, хотя здесь протекают и физико-химические и механические процессы. Аналогично геохимические черты городских ландшафтов определяются техногенной миграцией, социальными процессами, хотя для городов характерны и все остальные виды миграции.

В зависимости от вида миграции мы выделяем три основных ряда элементарных и геохимических ландшафтов.

1. *Абиогенные ландшафты*, для которых характерна только механическая и физико-химическая миграция.

2. *Биогенные ландшафты* с ведущим значением биогенной миграции и подчиненной ролью физико-химических и механических процессов.

3. *Техногенные (антропогенные)*, культурные ландшафты, своеобразие которых определяется техногенной (социальной) миграцией, социальными процессами, хотя в них развиваются и все остальные виды миграции.

**Типоморфные (ведущие) элементы, принцип подвижных компонентов.** Химические элементы, ионы и соединения, определяющие условия миграции в ландшафте, именуются *типоморфными* (ведущими). Число их невелико: Ca, H (вернее, водородный ион), Fe, S, Cl и другие. Это позволяет говорить о кальциевых, кислых и прочих ландшафтах (например, кальциевая и кислая тайга). Различия в кларках приводят к тому, что химическое сходство элементов отнюдь не означает их "геохимическое сходство". Так, например, у Na кларк высокий (2,50), поэтому его много в ландшафтах. Солончаки, соляные озера — это "натриевые ландшафты", т.к. Na определяет геохимическое своеобразие ландшафта, физико-химические условия среды, т.е. является типоморфным. Cs в химическом отношении похож на Na, но его кларк мал ( $3,7 \cdot 10^{-4}$ ) и влияние на геохимические особенности ландшафта невелико. Он не определяет физико-химических условий среды и мигрирует в той обстановке, которая создана типоморфными элементами. Если бы у Cs кларк был, как у Na, то его роль в ландшафте была бы так же велика, он был бы типоморфным. Следовательно, химические элементы с низкими кларками не могут быть типоморфными из-за малых концентраций в системах — они вынуждены мигрировать в той обстановке, которую создают типоморфные элементы. Именно различия в кларках определяют ведущую роль S и

второстепенную Те, ведущее значение Na и подчиненное Rb, Li, Cs. Редкие элементы в местах их концентрации становятся ведущими, например, в месторождениях U, Mo и т.д. Но ведущее значение элемента зависит не только от его кларка и концентрации в данной системе. Важно, чтобы элемент мигрировал и накапливался. Распространенные, но слабо мигрирующие элементы не являются ведущими. Один и тот же элемент в разных системах может быть и ведущим, и второстепенным. Например, Fe имеет ведущее значение в таежных болотах, но его роль невелика в пустынях. Наконец, если элемент энергично мигрирует, но не накапливается, он также не является ведущим. Так, Na и Cl энергично выщелачиваются во влажных тропиках из кислой коры выветривания и не являются там ведущими. Только в соляных озерах и солончаках, где Na и Cl мигрируют и накапливаются, они становятся ведущими. Из сказанного следует *принцип подвижных компонентов: геохимическая особенность ландшафта определяется элементами с высокими кларками, наиболее активно мигрирующими и накапливающимися в данном ландшафте* (А.И. Перельман).

**Парагенные и запрещенные ассоциации элементов.** Понятие о парагенезисе элементов ввел в 1909 г. В.И. Вернадский, имея в виду их совместную концентрацию, обусловленную единым процессом. Ассоциация может быть как одновременной, так и неодновременной, связанной, например, с последовательным осаждением элементов из вод. В дальнейшем парагенезису элементов уделялось много внимания в трудах геохимиков, так как одна из главных задач геохимии и состоит в изучении парагенных ассоциаций элементов. Наиболее изучены парагенные ассоциации элементов в минералах. Ассоциация главных элементов, как правило, объясняется законами кристаллохимии (например, Ca, C и O в кальците, Na и Cl в галите). Более сложны и разнообразны парагенезисы элементов-примесей. Так, для гидроксидов Мп часто характерна примесь Ba и Co, для урановых минералов — Ra, для гипса — Sr. Причины образования подобных ассоциаций различны: сорбция, близость ионных радиусов, радиоактивный распад и др. Хорошо изучены также парагенные ассоциации элементов в континентальных отложениях, корях выветривания и почвах. Например, для солончаков характерен парагенезис Na, Cl, S, Ca, Mg, Sr, а из редких элементов местами также Mo, Zn, U, V, Li, B, Se, Br, J и др. Понятие парагенезиса элементов применимо и к более крупным системам — ландшафтам, бассейнам рек, всей биосфере.

Кроме парагенных различают запрещенные ассоциации элементов (отрицательный парагенезис), т.е. ассоциации, невозможные в данной системе.

**Экстенсивные и интенсивные параметры физико-химической миграции.** В термодинамике экстенсивными, называют параметры, обладающие аддитивными свойствами — зависящими от размеров системы или фазы, от массы элементов (объем, энтропия, масса и т.д.). Интенсивные параметры, напротив, не обладают аддитивными свойствами и не зависят от размера системы или фазы (сила, давление, температура, химический потенциал и т.д.). Миграцию химических

элементов, как и всякую работу, можно выражать через произведение экстенсивных и интенсивных параметров. В случае механической работы это  $F, S$ , где экстенсивный параметр путь —  $S$ , а интенсивный — сила  $F$ . В уравнении работы газа  $dA = PdV$ ,  $P$  — давление — интенсивный параметр, а  $dV$  — изменение объема — экстенсивный и т.д.

Экстенсивные параметры миграции — это количество мигрирующих веществ, расстояние миграции и т.д. Об интенсивности миграции химического элемента можно судить по тому его количеству, которое в единицу времени переходит в подвижное состояние (например, в природные воды). Однако при этом надо учитывать и величину кларка, особенно общее число атомов данного элемента, содержащихся в ландшафте. Например, если предположить, что интенсивность миграции  $Na$  и  $Li$  одинакова, то в подвижное состояние из горных пород в природные воды  $Na$  перейдет значительно больше, чем  $Li$ , так как у  $Na$  кларк высокий (2,50), а у  $Li$  низкий ( $3,2 \cdot 10^3$ ). Следовательно, чтобы охарактеризовать интенсивность миграции элемента, необходимо учитывать не только количество его атомов в ландшафте, перешедшее в подвижное состояние, но и общее количество атомов.

**Геохимические барьеры.** Этим термином А. И. Перельман в 1961 году предложил именовать *участки земной коры, в которых на коротком расстоянии происходит резкое уменьшение интенсивности миграции химических элементов и, как следствие, их концентрация*. Аналогично макро- и микроклимату, макро-, мезо- и микрорельефу выделяют макро-, мезо- и микробарьеры. Так, в дельтах зона смешения пресных речных вод и соленых морских представляет собой макробарьер шириной в сотни и тысячи метров (при длине рек и морских акваторий в тысячи километров). К мезобарьерам относятся краевые зоны болот, где накапливаются многие элементы, выщелоченные из почв водоразделов и склонов. Ортзанды в почвах мощностью в несколько сантиметров и миллиметров относятся к микробарьерам.

Явление, которое именуется геохимическим барьером, привлекало внимание исследователей и ранее, в частности, при изучении условий образования минералов и руд, при трактовке процессов осаждения элементов из вод. Однако ранее оно рассматривалось изолированно, как предмет разных наук — минералогии, литологии, почвоведения, науки о рудных месторождениях и т.д. Но в почвах, илах рек и озер, корях выветривания, горизонтах грунтовых вод, зонах разломов и других системах протекают сходные процессы концентрации элементов. Это и позволило установить общие типы таких процессов, сформулировать понятие о геохимическом барьере, которое относится к фундаментальным понятиям геохимии. Главная особенность барьера — резкое изменение условий концентрации элементов, это зона, где одна геохимическая обстановка сменяется другой. Между понятием «геохимический барьер» и "геохимическая обстановка", следовательно, имеется глубокая связь: уменьшение пространства, занимаемого обстановкой, приводит к переходу количества в качество, превращению обстановки в барьер и наоборот.

На геохимических барьерах образуются руды большинства

месторождений, различные геохимические аномалии, приводящие к загрязнению окружающей среды, другие практически важные виды концентрации элементов. Все это определяет важность изучения геохимических барьеров.

При совмещении в одном месте различных геохимических процессов формируются *комплексные барьеры*, образующиеся в результате наложения двух или нескольких взаимосвязанных геохимических процессов. Выделяются также *двусторонние барьеры*, которые формируются при движении различных элементов к барьеру с разных сторон. На двустороннем барьере происходит осаждение разнородной ассоциации химических элементов. Различаются также *латеральные барьеры*, образующиеся при движении вод в субгоризонтальном направлении, например на границе элементарных ландшафтов, и *радиальные (вертикальные) барьеры*, формирующиеся при субвертикальной (снизу вверх или сверху вниз) миграции растворов в почвах, зонах разломов, корях выветривания и т.д. В зависимости от способа массопереноса различаются *диффузионные и инфильтрационные барьеры*. В.С. Голубев разработал понятие о подвижном геохимическом барьере, когда барьер перемещается медленнее фильтрации вод.

В основу классификации геохимических барьеров положены виды миграции. Выделяется два основных их типа — *природные и техногенные*. Природные в свою очередь разделяются на три класса. Наиболее простые — *механические барьеры* — участки резкого уменьшения интенсивности механической миграции. К ним приурочены различные продукты механической дифференциации осадков. В местах резкого уменьшения интенсивности физико-химической миграции формируются *физико-химические барьеры*. Они возникают в местах изменения температуры, давления, окислительно-восстановительных, щелочно-кислотных и других условий. *Биогеохимические барьеры* обязаны уменьшению интенсивности биогенной миграции — угольные залежи, торф, концентрации элементов в телах организмов и т.д. (рис. 2.3).

Среди техногенных барьеров также выделяются механические, физико-химические и биогеохимические классы. Более сложные процессы образования геохимических барьеров обычно включают в себя менее сложные. Например, в образовании техногенных барьеров могут участвовать механические, физико-химические и биогенные процессы, но сущность данных барьеров не может быть понята без учета особенностей техногенной миграции. Главное внимание исследователей до сих пор привлекали природные и техногенные физико-химические барьеры. Изменение геохимических показателей  $m$  ( $t$ ,  $p$ ,  $Eh$ ,  $pH$  и т.д.) в направлении миграции химических элементов называется *градиентом барьера*.

*Контрастность барьера*  $S$  характеризуется отношением величины геохимических показателей в направлении миграции до и после барьера. Интенсивность накопления элемента увеличивается с ростом контрастности и градиента барьера.

**Геохимические дыры.** По Н.И. Еникееву, это понятие противоположно "геохимическому барьеру" и относится к зонам, в которых на коротком расстоянии резко изменяются гидрогеохимические условия, усиливается подвижность элементов вплоть до их исчезновения в зоне "дыры". В качестве примера автор приводит техногенную резковосстановительную газовую геохимическую дыру, возникшую в кислородных подземных водах на участках их загрязнения органическими соединениями. В результате возникает восстановительная среда, развиваются анаэробные бактерии, разлагающие растворенные соединения и продуцирующие метан, углекислый газ, водород, сероводород, окислы азота и другие газы. Так, вещества в твердом и жидком состоянии превращаются в газы, мигрирующие из водоносного горизонта. Подобные явления изучены в Ташкентском метрополитене, заводах Ферганской долины.

Аналогичные процессы имеют место при коррозии: увеличение подвижности элементов, обычно вследствие воздействия внешних факторов, приводит к включению в миграцию элементов в составе искусственных сооружений (трубопроводов и др.), и абстрактные геохимические дыры приводят к образованию дыр вполне конкретных.

### ТЕМА 3. ВОДНАЯ МИГРАЦИЯ

Большинство химических элементов мигрирует в ионных, молекулярных или коллоидных растворах. Вода — это "кровь ландшафта", она находится в сложных обратимых взаимоотношениях с организмами, горными породами, атмосферой. Важнейшими компонентами вод являются растворенные газы, особенно  $O_2$ ,  $CO_2$ ,  $H_2S$ . Значительная часть растворенных веществ находится в форме ионов, среди которых преобладают  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Na^+$ ,  $HCO_3^-$ ,  $SO_4^{2-}$ , СГ ("шестикомпонентный состав"). Все воды содержат также ионы  $H^+$  и  $OH^-$ , роль которых, несмотря на низкое содержание (обычно  $10^5$  —  $10^8$  г/л), чрезвычайно велика. Мало содержание распространенных в литосфере элементов — К, Р, Si, Al, Ti, Ni, Со, Си, Мо, Zn, U и других (обычно не более  $10^8$  —  $10^{17}$  г/л). Кроме ионов растворенные неорганические соединения находятся в форме молекул и коллоидных частиц. Велика роль и растворенного органического вещества (РОВ). Характерна также миграция тонкой мути и более крупных взвешенных частиц. Таким образом, воды ландшафта — это сочетание ионных, молекулярных и коллоидных растворов с суспензиями. Почти все воды — биокосные тела, т.е. содержат живое вещество.

В биосфере протекает грандиозный круговорот воды, связывающий материки и океаны. Проявляется круговорот и в пределах отдельных ландшафтов. При этом происходит поглощение солнечной энергии, которая затрачивается на испарение, а после конденсации водяных паров и выпадения осадков потенциальная энергия переходит в кинетическую энергию рек и ручьев.

В аридных ландшафтах при испарении воды формируется *испарительный*

*геохимический барьер* F в соляных озерах, засоленных почвах, на котором концентрируются Ca, Na, K, Mg, F, S, Sr, Cl, Zn, Li, N, U, Mo и другие элементы.

Химизм почвенных и грунтовых вод зависит от их подвижности. Поровые воды, к которым относится часть почвенных, иловых и горных (породных) растворов, относительно неподвижны. Они связаны с твердой фазой поверхностными силами капиллярного или коллоидного характера (пленочная вода, капиллярная вода и т.д.). Эти воды длительное время соприкасаются с породами, часто находятся в равновесии с ними. В поровых растворах обнаружены бактерии, окисляющие сульфиды. Это дало основание П.А. Удодову сделать вывод о преимущественно биогенном характере формирования состава поровых растворов. По химическому составу поровые растворы разнообразны и часто сильно отличаются от гравитационных вод. С помощью ядерного магнитного резонанса (ЯМР) показано, например, что часть поровой воды в опале замерзает лишь при температуре  $-73^{\circ}\text{C}$ . Свободные гравитационные воды находятся в трещинах, крупных полостях. Они легко стекают под влиянием силы тяжести, относительно быстро перемещаются по почвенным и водоносным горизонтам.

**Интенсивность водной миграции химических элементов.** О ней нельзя судить только по содержанию элементов в водах. Допустим, что в воде реки содержится  $10^2$  г/л Si и  $5\cdot 10^5$  г/л Zn. Следует ли из этого, что Si более энергичный мигрант, чем Zn? Если судить по содержанию в воде, то Si мигрирует энергичнее, но, с другой стороны, его намного больше в горных породах и почвах, откуда Si поступает в воды. Американский ученый Смит в 1917 г. разработал метод количественной оценки интенсивности водной миграции элементов, сопоставив средний состав речных вод с составом горных пород. Таким путем была установлена последовательность выноса отдельных элементов при выветривании. В дальнейшем Б.Б. Полюнов вывел широко известные ряды миграции химических элементов в коре выветривания, которые позволили ученому разработать геохимию коры выветривания и геохимию ландшафтов. Развивая эти идеи, А.И. Перельман для характеристики интенсивности водной миграции элементов предложил *коэффициент водной миграции* ( $K^{\wedge}$ ), равный отношению содержания элемента  $x$  в минеральном остатке воды к его содержанию в горных породах или почвах, дренируемых этими водами. Так как содержание элемента  $x$  в водах ( $\tau_x$ ) обычно измеряется в граммах на литр, а содержание в породах ( $n_x$ ) в процентах, то расчетная формула имеет следующий вид:

$$K_x = \frac{m_x \cdot 100}{a \cdot n_x},$$

где  $a$  — сумма минеральных веществ, растворенных в воде (в г/л). Чем больше  $K_x$ , тем сильнее элемент выщелачивается из пород и почв, тем интенсивнее его водная миграция. Вернемся к примеру с Si и Zn. Примем, что оба элемента содержатся в горных породах речного бассейна в кларковых количествах (29,5 и 8,310~3%). Тогда, принимая сумму минеральных веществ

речной воды в 0,5 г/л, получаем, что Zn мигрирует в 17 раз интенсивнее Si, хотя Si в воде больше, чем Zn.

**Окислительно-восстановительные условия вод.** В химии, как известно, окислением называется отдача электронов, а их присоединение — восстановлением. Поэтому окисление одного элемента, отдающего электроны, сопровождается восстановлением другого, их приобретающего. В результате возникают окислительно-восстановительные реакции. Элементы и ионы, принимающие электроны, являются окислителями, а отдающие — восстановителями. Важнейший окислитель — O ( $O_2$ ,  $H_2O_2$  и др.), что связано с его высоким кларком и химической активностью. К важным окислителям относятся S (в форме  $SO_4^{2-}$ ), C ( $CO_2$ ), N ( $NO_3^-$ ,  $NO_2^-$  и др.), Fe ( $Fe^{3+}$ ), Mn ( $Mn^{4+}$ ,  $Mn^{3+}$ ). Менее велика роль в связи с низкими кларками Ti ( $Ti^{4+}$ ), V ( $VO_4^{3+}$  и др.), Cu ( $Cu^{2+}$ ), Cr ( $CrO_4^{2-}$ ,  $Cr^{3+}$ ), U ( $U^{6+}$ ), Mo ( $Mo^{6+}$ ) и совсем ничтожна — Se ( $SeO$ ,  $SeO_3^{2-}$ ,  $SeO_4^{2-}$ ) и других рассеянных элементов. Важнейшими восстановителями являются  $H_2$ ,  $H_2S$ ,  $CH_4$  и другие органические соединения, Fe ( $Fe^{2+}$ ), Mn ( $Mn^{2+}$ ,  $Mn^{3+}$ ). Как видим, в зависимости от степени ионизации один и тот же элемент может быть и окислителем, и восстановителем ( $Fe^{3+}$  — окислитель,  $Fe^{2+}$  — восстановитель,  $Mn^{4+}$  — окислитель,  $Mn^{2+}$  — восстановитель). В лабораториях можно окислить и восстановить любые элементы, но в ландшафте возможны лишь вполне определенные окислительно-восстановительные реакции. Многие соединения, полученные в лаборатории, в ландшафте отсутствуют. Например, искусственно получены соединения  $Mn^{7+}$  ( $KMnO_4$ ), в то время как в ландшафте реакции окисления приводят только к образованию соединений  $Mn^{4+}$  (например,  $MnO_2$  — пиролюзита). И в природе, и в лаборатории окисление сопровождается восстановлением, но в геохимии принято говорить отдельно об окислительных и восстановительных реакциях, имея в виду конкретные атомы или ионы. Часто окисление связано с присоединением газообразного  $O_2$  из воздуха и воды (отсюда и происхождение термина), хотя одновременно имеет место восстановление кислорода. Аналогично говорят о восстановлении сульфатов или соединений трехвалентного Fe, не упоминая об одновременно протекающем окислении органических веществ.

Каждая система, в которой протекают окислительно-восстановительные реакции, может быть охарактеризована по уровню окисленности (восстановленности). Говорят об окислительной среде, слабоокислительной, резко восстановительной и т.д. С этой целью для водных растворов используют количественный показатель — *окислительно-восстановительный потенциал Eh*, измеряемый в вольтах. Окислительно-восстановительные условия характеризует и содержание в ландшафтах ведущих элементов, ионов и соединений, особенно  $O_2$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $H_2S$  и др.

Окислительно-восстановительные условия имеют важное таксономическое значение для геохимической классификации вод и ландшафтов. Это объясняется огромным энергетическим эффектом



окислительно-восстановительных реакций, коренным образом меняющим геохимическую обстановку в водах. Данные Eh природных вод позволяют судить о миграционной способности элементов, и, наоборот, по условиям миграции хотя бы одного элемента с переменной валентностью можно говорить о величине Eh вод (а следовательно, и о миграции в них других элементов). Так, низкая величина Eh в северных болотах определяет миграцию в них  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ . Кислородные щелочные почвенные и грунтовые воды степей и пустынь неблагоприятны для миграции  $\text{Fe}^{2+}$ , который в них находится в форме  $\text{Fe}^{3+}$ , образующей труднорастворимые минералы. Такие воды благоприятны для миграции Se, Mo, U, входящих в состав комплексных анионов.

В ландшафте Eh обычно колеблется от +0,7 до -0,5 В. Поверхностные и грунтовые воды, содержащие свободный  $\text{O}_2$ , чаще всего имеют более узкий интервал Eh — от +0,150 до +0,700 В. Трещинно-грунтовые воды изверженных пород даже на глубине 250—300 м имеют Eh более 0. Eh солончаков, илов соляных озер, болот часто значительно ниже 0, местами до -0,5 В. В этих условиях развиваются процессы восстановления  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  и других ионов.

Для каждого элемента окисление и восстановление связано с различным Eh. Имеют значение также концентрация элемента в водах, температура, pH. Например, при Eh 0,7 В сильноокислая среда восстановительна для трехвалентного железа ( $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ ) и окислительна для  $\text{Si}^{2+}$ , так как для восстановления  $\text{Si}^{2+}$  в сильноокислой среде необходим более низкий Eh.

По окислительно-восстановительным условиям в ландшафтах выделяются три класса вод. Они зависят от содержания в воде  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  и других газов,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{HS}^-$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{OH}^-$  и других ионов, молекул органических веществ.

Для кислородных вод характерно присутствие свободного  $\text{O}_2$ , поступающего из воздуха или за счет фотосинтеза водных растений. Eh выше 0,15 В, часто выше 0,4 В, Fe чаще всего находится в форме  $\text{Fe}^{3+}$ . Кислородные воды обладают высокой окислительной способностью, в них действуют аэробные бактерии, окисляющие органические вещества до  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ , протекает и окисление неорганических веществ. S, Cr, V, Se здесь в высоких степенях окисления и образуют растворимые соединения — сульфаты, хроматы, ванадаты, селенаты. В ландшафтах с преобладанием окислительной среды эти элементы имеют высокую миграционную способность. Например, в пустынях встречаются легко растворимые сульфаты Na, Mg ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{MgSO}_4$ ), хроматы K (минерал тарапакаит —  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ ), ванадаты, селенаты. Fe и Mn в окислительной обстановке образуют труднорастворимые соединения  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Mn}^{4+}$ , что и объясняет их слабую миграцию в таких ландшафтах.

Для каждого ландшафта можно установить определенную глубину кислородной поверхности, глубже которой вода уже не содержит  $\text{O}_2$ . Местами она совпадает с уровнем грунтовых вод, часто расположена

выше или ниже его.

Почвы и осадочные горные породы, сформировавшиеся в окислительных условиях, обычно имеют красную, бурую, желтую окраску за счет соединений  $\text{Fe}^{3+}$ .

Приведенные величины Eh характерны для равновесных условий, однако в ландшафтах широко распространены неравновесные условия с ассоциацией окислителей и восстановителей (например,  $\text{O}_2$  и  $\text{H}_2\text{S}$  в некоторых источниках или  $\text{O}_2$  и органические кислоты в реках болотистых низменностей). В этом случае чаще всего показателем окислительной обстановки служит свободный кислород.

Важнейшими агентами восстановительных реакций в водах являются анаэробные бактерии, окисляющие органические вещества за счет кислорода минеральных соединений —  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NO}^{3-}$  — и т.д. При этом Eh понижается, нередко выделяется  $\text{H}_2$ , элементы переходят в состояние низшей валентности:  $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{4+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  и т.д.

Главным критерием восстановительных обстановок служит двухвалентное Fe и отсутствие  $\text{O}_2$ . Eh обычно ниже +0,4 В в кислой среде и ниже 0,15 В — в щелочной. Существенно также присутствие других восстановителей, особенно  $\text{H}_2\text{S}$  и его производных  $\text{HS}^-$  и  $\text{S}^{2-}$ . При этом большая группа элементов может осаждаться с образованием нерастворимых сульфидов. При отсутствии  $\text{H}_2\text{S}$  и его производных ( $\text{HS}^-$ ,  $\text{S}^{2-}$ ) многие из названных элементов в кислой среде легко мигрируют. Поэтому выделяют два основных класса вод с восстановительной обстановкой.

Класс *глеевых* вод — восстановительных без  $\text{H}_2\text{S}$  формируется там, где мало  $\text{O}_2$  и много органических остатков. Анаэробные бактерии здесь окисляют органические вещества за счет O неорганических соединений. В водах появляются  $\text{CH}_4$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  и другие ионы и соединения. Так как воды содержат мало  $\text{SO}_4^{2-}$ , то  $\text{H}_2\text{S}$  не образуется или образуется в очень малых количествах; высокую подвижность приобретают Fe и Mn, отчасти и другие металлы, входящие в состав органических комплексов. В почвах, осадках и коре выветривания развивается оглеение. Эти воды особенно характерны для болот тундр, тайги, широколиственных лесов, влажных тропиков и лесостепи (Eh ниже +0,4 В, местами ниже 0). Цвет оглеенных почв и пород белый, сизый, серый, зеленый, пестрый (с охристыми пятнами).

Класс *сероводородных* (сульфидных) вод содержит  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{HS}^-$ , местами  $\text{S}^{2-}$ ; Fe и многие другие металлы часто не мигрируют, так как образуют труднорастворимые сульфиды. Цвет пород и почв — черный, серый, зеленый. Такие условия создаются в бескислородных водах, богатых  $\text{SO}_4^{2-}$ , где анаэробные бактерии окисляют органические вещества за счет восстановления сульфатов (десульфуризации). Появление в водах  $\text{H}_2\text{S}$  (иногда до 2 г/л и более) приводит к осаждению металлов. Оглеение не развивается, и в геохимическом отношении данная обстановка противоположна предыдущей. Величины Eh низкие, часто ниже 0 (до -0,5 В), причем Eh может быть таким же, как и во втором классе. Следовательно, только величина Eh не определяет условий миграции элементов:

при одном и том же Eh, но при разном содержании H<sub>2</sub>S элемент может и мигрировать, и осаждаться. Сероводородные воды характерны для солончаков и илов соленых озер степей и пустынь, для глубоких подземных вод некоторых районов, для побережий, подпитываемых морскими водами (например, для мангров), и других условий.

В различных частях ландшафта окислительно-восстановительные условия не одинаковы. Выше кислородной поверхности преобладают кислородные воды, обладающие окислительной способностью и величиной Eh = 0,15—0,5 В (при рН=6-8). Ниже этой поверхности воды восстановительные, величин Eh менее 0,4 В (в щелочных водах степей "пограничный Eh" значительно снижается).

Геохимический анализ почвообразования позволил А.И. Перельману выделить по окислительно-восстановительным условиям три основных ряда почв. Почвы первого ряда — с окислительной обстановкой. Они образуются там, где атмосферный воздух легко проникает в почву, где глубоко залегают грунтовые воды. Это горные почвы, многие водораздельные почвы равнин. К ним относятся черноземы, красноземы, каштановые почвы, буроземы, большинство почв пустынь. Еще В.В. Докучаев объединил их в особый класс "сухопутно-растительных почв". Позднее были предложены термины "автоморфные", "элювиальные" почвы. Почвы второго ряда — с глеевой обстановкой пользуются огромным распространением на заболоченных равнинах в районах влажного климата, как, например, на Западно-Сибирской низменности, в Белорусском и Украинском полесьях. Почвы третьего ряда — с восстановительной сероводородной обстановкой распространены не столь широко. К ним относятся многие солончаки.

**Щелочно-кислотные условия вод.** Они характеризуются рН — *отрицательным логарифмом концентрации водородных ионов* (H<sup>+</sup>). Mg, Ca, Sr, Ba, Si, Zn, Cd, Fe, Mn, Co и др. катионогенные элементы образуют более растворимые соединения в кислых водах и менее растворимые в нейтральных и щелочных. В связи с этим важное геохимическое значение имеет *рН начала выпадения гидроксидов* металлов из разбавленных растворов их солей и произведение растворимости (ПР) гидроксидов. Для t = 25°С эти данные приведены в таблице 4.6. Осаждение зависит и от концентраций металлов. Например, Al<sup>3+</sup> при содержании 1 г/л осаждается из раствора с рН = 3,6, а при содержании 10<sup>5</sup> г/л — уже с рН = 5,3. Поэтому осаждение гидроксидов обычно заканчивается при рН на 0,5—1,5 единицы выше, и правильнее говорить об интервале рН осаждения, который для Mg<sup>2+</sup> составляет 10,5—11, для Ni<sup>2+</sup> — 6,7—8, для Al<sup>3+</sup> — 4,1—6,5 и т.д. При осаждении могут возникать сравнительно устойчивые коллоидные растворы металлов, повышающие их миграционную способность. Существенные коррективы вносятся также сорбцией, образованием комплексных ионов и другими явлениями. Все же данные о "рН осаждения" во многих случаях объясняют особенности миграции элементов. Например, концентрация Fe<sup>3+</sup> в воде при рН = 4 равна 2·Ю<sup>6</sup> г/л, т.е. очень мала. Поэтому катион Fe<sup>3+</sup> существует лишь в очень кислых водах сернокислых ландшафтов. При повышении рН до 4 Fe<sup>3+</sup>

осаждается в виде гидроксида.  $Al^{3+}$  также существует только в сильноокислых водах, при  $pH = 5$  его концентрация понижается до  $5 \cdot 10^{-5}$  г/л.  $Co^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Bi^{3+}$ ,  $Sb^{2+}$ ,  $Th^{4+}$ ,  $Zr^{4+}$ ,  $Ti^{4+}$ ,  $Sc^{3+}$  также существуют только в очень кислых водах, мало распространенных в природных ландшафтах. Поэтому данные катионы легко выпадают из природных вод и имеют низкую миграционную способность. Напротив,  $Ni^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Ag^+$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  в относительно значительных количествах могут находиться в растворе даже при  $pH = 8$  ( $Ni^{2+}$  —  $9,3 \cdot 10^3$  г/л;  $Co^{2+}$  —  $1,5 \cdot 10^{12}$ ;  $Zn^{2+}$  -  $2,9 \cdot 10^{-3}$  и т.д.).

Таблица 4.6

$pH$  начала осаждения гидроксидов из разбавленных растворов солей и ПР гидроксидов (при  $25^\circ C$ )

Гидроксиды	$pH$	ПР	Гидроксиды	$pH$	ПР
$Sn(OH)_4$	2	$1 \cdot 10^{-57}$	$La(OH)_3$	8,0	$110^{20}$
$Zr(OH)_4$	2	$8 \cdot 10^{-52}$	$Be(OH)_2$	5,7	$1 \cdot 10^{-20}$
$Th(OH)_4$	3,5	$1 \cdot 10^{-50}$	$Ni(OH)_2$	6,7	$8,7 \cdot 10^{-19}$
$Co(OH)_3$	—	$2,5 \cdot 10^{-46}$	$Cu(OH)_2$	5,4	$1,6 \cdot 10^{-19}$
$Sb(OH)_3$	0,9	$4 \cdot 10^{-42}$	$Zn(OH)_2$	5,2	$4,5 \cdot 10^{-17}$
$Fe(OH)_3$	2,5-4,5	$4 \cdot 10^{-38}$	$Fe(OH)_2$	5,5	$4,8 \cdot 10^{-16}$
$Ga(OH)_3$	3,5	$5 \cdot 10^{-37}$	$Pb(OH)_2$	6,0	$7 \cdot 10^{-16}$
$Al(OH)_3$	4,1	$1,9 \cdot 10^{-42}$	$Co(OH)_2$	6,8	$1,3 \cdot 10^{15}$
$In(OH)_3$	3,7	$110^{11}$	$Mn(OH)_2$	9,0	$4 \cdot 10^{-10}$
$Cr(OH)_3$	5,3	$7 \cdot 10^{-31}$	$Cd(OH)_2$	6,7	$2,3 \cdot 10^M$
$Ti(OH)_4$	1,4-1,6	$1 \cdot 10^{-30}$	$Mg(OH)_2$	10,5	$5 \cdot 10^{12}$
$Bi(OH)_3$	4,5	$1 \cdot 10^{-30}$	$Ag(OH)$	9,0	$2 \cdot 10^{-8}$
$Sn(OH)_2$	3,0	$1 \cdot 10^{-27}$	$Ce(OH)_3$	7,4	—
$Sc(OH)_3$	4,9	$1 \cdot 10^{-27}$	$Nd(OH)_3$	7,0	—
$Hg(OH)_2$	7,0	$3 \cdot 10^{-26}$	$UO_2(OH)_2$	4,2	—
$Y(OH)_3$	6,8	$1 \cdot 10^{-24}$	$NbO_2OH$	0,4	—

В водах ландшафта их содержание, как правило, много ниже и поэтому гидроксиды не осаждаются. Осаждение этих металлов связано с образованием нерастворимых сульфидов, фосфатов, арсенатов, карбонатов и т.д. или с сорбцией. Влияние  $pH$  может быть лишь косвенным. Данные о " $pH$  осаждения" объясняют, почему  $Fe^{2+}$  обнаруживается в менее кислых водах, чем  $Fe^{3+}$ , а гидроксиды  $Mg$  выпадают из раствора только в мало распространенных сильнощелочных водах содовых озер и солонцов. Становится понятной интенсивная миграция  $Fe^{2+}$  в болотах тундры и тайги (кислые воды) и слабая — в болотах степей и пустынь (слабощелочные воды), редкость минерала брусита (гидроксида  $Mg$ ) и многие другие явления.  $Na$ ,  $K$ ,  $Rb$ ,  $Cs$  в ландшафтах не образуют гидроксидов, и для оценки их миграции данные о  $pH$  вод имеют лишь косвенное значение как фактора, влияющего на сорбцию, растворимость солей и т.д. Таким образом, при оценке  $pH$  как фактора миграции металлов необходимо учитывать растворимость гидроксидов и кларки элементов, их содержание в водах. Для многих редких элементов роль  $pH$  незначительна, так как концентрация этих металлов в водах ниже их содержания в растворе после осаждения гидроксидов.

*Комплексообразование.* Сильно изменяет условия осаждения многих

металлов образование гидроксокомплексов, полимерных ионов и комплексных анионов. Так, например, шестивалентный U в кислородных водах обычно находится в форме катиона уранила  $UO_2^{2+}$ , рН выпадения гидроксида которого 4,2. Таким образом, в нейтральных и слабощелочных средах U должен был бы осаждаться в форме гидроксида  $UO_2(OH)_2$ , карбонатов и других солей. Однако этот металл легко мигрирует в таких водах, т.к. образует растворимые комплексные анионы типа  $[UO_2(CO_3)_3]^{4-}$ . Cu, Ag, Be, Sc, Y и редкие земли иттровой группы образуют аналогичные комплексные анионы и мигрируют в ландшафтах с содовыми водами (например, в степях с солонцами). Напротив, Fe, Co, Ni, Cd, редкие земли группы Ce, не дающие растворимых комплексных соединений с карбонатами и бикарбонатами щелочей, малоподвижны в этих водах. Огромную роль в миграции металлов играют и комплексные органические соединения, которые характерны для тайги, тундры и других ландшафтов влажного климата. Здесь значительная, а часто и подавляющая часть Fe, Ni, Cu, Zn мигрирует в комплексной форме. В общем, образование растворимых комплексных соединений увеличивает миграционную способность элементов. Таким образом, для правильной оценки рН как фактора миграции необходимо учитывать ряд условий. В противном случае возможно резкое расхождение теоретических выводов с действительностью.

Организмы чувствительны к рН; для них наиболее благоприятна реакция, близкая к нейтральной. Сильнокислые и сильнощелочные воды вредны для большинства культурных растений, домашних животных и человека.

Органические соединения живых организмов и гумус обладают *буферной способностью* усреднять сильнокислую и сильнощелочную среду. В сильнощелочных условиях слабые органические кислоты нейтрализуют щелочи и переводят реакцию из сильнощелочной в слабощелочную, а в сильнокислой среде слабые органические основания нейтрализуют сильные кислоты и реакция становится слабокислой. Таким образом, в ландшафте имеется механизм, с помощью которого создается реакция вод, наиболее благоприятная для жизни. Однако этот механизм действует только в определенных условиях. Ландшафты, содержащие мало живого вещества, буферной способностью не обладают. Для них характерны резкие отклонения от нейтральной реакции. Примером служат Серные Бугры в Каракумах, где А.Е. Ферсманом в 1925 г. обнаружена свободная серная кислота, образующаяся при окислении S. Отсутствие нейтрализаторов в виде карбонатов или органических соединений обусловило сильнокислую реакцию, не свойственную пустыням.

По щелочно-кислотным условиям выделяется 4 класса вод ландшафта.

*Сильнокислые воды* имеют  $pH < 3-4$ , они распространены широко, но, как правило, на небольших площадях. Кислотность таких вод обычно обязана окислению пирита и других дисульфидов, приводящему к образованию  $H_2SO_4$ . В сернокислых водах легко мигрирует большинство металлов, в том числе Fe, Si, Al, Zn и др. В вулканических районах известны и солянокислые воды. Большее распространение сильнокислые воды получили в техногенных ландшафтах.

*Слабокислые* — это воды, рН которых колеблется от 3—4 до 6,5; чаще всего их кислотность обусловлена разложением органических веществ, приводящим к поступлению в воду  $\text{CO}_2$ , фульвокислот и других органических кислот. Если в горных породах мало подвижных сильных катионов, то кислотность нейтрализуется неполностью, и в почвах и коре выветривания господствует слабокислая среда. В таких водах легко мигрируют металлы в форме бикарбонатов и комплексных соединений с органическими кислотами. Подобные воды распространены исключительно широко в гумидных ландшафтах.

*Нейтральные и слабощелочные воды* имеют рН от 6,5 до 8,5. Их реакция часто определяется отношением бикарбоната Са к его карбонату или же бикарбоната к  $\text{CO}_2$ . Эти воды менее благоприятны для миграции большинства металлов, которые осаждаются в форме нерастворимых гидроксидов, карбонатов и других солей. Аниогенные элементы, напротив, мигрируют сравнительно легко (Si, Ge, Ag, V, U, Mo, Se и др.). Такие воды особенно характерны для аридных ландшафтов, вод известняков и изверженных пород, морей и океанов. При разложении органических веществ в них тоже образуются  $\text{CO}_2$  и органические кислоты, которые, однако, полностью нейтрализуются  $\text{CaCO}_3$  и другими минералами Са, а также Mg, Na, K, которыми богаты почвы и породы.

*Сильнощелочные воды* с рН > 8,5 обычно обязаны своей реакцией присутствию соды ( $\text{NaHCO}_3$ , реже  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , вернее ионов  $\text{Na}^+$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{OH}^-$ ). В щелочных содовых водах легко мигрируют кремнезем, гуматы, Al ( $\text{AlO}^-$ ), Mo ( $\text{MoO}_4^{2-}$ ). Большая группа элементов, соединения которых трудно растворимы в нейтральной и слабощелочной среде, в содовых водах обладает высокой миграционной способностью, так как в этих условиях возникают карбонатные растворимые комплексы (Си, Zn, Be, Y и редкие земли иттровой группы, Sc, Zr и др.).

**Основные геохимические классы вод.** В каждом из трех классов вод, выделенных по окислительно-восстановительным условиям, щелочно-кислотные условия могут быть различными. Так, выделяется 12 основных классов вод (таблица 4.7).

Для каждого класса характерны подвижные и "запрещенные" элементы. Например, в сильнощелочных кислородных водах легко мигрируют Na, Li, F, Mo, U, Y, Be, B, но эти воды "запрещены" для Ca, Mg, Ba, Sr, Fe.

Таблица 4.7.

Основные геохимические классы вод ландшафта и биосферы (по А.И. Перельману)

Щелочно-кислотные условия вод	Окислительно-восстановительные условия вод		
	Кислородные воды	Глеевые воды	Сероводородные воды
Сильнокислые рН<3-4	1. Сильнокислые кислородные	5. Сильнокислые глеевые	9. Сильнокислые сероводородные

Кислые и слабокислые рН=3(4) - 6,5	2.Кислые кислородные	6. Кислые глеевые	10. Кислые сероводородные
Нейтральные и щелочные рН=6,5-8,5	3. Нейтральные и щелочные кислородные	7.Нейтральные и щелочные глеевые	11.Нейтральные и щелочные сероводородные
Сильнощелочные содовые рН>8,5	4.Содовые кислородные	8.Содовые глеевые	12.Содовые сероводородные

В ландшафте воды могут относиться к разным классам — в почве к одному, в грунтовых водах — к другому, в реках — к третьему, в илах — к четвертому и т.д. Даже в одной и той же почве в разных горизонтах растворы нередко относятся к разным классам (в серых лесных почвах в горизонте А воды слабокислые, в гор. В — щелочные).

**Окислительно-восстановительная и щелочно-кислотная зональность в почвах, корах выветривания, илах, водоемах.** В результате смены окислительно-восстановительных условий образуется *окислительно-восстановительная зональность*. Наиболее восстановительные условия возникают в местах энергичного разложения органических веществ (в верхней части почв и илов, в местах захоронения органических остатков в водоносных горизонтах и т.д.). В сторону от этих горизонтов Eh растет, причем нередко более окислительные условия наблюдаются глубже восстановительных (в горизонте В почв, в глубоких частях илов и т.д.). Окислительно-восстановительная зональность характерна для всех биокосных систем, особенно наглядна она в тех случаях, когда окислительная обстановка сменяется восстановительной — глеевой или сероводородной. Это характерно для многих болотных, луговых, солончаковых, солонцовых и прочих супераквальных почв. Выражена и в элювиальных почвах, особенно в таежной и тундровой зонах. Главный элемент-индикатор зональности Fe ( $Fe^{2+}$  ↔  $Fe^{3+}$ ). Но окислительно-восстановительная зональность может проявиться и в восстановительной среде, когда, например, резкоокислительная обстановка верхних горизонтов болотных почв книзу сменяется менее восстановительной. В этом случае по анализу распределения химических элементов, а также замерам Eh нетрудно доказать, что окислительно-восстановительные условия по профилю меняются и зональность существует. К микроэлементам-индикаторам окислительно-восстановительной зональности на общем восстановительном фоне относятся Cu, Mo, Ag, Sn, Au, Hg, U. Во многих почвах степей и пустынь господствует окислительная обстановка и зональность выражена в изменении Eh в пределах окислительной среды, смене резкоокислительной обстановки на слабоокислительную. Например, не исключено, что большую часть года в черноземах преобладает окислительная обстановка по всему профилю, но в отдельные периоды разложение органических веществ протекает в восстановительных условиях (или в менее окислительных). В каштановых почвах более окислительная среда, чем в черноземах, но и в них в отдельные периоды возможно развитие более восстановительных (или менее

окислительных) условий. Для почв пустынь характерна еще более окислительная обстановка. Однако сам факт разложения в них органических веществ указывает на изменение окислительно-восстановительных условий, на существование окислительно-восстановительной зональности в отдельные (очень кратковременные?) периоды года. Это может быть и микрizonaльность, проявляющаяся не во всем почвенном профиле, а на строго локальном участке, например вокруг гниющего корешка. Однако ее геохимическая сущность от этого не меняется. Индикаторами окислительно-восстановительной зональности в пределах окислительной среды служат многие элементы и в первую очередь Mn, перераспределение которого в условиях преобладания  $Fe^{3+}$  указывает на слабоокислительную обстановку. Другие характерные элементы — V, Cr, Se.

Аналогичная окислительно-восстановительная зональность характерна и для илов, кор выветривания, озер. Так, в верхней зоне озер, где развит фотосинтез, водные растения выделяют в воду  $O_2$ , который насыщает ее полностью, а местами и пересыщает. На глубине фотосинтеза нет, и там происходит только разложение органического вещества, потребляющее  $O_2$ . В результате его количество уменьшается и одновременно в воде растет содержание  $CO_2$ , Eh понижается. В илах местами  $O_2$  исчезает полностью и развивается глеевая или сероводородная восстановительная среда. Так, в озерах формируется окислительная зона вверху, восстановительная внизу. Для биосферы в целом характерна принципиально та же зональность: на земной поверхности за счет фотосинтеза, протекавшего в течение геологической истории, накопился  $O_2$ , преобладает окислительная среда, хотя и здесь имеются очаги восстановления в илах и болотах. В глубоких горизонтах биосферы, где захоронено органическое вещество, уже нет  $O_2$  или его не хватает для окисления органического вещества, поэтому там развиваются анаэробные процессы, создается резко восстановительная среда с  $H_2S$ , сульфидами, метаном и другими восстановленными соединениями. Следовательно, биологический круговорот создал резко окислительные условия на земной поверхности и резко восстановительные в болотах, илах и особенно в подземных водах.

Итак, окислительно-восстановительная (О-В) зональность — особенность не только ландшафтов, но и всех биокосных систем, включая биосферу. Эта зональность отражает важнейшие геохимические черты данных систем — процессы разложения органических веществ. Отсюда следует и методологический вывод о необходимости изучения окислительно-восстановительных процессов и отвечающей им зональности в профиле всех биокосных систем.

Окислительно-восстановительная зональность в почвах является моделью более грандиозных процессов, протекающих в других биокосных системах, в том числе в биосфере в целом. Поэтому изучение геохимии почв позволяет анализировать многие процессы, протекающие в корах выветривания, артезианских бассейнах и других системах. Преимущество почв как модели состоит в том, что зональность в них проявляется в пределах 1—2-метровой толщи, в то время как в коре выветривания зональность распространяется на



десятки метров, в артезианских бассейнах и биосфере в целом — на километры и десятки километров.

С изменением О-В условий связано формирование различных геохимических барьеров. При резком увеличении Eh формируется *окислительный геохимический барьер А*, для которого особенно характерна концентрация Fe, Mn, Co, S. Окислительный барьер может возникнуть и в условиях восстановительной среды, например, при смене резко восстановительной обстановки на восстановительную, а также при смене слабоокислительной на окислительную (лишь бы увеличился Eh). Барьер А, как правило, является кислородным (например, в местах выхода на поверхность глеевых вод, обогащенных  $Fe^{2+}$  и  $Mn^{2+}$ , где осаждаются их гидроксиды, образуя "ожелезнение в зонах разломов", железомарганцевые конкреции, болотные и озерные руды).

При резком уменьшении Eh образуются *восстановительные барьеры В и С*, для которых характерно накопление Cu, Au, Ag, S, Se, U, Mo и других элементов. Эти барьеры также могут возникать как в восстановительных условиях (слабовосстановительные — резковосстановительные), так и в окислительных (ультраокислительные — окислительные).

Там, где кислородные или глеевые воды контактируют с сероводородной средой, возникает восстановительный *сероводородный барьер В*, на котором осаждаются многие металлы, образующие нерастворимые сульфиды. В связи с высоким кларком Fe (4,65%) особенно широко распространены его сульфиды — пирит, марказит ( $FeS_2$ ), гидротроилит ( $FeSnH_2O$ ). Реже встречаются сульфиды Си — халькозин, ковеллин, РЬ — галенит, Zn — сфалерит. Сероводородный барьер В характерен для степей и пустынь, но встречается и в гумидном климате, в ландшафтах, сформировавшихся на породах, богатых сульфидами, в техногенных сернокислых ландшафтах, в приморских болотах.

При встрече кислородных вод с глеевой средой возникает *глеевый барьер С*, широко распространенный в краевой зоне болот гумидных ландшафтов. Для этого барьера характерна концентрация Mo, U, Se, Au, Cu и др. элементов ( $U^{6+} \rightarrow U^{4+}$ ;  $Se^{6+} \rightarrow Se^0$ ;  $Au^+ \rightarrow Au^0$ ;  $Cu^{2+} \rightarrow Cu^+ \rightarrow Cu^0$  и т.д.).

Напомним, что элементы, образующие сильные катионы ( $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$  и др.), имеют значительно более высокие кларки, чем элементы, образующие сильные анионы (Cl, F, S, C, V, P и др.).

Поэтому кислые растворы, образующиеся в результате окисления органических веществ и сульфидов по мере взаимодействия с глубокими горизонтами почв и породами, усредняются, становятся менее кислыми или даже щелочными. В результате в почвах, корах выветривания, водоносных горизонтах по мере фильтрации вод pH повышается, возникает *щелочно-кислотная зональность*. Так, в выщелоченных черноземах, бурых лесных и других почвах кислая или слабокислая реакция в горизонте А сменяется нейтральной или слабощелочной в горизонте В. В кислых корах выветривания влажных тропиков нижние горизонты также имеют нейтральную или щелочную реакцию. Повышение pH связано в значительной степени с кислым

выщелачиванием катионов из верхних горизонтов и их частичной аккумуляцией в нижних. Таким образом, кислая среда в верхних горизонтах порождает щелочную в нижних. В формировании щелочной среды играют роль и катионы, изначально находящиеся в нижних горизонтах.

По влиянию на кислотность вод С.С. Смирнов разделил минералы зоны окисления сульфидных месторождений на активные, полуактивные и неактивные. Эта классификация применима и к ландшафтам, причем минералы могут быть активными в одном ландшафте и неактивными в другом. Например, пирит активен в коре выветривания, где его окисление приводит к появлению  $H_2SO_4$ , но этот минерал неактивен в горизонтах солончаков и болот, не содержащих  $O_2$ . Кальцит активен в гумидных ландшафтах, где грунтовые воды слабо минерализованы, имеют кислую реакцию и растворяют известняки. В сухом климате кальцит часто неактивен.

В профиле почв изменение рН иногда происходит постепенно, но наблюдается и резкий скачок рН на границе горизонтов. В местах, где на коротком расстоянии кислая среда сменяется щелочной, возникает *щелочной барьер D*, для которого особенно характерна концентрация Fe, Ca, Mg, Mn, Ba, Sr, Cг, Zn, Cu, Ni, Co, Pb, Cd и других металлов (элементы расположены в порядке убывания кларков) (рис. 4.11). D барьер может проявиться и в щелочных условиях при смене слабощелочной среды на сильнощелочную. Особенно контрастные барьеры возникают на контактах силикатных и карбонатных пород. Так, в таежной зоне нередко под маломощным валунным суглинком залегают известняки. Кислые растворы, фильтрующиеся из подзолистых почв, попадая в известняк, встречают на своем пути D барьер, на котором осаждаются Fe и Mn. Очень характерны D барьеры для зоны окисления сульфидных руд в известняках. Здесь сернокислые растворы, образующиеся при окислении пирита, нейтрализуются известняками. В результате на барьере наблюдается ожелезнение, осаждение малахита, и азурита смитсонита и других карбонатов Cu, Pb, Zn.

Менее характерны для ландшафтов *кислые барьеры E*, возникающие при резком уменьшении рН. На кислом барьере осаждаются Si, Se, Mo, Ge и др. анионогенные элементы.

**Общая минерализация вод.** По этому параметру выделяется следующий таксон классификации вод — семейства, образующие непрерывный ряд от ультрапресных вод до рассолов. Границы между семействами условные. .,

1. *Ультрапресные воды* (< 0,1 г/л). К ним относятся многие атмосферные осадки, поверхностные и грунтовые воды гумидных ландшафтов (в тундре, тайге и т.д.). Эти воды не насыщены практически всеми минеральными соединениями, поэтому из них не осаждаются соли. Наоборот, они обладают большой растворяющей способностью.

2. *Пресные воды* (0,1—1 г/л). Они характерны для большинства рек и озер влажного климата, многих грунтовых, пластовых и трещинных вод, составляют главную базу питьевого и технического водоснабжения.

3. *Солоноватые воды* (1—3 г/л). Такие воды широко распространены в степях, пустынях и сухих саваннах. Они насыщены  $CaCO_3$ ,  $MgCO_3$  и частично

$\text{CaSO}_4$ . Поэтому растворяющая способность вод ослаблена, при небольшом повышении концентрации из них осаждаются труднора-створимые соли, которые обуславливают карбонатазацию и огипсование почв и пород.

4. *Соленые воды* (3— 36 г/л). К ним относятся океанические, многие поверхностные и грунтовые воды ландшафтов. Это самые распространенные воды планеты.

5. *Рассолы* (> 36 г/л). Они характерны для соленых озер, частично для грунтовых вод степей и пустынь.

**Растворенное органическое вещество — РОВ.** В ландшафтах большинство вод содержит РОВ. Главный процесс его образования — разложение растительных остатков. При этом происходит и синтез новых специфических высокомолекулярных соединений темного цвета — *гумусовых веществ*. По составу и свойствам они резко отличаются от органических соединений живого вещества. Хотя гумус почв и вод изучается более 200 лет, состав и процессы образования его таят много загадок. В.И.Вернадский подчеркивал, что это очень устойчивые тела в биосфере, изменяющиеся химически лишь медленно и с большим трудом, которые не могут изучаться обычными методами химии, созданными в ином порядке идей. Многие природные воды содержат и РОВ нефтяного ряда — различные углеводороды и их производные. Обнаружены в водах также белки, аминокислоты, углеводы, уксусная, масляная и другие кислоты, жиры, эфиры, альдегиды, т.е. соединения, характерные для живых организмов.

Реки и озера влажного климата содержат до 100 мг/л РОВ гумусового типа, в основном фульвокислот. Воды приобретают цвет крепкого чая (реки тундр и тайги Западной Сибири, лесисто-болотистых низменностей Амазонии и др.). РОВ часто преобладает над минеральными соединениями — в реках Амазонии, например, его содержание составляет до 70% растворенных веществ.

Среднее содержание органического углерода ( $C_{\text{орг}}$ ) в грунтовых водах гумидных ландшафтов составляет 35 мг/л, в степях и пустынях — 20 мг/л.

РОВ сильно влияет на миграцию, многие элементы входят в состав растворимых органических соединений, что детально изучено Г.М. Варшал. Миграция элементов в такой форме имеет большое геохимическое значение. Например, минеральные формы  $\text{As}$  малоподвижны в водах, а органо-минеральные хорошо растворимы. По Ю.Ю. Бугельскому, для никеленосной коры выветривания характерны никельорганические соединения. Эта форма часто превышает 50% всего количества растворенного  $\text{Ni}$ . По И.Б. Никитиной, в ультрапресных водах горной тайги Якутии РОВ составляет от 10 до 75% общей суммы растворенных веществ, главным компонентом РОВ являются фульвокислоты.  $\text{Fe}$ ,  $\text{Al}$ ,  $\text{Ti}$ ,  $\text{Mn}$ ,  $\text{V}$ ,  $\text{Si}$ ,  $\text{Ni}$  и другие элементы мигрируют здесь в форме органических комплексов и только  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cl}^-$  и  $\text{SO}_4^{2-}$  — в ионной форме. По Б.Ф. Мицкевичу, в богатых РОВ поверхностных водах Украинского Полесья  $\text{Be}$  более подвижен, чем в водах лесостепи и степи, бедных РОВ. Все эти данные существенно меняют теоретические представления о водной миграции. Входя в состав органического соединения, элемент как бы утрачивает свои индивидуальные химические свойства, и самые различные

элементы мигрируют с равной интенсивностью, определяемой интенсивностью миграции РОВ.

По содержанию РОВ выделяются четыре *рода вод*.

1. Широко распространенные в гумидных ландшафтах воды, богатые РОВ гумусового ряда, в соединении с которыми мигрируют многие элементы.

2. Воды, богатые РОВ нефтяного ряда. В составе РОВ преобладают низкомолекулярные жирные кислоты, обнаружены также нафтеновые кислоты, бензол, толуол, фенолы, спирты, сложные эфиры. Есть и вещества гумусового ряда. В ландшафтах такие воды редки.

3. Воды, бедные РОВ. К ним относятся воды некоторых горных рек, высокогорных озер, аридных ландшафтов.

4. Воды, промежуточные по содержанию РОВ.

**Ионный состав вод.** Последний таксон классификации — *вид* вод выделяется по их ионному составу. Почти все химические элементы мигрируют в ионной форме, но систематическое значение имеют только ведущие ионы, т.е. ионы элементов с высокими кларками — O, Ca, Mg, Na, K, Cl, S и др. Редкие элементы из-за низкого кларка содержатся в водах в ничтожных количествах (часто менее  $10^{-5}$  г/л до  $10^{-14}$  г/л у Ra), что исключает существенное влияние их ионов на геохимические свойства вод, т.е. на способность вод определять условия миграции элементов.

В ландшафтах наиболее распространены шесть ионов — три катиона ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ) и три аниона ( $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ). Иногда ведущее значение приобретают карбонат-ион ( $\text{CO}_3^{2-}$ ), гидросульфид-ион ( $\text{HS}^-$ ), сульфид-ион ( $\text{S}^{2-}$ ). Исключительно велико значение  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$  ионов, по содержанию которых выделяются крупные таксоны — классы вод.

Большинство ионов металлов в водах представлены гидрокомплексами, полимерными ионами и комплексными соединениями с анионами. Например,  $\text{U}^{6+}$  в растворах образует сложный катион уранил  $\text{UO}_2^{2+}$ , который дает гидрокомплексы или входит в состав комплексных анионов. Поэтому в водах в зависимости от их свойств могут присутствовать  $\text{UO}_2^{2+}$ ,  $\text{UO}_2\text{OH}^+$ ,  $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$ ,  $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$  и другие ионы, а также недиссоциированные молекулы  $\text{UO}_2(\text{OH})_2$ .

В связи с широким распространением комплексных ионов обычная форма выражения химических анализов вод в виде простых ионов, как правило, не отражает их реального ионного состава.

Ионный состав определяет важные геохимические особенности вод, их практическое использование — пригодность для водоснабжения, орошения, лечения болезней и т.д. Поэтому определение шести главных ионов выполняется при любых исследованиях вод, объем информации огромен. Это, естественно, вызвало необходимость классификации вод по преобладанию ведущих ионов (при этом учитывают не массовые, а эквивалентные их количества).

По анионному составу выделяют гидрокарбонатные (карбонатные), сульфатные и хлоридные воды. Дальнейшее деление проводится по катионам и соотношениям ионов. Число видов вод, как наиболее мелкой таксономической

единицы, велико.

Ионный состав вод при всем его большом научном и практическом значении все же часто не определяет геохимическое своеобразие вод. Во многих ландшафтах его роль отступает на задний план, так как в водах химические элементы находятся как в ионной, так и в неионной форме. Именно поэтому свойства ионов не могут объяснить все особенности водной миграции. Для объяснения специфики некоторых вод, например, богатых РОВ, они вообще неприменимы. В подобных случаях шестикомпонентный ионный состав не может рассматриваться в качестве главной геохимической характеристики вод.

### **Принцип подвижных компонентов и классы водной миграции.**

Свойства воды как среды миграции определяются несколькими типоморфными элементами или ионами:  $O_2$ ,  $CO_2$ ,  $H_2S$ ,  $H^+$ ,  $OH^-$ ,  $Cl^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $HCO_3^-$ ,  $CO_3^{2-}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Na^+$ ,  $Fe^{2+}$  и некоторыми другими. Один и тот же элемент - типоморфен в одном ландшафте и не типоморфен в другом. Например, железо типоморфно в тундре и таежных болотах, но мало активно в степях. Напомним, что типоморфными являются элементы с большими кларками. Содержание в ландшафте таких элементов, как Rb, Cs, Se, Вг, настолько мало, что они ни при каких условиях не являются типоморфными. Но и среди распространенных элементов отнюдь не все типоморфны. Роль элемента в ландшафте определяется в большинстве случаев не столько его содержанием, сколько интенсивностью его миграции и способностью к аккумуляции. В почвах солончаков кремния значительно больше, чем натрия или хлора, а вместе с тем весь облик этого ландшафта, все его характерные особенности связаны именно с легкорастворимыми солями, а не с кремнием или алюминием. Следовательно, наибольшую роль играют интенсивно мигрирующие распространенные элементы.

Часто из всех подвижных типоморфными являются элементы, обладающие наибольшей миграционной способностью и накапливающиеся в данном ландшафте. Остальные подвижные элементы приобретают как бы подчиненное значение. Так, в солончаках, помимо солей Na, содержатся и соли Ca (кальцит и гипс), однако они не имеют такого существенного значения в ландшафте, как более растворимые соли Na. Поэтому в солончаках типоморфны Na и Cl, но не Ca.

В горных степях, где солей Na обычно очень мало, соли Ca начинают оказывать существенное влияние на ландшафт, т. е. Ca становится типоморфным элементом. Менее подвижные Si и Al в данном ландшафте имеют подчиненное значение. Во влажных тропиках, где Ca почти нацело удален из ландшафта, большую роль играет водородный ион, кремнекислота, алюминий; они являются типоморфными. Таким образом, можно сформулировать следующий «*принцип подвижных компонентов*»: роль элемента в ландшафте определяется его содержанием в среде и интенсивностью миграции. Распространенные элементы, наиболее интенсивно мигрирующие и накапливающиеся в ландшафте, являются типоморфными, в то время как значение других элементов, активно

мигрирующих, но все же менее подвижных или не способных к аккумуляции в данных условиях, второстепенно.

Основные классы водной миграции определяются соотношением в воде типоморфных газов и ионов (табл. 6). Воды, относящиеся к отдельным классам, характеризуются вполне определенными химическими свойствами: растворяющей способностью, содержанием редких элементов, влиянием на живое вещество. В данном ландшафте может быть один или несколько классов водной миграции. Например, в почвенных водах — один, в грунтовых — другой, в речных — третий и т. д. Двадцатью одним классом не исчерпывается все разнообразие водной миграции, однако они, несомненно, наиболее распространены. По профилю почв, илов, коры выветривания, по простирацию водоносных горизонтов, в водной массе рек и озер наблюдается закономерная смена классов водной миграции. Так образуется единая *геохимическая зональность*, которая наиболее ярко выражена в почвах и илах. Например, в подзолах тайги, солонцах сухих степей на расстоянии 20—50 см сменяется несколько геохимических обстановок.

Основные классы водной миграции химических элементов в ландшафтах (на основе типоморфных элементов, ионов и соединений)

Щелочно-кислотные условия	Типоморфные водные мигранты	Типоморфные воздушные мигранты и окислительно-восстановительные условия		
		O <sub>2</sub> (окислительная обстановка)	CO <sub>2</sub> , частично CH <sub>4</sub> (восстановительная обстановка без H <sub>2</sub> S)	H <sub>2</sub> S (восстановительная обстановка с H <sub>2</sub> S)
Сильнокислые	H <sup>+</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> иногда Al <sup>3+</sup> , Fe <sup>3+</sup>	I. Сернокислый	XI. Сернокислое оглеение	XVII. Сернокислый сульфидный
	H <sup>+</sup> , Cl <sup>-</sup> , Al <sup>3+</sup> , Fe <sup>3+</sup>	II. Солянокислый	—	—
Слабокислые	H <sup>+</sup> , органические кислоты, HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	III. Кислый (H <sup>+</sup> ) IV. Кислый на кварцевых песках (H <sup>+</sup> )	XII. Кислый глеевый (H <sup>+</sup> —Fe <sup>2+</sup> )	XVIII. Кислый сульфидный
		V. Кислый переходный к кальциевому (H <sup>+</sup> Ca <sup>2+</sup> )		
Нейтральные и слабощелочные	Ca <sup>2+</sup> (Na <sup>+</sup> , Fe <sup>2+</sup> )	VI. Кальциевый (Ca)	XIII. Карбонатный глеевый (Ca <sup>2+</sup> —Fe <sup>2+</sup> )	XIX. Нейтральный карбонатный, сульфидный
		VII. Кальциево-натриевый (Ca <sup>2+</sup> —Na <sup>+</sup> )		
	Cl <sup>-</sup> , Na <sup>+</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> —Ca <sup>2+</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	IX. Соленосный (Na <sup>+</sup> , Cl <sup>-</sup> —SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> )	XIV. Соленосный глеевый XV. Гипсовый глеевый	XX. Соленосно-сульфидный (Na <sup>+</sup> —H <sub>2</sub> S)
		VIII. Гипсовый		
Сильнощелочные	OH <sup>-</sup> , Na <sup>+</sup> , HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , SiO <sub>2</sub>	X. Содовый (Na <sup>+</sup> —OH <sup>-</sup> )	XVI. Содовый глеевый	XXI. Содовый сероводородный (Na <sup>+</sup> —OH <sup>-</sup> —H <sub>2</sub> S)

**Коллоидная миграция, сорбция, сорбционные барьеры.** Ландшафт — это подлинное царство коллоидов. Такого их накопления и разнообразия не наблюдается в других частях земной коры. С глубиной количество коллоидов и их геохимическая роль резко уменьшается, магматические породы практически не содержат коллоидов. Чем интенсивнее и длительнее протекает биок, тем больше в ландшафте коллоидных веществ. Первые стадии формирования ландшафта на изверженных породах отличаются низким содержанием органических и минеральных коллоидов. Таковы, например, ландшафты скал, покрытых лишайниками, где вещество находится в неколлоидном состоянии. В зрелые стадии развития большая часть твердого вещества ландшафта переходит в коллоидное состояние. Например, во влажных тропиках почва и кора выветривания почти на 100% состоят из коллоидных или метакolloидных\* минералов — гидроксидов Fe, Al, Si, глинистых минералов, гумуса. Размеры их частиц крупнее, чем у коллоидов, обычно они также менее гидратированы и обладают кристаллической структурой, обнаруживаемой невооруженным глазом или под оптическим микроскопом. Вместе с тем метакolloиды сохраняют некоторые черты коллоидов, особенно в своем виде ("колломорфность").

Коллоидная миграция весьма характерна для гумуса и соединений Si, Al, Fe, Mn, Zr, Sn, Ti, V, Cr, Ni и других элементов. Коллоидные растворы (*золи*) менее устойчивы, чем истинные растворы; они обычно не достигают высоких концентраций и в своем поведении подчиняются особым законам.

Из зольных элементы осаждаются, образуя богатые водой студенистые осадки — *гели*. Так, из зольных кремнезема выпадает гель, который сравнительно быстро теряет часть воды и превращается в твердый опал. Последний в ходе дальнейшей кристаллизации и потери воды может превратиться в халцедон и, наконец, в кварц. Известны и другие аморфные вещества неопределенного состава, со временем превращающиеся в коллоидные минералы микрокристаллической структуры. Особенно много подобных образований в лесных и болотных ландшафтах.

В почвах и континентальных отложениях аридных ландшафтов много кальцита, воды имеют слабощелочную реакцию, не содержат или почти не содержат органических кислот. Все это не благоприятствует коллоидной миграции. Однако и в этих районах известны коллоидные растворы, содержащие кремнезем, соединения Al и других элементов (особенно в содовых водах). В болотах здесь мигрируют гумус и другие коллоиды.

На раздробление вещества и образование коллоидов, так же как и на фотосинтез и испарение воды, затрачивается энергия. Поверхность отдельной коллоидной частицы ничтожна, ничтожна и ее поверхностная энергия — способность поглощать различные вещества из окружающей среды. Однако суммарная поверхность 1 г коллоидной фракции в сотни тысяч и миллионы раз больше поверхности 1 г частиц, видимых простым глазом (поверхность 1 г глин составляет десятки м<sup>2</sup>). Поэтому значительна и их поверхностная энергия, проявляющаяся в сорбции и теплоте смачивания. Многие металлы сорбируются тонкодисперсными частицами и мигрируют вместе с этими взвешивами.

*Неполярная сорбция* состоит в поглощении из раствора целых молекул, например газов и паров, молекул органических веществ. Многие глинистые минералы сорбируют из вод органические молекулы. Велика геохимическая роль и *полярной сорбции* — ионного обмена. Еще в прошлом столетии было доказано, что цеолиты, почвы, илы, глины способны поглощать из растворов ионы. Так, если промывать дистиллированной водой на воронке незаселенную глину, то очень небольшое количество ионов  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$  перейдет в фильтрат (не более 0,0п% от массы глины). Если вместо воды использовать раствор соли, например  $\text{NaCl}$ , то количество СГ в фильтрате почти не изменится, содержание  $\text{Na}^+$  уменьшится и появятся  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$  в количестве, эквивалентном исчезнувшему  $\text{Na}^+$ . Следовательно, глина поглотила  $\text{Na}^+$  и взамен выделила в раствор эквивалентные количества  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$ , т.е. глины способны обменивать ионы. Правильное истолкование этого явления и, что особенно важно, его приложение к природным процессам было дано К.К. Гедройцем (1872—1932). В серии блестящих экспериментов он доказал, что каждая почва, глина, всякая мелкоземистая порода содержит катионы, которые, не растворяясь в дистиллированной воде, переходят в раствор нейтральной соли. При этом часть катионов соли в эквивалентных количествах поглощается твердой фазой. Количество аниона соли в большинстве случаев не меняется. Катионы твердой фазы, способные обмениваться на катионы раствора, Гедройц назвал *обменными катионами*. Они связаны преимущественно с коллоидной частью почв и пород. Наиболее энергично поглощаются многовалентные катионы  $\text{R}^{3+} > \text{R}^{2+} > \text{R}^+$ . Среди катионов с одинаковой валентностью энергия поглощения растет с ростом атомной массы и радиуса иона ( $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{Rb}^+ < \text{Cs}^+$  и т.д.). Поэтому  $\text{K}^+$  поглощается энергичнее  $\text{Na}^+$ . Крупный катион уранил  $\text{UO}_2^{2+}$  легко сорбируется гидроксидами Fe, бурым углем, фосфоритами, каолинитом и монтмориллонитом. Неминеральную форму нахождения U во многих глинах, углях объясняют сорбцией его из вод. Согласно венгерскому ученому А. Салаи, гумус адсорбирует U из очень разбавленных растворов. Так, при концентрации U 1-Ю<sup>5</sup> г/л его содержание в торфе может составить 0,01%, причем торф сорбирует до 10% U. Обменная сорбция подчиняется закону действия масс, она тем интенсивнее, чем выше концентрация катионов в водах.

Обменные катионы появляются в породах и почвах либо при выветривании минералов, т.е. в результате их перехода из необменного состояния в обменное, либо за счет поглощения из вод (при этом часть обменных катионов породы переходит в воды). Фракцию, способную к ионному обмену, Гедройц назвал *поглощающим комплексом*. Почвы и породы всегда содержат некоторое количество обменных катионов. Общее их количество — *емкость поглощения*, обычно не превышает 1% (30—70 мг. экв.).

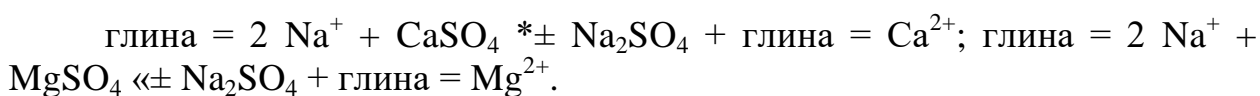
В ландшафте преобладают отрицательно заряженные коллоиды — глинистые минералы, органические вещества гумусового ряда, гель



кремнекислоты, гидроксиды Mn и др. Они могут поглощать из раствора катионы, способные обмениваться на катионы поглощающего комплекса. Помимо  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Ra}^{2+}$  сорбируются и тяжелые металлы —  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Hg}^{2+}$  и др.

Менее распространены в ландшафтах положительно заряженные коллоиды, способные обменивать  $\text{Cl}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{VO}_4^{3-}$  и другие анионы. Это характерно для влажных тропиков и субтропиков, где развита кора выветривания, содержащая положительно заряженные гидроксиды Fe и Al. Среди обменных анионов в ней обнаружены  $\text{Cl}^-$  и  $\text{SO}_4^{2-}$ . В озерных железных рудах нередко повышено содержание P, V, As, сорбированных положительно заряженными гелями гидроксидов Fe.

Рассмотрим некоторые реакции ионного обмена. Если сульфатно-кальциевые (или магниевые) грунтовые воды взаимодействуют с глинами морского происхождения, содержащими обменный  $\text{Na}^+$ , то наблюдается следующая реакция:

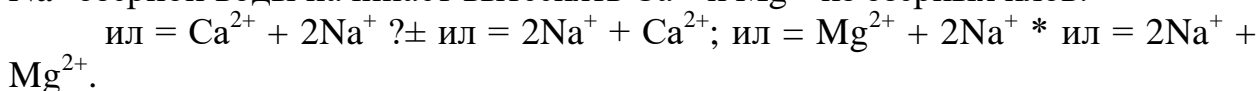


Символом  $\text{глина} = \text{Ca}^{2+}$  обозначена глина, содержащая обменный  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{глина} = \text{Mg}^{2+}$  —  $\text{Mg}^{2+}$ .

Постепенно весь обменный  $\text{Na}^+$  глин переходит в раствор, воды из сульфатно-кальциевых (магниевых) превращаются в сульфатно-натриевые, а поглощающий комплекс из типично морского натриевого становится типично континентальным — кальциево-магниевым.

В гумидных и семиаридных ландшафтах широко распространены коллоидные гидроксиды Mn в виде черных примазок, конкреций, порошков и т.п. (псиломеланы —  $\text{MnO} \cdot \text{MnO}_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$  и другие минералы). Они нередко содержат примесь Ni, Co, Cu, Zn, Hg, Au, Ba и других катионогенных элементов, сорбированных гелем гидроксидов Mn, заряженным отрицательно.

В илах озер среди обменных катионов обычно преобладают  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$ . В воде соленых озер, отшнуровавшихся от моря, в процессе испарения резко повышается содержание  $\text{Na}^+$  и  $\text{Cl}$  и уменьшается содержание  $\text{SO}_4^{2-}$  за счет выпадения гипса. Наступает такой момент, когда  $\text{Na}^+$  озерной воды начинает вытеснять  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$  из озерных илов:



В результате в иле накапливается обменный  $\text{Na}^+$ , а  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$  поступают в озерную воду, состав которой становится хлоркальциевым или хлормагниевым.

Следовательно, поглощающий комплекс является потенциальным источником катионов (реже анионов), которые в ходе различных процессов сравнительно легко мобилизуются и переводятся в раствор. Поэтому хотя

обменные катионы входят в состав твердой фазы, они обладают значительно большей миграционной способностью, чем необменные. Иначе говоря, в каждой глине, в каждой почве необходимо различать две категории катионов: одни легко переходят в раствор и способны участвовать в реакциях (обменные катионы), а другие прочно закреплены в узлах кристаллических решеток и могут переходить в раствор лишь в результате разрушения минералов в ходе длительного выветривания (переход в раствор К, Na, Ca полевых шпатов, K и Mg слюд и т.д.).

Между катионами вод и обменными катионами пород и почв наблюдается определенное соответствие: по составу обменных катионов можно судить о составе вод и наоборот. Так, если поглощающий комплекс насыщен  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$ , то воды будут иметь нейтральную или слабощелочную реакцию и кальциевый состав (гидрокарбонатно-кальциевые или сульфатно-кальциевые). Если поглощающий комплекс содержит  $\text{H}^+$  или  $\text{Al}^{3+}$ , то грунтовые воды имеют слабокислую реакцию и содержание  $\text{Ca}^{2+}$  в них значительно меньше. Если почвы содержат обменный  $\text{Na}^+$  и не содержат легкорастворимые соли, то воды содержат некоторое количество соды. Кальциевые воды способствуют насыщению поглощающего комплекса  $\text{Ca}^{2+}$ , натриевые —  $\text{Na}^+$  и т.д.

Ионный обмен может быть и необратимым, если ионы поглощаются поверхностью коллоида и образуют прочное химическое соединение (хемосорбция). В результате последующей кристаллизации возникают минералы. Так, в бурых железняках, сорбировавших  $\text{VO}_4^{3-}$ , образуется минерал ферванит.

*Сорбционные барьеры (G)* возникают на контакте вод с глинами и другими сорбентами. На G барьерах концентрируются Ca, K, Mg, P, S, Rb, V, Cs, Zn, Ni, Co, Cu, Pb, U, As, Mo, Hg, Ra и другие элементы. Эти барьеры характерны для краевых зон болот (торф), иллювиальных глинистых горизонтов почв и кор выветривания, гумусовых горизонтов почв, контакта глин и песков в аллювии и т.д. Особенно велика роль G барьеров в гумидных ландшафтах, где накапливается много коллоидов, а воды мало минерализованы. В таких водах концентрация большинства элементов далека от насыщения и минералы не осаждаются. В этом случае сорбция, наряду с поглощением живым веществом, является часто важнейшим механизмом, задерживающим миграцию, переводящим элементы из жидкой фазы в твердую. В аридных ландшафтах, где воды сильно минерализованы, относительная роль сорбционного барьера уменьшается, так как многие элементы здесь концентрируются в результате осаждения простых солей. Однако для части редких элементов данный барьер имеет решающее значение и в аридных ландшафтах (например, для Li, Rb, Tl и других металлов, соли которых легко растворимы).

За счет сорбции происходит обогащение глин, гидроксидов Mn, гумусовых веществ Cu, Ni, Co, Ba, Zn, Pb, U, Tl и другими металлами. Поэтому коллоидные минералы богаты примесями. Сорбция в биосфере

выполняет функцию, аналогичную изоморфизму, который играет здесь меньшую роль, чем в магматических и гидротермальных процессах. Искусственные сорбционные барьеры можно использовать в борьбе с загрязнением среды.

Американский ученый Г. Спозито обобщил данные о парагенных ассоциациях металлов в минералах (табл. 4.8).

Таблица 4.8

Металлы, содержащиеся в оксидах железа, марганца и глинистых минералах почв в виде изоморфных примесей и включений

Минералы	Сопутствующие металлы
Оксиды Fe	Al, V, Mn, Ni, Cu, Zn, Mo
Оксиды Mn	Fe, Co, Ni, Zn, Pb
Карбонаты	Ca, V, Mn, Fe, Co, Zn, Cd, Pb
Иллиты	Mg, Al, V, Ni, Co, Cr, Zn, Cu, Pb
Вермикулиты	Mg, Al, Ti, Mn, Fe
Смектиты	Mg, Al, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn,

Сорбция многих химических элементов зависит от щелочно-кислотных условий. Так, сорбция катионогенных цинка и свинца наиболее активно протекает в кислой среде, богатой отрицательно заряженными органическими коллоидами.

В рудных районах при фильтрации растворов через почвы и отложения, содержащие коллоиды, образуются *вторичные сорбционные ореолы рассеяния*. При этом концентрация элементов часто не сопровождается образованием рудных минералов. Состав таких ореолов во многом зависит от глинистых минералов. В каолиновой группе сорбция металлов ограничена, в то время как минералы группы монтмориллонита легко поглощают рудные элементы и в ореоле рассеяния возникают значительные их концентрации, обнаруживаемые при геохимических поисках. Важную роль в качестве сорбентов играют гидроксиды Fe и Mn. На многих полиметаллических месторождениях наблюдаются безминеральные формы Pb, Zn, Cu, концентрирующиеся в гидроксидах (до 1% Pb, Cu и т.д.). Глинистые отложения, перекрывающие рудные тела, иногда содержат у поверхности (в почвах) повышенные количества сорбированных металлов. На Урале, Алтае и в других рудных провинциях известны поверхностные ореолы Mo, Cu, Ba, Ag, Pb, Zn, Co и других элементов в почвах, кайнозойских глинах, перекрывающих медноколчеданные палеозойские руды, залегающие на глубине десятков метров. Медно-никелевое оруденение в докембрии Русской платформы обнаруживается даже при мощности перекрывающих отложений 100—140 м. При валовом анализе почв такие "наложенные ореолы" часто не выявляются, но при обработке почв слабыми кислотами, содой или другими реактивами их удается установить. На этой основе С.П. Албулом, Л.В. Антроповой, Н.И. Долухановой, Г.Ф. Ларионовым, Ю.Е. Саефом и др. разработаны особые варианты литохимических поисков по наложенным ореолам рассеяния (сорбционно-солевой метод, почвенно-гидрохимическая съемка, МПФ, выделение из проб

металлоорганических соединений и др.). Механизм образования этих вторичных ореолов еще недостаточно ясен.

#### ТЕМА 4. ГЕОХИМИЯ ОТДЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ И ГРУПП ЭЛЕМЕНТОВ

**Геохимическая классификация элементов по особенностям их миграции.** Своеобразие миграции элементов в биосфере и, в частности, в ландшафтах потребовало разработки особой их геохимической классификации (табл. 27.1). В ее основе формы, интенсивность и контрастность миграции элементов, их концентрирование на геохимических барьерах.

Каждая группа классификации представляет собой парагенную ассоциацию элементов, совместно мигрирующих и концентрирующихся на геохимических барьерах. В пределах групп элементы расположены по величине кларков, так как при сходных химических свойствах чем выше кларк, тем больше роль данного элемента в ландшафте.

Основным в классификации является разделение элементов на воздушные и водные мигранты. Для первых характерно газообразное состояние — миграция в виде летучих соединений, что накладывает резкий отпечаток на их поведение в ландшафте. Воздушные мигранты мигрируют и с водными растворами, например, O и H в воде и солях, C в виде Ca (HCO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

Таблица 27.1.

Геохимическая классификация элементов по особенностям миграции в биосфере и ландшафтах (по А.И. Перельману)

<i>Воздушные мигранты</i>	
<i>Активные</i> (образуют химические соединения)	<i>Пассивные</i> (не образуют химических соединений)
<b>O H C N J</b>	<b>Ar He Ne Kr Xe Rn</b>
<i>Водные мигранты</i>	
Катионогенные элементы	Анионогенные элементы
<i>Очень подвижные (коэффициент водной миграции <math>K_x = 10n - 100n</math>)</i>	
С постоянной валентностью (концентрация на испарительном барьере)	<b>Cl Br</b>
С переменной валентностью (концентрация на испарительном и восстановительном барьерах)	<b>S</b>
	<i>Подвижные (<math>K_x = n - 10n</math>)</i>
<b>Ca Na Mg Sr Ra</b>	С постоянной валентностью <b>F B</b>
	<i>Слабоподвижные (<math>K_x = 0, n - n</math>)</i>
<b>K Ba Rb Li Be Cs</b>	С постоянной валентностью <b>Si P</b>
	С переменной валентностью
<b>Tl</b>	<b>Sn Ge As Sb</b>

*Подвижные и слабоподвижные в окислительной и глеевой обстановке ( $Kx = 0, n — n$ ) и инертные в восстановительной сероводородной обстановке ( $Kx < 0, n$ ). Осаждаются на сероводородном барьере*

Хорошо мигрируют в кислых водах окислительной и глеевой обстановки и осаждаются на щелочном барьере

**Zn Cu Ni Pb Cd**

Мигрируют и в кислых, и в щелочных водах окислительной обстановки

**Hg Ag Bi**

*Подвижные и слабоподвижные в окислительной обстановке ( $Kx = 0, n —$  и инертные в восстановительной обстановке (глеевой и сероводородной). Осаждаются на сероводородных и глеевых барьерах*

**V U Mo Se Au**

**Re**

*Подвижные и слабоподвижные в восстановительной глеевой среде ( $Kx = 0, n — n$ ) и инертные в окислительной и восстановительной сероводородной средах.*

*Осаждаются на кислородных и сероводородных барьерах*

**Fe Mn Co**

*Элементы малоподвижные в большинстве обстановок ( $Kx = 0, n — 0, 0n$  и менее), а также малоизученные элементы ( $Kx = ?$ )*

Слабая миграция с органическими комплексами, частично мигрируют в сильноокислой среде

Слабая миграция с органическими комплексами, частично мигрируют в щелочной среде

**Al Ti Cr Y Ga Th Sc**

**Zr No Ta W Hf Te**

*Очень редкие элементы, геохимия которых в биосфере почти не изучена*  
Характерно самородное состояние

**Os Pd Ru Pt Rh Jr**

В общей геохимии широко распространено разделение химических элементов на 4 группы — атмофильную, литофильную, халькофильную и сидерофильную. Эта классификация разработана В.М. Гольдшмидтом в 1924 г. и основана на его гипотезе об образовании оболочек Земли и представлениях о строении атомов. Ученый исходил из предположения, что наша планета первоначально находилась в расплавленном состоянии и дифференциация элементов происходила аналогично выплавке металлов из руд. При этом на дно металлургической печи опускается тяжелый металл с плотностью около 7 (аналог земного ядра), а на поверхность всплывает легкий силикатный шлак — аналог земной коры. Между ними располагается слой сульфидов железа с примесью сульфидов других металлов («штейн»). Так, по гипотезе Гольдшмидта, образовалось металлическое ядро Земли (*сидерофильные элементы*), земная кора и верхняя мантия, в которой сконцентрировались элементы, обладающие большим сродством к кислороду (*литофильные элементы*), и основная часть мантии из элементов с высоким сродством к сере (*халькофильные элементы*). Инертные газы и азот, сосредоточенные в атмосфере, он отнес к *атмофильной* группе. Эти построения ученый увязал с особенностями строения атомов. Так, инертные газы имеют атомы с 8-электронной оболочкой (кроме гелия) — 6 элементов, литофилы образуют ионы с 8-электронной оболочкой (54 элемента), халькофилы — ионы с 18-электронной оболочкой (19 элементов), а у сидерофилов ионы с 8 — 18-электронной оболочкой (11 элементов). Ныне гипотеза Гольдшмидта об образовании

оболочек Земли имеет лишь исторический интерес, но его геохимическая классификация элементов не утратила своего значения и применяется широко. Понятия о литофильных, халькофильных и сидерофильных элементах используются и в геохимии ландшафта.

## ВОЗДУШНЫЕ МИГРАНТЫ

### Элементы, образующие химически активные газы: О, Н, С, N, J.

Первые три элемента группы благодаря высокой химической активности и большим кларкам играют огромную роль в ландшафтах, определяя свойства вод, формирование важнейших геохимических барьеров. Это главные элементы живого вещества, характерные атомы-спутники атмосферы, гидросферы, многих систем литосферы. Роль N особенно велика в биогенной миграции.

**Кислород** — O (8; 15,999)\*. Это наиболее распространенный элемент твердой земной коры, гидросферы, живых организмов. Его кларк в литосфере — 47,4%, еще выше в гидросфере — 86,82% и живом веществе — 70% (рис. 28.1). Все организмы — кислородные существа. По Вернадскому, свободный кислород — самый могущественный деятель из всех нам известных химических тел земной коры. Поэтому в большинстве систем биосферы, например, в почвах, грунтовых, речных и морских водах, *кислород является геохимическим диктатором*, определяет геохимическое своеобразие системы.

На земной поверхности зеленые растения в ходе фотосинтеза разлагают воду и выделяют свободный кислород (O<sub>2</sub>) в атмосферу и гидросферу (водные растения). За миллиарды лет геологической истории растения сделали атмосферу кислородной, воздух, которым мы дышим, подчеркивал Вернадский, создан жизнью.

В стратосфере в результате физико-химических реакций образуется озон: O<sub>2</sub> + O → O<sub>3</sub>. Хотя его общая масса невелика и при нормальном давлении составила бы слой мощностью лишь 1,7 — 4 мм, «озоновый экран» задерживает губительную коротковолновую радиацию солнца. Поэтому наземная жизнь могла развиваться только после возникновения данного экрана, как считают некоторые геологи, — в начале палеозойской эры (около 600 млн. лет назад).

В последнее десятилетие установлено уменьшение концентрации озона над Антарктидой, охватывающее грандиозную площадь — миллионы квадратных километров. Менее выражено данное явление в Арктике и других регионах. Происхождение этой «озонной дыры» связывают с действием фреонов — хлористых соединений, входящих в состав антропогенных аэрозолей. Играть роль и природные причины. Уменьшение количества озона в атмосфере, возможность исчезновения озонового экрана представляет серьезную опасность для человечества, этой проблеме уделяется большое внимание.

Число реакций окисления, расходующих свободный кислород, велико. В

биосфере они в основном осуществляются организмами (дыхание), хотя известно и чисто химическое окисление. В почвах, илах, реках, морях и океанах, подземных водах, везде, где имеются органические вещества, микро организмы окисляют эти вещества. Таким образом, *круговорот свободного кислорода в биосфере складывается из противоположных ветвей — его образования при фотосинтезе и поглощения в различных окислительных реакциях.* При окислении выделяется энергия, поглощенная при фотосинтезе.

Длительное время считалось, что свободный кислород в земную кору проникает только до уровня грунтовых вод. Позднее гидрогеохимики сделали важное открытие — доказали, что в горах, особенно в аридных районах, свободный кислород проникает с подземными водами на глубины более 1 км.

В большинстве природных вод, содержащих свободный кислород, т.е. сильный окислитель, есть и органические соединения — сильные восстановители. Поэтому *все подобные системы неравновесны и богаты свободной энергией.* Неравновесность выражена тем резче, чем больше в системе живого вещества. Так, во влажных тропиках, в тайге живого вещества много и речные воды там наряду со свободным кислородом содержат много растворенного органического вещества («черные тропические реки», например, Рио-Негро, «коричневая вода» таежных рек). Конечно, и эти воды подчиняются законам термодинамики — реакции в них направлены в сторону равновесия — окисления органических веществ. Однако равновесие никогда не достигается, так как в эти открытые системы все время поступают новые порции органических веществ и кислорода воздуха.

Везде в биосфере, где воды, не содержащие свободный кислород (болотные и др. с восстановительной средой), встречаются этот газ, возникает *кислородный геохимический барьер А*, на котором концентрируются Fe, Mn, S и другие элементы. С этим барьером связаны многие практически важные процессы.

Ранее господствовало представление, что с углублением в земную кору среда становится более восстановительной, однако это не полностью отвечает действительности. Наиболее восстановительные условия в биосфере возникают на участках энергичного разложения органических веществ, а не на максимальных глубинах. Такие участки характерны и для земной поверхности (болота, илы, солончаки и т.д.), и для водоносных горизонтов. И биосфере в целом, и ландшафтам присуща принципиально сходная окислительно-восстановительная зональность, порожденная солнечной энергией, приводящей к накоплению сильных окислителей ( $O_2$ ) и сильных восстановителей (органический углерод, сероводород и т.д.).

На ранних стадиях развития Земли (архей, ранний протерозой) свободного кислорода в атмосфере, вероятно, не было или же содержание его было ничтожно. Об этом свидетельствует отсутствие кислорода в атмосферах других планет Солнечной системы. Фотодиссоциация и другие физико-химические процессы приводили лишь к появлению незначительного количества кислорода, который быстро расходовался на реакции окисления. Биосфера той эпохи существенно отличалась от современной — в ней не было реакций окисления свободным кислородом, а следовательно, столь характерных для современной земной

поверхности красных, бурых и желтых почв, илов, осадочных пород. Fe и Mn мигрировали в легкоподвижной форме ( $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Mn}^{2+}$ ). Кислородные барьеры отсутствовали, окислительно-восстановительные условия были недифференцированными. На земной поверхности, вероятно, преобладала глеевая среда, менее восстановительная, чем в современных болотах.

Появление зеленых растений знаменовало новый качественный этап в истории Земли — поступление свободного кислорода в атмосферу и гидросферу. Главную его массу в то время накопили водоросли океана, так как суша в докембрии, а возможно, еще и в нижнем палеозое (до середины девона) представляла собой примитивную пустыню с редкими растениями. Свободный кислород оказал огромное влияние на зону гипергенеза материков — из восстановительной она стала окислительной. Материки стали сплошной зоной окисления, поскольку аккумуляции органического вещества и восстановительные барьеры на суше отсутствовали. Так, развитие жизни привело еще в докембрии (не позднее 2 млрд. лет назад) к смене восстановительной зоны гипергенеза окислительной. Миграция Fe, возможно, и Mn, ослабла, S — стала энергичнее.

В девоне возникли лесные ландшафты, началось углеобразование. В понижениях формировались восстановительные барьеры — участки с дефицитом кислорода, с резко восстановительной средой. На повышенных элементах рельефа в почвах и корах выветривания продолжала господствовать окислительная среда. Так, около 350 млн. лет назад, начался окислительно-восстановительный этап эволюции биосферы с развитием в ландшафтах резкоокислительных и резковосстановительных условий. В ландшафтах возникли кислородные барьеры и связанные с ними концентрации Fe, Mn, Co, S и других элементов. Этот третий этап в общем продолжается и сейчас.

При сжигании топлива ежегодно расходуются миллиарды тонн атмосферного кислорода. В некоторых развитых промышленных странах его сжигают больше, чем дает фотосинтез. Так, в ноосфере меняется круговорот кислорода, в будущем возможно уменьшение его содержания в атмосфере, однако оснований для опасений пока нет — столь велики запасы кислорода в атмосфере Земли.

**Водород** — H (1; 1,0079). Этот самый легкий элемент преобладает в космосе (около 75%), но в планетах земной группы его немного. В широко распространенных горных породах — гранитах около 0,1% водорода и только в гидросфере и живом веществе его более 10%. В земной коре большая часть атомов водорода входит в состав воды, углей, нефти, горючих газов, живых организмов, глинистых и других минералов. Главные атомы-спутники водорода — O, C и S, с которыми во многом связана его история в биосфере.

Известен и свободный водород — следы его обнаружены в атмосфере (около  $5\text{-}10^{15}$  об.%), установлен он и в горных породах, в вулканических и других природных газах. В биосфере свободный водород продуцируют многие бактерии, разлагающие органические вещества. Эти процессы «водородного брожения» идут без свободного кислорода (маслянокислое, пропионовокислое и др.). Свободный водород образуется и в земных глубинах: в магматических очагах, в



зоне метаморфизма, возможно, в мантии и земном ядре. По зонам разломов такой глубинный водород поступает в биосферу, в ландшафты.

Свободный водород — сильный восстановитель, и в местах его поступления формируется *глеевый геохимический барьер* С. На нем осаждаются Cu, Ag, U, Se, Mo, Au.

Свободный водород возникает, и при действии радиоактивных излучений на воду — «*радиолизе воды*», наиболее энергичном в местах скопления радиоактивных элементов, например на месторождениях U и Th. Известны и другие процессы образования свободного водорода. Однако в истории самого легкого элемента подобные процессы играют второстепенную роль, так как большее значение имеет история связанного водорода, в первую очередь воды.

Интересные геохимические проблемы связаны с изотопами водорода — стабильным дейтерием ( $^2\text{H}$ ) и радиоактивным тритием ( $^3\text{H}$ ). В природных водах дейтерия около 0,0147 ат.%. Изучая его распределение в поверхностных и подземных водах, можно решать многие задачи гидрогеологии и геохимии.

Радиоактивный тритий ( $^3\text{H}$  — T) с периодом полураспада 12,262 года обладает мягким  $\beta$ -излучением и превращается в  $^3\text{He}$ . Содержание трития в атмосфере ничтожно —  $4 \cdot 10^{15}$  ат.%, в атмосферных осадках еще меньше —  $3 \cdot 10^{18}$  ат.%, в поверхностной океанической воде —  $1 \cdot 10^{18}$  ат.%, в сотни раз меньше в глубинах океана. В природе тритий образуется из азота в высоких слоях атмосферы под влиянием нейтронов космических лучей. Возможны и другие ядерные реакции его образования. Общее содержание природного трития на Земле до 1954 г. составляло 12 кг, к 1958 г. оно удвоилось за счет ядерных взрывов. Изучение распределения трития позволяет решать многие задачи гидрологии, метеорологии, геофизики, геохимии.

Миллиарды лет назад свободный водород, вероятно, содержался в первичной атмосфере. Однако масса Земли недостаточна, чтобы удержать в атмосфере такой легкий газ. Поэтому часть свободного водорода утеряна Землей в результате диссипации в мировое пространство. В то же время какое-то количество водорода поступает из мирового пространства с метеоритами. Баланс этих противоположных процессов не известен. Многие проблемы исторической геохимии водорода, в том числе связанные с историей воды, ждут своего решения.

Хозяйственная деятельность внесла большие изменения в миграцию водорода. В первую очередь это касается круговорота воды, таких его составляющих, как орошение пустынь, вырубка лесов и распашка почв, осушение болот, водоснабжение городов и т.д.

**Углерод** — C (6; 12,0111). При кларке земной коры  $2,310^{20}\%$  углерод интенсивно накапливается в биосфере — в чистых известняках его 12%, в живом веществе — 18, в древесине — 50, в каменном угле — 80. В земной коре преобладающая часть атомов углерода сосредоточена в известняках и доломитах. Однако исключительная геохимическая роль углерода определяется не кларком и не миграцией, а тем, что он *геохимический аккумулятор*

*солнечной энергии*. В ходе круговорота этот аккумулятор «заряжается» при фотосинтезе и «разряжается» при разложении органических веществ, обогащая биосферу свободной энергией (рис. 28.4).

Разница между органическими и неорганическими соединениями углерода значительна — это два полюса круговорота углерода. В живом веществе и во многих продуктах его разложения углерод входит в состав крупных органических молекул. Его способность создавать цепочки атомов определяет большое разнообразие органических соединений, число которых измеряется сотнями тысяч. Часть этих соединений входит в состав живого вещества и устойчива лишь в поле жизни. Вне организма они, в частности, белки, витамины, гормоны, быстро разлагаются. Другие органические соединения — битумы, гумусовые вещества — исключительно устойчивы в биосфере.

В неорганических соединениях углерод преимущественно связан в углекислом газе и его производных — карбонатах. Принципиальное различие органических и неорганических форм соединений — характерная особенность химии углерода.

В биосфере из углекислого газа, воды и минеральных солей за счет солнечной энергии зеленые растения синтезируют органические соединения (фотосинтез). Часть этого органического вещества, разлагаясь при дыхании и минерализации органических остатков, снова превращается в углекислый газ.

Динамическое равновесие между живым веществом и углекислым газом Вернадский назвал *жизненным циклом*:

$\text{CO}_2 \leftrightarrow$  живое вещество.

Накопленные при фотосинтезе органические вещества окисляются не полностью, они преобразуются и сохраняются в осадочных породах в виде гумуса, бурых и каменных углей, сапропелей, битумов и других горючих ископаемых. Часть этого органического углерода также окисляется микроорганизмами в почвах, илах, водоносных горизонтах и таким образом геологически быстро включается в круговорот. Другая часть органического углерода сохраняется в осадочных породах на протяжении геологических периодов и даже эр. Например, в недрах содержатся угли, обязанные фотосинтезу, протекавшему в ландшафтах девонского и каменноугольного периодов палеозойской эры (350 — 270 млн. лет назад). В горючих ископаемых углерода в тысячи раз больше, чем в живом веществе. Следовательно, *круговорот углерода не замкнут*, значительная часть его атомов надолго изымается из круговорота. Это имеет огромное геохимическое значение, так как только захоронение углерода делает возможным существование свободного кислорода в атмосфере. Если бы при круговороте все органические вещества полностью окислялись, то весь кислород, выделившийся при фотосинтезе, израсходовался бы на окисление.

Погружаясь на большие глубины, органические вещества метаморфизуются и превращаются в графит, нефти и другие соединения углерода. Еще больше углерода захороняется в осадочных известняках

(CaCO<sub>3</sub>) и доломитах (CaCO<sub>3</sub> • MgCO<sub>3</sub>). Эти процессы начались еще в докембрии, т.е. миллиарды лет назад, когда морские водоросли накапливали карбонат кальция. Погружаясь в областях складчатости на большие глубины, карбонатные породы метаморфизовались, превращались сначала в мрамор, а затем при более высоких температурах разлагались с выделением углекислого газа. Так, в магму, в зону метаморфизма, в глубокие подземные воды поступал углекислый газ. В ряде стран обнаружены залежи глубинного углекислого газа, выделение которого иногда приводит к катастрофическим последствиям. Так, в 1986 г. в Камеруне на берегах озера Ниос в результате выброса со дна озера удушливых газов (в основном углекислого) погибло более 1700 человек. И после катастрофы придонные слои воды были им насыщены. Происхождение этого газа связывают с вулканизмом.

В осадочных породах установлены сотни различных органических соединений, среди которых выделяются углистая и битумная группы. Их изучение составляет предмет *органической геохимии*, в которой уже оформились *геохимия угля и геохимия нефти и горючих газов*.

Основоположником геохимии угля был В.М. Гольдшмидт. По Я.Э. Юдовичу в золах угля по сравнению с другими осадочными породами концентрируется не менее 50 элементов: в десятки тысяч и тысячи раз — Ge, Au, U, Cd, Bi, W, As, Sb; в тысячи и сотни раз — Hg, Be, Si, Sn, Pb, Zn, Mo, что ведет к загрязнению окружающей среды при сжигании углей. Происхождение этих концентраций различно, как полезные ископаемые пока имеют практическое значение Fe, Al, U, Ga, Pb, Ge, Zn, Mo, Ai. Проводятся исследования и по геохимии торфа.

В горючих газах абсолютно преобладает метан, огромные количества которого сосредоточены не только в газовых залежах, но и растворены в подземных водах.

Очень велико значение фульвокислот и других органических соединений, растворенных в природных водах биосферы. Обладая высокой химической и биохимической активностью, они обогащают воды свободной энергией, повышают их агрессивность — способность разрушать горные породы, выщелачивать из них подвижные соединения. В некоторых ландшафтах органическое вещество составляет главную массу растворенных соединений. Таковы, например, поверхностные и грунтовые воды равнин влажных тропиков, тайги, тундры, которые по цвету напоминают крепкий чай.

Углеводороды газов и нефти участвуют в общем круговороте — в биосфере установлены не только процессы их генерации, но и окисления, осуществляемые различными бактериями. Слабее изучены другие газообразные органические соединения биосферы. Их роль в общем балансе соединений углерода невелика, но геохимическое значение значительно. Напомним в этой связи о фитонцидах — ароматах цветущих лугов, сосновых лесов, полынной степи, лимонных рощ, т.е. запахах ландшафтов.

Везде, где разложение органических веществ протекает без доступа

свободного кислорода, развиваются анаэробные микроорганизмы, поглощающие кислород из минеральных и органических соединений. В результате образуются восстановленные формы элементов и соединений:  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  и т.д. В таких местах часто возникают *восстановительные барьеры* В и С. Особенно характерны С-барьеры (глеевые) для тундры, тайги, влажных тропиков и других ландшафтов влажного климата. Они часто формируются в краевой зоне болот, почвах, илах озер. В водоносных горизонтах В и С барьеры образуются в любом климате на выклинивании зоны пластового окисления, на водонефтяном контакте, на участках разрушающихся нефтяных и газовых залежей, на периферии угольных залежей и т.д. На этих барьерах в биосфере (как правило, глубже ландшафта) осаждается большая группа элементов: на сероводородных барьерах все халькофильные элементы, Fe, U, Mo, на глеевых барьерах — U, V, Se Re.

Геохимия неорганического углерода в биосфере — это в основном геохимия углекислого газа и его производных. Напомним, что источником его является, с одной стороны, вулканизм и другие эндогенные процессы, а с другой — окисление органических веществ. Поэтому везде, где энергично разлагаются органические вещества, продуцируется много углекислого газа. Так, если в атмосфере его содержится 0,03 об.%, то в почвенном воздухе — уже несколько процентов, в болотных газах — 6, в газах нефтяных и угольных месторождений — около 2 об.%. В гидросфере углекислый газ составляет 66,3% от всех растворенных газов, в осадочной оболочке — 88,6% (включая  $\text{HCO}_3^-$ ).

Растворяясь в воде, углекислый газ образует угольную кислоту — важный фактор выветривания. Иногда даже говорят об *углекислотном выветривании* (под влиянием гидрокарбонатных вод), противопоставляя его *сернокислотному* (в зоне окисления сульфидов). В XIX в. сам процесс выветривания нередко трактовался как «борьба между угольной и кремневой кислотами за обладание основаниями». В чистом виде углекислотное выветривание наблюдается только в карбонатных породах, чаще оно сопряжено с действием органических кислот и других реагентов. Поэтому правильнее говорить о кислотном выветривании, кислотном процессе.

При уменьшении парциального давления углекислого газа и увеличении температуры создаются условия для выделения его из воды, сдвига карбонатного равновесия. Так возникает *термодинамический Н-барьер*, на котором осаждаются различные карбонаты, и в первую очередь кальцит (в связи с высоким кларком кальция и его большой ролью в биологическом круговороте). Этот барьер характерен для выходов углекислых источников с отложениями травертинов — известковых туфов. Кроме кальцита на нем осаждаются карбонаты Fe и Mn в виде основных карбонатов, а также многие металлы, например, Cu в виде малахита  $\text{CuCO}_3 \blacksquare \text{Cu}(\text{OH})_2$  и азурита —  $2\text{CuCO}_3 \blacksquare \text{Cu}(\text{OH})_2$ .

Значительно меньше в биосфере роль оксида углерода CO, который в очень небольших количествах содержится в болотных газах. В ландшафте

оксид углерода химически инертен, очень ядовит: уже при концентрации 0,1% создается угроза для жизни человека, а при содержании в воздухе 1% он погибает в несколько минут.

В земной коре известны три изотопа углерода: два стабильных —  $^{12}\text{C}$  и  $^{13}\text{C}$  и один радиоактивный —  $^{14}\text{C}$  с периодом полураспада 5600 лет. При фотосинтезе растения избирательно поглощают легкий изотоп  $^{12}\text{C}$ . Поэтому, изучая отношение  $^{12}\text{C} : ^{14}\text{C}$ , решают различные геохимические задачи.

Радиоактивный изотоп углерода  $^{14}\text{C}$  образуется в атмосфере из азота под влиянием космических лучей. Его содержание в воздухе ничтожно — около  $2 \cdot 10^{10}$  об.%. Определяя содержание  $^{14}\text{C}$  в ископаемой древесине, определяют ее абсолютный возраст. Это «радиоуглеродное датирование» нашло применение в археологии, четвертичной геологии, почвоведении.

В докембрии происходило энергичное «углекислое и углеводородное дыхание земной коры». Углекислый газ поступал в атмосферу и гидросферу при метаморфизме осадочных пород, что во многом определяло особенности климата, выветривания и осадкообразования. В промежутках между эпохами метаморфизма шло интенсивное накопление осадков и поглощение углекислого газа из гидросферы и атмосферы. Захоронение углекислого газа в карбонатных породах и его выделение при метаморфизме было важным фактором развития биосферы и рудогенеза. При метаморфизме пород, содержащих органические вещества, выделялись и углеводороды.

Распространение организмов на материках, появление древесных растений знаменовало новый качественный этап в истории углерода. В конце девонского периода возникли лесные ландшафты и захоронение больших масс древесины привело к накоплению углей.

Если деятельность зеленых растений и животных с известковым скелетом приводила к удалению углекислого газа из атмосферы, то вулканизм поставлял в атмосферу огромное его количество, т.е. действовал в противоположном направлении. Поэтому эпохи энергичного вулканизма характеризовались высоким содержанием углекислого газа в атмосфере и гидросфере, усилением фотосинтеза и накопления органического углерода в осадках. О связи вулканизма и углеобразования писал в 20-х годах геолог Д.Н. Соболев, на роль вулканизма в поддержании жизни указывал еще в XIX столетии шведский химик С. Аррениус.

М.И. Будыко, А.Б. Ронов и А.Л. Яншин рассмотрели историю углекислого газа и кислорода в атмосфере. Изучение осадочных формаций показало, что в последние 600 млн. лет (с начала фанерозоя) установилась зависимость между объемами вулканических пород и карбонатных осадков. На этой основе была построена кривая изменения содержания углекислого газа в атмосфере фанерозоя от 0,1 до 0,4%. Эти данные указывают на преобладание теплых климатов (парниковый эффект). Около 25 млн. лет назад в неогене началось падение содержания углекислого газа и климат похолодал (см. также гл. 15 и 16).

Все это позволило наметить следующую цепь событий в эпохи энергичного вулканизма: вулканизм и поступление углекислого газа в атмосферу и гидросферу — потепление климата за счет парникового эффекта — усиление фотосинтеза и биологической продуктивности ландшафтов и океана — энергичное разложение растительных остатков и формирование мощной коры выветривания, вынос из нее подвижных элементов — накопление органических илов с последующим углеобразованием и концентрацией в углях парагенной ассоциации элементов, выщелоченных из коры выветривания и почв (восстановительные — В и С и сорбционный — G-барьеры) — интенсивная миграция Fe в глеевой среде, образование сидеритов и белых каолинов — карбонатонакопление в морях (А.И. Перельман).

В ходе геологической истории все больше и больше захоронялось органического вещества, рассеянного в породах, а также в форме залежей углей, горючих сланцев, битумов и нефти. На это указывает существование в современной биосфере девонских и более молодых углей, органического углерода в докембрийских отложениях. Все эти вещества были пищей для микроорганизмов, и, следовательно, в ходе геологической истории усиливались и микробиологические процессы, обогащавшие подземные воды углекислым газом, сероводородом и другими химически активными реагентами. Поэтому со временем усиливалась геохимическая деятельность подземных вод, изменявших горные породы, приводящая к образованию т.н. эпигенетических месторождений U, Си и других металлов.

На круговорот углерода сильно повлиял *техногенез*. Считается, что концентрация CO<sub>2</sub> в атмосфере увеличилась с 0,280% в доиндустриальный пери од (до 1800 г.) до 0,335% в настоящее время. С этим связывают парниковый эффект и глобальное потепление на земном шаре.

Таким образом, в ноосфере миграция углерода по сравнению с биосферой не только резко усилилась, но и приобрела новые аспекты.

**Азот** — (7; 14,0067). Кларк азота в земной коре 1,910<sup>3</sup>%, т.е. значительно ниже многих литофильных элементов. В магме, гидротермах азот в основном рассеян, и только в биосфере он концентрируется (рис. 28.5). По исключительному значению биогенной миграции азот занимает первое место среди всех элементов периодической системы. Важнейшим его источником для систем биосферы является молекулярный азот атмосферы N<sub>2</sub>, содержание которого составляет 78,09 об.%. Из атмосферы N поступает в поверхностные воды, почвенный воздух, более глубокие горизонты биосферы, где часто преобладает среди других газов. Резко сокращается содержание N только в газах нефтяных, газовых и каменноугольных месторождений (рис. 28.6).

В биосфере газообразный N малоактивен (инертен), все же при грозах он соединяется с кислородом, образуя оксиды NO и NO<sub>2</sub>. Последний, взаимодействуя с водой и окисляясь, дает азотную кислоту. В конце XIX столетия были открыты микроорганизмы, поглощающие молекулярный N из

воздуха и строящие из него белки.

Важнейшим источником N для растений служат его растворимые минеральные формы в почвах и водоемах —  $\text{NH}_4^+$  и  $\text{NO}_3^-$ . В растениях они претерпевают сложные превращения, N входит в состав разнообразных органических соединений, среди которых важнейшими являются белки, содержащие 16 — 18% N. Растения — главный его источник для животных. В среднем в живом веществе 0,3% N.

После смерти растений и животных их остатки в почвах и водоемах разлагаются микроорганизмами с превращением органического N в аммиачный (реакция *аммонификации*). Далее аммиак окисляется сначала до азотистой, а затем и до азотной кислот. Эти реакции *нитрификации* выполняются лишь особыми видами микроорганизмов.

Но в ландшафтах минерализуется не весь N — часть его содержится в гумусе, битумах и других компонентах почв и осадочных пород. Количество органического N в почвах достигает 0,1%, в углях — 1 — 2,5; в нефтях — 0,02 — 1,5; в осадочных породах в целом — 0,06%. Эти азотистые органические вещества постепенно минерализуются микроорганизмами, которые обогащают подземные воды аммиаком, нитратами, элементарным N, более простыми органическими соединениями.

Хотя  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NH}_4^+$  подвижны и образуют легко растворимые соединения, этап водной миграции N краток и вне пустынь его растворимые минеральные соединения эфемерны, т.к. из почв и вод они снова жадно захватываются растениями, азот вновь «организуется», входя в состав белков и других соединений. Поэтому содержание нитратов, нитритов и аммиака в водах биосферы мало. Только в пустынях возможна испарительная концентрация нитратов и накопление в солончаках чилийской селитры ( $\text{NaNO}_3$ ). Однако, как правило, этот процесс не интенсивен и содержание нитратов в солончаках значительно уступает хлоридам и сульфатам. Лишь в пустынных долинах Чили на протяжении 720 км «селитряный пояс» содержит огромные запасы  $\text{NaNO}_3$ , концентрация которой в почве достигает 62%. В парагenezисе с селитрой находятся поваренная соль, сульфаты натрия, магния, кальция, бура, минералы йода. Образование залежей селитры связывают с сильными электрическими разрядами в атмосфере и вулканизмом, характерным для прилегающих Анд, миграцией отсюда нитратов с поверхностными и подземными водами в пустынные депрессии, испарительной концентрацией. Возможно, сыграла роль и длительная сухость климата (с мелового периода). До первой мировой войны чилийская селитра была главным источником азотных удобрений. Конец ее монополии наступил с изобретением способа связывания N атмосферы.

Пустынный климат способствовал и другому процессу накопления нитратов: на островах у западного побережья Южной Америки скапливаются огромные количества ценного удобрения *гуано* — продукта разложения помета птиц. Воды Тихого океана здесь исключительно богаты рыбой, которая привлекает птичьи стаи. Гуано богато нитратами (до 17% азота) и фосфатами, которые практически не выщелачиваются в условиях пустыни.

Важную роль в геохимии N играет и *денитрификация* —

микробиологическое разложение нитратов с выделением элементарного азота. При недостатке кислорода в водах эта реакция осуществляется особыми микроорганизмами. В результате подземные воды обогащаются элементарным N. Если бы не было денитрификации, то бактерии, связывающие N, удалили бы его из атмосферы за несколько миллионов лет.

Как и для других элементов, *круговорот азота не замкнут* и значительная часть его захоронена в углях, нефтях и других горючих ископаемых. В то же время в биосферу постоянно поступает глубинный N с термальными водами, в которых он растворен (азотные термы). В газах вулканов содержание N достигает десятков процентов. Все это звенья круговорота N, охватывающего не только биосферу, но и земную кору, верхнюю мантию.

Входя в состав органических соединений, N заряжается энергией, в то время как нитрификация сопровождается ее выделением. Таким образом, в биосфере N, как и O, H, S, C, *является геохимическим аккумулятором солнечной энергии*.

*Техногенез* изменил круговорот N, усилил процессы, обогащающие ноосферу неорганическим, в том числе молекулярным N за счет сжигания угля, нефти, торфа, дров и т.д. В результате миллионы лет неподвижный в биосфере N активно включается в круговорот. На заводах при высоких температуре и давлении из N воздуха синтезируется аммиак, производятся удобрения. Грандиозна миграция N от центров их производства к полям культурных растений. В дальнейшем с продукцией сельского хозяйства эмигрирует уже органический N, главным образом входящий в состав растительных и животных белков. На тысячи километров эмигрирует и N нефтей, углей. • Вырубка лесов, орошение степей и пустынь, осушение болот, агрохимия, селекция — все это изменяет круговорот N в ноосфере. С позиции геохимии ландшафта эти процессы еще недостаточно осмыслены.

Детально изучена проблема N в сельском хозяйстве, так как в азотных удобрениях нуждаются культурные растения от тундры до тропиков. Повышение урожайности во многом зависит от применения именно этих удобрений. Дефицитен N и в животноводстве. Агрогеохимия N в ландшафтах детально изучена В.Н. Башкиным и др.

Дефицит N в питании населения приводит к белковому голоданию, особенно характерному для ряда стран Азии, Африки и Латинской Америки. Из всех видов голода — белковый самый опасный. Разработаны многие пути улучшения белкового питания — использование одноклеточных водорослей, нерыбной продукции моря, применение синтетических веществ в животноводстве и т.д.

Загрязнение окружающей среды соединениями N исключительно опасно. По данным ЮНЕП, антропогенная эмиссия NO<sub>2</sub> за последние 50 лет ежегодно увеличивалась на 3 — 4% и достигла в 80-х годах 75 — 80 миллионов тонн в год. Это примерно половина от общего поступления N в биосферу. По В.Н. Башкину (1987), с атмосферными осадками поступает около 250 млн. т N, что сопоставимо с его биологической и техногенной фиксацией.

Основными техногенными источниками поступления в атмосферу



соединений N служат минерализация и сжигание ископаемого топлива, выхлопы автотранспорта, производство аммиака и азотных удобрений. В воздухе агроландшафтов типично содержание 1 — 40 мг/м<sup>3</sup> NO<sub>2</sub>, в городах оно колеблется от 20 до 90 мг/м<sup>3</sup>. В почвах, растениях и снеге вблизи азотных заводов образуются техногенные аномалии аммония, нитратов и нитритов (рис. 28.7). По данным ВОЗ, ПДК NO<sub>2</sub> в воздухе для одного часа составляет 400 мг/м<sup>3</sup>, или 150 мг/м<sup>3</sup> в течение суток.

Поступая в атмосферу из труб предприятий, соединения N затем выпадают с кислотными дождями. Избыточное применение азотных удобрений с целью достижения максимальной урожайности приводит к нежелательному накоплению нитратов в овощах и фруктах. Часть азотных удобрений, поступающая из почв в водоемы, приводит к их *эвтрофикации* — взрыву продуктивности сине-зеленых водорослей, ухудшению качества воды, условий существования рыб. В грунтовых водах нитраты частично переходят в соли азотистой кислоты — нитриты, особенно вредные для здоровья.

**Йод — J (53; 126,9044).** Кларк J —  $4 \times 10^{-5}\%$ , это типичный редкий и рассеянный элемент. В осадочных породах J на порядок больше, чем в магматических (рис. 28.8). Больше всего J в селитре и некоторых фосфоритах (100 — 30010<sup>-5</sup>%), а также в осадочных породах, обогащенных органическим веществом.

В геохимии J обычно рассматривается вместе с Br в связи с близостью их химических свойств, определяющих сходство водной миграции (йодобромные воды и т.д.). Однако в биосфере миграция J во многом отлична от других галогенов и, в частности, от Br. По некоторым ее особенностям J здесь ближе к N: по существованию газообразной формы (J<sub>2</sub>) и ее важной роли в круговороте элемента, по вхождению его в состав белков, по аналогии JO<sub>3</sub>" и NO<sub>3</sub>", по легкому восстановлению JO<sub>3</sub>" до J<sub>2</sub> (аналогично денитрификации), по накоплению растворимых минералов J в пустынях (аналогично нитратным солончакам). Имеются и различия, обусловленные более низким кларком J и его менее выраженными металлоидными свойствами. Аналогия с Br оказала влияние на изученность геохимии J: меньше изучена его воздушная миграция, для Br не столь характерная.

История J в биосфере тесно связана с живым веществом и биогенной миграцией, *главный барьер для J — биогеохимический*, меньше роль сорбционного и еще меньше — испарительного.

По талласофильности J близок к Na и сильно уступает Cl и Br. Биофильность J также меньше, по этому показателю он близок к Ca и K.

Многие морские организмы концентрируют J, особенно бурые и красные водоросли — ламинарии, фукусы, багрянки и др., сухое вещество которых содержит 0,5 — 1% J. Это в тысячи и десятки тысяч раз больше, чем в наземных растениях (Г.Н. Саенко и др.). Йод концентрируется в щитовидной железе животных, гормон которой тироксин содержит около 65% йода. Гормон усиливает окислительные процессы, его недостаток приводит к тяжелым заболеваниям людей и животных.

Для J характерно биогенное накопление в некоторых почвах и илах,

испарительная концентрация в соляных озерах и солончаках. Огромным резервуаром I служит океан, в котором преобладает  $\text{IO}_3^-$  и меньшее  $\text{I}^-$ . Из морской воды он поступает в илы, где, вероятно, происходит его сорбция и накопление за счет богатых им минеральных и органических соединений (остатки водорослей и др.). При уплотнении илов освобождается раствор, содержащий относительно много I и Br. В результате, по мнению ряда исследователей, образуются глубинные пластовые йодо-бромные воды артезианских бассейнов, из которых добывают I. Особенно обогащены им воды нефтяных месторождений (1,5-10<sup>3</sup>%).

Главным источником I для поверхности материков служат моря и океаны, откуда ветры переносят I с осадками. В морях I больше на порядок, чем в реках (5-Ю<sup>-6</sup> и 210<sup>7</sup>%). Поэтому ландшафты, удаленные от морей или отгороженные от морских ветров горами, им обеднены. В воздухе приморских ландшафтов I на порядок больше, чем в глубине континентов. Местами его содержание в пище и воде здесь так мало, что щитовидная железа вырабатывает мало тироксина и у людей развиваются тяжелые нарушения обмена веществ, в крайних случаях приводящие к глухоте, кретинизму. Менее тяжелы «эндемический зоб» (разрастание щитовидной железы), который в той или иной степени отмечен во всех горных странах. Он был распространен на Кавказе, в Карпатах и особенно в Средней Азии, где на Памире существовали целые кишлаки «зобатых» жителей. Очаги зоба известны в Альпах, Пиренеях, Андах, Гималаях и других горных системах. Ликвидировать эндемический зоб позволило йодирование поваренной соли. Нарушения наблюдаются и у домашних животных: у коров уменьшаются удои, у овец выпадает шерсть, куры несут мало яиц, поросята рождаются без щетины и т.д. Таким образом, дефицит I характерен для огромных территорий, вероятно, еще больше площадей, где его недостаток выражен не столь резко, население не болеет, щитовидная железа не увеличена, но все же человек не получает необходимого количества йода. Медицина установила оптимальные нормы потребления этого элемента, геохимики могут определить содержание I в ландшафтах. Создается возможность обеспечения оптимального его содержания в техногенном ландшафте путем йодирования поваренной соли, йодных удобрений, подкормки домашних животных. Отметим, что освоение малообжитых районов требует медико-геохимической оценки обеспеченности ландшафтов I.

*В ноосфере* в целом миграция I усиливается, так как сжигание угля, нефти, торфа доставляет в окружающую среду йод, захороненный в осадочной толще. При ядерных взрывах, авариях АЭС в ландшафт поступает короткоживущий радиоактивный <sup>131</sup>I — очень опасный для здоровья.

**Инертные газы — Ar, Ne, Kr, Xe, He, Rn (пассивные воздушные мигранты)**

Это единственная группа элементов, в истории которой не играет

роль живое вещество.

**Аргон** — Ar (18; 39,948). В атмосфере Ar больше, чем углекислого газа — 0,93 об.%. Как и другие инертные газы, он сравнительно хорошо растворим в воде (лучше N) и в природных водах содержится в значительных количествах. В литосфере Ar мало — всего  $2,2 \cdot 10^{-5} \text{ см}^3/\text{г}$ . Он открыт в горячих звездах, в туманностях его больше, чем Cl, Ca, P, K. В отличие от Земли, в космосе преобладают легкие изотопы  $^{36}\text{Ar}$  и  $^{38}\text{Ar}$ , господствующего в нашей атмосфере  $^{40}\text{Ar}$  (96,6%) очень мало.

Основной источник Ar в земной коре — радиоактивный распад изотопа  $^{40}\text{K}$ . Около 88% его атомов превращается в  $^{40}\text{Ca}$ , но в 12% атомов электрон с ближайшей орбиты поглощается ядром атома, заряд которого в результате уменьшается на единицу, т.е. ядро K превращается в ядро Ar. Период полураспада  $^{40}\text{K} = 1,3$  млрд. лет. Хотя изотопа  $^{40}\text{K}$  в природном калии мало (0,0119%), высокий кларк K (2,5%) определил значительное накопление  $^{40}\text{Ar}$ . Таким образом, *основным источником аргона атмосферы являются радиоактивные процессы в литосфере и верхней мантии, их дегазация.*

Аргон — тяжелый газ, удержавшийся в поле тяготения Земли. Растворяясь в поверхностных водах, атмосферный Ar поступает и в подземные. Поэтому воды многих термальных источников содержат «воздушный» аргон. В ноосфере Ar используется широко.

**Неон** — Ne (10; 20,179). В атмосфере его содержится  $1,2 \cdot 10^{-3}$  об.%. Из атмосферы Ne попадает в природные воды, подземные газы; в горных породах его в среднем  $7,7 \cdot 10^{-8} \text{ см}^3/\text{г}$ . Химическая инертность не позволила ему удержаться на Земле, а его легкость (в 1,5 раза легче воздуха) особенно способствовала утечке (диссипации) в космическое пространство. Поэтому основная масса Ne утеряна Землей. В атмосферу он поступает из горных пород при их выветривании и других процессах. В ноосфере Ne используется широко, его получают из атмосферного воздуха.

**Криптон** — Kr (36; 83,80) и ксенон — Xe (54; 131,30). Они очень редки, в горных породах в среднем  $4,2 \cdot 10^{-9} \text{ см}^3/\text{г}$  Kr и  $3,4 \cdot 10^{-10} \text{ см}^3/\text{г}$  Xe, в атмосфере, соответственно,  $110^{-4}$  и  $9 \cdot 10^{-6}$  об.%. При самопроизвольном делении  $^{238}\text{U}$  и  $^{235}\text{U}$  образуются оба эти газа, причем в продуктах деления преобладает Xe. Однако ядерные реакции не были их главными источниками в атмосфере. Возможно, это остатки первичной атмосферы Земли или же продуктов дегазации мантии и литосферы.

**Гелий** — He (2; 4,0026). Это самый легкий инертный газ, почти в 8 раз легче воздуха. В атмосфере  $5 \cdot 10^{-4}$  об.%. He, в горных породах —  $610^{-5} \text{ см}^3/\text{г}$ . Гелий редкий, но не рассеянный элемент, так как природные газы содержат его до 20%. В космосе по распространенности он занимает второе после водорода место (23 ат.%), обнаружен в туманностях, звездах, в том числе и в атмосфере Солнца, где был открыт спектральным анализом в 1868 г. (на Земле в 1895 г.). *Ядерная реакция превращения водорода в гелий является основным источником звездной энергии.*

Благодаря легкости и инертности He улетучивается из земной

атмосферы, особенно интенсивно это происходило в первые этапы развития Земли. Его современные запасы почти полностью обязаны радиоактивному распаду U и Th. Процесс этот медленный, с периодами полураспада в сотни миллионов и миллиарды лет. С этим связана важная закономерность его размещения в земной коре — чем древнее порода, тем больше в ней рассеянного He: палеозойские породы богаче мезозойских, а кайнозойские беднее всего.

Гелий плохо растворяется в природных водах (хуже N), но все же в подземных водах заключено огромное его количество. Особенно высоки содержания в глубинных застойных водах с медленным водообменом, длительное время находящихся во взаимодействии с породами.

Из глубоких частей земной коры поток He направлен к поверхности и далее в атмосферу. По А.А. Саукову, за время геологической истории преобладала диссипация и современное его количество составляет около одной тысячной радиогенного He, образовавшегося за время существования Земли. Радиогенное происхождение He в земной коре определяет связь его концентраций с областями повышенной радиоактивности пород — урановыми и ториевыми месторождениями и провинциями. Все газовые месторождения и проявления, содержащие более 1% He, расположены недалеко от областей с урановой минерализацией. Для накопления He благоприятны нефтегазоносные бассейны палеозойского возраста в районах с повышенной радиоактивностью пород кристаллического фундамента или осадочной толщи, особенно в урановых провинциях.

Из двух стабильных изотопов гелия —  $^4\text{He}$  и  $^3\text{He}$  на Земле преобладает первый — радиогенный, в космосе — второй (в атмосферном гелии содержится лишь 1,3-10<sup>-4</sup>%  $^3\text{He}$ ).

Гелий играет важную роль в технике.

**Радон** — Rn (86; 222). Этот инертный газ очень редок, кларк его точно не установлен, но близок к  $10^{-16}\%$ . В атмосфере лишь 7-10<sup>-17</sup> об.% Rn. Низкий кларк и химическая инертность, казалось бы, исключают какую-либо его геохимическую роль. Однако это не так — большое значение имеет высокая радиоактивность Rn. Из трех изотопов — продуктов распада  $^{238}\text{U}$  (Rn собственно),  $^{235}\text{U}$  (актинон) и Th (торон) — самый долгоживущий первый с периодом полураспада 3,82 дня. Поэтому существование Rn возможно только в результате радиоактивного распада U и Th, генерирующих Ra, эманацией которого и служит Ra. Поэтому Rn распространен там, где есть Ra, в равновесии с которым он обычно находится. Быстрый распад исключает миграцию Rn на значительные расстояния от его источника — Ra.

Вместе с почвенным и атмосферным воздухом, водой, пищей Rn попадает в организмы, повышенные его количества вызывают лучевую болезнь, поражают органы кроветворения, приводят к раку легких. Английский физик У. Рамзай, открывший в 1904 г. Rn и много экспериментировавший с этим газом, погиб в 1916 г. от этой болезни.

Человечество познакомилось с Rn задолго до его открытия в начале XX века. Шахтеры средневековой Германии, работавшие в рудниках, серебряная руда которых содержала примесь урановых минералов, дышали воздухом, обогащенным Rn. Это вело к смерти примерно через 15 лет после спуска в шахту. Женщины в этих местностях выходили замуж по несколько раз, т.к. мужей уносила эта загадочная «горняцкая чахотка». Предполагают, что концентрация Rn в шахтном воздухе была очень высока. Такие названия горнорудных районов, как Кармазар («черная могила»), могут быть обязаны их особо дурной славе у древних рудокопов, знавших, что работа в шахтах быстро отнимет у них здоровье. Эта сторона истории горного дела не привлекала внимания исследователей.

Повышенные содержания Rn в почвах характерны для ландшафтов месторождений U и Th, для почв на горных породах, обогащенных данными металлами. Подобные породы занимают большие пространства, чем рудные месторождения, к ним относятся некоторые граниты, в которых U на порядок больше кларка, еще больше U во многих черных углеродистых сланцах.

Цивилизация расширила распространение почв, воздух которых обогащен Rn. В первую очередь это отвалы вблизи урановых шахт, предприятий, обогащающих урановую руду, фабрик, где из руды извлекается уран, участки захоронения радиоактивных отходов, а также места, куда попадают радиоактивные препараты в результате небрежного обращения с ними. Важным источником Rn служит и утилизация отвалов предприятий, добывающих и перерабатывающих радиоактивное сырье. Подобные отходы использовались при строительстве дорог, фундаментов зданий, производстве бетона, что приводило к его высоким концентрациям в помещениях. Если радиоактивность обычных почв, как правило, не превышает 50 Бк/кг, то у указанных выше пород она в 100 и даже в 1000 раз больше. Высока радиоактивность и некоторых других строительных материалов, как, например, фосфогипса — отхода переработки фосфоритов. Такие материалы широко использовались (и используются?) в некоторых странах при изготовлении цемента, штукатурки, строительных блоков. В России разработаны нормы, ограничивающие радиоактивность стройматериалов.

Содержание Rn в подземном воздухе зависит и от эманлирующей способности пород. Радон иногда накапливается в водах, соприкасающихся с эманлирующими коллекторами. В бальнеологии применяются радоновые воды, которые образуются в трещиноватых породах с хорошей эманлирующей способностью. Таковы воды Пятигорска, Цхалтубо, Белокурихи и других курортов. Некоторые источники содержат радоно-радиевые воды, в которых повышено содержание и Ra, и Rn (например, в Кисловодске, Карлови-Вари, Истису). Радон активизирует физиологические процессы, радоновые ванны принимают для лечения сердечно-сосудистых, суставных, нервных и других болезней. В России около 30 радоновых курортов, работает около 100 радоновых лабораторий. Радоновые процедуры применяют и вне курортов около 1 млн. человек в год. Уровни облучения при этом весьма низкие — 10

— 100 миллибэр за курс. Считается, что доза в 1 бэр уменьшает продолжительность жизни на три дня и, следовательно, курс из 15 радоновых ванн сократит жизнь больного на 1,5 часа.

В последние годы «проблема радона» привлекает большое внимание в связи с новыми и неожиданными фактами. В помещениях обнаружены недопустимые концентрации Rn. В Западной Европе и Северной Америке промышленность стала выпускать радонометры. В жилых домах США средняя концентрация Rn составляет 20 — 25 Бк/м<sup>3</sup>; вне помещений она обычно в несколько раз ниже. Следовательно, основное облучение происходит дома, причем в некоторых домах воздух содержит 200 — 250 Бк/м<sup>3</sup> Rn. Как причина рака легких этот элемент в США занимает второе место по смертности после курения, с которым связывают 140 тыс. смертей в год.

Основной источник Rn в домах — почвы и грунты под фундаментом, при этом концентрация Ra в них может быть фоновой (30 — 50 Бк/кг). В микропорах горных пород и почв концентрация Rn достигает 10<sup>7</sup> — 10<sup>6</sup> Ки/л (0,5 — 5,0·10<sup>7</sup> Бк/м<sup>3</sup>), что в миллион раз больше, чем в приземной атмосфере. На глубине всего 1 — 2 метров воздух в порах почв содержит 30 — 40000 Бк/м<sup>3</sup>. Таким образом, жилые помещения улавливают Rn, «выдыхаемый почвой», дом подсасывает воздух из грунта (в прохладное время года возникает тяга воздуха из почвы в помещения). Источником Rn в домах может служить также вода, особенно в случае использования артезианских скважин.

Все это привлекло внимание к Rn. За рубежом популярные журналы пишут о «газе-убийце, крадущемся из-под земли», о «беспощадном убийце, незаметно проникающим в наши дома». Издается и серьезный журнал «Обозрение радоновой промышленности».

Норма Rn во вновь строящихся домах не более 100 Бк/м<sup>3</sup>, в уже существующих не свыше 200 Бк/м<sup>3</sup>. Если его содержание превышает 400 Бк/м<sup>3</sup>, ставится вопрос о переселении жильцов. Жители квартиры с концентрацией Rn 200 Бк/м<sup>3</sup> за свою жизнь получают около 60 бэр.\*

По А.Э. Мемби-заде, на земной поверхности космические лучи и гамма-радиация литосферы создают 5,5 пары ионов в 1 см<sup>3</sup> за 1 секунду. Rn и продукты его распада в таком же объеме обуславливают 4,5 пары ионов за секунду, а концентрация этого газа составляет всего 4,8 Бк/м<sup>3</sup> (1,4·10<sup>-13</sup> Ки/л). Эту концентрацию в условиях спокойного геомагнитного поля и хорошей погоды можно считать минимальной. При геомагнитных возмущениях на поверхности Солнца, а следовательно, и в ландшафтах Земли содержание Rn возрастает, приводя к «радоновым бурям». Они вызывают стресс, влияют не только на легкие, но и на эндокринную систему, особенно на гипофиз и надпочечники. Примерно у трети населения наблюдаются одышка, мигрень, бессонница, сердцебиение, тревожное состояние и другие болезненные реакции. Например, в Ташкенте радоновые бури бывают несколько раз в месяц и концентрация Rn в 10 — 30 раз превышает минимальный уровень. В Вашингтоне дневная концентрация Rn менялась даже более чем в 100 раз.

Так как его поступление из почв в атмосферу связано с солнечной активностью, оно имеет циклический характер, доказаны двадцатидневные и одиннадцатилетние циклы.

Интересен вопрос о роли элемента в геологической истории как фактора эволюции организмов. В районах распространения гранитоидов, разломов, урановых и ториевых месторождений содержание Rn повышено в почвах, подземном воздухе и водах. Многие поколения растений, роющих животных, микроорганизмов в таких ландшафтах подвергались ионизирующему излучению. Это могло влиять на наследственность, вызвать различные мутации. Напомним, что в экспериментах ионизирующие излучения являются одним из наиболее мощных средств воздействия на наследственные механизмы, получения искусственных мутаций, выведения нужных рас микроорганизмов. В биосфере подобные мутации частично вели к дегенерации, уродствам и вымиранию видов, но иногда могли иметь и положительное значение, увеличивая шансы организмов в борьбе за существование. Поэтому ландшафты, обогащенные Rn, вероятно, были важными центрами видообразования, в которых происходил отбор на радиационной основе. И в настоящее время флора и фауна таких ландшафтов представляют большой интерес для генетиков.

## **ПОДВИЖНЫЕ И СЛАБОПОДВИЖНЫЕ ЛИТОФИЛЬНЫЕ ВОДНЫЕ МИГРАНТЫ**

**Очень подвижные анионогенные элементы с постоянной валентностью — галогены (Cl и Br)**

Галогены отличает хорошая растворимость большинства солей, интенсивная водная миграция и испарительная концентрация, важная роль в живом веществе. Они накапливаются в биосфере, в истории Земли главным их источником служил вулканизм.

**Хлор** — Cl (17; 35,453). Кларк хлора 1,710<sup>2</sup>%, его КК указывают на связь с земной корой, с гранитным слоем (в ультраосновных породах КК = 0,3). Характерны исключительная роль водной миграции в истории Cl, его накопление в морях и продуктах испарения морской воды. Континенты в целом им обеднены.

В биосфере геохимия Cl во многом определяется интенсивной водной миграцией хлоридного иона Cl<sup>-</sup> (максимальный среди всех химических элементов Кх = 664), большой растворимостью солей, практически отсутствием нерастворимых минералов. На миграцию Cl не влияют щелочно-кислотные и окислительно-восстановительные условия, что определяет его накопление в конечных водоемах стока — бессточных озерах, морях и океанах, его высокую талассофильность (ПО). Огромна роль круговорота Cl: ветры с океана приносят на материки значительное количество Cl<sup>-</sup>, который с атмосферными осадками попадает в ландшафт и с речным стоком возвращается

в океан.

Биофильность Cl большая (1,1), в живом веществе в среднем его столько же, сколько и в земной коре. Вместе с Na он входит в состав крови, желудочный сок содержит около 0,5% соляной кислоты. Известны виды «хлорных растений» с высоким содержанием Cl, который в их телах преимущественно находится в форме Cl<sup>-</sup> — солерос и другие мокрые солянки солончаков (до 50% Cl в золе).

Большинство гумидных ландшафтов бедно Cl, его минералы в них не образуются. Дефицит Cl у растений здесь не известен, но животным, вероятно, его недостает. В степях и пустынях Cl участвует в испарительной концентрации и накапливается в озерах, грунтовых водах, солончаках. Воды имеют хлоридный и хлоридно-сульфатный состав. Велика роль ветра, переносящего соленую пыль солончаков. Огромен вынос Cl с акватории Каспийского и других морей. В целом круговорот Cl в аридных ландшафтах не замкнут — он не полностью возвращается в океан, а накапливается в местных конечных водоемах стока типа Аральского и Каспийского морей, озер Балхаш и Алакуль.

Основным поставщиком Cl в биосферу на протяжении геологической истории был вулканизм. В эпохи соленакопления большие массы солей захоронялись в осадочной оболочке. Особенно эффективен в этом отношении пермский период (более 200 млн. лет назад), когда в лагунах накапливались хлориды калия и натрия знаменитых месторождений России, Германии и других стран. Мощное соленакопление было также в кембрии в Ангаро-Ленском бассейне Сибири, в конце юры и в неогене в Средней Азии. В миоцене частично высыхало Средиземное море, с чем также связано огромное накопление солей.

*Технофильность* Cl очень высока (3-10<sup>9</sup>) и уступает только C. Хлор добывается из месторождений поваренной и калийной солей, из подземных рассолов, из морской воды. Человечество значительно изменяет геохимию Cl, рассеивает этот элемент, в то время как природа его концентрирует. Ежегодно в мире добываются десятки миллионов тонн Cl, главным образом в виде NaCl и KCl. С каждым годом возрастает роль растворителей, ядохимикатов и других хлорорганических продуктов. Так, в ноосфере начинают играть важную роль неионные связи Cl.

В результате хозяйственной деятельности в ландшафтах нередко возникает избыток Cl, например, при вторичном засолении орошаемых почв. Актуальна также проблема загрязнения окружающей среды различными его соединениями. Приоритетное место по опасности среди хлорсодержащих поллютантов занимают хлорированные диоксины, полихлорбифенилы (ПХБ) и хлорорганические пестициды (ХОП) — ДЦТ, гексахлорциклогексаны и др. Загрязнение ландшафтов диоксинами и полихлорбифенилами, искусственными ароматическими хлорорганическими соединениями — одна из самых острых экологических проблем. Диоксины поступают в окружающую среду с гербицидами типа «Orange», за счет промышленного сжигания мусора, при производстве хлорфенолов (пентахлорфенола) и связаны с целлюлозной, лакокрасочной, дубильной



промышленностью, электро- и тепловыми станциями. Эти наиболее токсичные соединения отрицательно влияют на иммунную систему, нарушают деятельность печени, влияют на рост заболеваний раком, появление уродств. Считается, что миграционная способность диоксинов не велика в широком диапазоне ландшафтно-геохимических условий, однако, несмотря на многочисленные определения диоксинов в отдельных средах и биологических объектах, миграция их в ландшафтах изучена слабо.

Полихлорбифенилы поступают в ландшафты от деятельности трансформаторов, насосных станций, при производстве синтетических соединений и переработке нефти. ПХБ мигрируют по биогеохимическим цепям, накапливаясь в конечных звеньях — морских и речных хищных птицах (особенно в яйцах), рыбе, креветках, планктоне. Они также увеличивают риск заболеваемости раком печени. В развитых странах жесткие нормы поступления ПХБ в окружающую среду привели к снижению загрязнения этими поллютантами и ДЦТ (Е.П. Янин).

Особенно широко развито загрязнение хлорорганическими пестицидами. Загрязнение почв, вод, донных отложений, животных и растений в районах интенсивного земледелия создает угрозу для здоровья населения. Даже после запрета массового применения ДДТ остаточные количества этих соединений обнаруживаются в водах и донных осадках рек, особенно в периоды снеготаяния и дождей. До 80% всех пестицидов используется в США, Западной Европе и Японии. Интенсификация сельского хозяйства в развивающихся странах также ведет к росту загрязнения пестицидами.

В целом человечество рассеивает С1, усложняет его миграцию (неионные связи наряду с ионными), создает такие формы нахождения, которые в природе отсутствуют (свободный С1, хлорорганические соединения и др.).

**Бром** — Br (35; 79,904). По химическим свойствам и особенностям миграции этот галоген напоминает С1, однако значительно более низкий кларк ( $2,710^{40}\%$ ) определяет меньшую его роль в земной коре и биосфере. Способность брома к концентрации мала, это типичный рассеянный элемент, образующий всего несколько очень редких минералов — бромидов серебра.

В магматических и гидротермальных системах Br рассеян, в биосфере он накапливается. Это очень талассофильный элемент, концентрирующийся также в различных продуктах испарения: соленых озерах, соляных залежах. При среднем содержании Br в грунтовых водах гумидных ландшафтов 1,5 мг/л в глубинных хлоридных рассолах артезианских бассейнов его концентрации достигают 4000 мг/л.

Живое вещество в целом концентрирует Br, он также биофилен, как и С1. Средний кларк концентрации Br в золе растений достигает 3 — 5 тысяч, а в морских водорослях даже 50 000 (Г.Н. Саенко). Особенно обогащены им морские растения и животные. Органические вещества легко сорбируют Br, с чем связана его аккумуляция в торфяниках, морских и озерных илах. Бром энергичнее С1 накапливается в почвах, глинах и сланцах и слабее в гидросфере,

рассолах, соленых озерах, солях.

Бром оказывает тормозящее действие на центральную нервную систему — с этим связано применение его препаратов в медицине. Существует гипотеза о роли Br в эволюции нервной системы (А.И. Перельман). В докембрии в течение сотен миллионов лет жизнь в морях развивалась в условиях относительно высокого содержания Br. Этот «бромный пресс на нервную систему» был снят, когда в девоне животные стали осваивать континенты. Вначале это были пресноводные рыбы, потом земноводные, пресмыкающиеся, птицы и, наконец, млекопитающиеся. Условия для работы головного мозга, для его эволюции стали более благоприятными. Конечно, для ускорения эволюции мозга играли роль и другие факторы, однако это не исключает и специфического влияния Br. Можно также предположить, что в ландшафтах, им обогащенных, эволюция центральной нервной системы протекала медленнее, чем в большинстве других ландшафтов.

Интересна и проблема дефицита Br: существует ли он и если да, то каковы его последствия? Особенно им бедны некоторые внутриконтинентальные области, горные страны с каменистыми почвами, районы развития песков. Как здесь эволюционировала центральная нервная система, есть ли ее особенности, которые связаны с недостатком Br? Наконец, какие ландшафты следует считать оптимальными по его содержанию? Вот те актуальные вопросы геохимии Br, которые могут иметь и прикладное значение, в первую очередь в медицине и животноводстве. Если Br дефицитен в некоторых ландшафтах, то не требуется ли повышение его содержания в пище или воде? Напомним, что для его соседей по Периодической системе давно проводится обогащение пищи и кормов поваренной солью, фторирование питьевой воды, йодирование поваренной соли. Если в ландшафтах существует избыток Br, то встает вопрос и о борьбе с ним аналогично борьбе с избытком F и его последствием — флюорозом.

*Технофильность* Br значительная ( $5-10^8$ ), такая же, как у Mo, W, U. Основными промышленными источниками Br служат морские и подземные воды, калийные соли, рапа соленых озер. В ноосфере усиливаются тенденции его геохимии, характерные для земной коры, — Br еще больше рассеивается.

**Очень подвижный анионогенный элемент с переменной валентностью — сера (S — 16; 32,066)**

Сера в Периодической системе, как и кислород, относится к 6-й группе, оба элемента занимают соседние клетки. Однако в земной коре роль S много меньше, чем кислорода. Это связано как с различиями химических свойств, так и почти в 1000 раз меньшим кларком S — 0,05%.

В изверженных породах S в основном рассеяна, особенно низко ее содержание в породах мантии (кларк в ультраосновных породах в 5 раз ниже, чем в земной коре). Разнообразна миграция S в гидротермах,

образующих пояс подземных вод глубже холодных подземных вод биосферы. В этом поясе широко распространены сероводородные термы, с которыми связано образование сульфидных руд Cu, Pb, Zn, Hg и других цветных и редких халькофильных металлов. Месторождения таких руд имеют важное промышленное значение. По зонам разломов горячие сероводородные воды местами разгружаются на земной поверхности и на дне океана. Таковы тбилисские термы, упомянутые А.С. Пушкиным в описании путешествия в Арзрум, горячие источники других районов Кавказа, гор Средней Азии.

Происхождение сероводорода в термах дискуссионно. Одни полагают, что этот газ поступил из магмы в результате восстановления сульфатов морской воды, проникшей в базальтовую магму по трещинам, другие связывают его с менее глубинной зоной метаморфических процессов и особенно с биосферой.

*Сера в биосфере.* Сера — важный биоэлемент, она входит в состав белков и других органических соединений, известны простейшие морские животные, строящие свой скелет из сульфатов стронция ( $\text{SrSO}_4$ ). Свободная серная кислота содержится в некоторых моллюсках, асцидиях, муравьях. Если ландшафты богаты сульфатами, организмы обогащены S, а где их мало — обеднены. Поэтому растения и животные тундры, тайги, влажных тропиков, куда сульфаты в основном поступают лишь с атмосферными осадками, бедны S. Напротив, в степях и пустынях, в морях, соленых озерах, где  $\text{SO}_4^{2-}$  много, организмы богаты S. Так, зола морских водорослей содержит до 12% S, а зола тундровых лишайников лишь 0,8%. В степях и пустынях растения расходуют ее не только на построение абсолютно необходимых им белков, но и на создание различных небелковых серосодержащих органических соединений, которым, например, горчица и чеснок обязаны своим острым вкусом.

Как и для кислорода, для S в биосфере характерны круговороты разных масштабов — от небольших в пределах ландшафтов до грандиозных, связывающих материки и океаны. При этом она многократно меняет свою валентность — то окисляясь до шестивалентного состояния и образуя *сульфаты* (или свободную серную кислоту), то восстанавливаясь до двухвалентного состояния и образуя сероводород и его производные — *сульфиды*. Известна в биосфере и самородная, элементарная сера. Все эти реакции протекают преимущественно при участии бактерий.

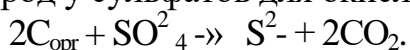
В системах биосферы со свободным кислородом S находится преимущественно в сульфатной форме, важным концентратом которой служит Мировой океан, содержащий 8,9-10<sup>2</sup>% S (больше, чем в земной коре). С атмосферными осадками она в форме иона  $\text{SO}_4^{2-}$  поступает на материки и с речным стоком снова возвращается в океан. В ландшафтах сульфат-ион образуется также в результате разложения органических остатков, окисления сероводорода и сульфидов горных пород и почв.

В депрессиях рельефа степей и пустынь, где грунтовые воды залегают близко от поверхности, происходит испарительная концентрация сульфатов, воды

становятся хлоридно-сульфатными. Эти же процессы развиты и в бессточных озерах. Так возникают *испарительные барьеры* F3, F11 с характерной парагенной ассоциацией элементов — S, Cl, Na. Грандиозным проявлением этого процесса является знаменитый залив Каспийского моря Кара-Богаз-Гол, большая часть которого превратилась в солончак.

В геологическом прошлом испарительная концентрация в морских лагунах и озерах аридных районов приводила к образованию осадочных гипсов. Например, в верхнемеловых отложениях Средней Азии мощность пластов гипса составляет десятки метров. Такие породы обогащают современные ландшафты гипсом и другими сульфатами.

Во всех системах биосферы, содержащих органические вещества и сульфаты и не содержащих свободного кислорода, развивается деятельность *сульфатовосстанавливающих (десульфуризирующих) бактерий*, отнимающих кислород у сульфатов для окисления органического вещества:



Пищей для этих микроорганизмов служат многие органические соединения растений и животных, нефти, битумы, рассеянные в осадочных породах, тяжелые углеводороды, начиная с гексана, и другие соединения. Десульфуризаторы развиваются при обычных температурах биосферы (оптимум 25 — 30°C), но они установлены и в горячих водах. Эти бактерии развиваются в солончаках, илах морей и соленых озер, в подземных водах, местами и в морской воде, например, в глубинах Черного моря. В илах соленых озер, в солончаках нередко содержатся и окисленные ( $SO_4^{2-}$ ) и восстановленные ( $S^{2-}$ ) формы S, т.е. среда резко неравновесна. Это объясняется тем, что в почвах и илах не хватает органического вещества для восстановления всей массы сульфатов, а также тем, что их восстановление возможно до определенного предела, т.к. очень большое количество сероводорода вредно для микроорганизмов. Это еще один хороший пример резкого отличия природных условий от тех, с которыми химик привык иметь дело в лабораториях, где в колбах и пробирках обычно достигается равновесие.

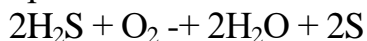
В результате десульфуризации в почвах, илах и подземных водах накапливается сероводород. Такие воды и грязи используются для лечения многих болезней, именно им обязаны своей славой Пятигорск, Мацеста на Кавказе, Саки в Крыму, Одесские лиманы и другие курорты.

Сероводород поступает в биосферу и из глубин земной коры, где господствуют высокие температуры. В России, США, Канаде, Франции, ФРГ известны месторождения природного газа с огромными запасами и очень высоким содержанием сероводорода, который используется для получения S.

В местах встречи кислородных и сероводородных вод возникает *восстановительный сероводородный барьер* В, на котором концентрируются Си, Рь, Zn, Ag, Cd, U, Мо, Аи и другие металлы. Барьер В3 характерен для многих морских илов, в которых развивается десульфуризация, а придонная вода кислородная. Для разрушающихся нефтяных залежей характерны барьеры В3, В4, реже В7, В8, к которым нередко приурочены месторождения

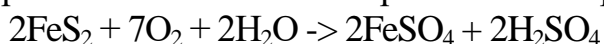
U, Se и многих цветных металлов.

На контакте кислородных и сероводородных вод может формироваться и *кислородный барьер А*. Это происходит, когда иловые или подземные сероводородные воды встречаются на пути миграции кислородные воды или кислород воздуха. Характерен для таких мест кислородный барьер А11 или А12, на котором осаждаются элементарная S (*серный барьер*).



В этом процессе участвуют различные микроорганизмы. Незначительные аккумуляции элементарной серы обнаруживаются почти во всех выходах сероводородных источников, но промышленные месторождения S, образуются лишь при соблюдении ряда геологических условий.

В ландшафтах сульфидные руды и пиритоносные породы, соприкасаясь с кислородными водами или кислородом воздуха, при участии бактерий подвергаются окислению с образованием серной кислоты:



Так формируется *зона окисления сульфидных месторождений*, в которой сульфиды замещаются сульфатами и гидроксидами железа — продуктом гидролиза и окисления FeSO<sub>4</sub>, pH местами понижается до 1 — 2. В пустынях и сухих степях зона окисления часто очень богата сульфатами Pb, Cu, Zn, Fe (ярозит) и других металлов. Для микроорганизмов окисление сульфатов служит источником энергии, на многих месторождениях сульфидных руд обнаружены бактерии, окисляющие сульфиды.

Итак, в биосфере ярко выражен круговорот S, в котором важную роль играет живое вещество, особенно микроорганизмы, осуществляющие окисление и восстановление серных соединений. В круговороте участвуют, с одной стороны, сероводород и сульфиды, а с другой — сульфаты и сульфат-ион (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>).

*Сера* — важный геохимический аккумулятор солнечной энергии, поглощение которой происходит при восстановлении сульфатов и образовании сероводорода и сульфидов, а выделение — при окислении сульфидов, сероводорода и элементарной серы. Учитывая сравнительно высокий ее кларк, можно сказать, что в сульфидах содержатся большие запасы солнечной энергии.

За геологическое время миграция S существенно изменилась. В раннем докембрии, когда в атмосфере не было свободного кислорода, в земной коре, вероятно, преобладала сульфидная сера, был и сероводород. Тогда не возникали серные месторождения на кислородных барьерах, не развивалась десульфуризация и восстановительные сероводородные барьеры также отсутствовали или были значительно менее распространены, чем в современную эпоху. Геохимия S была однообразной. В результате образования кислородной атмосферы (в рифее?) в биосфере широко распространились сульфаты, а следовательно, и процессы их восстановления. Гипсы и другие соли накапливались в озерах и лагунах, а в илах и подземных водах — гипергенные сульфиды. Многократно повторяясь, круговорот S приводил ко все большему накоплению обоих полярных продуктов —

окисленных и восстановленных соединений (гипсов, сульфатов, сульфидов). Учитывая сульфаты и сульфиды, захороненные в породах палеозоя, мезозоя и кайнозоя, современная эпоха отмечена наибольшим накоплением в земной коре тех и других.

Менялся со временем и изотопный состав S. При восстановлении сульфатов, сульфиды и сероводород обогащаются легким изотопом  $^{32}\text{S}$ . Поэтому морские сульфаты обогащены тяжелым  $^{34}\text{S}$ , в осадочных сульфидных гидротермальных рудах, геохимии доказали, что главным источником S в рудах являются сульфаты океанического происхождения. Изучение изотопного состава S позволяет решать и другие геохимические задачи.

*Сера в ноосфере.* Техногенная эмиссия S (в основном в форме  $\text{SO}_2$ ) является одним из основных и широко распространенных видов воздействия человека на ландшафт. Эмиссия в атмосферу оксидов S и N при сжигании угля, нефти, газа, от автотранспорта привела в промышленных районах к особому виду техногенеза — *подкислению* (acidification) атмосферных осадков, вод и почв. Это привело к увеличению миграционной способности многих тяжелых металлов, большей их доступности для организмов, возникновению экотоксикозов и другим последствиям.

Наиболее велика эмиссия S в промышленных регионах Европы ( $50\text{--}10^6$  т в 1990 г.) и Северной Америки ( $20\text{--}25\cdot 10^6$  т). В Европе — это главным образом, Восточная Германия, Южная Польша и Северная Чехия, Средняя Англия, Словения, Болгария, Донбасс, а в Северной Америке — северо-восток США. Согласно прогнозу Международного института системного анализа в Вене (IIASA), в начале XXI века основные районы техногенной эмиссии S переместятся в Китай (до  $50\text{--}10^6$  т в год) и другие страны Юго-Восточной Азии (до  $70\text{--}80\cdot 10^6$  т в год), в то время как в развитых странах Европы и Америки благодаря внедрению более совершенных технологий произойдет спад выбросов S в 1,5 — 2 раза. Вместе с оксидом S подкисляющее влияние на ландшафт оказывают оксиды N, физиологически кислые удобрения и некоторые органические загрязнители.

Выбросы  $\text{SO}_2$  в атмосферу понизили pH атмосферных осадков в Западной Европе и Северной Америке с 5 до 4,2 — 4,4, а в ряде районов Европы и Китая даже до 2,8 — 3,5.

Кислые дожди привели к региональному подкислению почв и поверхностных вод. Буферность почв, т.е. способность противостоять понижению pH, во многом зависит от их физико-химических свойств: исходного значения pH, содержания  $\text{CaCO}_3$ , гумуса, гидролитической кислотности, насыщенности основаниями, емкости поглощения, содержания обменного Al, соотношения гранулометрических фракций, минералогического состава.

В поглощающем комплексе почв водородный ион замещает ионы Ca и Mg. Особенно сильно это подкисление в исходно слабокислых почвах

— бурых и серых лесных и др., в связи с исчерпанием резерва поглощенных Са и Mg. Для соответствующего понижения рН в нейтральных и слабощелочных почвах требуется в 2 раза больше кислоты. За последние 15 — 20 лет во многих районах рН почв понизился на 1,0 — 1,2 единицы.

Подкисление почв ведет к понижению содержания в них поглощенных катионов, уменьшению сорбционной способности, высоким содержаниям обменного А1.

и подвижных форм тяжелых металлов, мобилизующихся в кислой среде. Все это вредно для растений и почвенных животных. Тяжелые металлы мигрируют из подкисленных почв и могут накапливаться в местных водоемах. В Южной Швеции и на северо-востоке США около трети рек и озер подкислено. Усиление подвижности тяжелых металлов при подкислении почв даже в слабозагрязненных ландшафтах вредит рыбам, что на примере Hg доказано для озер Южной Швеции.

Особенно сильное подкисление ландшафтов происходит на локальных участках размещения сульфидсодержащих отходов и отвалов, стоков сильно кислых вод, где формируются сернокислые ландшафты (см. гл. 3).

В Венгрии, Венесуэле, Китае, Австралии и других странах составлены почвенно-геохимические карты, позволяющие оценить чувствительность почв к кислотным воздействиям. М.А. Глазовская составила прогнозную карту потенциальной буферности и устойчивости почв мира к техногенному подкислению. По ответным реакциям на кислотные воздействия она разделила почвы мира на три главные группы.

1. Почвы изначально кислые, в которых дальнейшее увеличение кислотности сопровождается значительным ухудшением физико-химических свойств и уменьшением плодородия.

2. Почвы изначально нейтральные или слабощелочные в горизонте А и карбонатные в горизонте В, в которых кислотные воздействия сопровождаются ухудшением лишь некоторых свойств.

3. Почвы изначально щелочные и сильнощелочные, в которых кислотные воздействия приводят к уменьшению щелочности и соответственно улучшению ряда свойств.

В каждой группе по степени буферности и характеру ответных реакций выделяются подгруппы. Для количественной характеристики буферности использованы данные о понижении рН на начальных этапах воздействия кислоты.

На карте выделено 23 вида почвенно-геохимических полей с различными уровнями потенциальной буферности и устойчивости почв к подкислению и деградации. К гумидным лесным зонам и секторам Земли от умеренных до тропических приурочены ареалы сильнокислых и кислых почв, большая часть которых малоустойчива к техногенному подкислению. К субгумидным и субаридным зонам и областям умеренных поясов приурочены менее кислые и нейтральные почвы, хотя и различающиеся по

уровням буферности, но с меньшей, чем в предыдущем случае, опасностью кислотной деградации. Более чувствительны к кислотным воздействиям почвы переменного-влажных тропических и субэкваториальных областей, занимающие особенно большие территории в саваннах и редколесьях Африки и Южной Америки.

Наиболее обширное поле устойчивых почв включает полупустыни и пустыни Африки, Передней, Средней и Центральной Азии, образуя единый широкий трансконтинентальный пояс. В Северной и Южной Америке пояса устойчивых почв полупустынь и пустынь занимают внутренние области континентов, в тропиках они выходят так же, как в Южной Африке и Австралии, к западным побережьям.

Подкисление почв и вод оказывает прямое и косвенное влияние на здоровье человека. Прямое проявляется главным образом через действие сульфатов на респираторный тракт. Косвенное влияние оказывается через мобилизацию и увеличение содержания в питьевых водах, речных и озерных рыбах Pb, Hg, Al и Cu.

### **Подвижные катионогенные элементы с постоянной валентностью — Ca, Na, Mg, Sr, Ra**

Для геохимии этих щелочных и щелочноземельных металлов большую роль сыграла ионная концепция, так как свойства ионов определяют многие особенности данных элементов — хорошую растворимость некоторых солей, их белый цвет, щелочно-кислотные свойства растворов и др.

**Кальций** — Ca (20; 40,078). Это широко распространенный элемент земной коры с кларком 2,96 (рис. 29.6). В биосфере миграция Ca особенно разнообразна — *это главный металл живого вещества* (кларк 0,5%). В золе растений континентов содержится в среднем 3% Ca, в почвах — 1,3—1,5, что дает средний коэффициент биологического поглощения близкий к 2. Известны кальциевые организмы, в которых его содержание превышает 10 (больше углерода). К ним относятся известковые водоросли, моллюски, иглокожие, кораллы, корненожки и другие организмы, строящие скелет из CaCO<sub>3</sub>. Среди растений и животных выделяются *кальциефилы* — бобовые, моллюски и *кальциефобы* — сфагновые мхи, насекомые, грибы, хвощи, плауны и др. У позвоночных животных скелет состоит из фосфата Ca, в организме человека около 1,5% Ca.

Кальциевая геохимическая функция растений и животных исключительно велика. Достаточно напомнить о мощных пластах известняков, сложенных остатками водорослей, фораминифер, кораллов,



моллюсков и т.д. Наиболее интенсивны процессы в морях и океанах, но и на континентах разложение остатков организмов обогащает почвы и континентальные отложения Са. Поэтому воды в ландшафтах, богатых живым веществом, всегда имеют кальциевый состав —  $\text{Ca}^{2+}$  занимает первое место среди катионов. Чаще всего это гидрокарбонатно-кальциевые воды, в которых  $\text{CaCO}_3$  не насыщает речную воду и большая часть металла выносится стоком в океан. В результате почвы и воды огромных территорий с влажным климатом бедны Са. С этим связаны низкое плодородие почв, низкая продуктивность домашних животных, их малые размеры, нередко болезни скелета. Испытывают здесь его дефицит и дикие животные — птицы несут мало яиц, у моллюсков тонкие раковины, размеры млекопитающих относительно малы.

Таковы ландшафты кислого класса умеренного и тропического поясов, сформировавшиеся на бескарбонатных породах. В подобных ландшафтах большое значение приобретает известкование почв, подкормка домашних животных  $\text{CaCO}_3$ . Любое включение в бик гумидных ландшафтов недостающего Са приводит к «взрыву биологической продуктивности, увеличению видового разнообразия, т.е. к росту самоорганизации ландшафта. Особенно это наглядно при формировании гумидных ландшафтов на карбонатных породах: и в тропиках, и в умеренном поясе энергичная миграция и аккумуляция типоморфного Са производит подлинную «геохимическую революцию». Такие плодородные ландшафты осваивались в первую очередь — леса вырубались, быстро росло население, возникали города, развивалась культура. Резко изменялся даже внешний облик местности: например, в лесной зоне умеренного пояса техногенный ландшафт кальциевого класса (на карбонатных породах) носит открытый характер и по сравнению с окружающей «кислой тайгой» производит впечатление далекого юга. В европейской России — это Силурийское плато южнее Петербурга, район города Каргополя в Архангельской области, ландшафты на пермских красноцветах Приуралья и многие другие. Здесь проявляется общий геохимический закон: кислое выщелачивание почв уменьшает самоорганизацию, а поступление в ландшафт Са и других биологически важных элементов ее увеличивает.

Обогащение гумидных ландшафтов Са характерно также для дельт рек и районов вулканизма. Во влажных тропиках, например, эти ландшафты отличаются высоким плодородием почв, плотным населением, эффективным сельским хозяйством. В дельтах Са и другие питательные для растений вещества доставляются регулярно с плодородным илом, и далеко не случайно в дельтах Хуанхэ и Янцзы в Китае, Меконга и Красной реки в Индокитае, Ганга в Индостане еще в древности возникли государства с плотным населением. Велика и роль вулканизма: несмотря на опасность извержений, приводящих нередко к гибели больших масс людей, эти ландшафты отмечены исключительной населенностью. Причина заключается в постоянном обновлении почв за счет вулканического пепла, который легко выветривается и определяет поступление Са и других элементов в ландшафт. В результате высоко плодородие почв, способных прокормить огромное население. Классический пример — остров Ява

в Индонезии, для которого характерен энергичный вулканизм, развитое сельское хозяйство, высокая плотность населения.

В аридных ландшафтах кальцит труднорастворим, им богаты почвы степей и пустынь, в солончаках и соленых озерах часто накапливается и гипс. Это преимущественно ландшафты Са и Са — На классов.

Большое влияние на миграцию Са оказывает содержание в водах углекислого газа. При высоком его содержании Са находится в растворе, а при низком — выпадает в осадок на *термодинамическом барьере* Н в виде кальцита:  $\text{Ca}^{2+} + 2\text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{CaCO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$

Так, при понижении в водах давления углекислого газа образуются кальцитовые жилы в породах, известковые туфы на выходах углекислых источников, карбонатные горизонты в почвах, сталактиты и сталагмиты в пещерах.

В пресных водах Са находится или в растворенном (свободном) незакомплексованном состоянии ( $\text{Ca}^{2+}$ ), или он образует гуматные и фульватные комплексы (в водах, обогащенных органическим веществом). Реки приносят в океан много Са, но и здесь он не задерживается: входит в состав скелета животных, осаждается на дно, обогащая илы  $\text{CaCO}_3$ .

Важную роль в истории Са играют подземные воды, в известняковых массивах они местами энергично его выщелачивают, с чем связан карст, образование пещер.

Среди архейских пород мало известняков, а среди пород старше 3 млрд. лет они практически отсутствуют. По мере развития фотосинтеза и выветривания реки стали доставлять в океан много Са, который в связи с уменьшением содержания углекислого газа в атмосфере стал насыщать и пересыщать воду. Поэтому А.П. Виноградов полагал, что известковый скелет был «навязан организмам океанической средой».

В *ноосфере* роль Са исключительно велика. О кальциевых ландшафтах, их роли в истории цивилизации уже сказано выше, здесь же отметим, что этот металл входит в состав строительных материалов. Применение известняка и мрамора, ангидрита и гипса, гашеной и негашеной извести насчитывает много столетий. В этих процессах, как и при известковании почв, человек рассеивает Са, нередко уничтожая целые горы, сложенные известняками и мрамором. Все большую роль в ноосфере играет металлический Са, неизвестный в биосфере и неустойчивый в ней. Металлический Са используется в металлургии, в химической промышленности (изготавливаются его сплавы с Рb, Al).

Высокое содержание Са в золах некоторых углей и выбросах цементных производств приводит к подщелачиванию почв вокруг цементных заводов и тепловых станций, работающих на угле. Особенно ярко *техногенная карбонатизация и подщелачивание* проявляются на фоне кислых почв, когда рН возрастает до 7 — 8. Тем самым меняется среда миграции многих химических элементов, возрастает роль щелочного геохимического барьера для тяжелых металлов, активизируется миграция анионогенных элементов. Техногенное подщелачивание почв хорошо изучено в Канско-Ачинском районе (В.С. Волкова и Н.Д. Давыдова, Ю.М. Семенов), в Тольятти (О.В. Моисеенков).

Итак, и для сельского хозяйства, и для здоровья человека наиболее благоприятны ландшафты Са-класса. Поэтому человечество стремится ослабить вынос из ландшафтов Са, известкуя кислые почвы, подкармливая домашних животных кальцитом.

**Натрий** — Na (11; 22,9898). Кларк натрия в земной коре — 2,5%, но в осадочных породах много меньше — в глинах и сланцах лишь 0,66% (рис. 29.7). В биосфере по многим особенностям миграции Na напоминает С1: он также одновалентен, энергичный водный мигрант образует легкорастворимые соли, накапливается в конечных водоемах стока — в Мировом океане, бессточных озерах. Однако более высокий кларк и катионогенная природа определяют и существенные различия геохимии Na от геохимии С1. Так, если основным источником Na для океана служило выветривание горных пород материков, то для С1 — вулканизм.

В живом веществе в среднем 2-10~<sup>2</sup>% Na — меньше, чем K, Ca, Mg, он легко выходит из биологического круговорота и в условиях влажного климата уносится стоком в океан. Поэтому *гумидные ландшафты* бедны Na: его сравнительно мало в водах, где среди катионов он занимает третье место (после Ca и Mg), бедны Na и растения, в которых, однако, его дефицит не установлен. Животные, напротив, нуждаются в повышенных количествах этого элемента, поэтому в животноводстве применяется подкормка поваренной солью.

*В аридных ландшафтах*, особенно в пустынях, Na накапливается в водах в результате испарительной концентрации и выходит на первое место среди катионов (хлоридно- и сульфатно-натриевые воды). Накапливается он и в засоленных почвах, в растениях солянках. Даже некоторые животные обогащены этим щелочным металлом. Поэтому Na — типоморфный элемент сухих степей и особенно пустынь.

В целом на миграцию Na в биосфере сравнительно малое влияние оказывает биологический круговорот и большое — процессы растворения, и в этом отношении он также напоминает С1. Около половины Na, поступающего в океан со стоком, снова возвращается на материки с океаническими ветрами: как и С1, Na — циклический элемент.

*В ноосфере* история Na в общих чертах аналогична истории С1. Основное значение имеет добыча поваренной соли, в меньшей степени — других солей, например, мирабилита, соды. Ранее использовались только соединения Na, теперь в промышленности применяется и крайне активный свободный металл. Извлекая натрий из месторождений, человек рассеивает его. В техногенных ландшафтах влажного климата содержание Na увеличивается, однако и здесь в них он не задерживается и легко выносится стоком. Орошение пустынь и сухих степей нередко приводит к его накоплению — нежелательному вторичному их засолению.

Интересны медицинские аспекты геохимии Na. В крови человека, как и в морской воде, Na и С1 содержатся примерно в тех же соотношениях (это один из аргументов в пользу гипотезы зарождения жизни в морской среде). Натрий не обходим для работы нервной и других систем животных и

человека. О его дефиците свидетельствует потребность солить пищу, а об избытке — гипертоническая болезнь, которой благоприятствует обилие соли в пищевом рационе некоторых народов.

На дефицит Na в отдельных ландшафтах указывают и факты истории. Исследователи экваториальных лесов не раз отмечали, что лучший подарок для коренных жителей, например пигмеев, снабдить их поваренной солью, которой исключительно беден природный ландшафт.

**Магний** — Mg (12; 24,305). Его кларк в земной коре 1,87%, но в ультраосновных породах мантийного генезиса — 25, *Wo*. В магматических горных породах он находится главным образом в силикатах — оливине, форстерите и др. В биосфере Mg концентрируется в самых дисперсных системах — в океане и соляных озерах. Здесь он ведет себя, как наиболее подвижные элементы — Na, Cl, Br, J. Эта двойственность поведения Mg — концентрация в самых глубинных высокотемпературных системах литосферы и самых поверхностных — в гидросфере, характерная черта его геохимии, на которую обращал внимание А.Е. Ферсман.

Энергичная миграция Mg в биосфере во многом обязана хорошей растворимости его сульфатов и хлоридов. Как и для Ca, для него большое значение имеет карбонатное равновесие:



Однако из вод на *термодинамическом* (Н) и *щелочном* (D) барьерах, как правило, осаждается не магнезит ( $\text{MgCO}_3$ ), а основные или двойные карбонаты, среди которых наиболее распространен доломит —  $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$  (40% всех осадочных карбонатных пород).

Малые размеры иона  $\text{Mg}^{2+}$  позволяют ему входить в решетку глинистых минералов, что резко отличает геохимию Mg от других щелочноземельных и щелочных металлов и сближает его с Al.

Магний — важный биоэлемент, но его биофильность на порядок ниже, чем у Ca (0,02 и 0,17). В живом веществе в среднем содержится  $4 \cdot 10^{-2}\%$  Mg, но в золе растений многих систематических групп (мхов, голосеменных, грибов и бобовых) содержание Mg достигает 2 — 5%, что дает коэффициент биологического поглощения больше 1 и определяет его биогенную аккумуляцию в гумусовых горизонтах почв. Известны болезни растений и животных, вызванные дефицитом и избытком Mg.

В *гумидных ландшафтах* история Mg аналогична истории Ca, но Mg менее подвижен. На путях его миграции возникают три основных геохимических барьера: *биогеохимический* — поглощение живым веществом, *силикатный* — образование вторичных силикатов, *сорбционный* — поглощение глинами и гумусом. Однако эти барьеры не в состоянии задержать весь Mg, и он частично выносится со стоком. Интенсивность его выноса меньше, чем у Ca, для которого не действует силикатный барьер и слабее проявлен сорбционный. Поэтому в фунтовых и речных водах Mg среди катионов занимает лишь второе место — после Ca.

Резко отлична миграция Mg в *степях и пустынях*. Кое в чем она сходна с Ca, но и значительно от него отличается. Местами Mg более напоминает

Na, частично и Al. Здесь резко проявляется его способность входить в решетку глинистых минералов и легкая растворимость сульфатов. В результате грунтовые воды обогащаются Mg, соли которого осаждаются при испарении. Эти процессы особенно характерны для пустынь. В целом аридные ландшафты богаче Mg, чем гумидные — его больше в почвах, водах, континентальных отложениях, растениях. На путях его водной миграции возникают *испарительный, термодинамический и карбонатный* (доломитизация), *силикатный* (образование палыгорскита и других глинистых минералов) и *сорбционный геохимические барьеры*.

За время геологической истории миграция Mg сильно изменилась. Предполагают, что основная его масса поступила в океан за счет выветривания пород материков. В архее и протерозое на материках были шире распространены богатые Mg базальты, выветривание которых поставляло его в океан больше, чем в современную эпоху. Для докембрия характерно осаждение в морях доломитов (доломитовые эпохи). В открытых морях осаждение доломита прекратилось в конце палеозоя, в мезозое оно сильно ослабло и в лагунах. В современную эпоху этот минерал осаждается лишь в некоторых континентальных аридных озерах типа восточной части Балхаша.

*Магний в ноосфере.* До XX столетия практическое применение находили только соединения Mg, главным образом магнезит и доломит. В будущем, вероятно, использование этого металла сильно увеличится, на что указывает все возрастающее значение металлического Mg в промышленности, который в 1,5 раза легче Al. Известны сплавы, содержащие до 90% Mg. Все же его технофильность ( $1 \cdot 10^6$ ) значительно меньше, чем у Ca, Na и многих других металлов (такая же, как у Al).

Источником Mg служат залежи доломитов и магнезитов, морская вода, соляные месторождения с карналлитом и бишофитом, рассолы соляных озер.

Дефицит Mg на легких почвах потребовал применения магниевых удобрений. В организмах растений он является антагонистом K, и поэтому использование калийных удобрений может привести к дефициту Mg. В целом в ноосфере происходит его рассеяние и в меньшей степени накопление в ландшафтах, бедных этим элементом. Интересны и медико-геохимические аспекты поведения Mg в ландшафтах, его роль в онкозаболеваемости.

**Стронций** — Sr (38; 87,62). Стронций — типичный катионогенный элемент. Его кларк в земной коре — 3,4-10<sup>-2</sup>%. Химическая близость Sr и Ca определяет сходство их миграции в биосфере и земной коре: Sr — постоянный спутник Ca в большинстве систем. Однако в истории обоих элементов есть и различия.

Стронций концентрируется в ряде систем биосферы и гидротермах, образуя самостоятельные минералы: широко распространенный целестин (SrSO<sub>4</sub>) и более редкий стронцианит (SrCO<sub>3</sub>). Более богаты им осадочные, особенно карбонатные и засоленные породы; так, в глинах и сланцах в

среднем 4,5-10<sup>-2</sup>% Sr, в известняках — 6,1-10<sup>-2</sup>%, в гипсах и ангидритах — 2-10<sup>-3</sup>%. Высокая способность к самостоятельному минералообразованию в биосфере объясняется значительной величиной радиуса иона Sr<sup>2+</sup>. Если в магматических процессах такие его размеры допускают вхождение в качестве изоморфной примеси в силикатные минералы, то в биосфере изоморфная смесимость намного слабее.

Кларк Sr в живом веществе — 210<sup>3</sup>%, его биофильность — 0,06 ниже, чем у Ca, но больше, чем у Ba, Mg, Na, Li. Он играет большую роль в жизни животных, чем растений, более характерен для морских организмов, чем для сухопутных и пресноводных. Как и Ca, Sr важный элемент скелета. Избыток его подавляет процессы минерализации костей, у молодых животных развивается «стронциевый рахит». Известны роды и семейства с относительно высоким или низким содержанием данного металла. Эти особенности предположительно связаны с содержанием Sr в центрах видообразования. Сравнительно высокое его содержание характерно для флоры, формировавшейся на засоленных территориях, почвы которых обогащены Sr. Центром формирования видов «стронциевых растений», вероятно, служили также районы распространения щелочных пород, фосфоритов, месторождений Sr.

В гумидных ландшафтах история Sr аналогична истории Ca. Более низкий кларк уменьшает возможность его концентрации: здесь он не насыщает воды (менее 1 мг/л) и не образует самостоятельных минералов. В кислой и слабокислой среде характерен радиальный и латеральный вынос Sr из ландшафта, интенсивная водная миграция в форме Sr<sup>2+</sup>. Поэтому лесные почвы, особенно легкого гранулометрического состава, в 2 — 3 раза обеднены Sr по сравнению с литосферой (его содержание в подзолистых и дерново-подзолистых почвах России и США не превышает 1,5 — 2,0-10<sup>-3</sup>%). Особенно мало Sr во влажных тропиках, например, каолиновые древние коры выветривания содержат лишь 5 — 10<sup>-3</sup>% Sr. Подвижность Sr в кислой среде определяет его доступность и накопление в лесных, особенно древесных растениях — ели, сосне, березе. Коэффициенты биологического поглощения Sr в этих видах достигают 20 — 40 и более, что определяет возможность его относительного накопления в гумусовых горизонтах лесных почв.

Повышенное содержание Sr в ландшафтах, бедных Ca, вызывает тяжелое заболевание, впервые обнаруженное в середине прошлого века в таежной долине реки Уров (Восточное Забайкалье). Там у жителей наблюдались поражения скелета — искривление позвоночника, опухание суставов, ломкость костей. Домашний скот отличался низкой продуктивностью, у животных выпадали шерсть и зубы. В костях больных животных Sr в 5 — 8 раз больше, чем в костях здоровых. Эта «уровская болезнь» обнаружена также в бассейне реки Зеи, в Северо-Восточном Китае и других регионах. Не все причины болезни выявлены с достаточной полнотой, имеются данные о влиянии на заболеваемость высоких содержаний Se, сульфатной серы и других элементов.

В аридных ландшафтах стронций также аналог кальция. В подземных водах биосферы содержание Sr в значительной мере контролируется их сульфатностью: в связи с низкой растворимостью целестина им бедны сульфатные воды. Наоборот, в подземных хлоридных водах условия для миграции Sr благоприятны в связи с отсутствием в них осадителя металла —  $\text{SO}_4^{2-}$ . Поэтому глубинные хлоридные пластовые воды артезианских бассейнов часто обогащены Sr. При тектонических поднятиях подобные воды по разломам местами поступают в верхние структурные этажи земной коры и смешиваются с сульфатными водами. Здесь возникает *сульфатный барьер*, на котором вместе с гипсом осаждаются целестин. Эти эпигенетические концентрации целестина ассоциируются с гипсом, баритом, флюоритом, элементарной серой. При образовании солончаков, накоплении солей в озерах Sr следует за гипсом, осаждаясь в форме целестина. Поэтому гипсовые горизонты сульфатных солончаков, солонцов, каштановых, бурых пустынно-степных почв обогащены Sr до 1,0 — 1,5% (30 — 50 КК). В хлоридных и содовых солончаках, а также бескарбонатных и незаселенных горизонтах черноземов, каштановых и бурых пустынно-степных почв стронций не концентрируется (В.В. Добровольский, Н.С. Касимов, А.И. Перельман и др.). Испарение стронцийсодержащих термальных вод, разгружающихся в депрессиях, также приводит к концентрации целестина. Известны его промышленные месторождения такого происхождения.

Особенно характерна концентрация Sr в заливах и лагунах аридных регионов, где его осаждение связано с конечными стадиями накопления карбонатов и началом осаждения сульфатов — моментом насыщения рассола гипсом. Поэтому концентрации целестина обнаруживаются в доломитах, известковых доломитах, гипс-доломитовых толщах, гипсах. С подобной испарительной концентрацией также связаны промышленные месторождения целестина (например, в верхнемеловых отложениях Ферганской долины).

Содержание Sr в растениях аридных ландшафтов определяется их видовой специализацией, тесно связанной с геохимией палеоландшафтов эпох видообразования, а также с современными ландшафтно-геохимическими условиями. Выделяются четыре основные группы растений: 1) злаки с низкими концентрациями стронция (0,5 — 0,7 КК в золе); 2) сложноцветные, в основном полыни (1,0 — 1,5 КК); 3) маревые (1,5 — 2,5 КК, в солянках — до 4,0 — 4,5 КК); 4) древесные породы — береза, ива (10 КК). Максимальны концентрации Sr в растениях ивово-березовых колков Северного Казахстана, Южного Урала, Алтая, которые и в аридных условиях сохраняют стронциевую специализацию, свойственную древесным породам таежной зоны. Много Sr в солянках на сульфатных солончаках и солонцах (Н.С. Касимов).

В *ноосфере* преимущественно используются соединения стронция, хотя металлический Sr входит в состав некоторых сплавов. Много Sr в фосфорных удобрениях. Нашли применение и изотопы стронция. Так, радиоактивный  $^{90}\text{Sr}$  является источником энергии для атомных

электрических батарей. В целом человечество рассеивает стронций.

**Радий** — Ra (88; 226,0254). Радий открыт Марией Кюри в 1898 году в урановой руде из Яхимова (Чехия). Химия и геохимия этого металла детально изучались в первой половине XX столетия. С началом практического использования атомной энергии на основе U интерес к Ra сильно упал. Все же геохимия Ra изучена хорошо. При радиоактивном распаде урана и тория образуется целая серия радионуклидов, каждый из которых обладает различной продолжительностью жизни. Так, например, уран-238 в результате альфа-распада превращается в торий-234 (период полураспада U — 4,5 млрд. лет). Только такой колоссальный период полураспада позволил U дожить до наших дней, хотя за прошедшие 4,5 млрд. лет (возраст Земли) его количество и уменьшилось вдвое. Торий-234, напротив, короткоживущий изотоп с периодом полураспада 23,8 дня. В результате бета-распада  $^{234}\text{Th}$  образуется радиоактивный протоактиний-234, в свою очередь быстро (бета-распад 0,5 — 1,15 минуты) превращающийся в уран-234. Последний сравнительно долгоживущий — его период полураспада 2 млн. лет. В результате альфа-распада уран-234 превращается в торий-230, получивший наименование иония. Его период полураспада 90 тыс. лет. В результате альфа-распада иония образуется радий-226 с периодом полураспада 1590 лет. Поэтому на Земле давно не было бы Ra, если бы он постоянно не возникал в результате радиоактивного распада U и Th. Вслед за этими «прародителями» Ra аккумулируется в верхней части земной коры. На примере геохимии Ra особенно видна зависимость минералообразования от кларка. По химическим свойствам он — типичный щелочноземельный металл, причем растворимость сульфата Ra меньше, чем сульфата Ca. И все же в природе не известны радиевые аналоги барита, целестина, гипса. Радий вообще не образует самостоятельных минералов, что обусловлено его крайним рассеянием — сверхнизким кларком, близким к  $10^{-10}\%$ . Поэтому его миграция подчиняется особым геохимическим законам так же, как «особая химия» управляет его поведением в лабораториях. Это законы сорбции, сокристаллизации, соосаждения.

Своеобразие геохимии Ra состоит в том, что химически он близок к другим щелочноземельным элементам (особенно к Ba), но в своем образовании связан с U. Поэтому в одних процессах основное значение приобретает аналогия с Ba, в других — связь с U, причем наиболее важна последняя. В биосфере важнейшее значение для концентрации Ra в породах, почвах и илах имеет *сорбционный барьер*, меньшее *биогеохимический* — поглощение живым веществом.

В породах и минералах радий часто находится в равновесии с ураном:  $\text{Ra}/\text{U} = 3,36 \cdot 10^{-7}$ , но нередко это равновесие нарушается в обе стороны. Иногда сдвиг в сторону Ra составляет сотни и даже тысячи процентов: U в системе практически отсутствует (намного ниже кларка), Ra, наоборот, находится в относительно значительных количествах ( $10^{-9}\%$  и более).

Если бы Ra был непосредственным продуктом распада U, то его самостоятельное существование было бы геологически кратковременным — за



десятки тысяч лет он разложился бы полностью. Длительное существование Ra независимо от U возможно в связи с тем, что родителем  $^{226}\text{Ra}$  является радиоактивный изотоп тория ионий. Период его полураспада составляет  $8,3 \cdot 10^4$  лет, в равновесии с ним часто оказывается и Ra. По химическим свойствам и, следовательно, по миграции в земной коре уран и ионий различны — последний менее подвижен. Поэтому имеются обстановки, в которых уран выносятся, а малоподвижный ионий остается и в равновесии с ним остается радий. Время существования радия в подобных системах измеряется уже не десятками, а сотнями тысяч лет.

Благодаря высокой ионизирующей способности, Ra губителен для живых организмов. Его канцерогенные свойства сыграли роковую роль в жизни первого поколения исследователей-радиологов — многие заболели раком кожи и другими формами рака. Однако кларковые природные концентрации Ra, вероятно, безвредны, так как жизнь в ходе длительной эволюции приспособилась к фоновой радиоактивности среды.

У растений нет физиологических барьеров, препятствующих поглощению Ra, причем его количество в них может превышать содержание в питающей среде в сотни раз. Предполагается, что способность к энергичному поглощению Ra возникла уже на первых этапах развития жизни, причем для первичных организмов важны были не только химические свойства элемента, но главным образом его радиоактивность — источник дополнительной энергии (особенно в период становления фотосинтеза). Это свойство могло передаваться и более сложным формам жизни. Естественно также предположить, что относительно высокие содержания Ra характерны для семейств, возникновение которых связано с районами повышенной радиоактивности — урановыми провинциями, аридными территориями, районами развития гранитоидов и углеродистых сланцев (А.И. Перельман).

В связи с распадом U количество Ra в биосфере уменьшилось за время геологической истории. В ландшафтах его содержание зависело и от климатических, и от тектонических условий. Эпохи спокойного тектонического режима с теплым и влажным климатом (например, начало каменноугольного периода, нижняя юра и др.) характеризовались энергичным выносом Ra из ландшафтов и, соответственно, низкой радиоактивностью среды. Напротив, эпохи горообразования и магматизма, широкого развития сухих климатов и выхода на поверхность гранитов были отмечены более высоким содержанием в ландшафтах этого металла, а следовательно, и большим влиянием ионизирующих излучений на эволюцию организмов.

История Ra в ноосфере полна превратностей — резкого изменения интереса к нему. В начале XX в. он извлекался из урановой руды, главным образом с научными целями. Вскоре, однако, обнаружилось его терапевтическое значение при лечении некоторых форм раковых заболеваний. В мире усилился интерес к урановым рудам, тонны которых перерабатывались для извлечения граммов радия (1 т U содержит исходя из

радиоактивного равновесия, 0,336 г Ra). До 1940 г. всего было добыто свыше 2 кг Ra. По технофильности он не очень сильно отличался от V, Mg, Al. Следовательно, в единицах кларков человечество в то время извлекало Ra в тех же масштабах, что и другие элементы.

Радий принадлежит к числу элементов, которые природа рассеивает, а человек концентрирует.

### **Подвижные анионогенные элементы с постоянной валентностью — F и В**

**Фтор** — F (9; 18,9984). Кларк фтора —  $6,5 \cdot 10^{-2}\%$ . Важнейшие особенности геохимии F состоят в резко выраженной литофильности, связи с гранитным слоем (рис. 29.10) и низкой талассофильности не только по сравнению с Cl и Br, но и с его характерным спутником в земной коре и биосфере Ca, с которым он образует труднорастворимый минерал флюорит —  $\text{CaF}_2$ . Кальций — главный осадитель F из вод. Этим фтор сильно отличается от Cl и других галогенов. Тесно он связан и с P, входя в состав фтор-апатита  $[\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2]$ , самого распространенного минерала фтора. Одна из важнейших особенностей F — он является универсальным адцентом для комплексообразования многих элементов-гидролизатов — Al, Be, Nb, Sn, Zr, Sc и др. (СР. Крайнев).

Несмотря на исключительную химическую активность F, интенсивность его водной и биогенной миграции значительно ниже, чем у ближайшего соседа по периодической системе — Cl.

Среднее содержание F в почвах земного шара, по Кабата-Пендиас и Пендиас,  $3,2 \cdot 10^{-2}\%$ , т.е. почти в 2 раза ниже кларка. Однако в тяжелых почвах на основных породах его содержание достигает 0,1%. На миграцию F в ландшафтах влияют щелочно-кислотные условия, сорбенты, кальциевые и фосфатные геохимические барьеры. В кислых гумидных ландшафтах F подвижен и выносится из почв, подщелачивание среды до pH 6 — 7 способствует его адсорбции минеральными компонентами. Щелочная реакция и карбонатность степных и пустынных почв неблагоприятны для миграции F.

Растениям F в целом малодоступен и его коэффициент биологического поглощения о,п-п. По Кабата-Пендиас и Пендиас, в сухой массе растений фоновых ландшафтов обычно не более  $0,3 \cdot 10^{-2}\%$  F, что в расчете на золу близко к кларку литосферы. Коэффициент биологического поглощения F у растений Сибири, по А.Л. Ковалевскому, в среднем равен 0,5.

В биосфере история F тесно связана с вулканизмом. При вулканических извержениях выделяются кислые дымы, содержащие фтористый водород. В таких ландшафтах F часто избыточен, им обогащены воды ( $> 1$  мг/л), с чем связано тяжелое заболевание костной системы — флюороз (быстро разрушаются зубы, страдают и другие органы). Флюороз также развит в районах распространения пород, обогащенных F, —

фосфоритов, апатитов, некоторых гранитов. Дикие и домашние животные также болеют флюорозом — изменяются кости, копыта, рога, снижается продуктивность. В Исландии флюороз резко усиливается после очередного вулканического извержения и постепенно ослабевает по мере выщелачивания почв и сброса избыточного F со стоком в океан. В гумидных ландшафтах известны болезни людей, домашних животных, обусловленные дефицитом F в питьевой воде (менее 1 мг/л), что приводит к кариесу зубов. Морская пища богаче F, чем пища материков, и этим, например, объясняют слабое развитие кариеса у эскимосов Канады, основной пищей которых является морская рыба. В аридных ландшафтах воды содержат больше F, кариес там встречается реже. Фторирование питьевой воды — одно из средств борьбы с дефицитом этого элемента.

Палеогеохимия F — интересная научная проблема. В эпохи горообразования, вулканизма, развития аридных климатов ландшафты обогащались F, а эпохи слабого вулканизма, преобладания суши, гумидных климатов были отмечены низким его содержанием. Так как в ходе геологической истории наблюдалось общее ослабление вулканизма, можно предположить, что и поступление F в биосферу постепенно ослабевало. Однако со временем он накапливался в осадочных породах.

*Технофильность* F невысокая ( $2 \cdot 10^7$ ). Основным его источником для промышленности служат гидротермальные месторождения плавикового шпата ( $\text{CaF}_2$ ), меньшую роль играют другие минералы. Человечество рассеивает F, усиливает те тенденции его геохимии, которые проявились уже в биосфере.

Главный потребитель плавикового шпата — металлургия. Используются и плавиковая кислота, фторид Na и другие соединения F. В XX в. стали производить синтетические фторорганические соединения, не известные в биосфере.

В связи с огромной химической активностью F не может существовать в свободном состоянии ни в биосфере, ни в земной коре, ни в мантии, но эти же его свойства обусловили возможность использования свободного фтора в ракетном топливе.

Ноосфера загрязняется F при выплавке Al, стали, сжигании угля, производстве фосфорных удобрений, кирпича, стекла. Контрастны техногенные аномалии F в снеге, почвах, растениях, водах, вокруг заводов по производству алюминия (Братск и др.). Химическая активность фтора, его ядовитость, особенно фтористоводородной кислоты (HF) создают экологические проблемы также при производстве и применении фосфорных удобрений — фосфоритов и апатитов.

Отрицательно влияют на экологию ландшафта и фторуглеводороды, используемые в холодильных камерах, различных распылителях. Они способствуют уменьшению содержания озона в стратосфере.

**Бор** — В (5; 10,81). Это самый легкий элемент третьей группы Периодической системы, который, несмотря на валентность +3, не проявляет металлических свойств и более похож на кремний, чем на алюминий. Бор

единственный кислотный элемент и единственный неметалл данной группы. Высокое сродство к кислороду определяет преобладание в земной коре кислородных соединений В — боратов, производных различных борных кислот. Большинство этих соединений труднорастворимо, и только некоторые бораты щелочных металлов легко растворимы. В качестве осадителей борат-ионов из вод важную роль играют Са и Mg. По структуре бораты во многом напоминают силикаты (тетраэдры  $\text{BO}_4$  аналогичные  $\text{SiO}_4$ , могут объединяться через общие атомы кислорода, образуя цепи, слои и каркасы).

В космосе В — дефицитный элемент, с чем связан его относительно низкий кларк в земной коре —  $1,2 \cdot 10^{-3}\%$ .

*В биосфере* миграция В во многом сходна с подвижными анионогенными элементами — Cl, Br, S. В его истории также большое значение имеют вулканизм, миграция в атмосфере, испарительная концентрация, накопление в конечных водоемах стока — морях и океанах, соленых озерах, ионная миграция в природных водах (преимущественно в форме анионов борных кислот  $\text{BO}_3^{3-}$ ,  $\text{BO}_2^-$ ,  $\text{H}_2\text{BO}_3^-$ ). Однако В сильнее сорбируется глинами.

Биофильность В высокая, примерно такая же, как у Р. Известны болезни растений, связанные с его дефицитом и избытком. От избытка В болеют животные.

*В гумидных ландшафтах* В мигрирует энергично и легко выщелачивается из почв, в которых его содержание  $1 — 2 \cdot 10^{-3}\%$ . Культурным растениям здесь недостает В. В результате, например, сахарная свекла заболевает «гнилью сердечка», которая ликвидируется борными микроудобрениями, они также повышают урожайность льна, бобовых растений, моркови и других культур.

Реки выносят В в океан, где он концентрируется. Однако в историческом аспекте главным поставщиком В служил не речной сток и выветривание пород материков, а вулканизм. Талассофильность В высокая. Из морской воды часть его атомов поглощается илами, а часть вместе с Cl и S переносится на материки с атмосферными осадками («циклические соли»). Так в регионах с влажным климатом осуществляется круговорот В: океан — атмосфера — ландшафт — речной сток — океан. В связи с хорошей растворимостью соединений он почти не задерживается в ландшафтах. Подвижность В определяет его доступность и относительно высокие содержания в деревьях. По Г. Шаклетту и др., зола деревьев и кустарников содержит в среднем  $5 — 50 \cdot 10^{-3}\%$  бора — п-10п кларков концентрации. Это в 2 — 10 раз больше, чем в травах и овощах.

*В аридных ландшафтах* В мигрирует иначе. Так как почвы и континентальные отложения здесь богаты Са, а бораты кальция труднорастворимы, то на пути его миграции возникает *кальциевый барьер*. Поэтому из степных почв В выносится слабо, его здесь в 2 — 3 раза больше, чем в лесных почвах ( $3 — 5 \cdot 10^{-3}\%$ ).

При испарении грунтовых и озерных вод В накапливается, его много в некоторых солончаках, соленых озерах. Особенно эффективны эти процессы в районах современного и древнего вулканизма, где породы и термальные воды обогащены бором. Горячие бороносные подземные

воды, связанные с вулканизмом, в прошлом неоднократно испарялись в депрессиях рельефа пустынь или же реагировали с осадочными карбонатами. В результате на испарительном или кальциевом барьерах осаждались бораты. Подобные вулканогенно-осадочные их месторождения неогенового возраста известны в США и других странах. Этот процесс наблюдается и в современную эпоху в соленых озерах аридных вулканических районов Южной Америки (месторождения вблизи действующих вулканов — Салинас в Перу, Аскатан в Чили и др.). Так как бор особо подвижен в содовых водах, то в солончаках часто наблюдается зависимость содержания В от рН. Минерализация прямо влияет на его содержание в водах лишь до содержания солей 20—30 г/л.

Испарение морской воды в лагунах аридных районов также приводит к концентрации В и при определенных условиях к осаждению боратов (преимущественно магния). Такие процессы были особенно характерны для пермского периода.

Сильно обогащены В аридные ландшафты на морских засоленных глинах, на участках борных месторождений и на выходах подземных бороносных вод. Подобные «борные солончаки» с содержаниями В до 25 — 30 КК формируются на грязевых вулканах Азербайджана (А. Ахмедов), соляных куполах Прикаспия. Меньшие концентрации (12 — 13 КК) установлены в содовых солончаках Кулунды и хлоридно-сульфатных солончаках Бадхыза. В большинстве засоленных почв содержание В колеблется от 2 до 5 КК (В.Б. Ильин, Н.С. Касимов и др.).

Растения аридных ландшафтов по-разному относятся к В: злаки поглощают его слабо (5 — 8 КК) и почти не реагируют на повышенные содержания в почвах, маревые (10 — 15 КК) и особенно полыни (20 — 30 КК) — активные аккумуляторы. Характерны глубокие изменения физиологии и даже морфологии: у некоторых пустынных полукустарников при умеренном борном засолении развивается гигантизм, а при сильном — карликовость. Наблюдаются изменения в окраске листьев, происходит массовое преждевременное их опадание, возникают болезненные формы. Грунтовые воды в подобных ландшафтах обогащаются В, в связи с чем у домашних животных развиваются тяжелые борные токсикозы — поражается желудочно-кишечный тракт, легкие, почки, мозг. Медь — антагонист бора, поэтому медная подкормка ослабляет болезни. Как и в гумидных ландшафтах, наибольшие содержания В характерны для деревьев (березы, ивы) — 30 — 40 КК (Н.С. Касимов).

*Технофильность* В значительна ( $10^7$ ). В отличие от биосферы для ноосферы характерны не только его кислородные соединения, но и бороводороды (бораны), фториды и другие богатые энергией соединения, чуждые биосфере и неустойчивые в ней. Ценность карбида —  $B_4C$  связана с его исключительной твердостью и тугоплавкостью. Загрязнены В фосфорные удобрения, компосты бытового мусора, осадки сточных вод и растения, выращенные на удобряемых ими почвах (Ю.Е. Саев и др.).

## Слабоподвижные катионогенные элементы — K, Ba, Li, Rb, Be, Cs, Tl

**Калий — K (19; 39,0983).** Кларк K такой же, как у Na — 2,5%, но он значительно биофильнее и дефицитнее. В золе многих растений более 10% K, богаты им картофель, подсолнечник. Очень необходим он и животным.

Многие соли K легкорастворимы, однако в *биосфере* он мигрирует слабо, чем резко отличается от Na. Хотя при выветривании горных пород он и переходит в воды, но быстро захватывается организмами и сорбируется глинами. Поэтому реки бедны K, в океан его поступает меньше, чем Na, и океанические воды содержат K в 25 раз меньше Na. Так, эти два парагенных в глубинах литосферы элемента в биосфере ведут себя резко различно — Na накапливается в океане, а K остается на материках или входит в состав морских осадочных пород. Следовательно, Na талассофильнее K.

В глинах, живом веществе K концентрируется энергичнее Na и Mg и по водной миграции сильно отстает от этих элементов. Еще раз отметим, что его слабая водная миграция обусловлена не плохой растворимостью солей, а активным участием в биологическом круговороте, дефицитностью для организмов и сорбцией глинами. Поэтому, хотя по химическим свойствам K — аналог Na, в биосфере его геохимия ближе к Mg — например, оба входят в состав глинистых минералов (в магматических процессах они антиподы).

В прошлые геологические эпохи на поздних стадиях испарения морской воды в лагунах вслед за Na осаждались соли K вместе с солями Mg (например, карналлит —  $MgCl_2KCl \cdot 6H_2O$ ). Особенно энергично эти процессы протекали в пермском периоде (Соликамское месторождение в России, Стассфуртское в Германии и др.).

В *ноосфере* начался новый этап истории K. Резкий его дефицит в большинстве агроландшафтов вызвал необходимость применения калийных удобрений, и огромные количества K стали извлекаться из недр и рассеиваться в виде удобрений, мигрируя на сотни и тысячи километров. Меньше его значение в других отраслях народного хозяйства. В металлургии, атомной технике используется и металлический K.

**Барий — Ba (56; 137,327).** В химическом отношении Ba активнее Sr и Ca, но его геохимическая активность ниже. Для сульфатов щелочно-земельных металлов характерен следующий ряд растворимости:  $MgSO_4$  (легкорастворим) >  $CaSO_4$  (труднорастворим) >  $SrSO_4$  >  $BaSO_4$  >  $RaSO_4$ . В лабораторной практике барит ( $BaSO_4$ ) относится к «нерастворимым солям». При 20°C его растворимость равна 2,3104% ( $2,310^3$  г/л), что соответствует  $1,35 \cdot 10^3$  г/л Ba. Эти количества значительно превышают обычные его содержания в водах ландшафтов, которые, таким образом, не насыщены баритом. Поэтому миграция Ba вполне возможна в водах, содержащих небольшое количество  $SO_4^{2-}$ , и только при высокой концентрации этого иона и при повышенных содержаниях бария происходит осаждение барита.

Кларк Ва довольно высок —  $6,5 \times 10^2\%$ , среди его соседей по периодической системе и после него нет ни одного столь распространенного элемента. Кларк ближайшего аналога Sr (№ 38) почти в 2 раза ниже. Кларк Ва близок к F (№ 9), превышает S (№ 16).

Особенности химии Ва определяют важнейшие черты его поведения в *биосфере* — низкую интенсивность миграции в аридных ландшафтах с сульфатными водами (ниже, чем у Sr) и сравнительно высокую в гумидных ландшафтах с гидрокарбонатными водами. Имеет значение и сорбция крупного катиона Ва отрицательно заряженными коллоидами (геохимический барьер G2). Сорбируемость  $\text{Ba}^{2+}$  и низкая растворимость барита снижают интенсивность миграции Ва в биосфере и определяют его место в одной группе с К, а не с соседями по Периодической системе — Sr и Са.

Важнейшими геохимическими барьерами для Ва служат *биогеохимический* (поглощение живым веществом) и *сорбционный*, локальное значение имеет *сульфатный* барьер (в морях, подземных водах) (рис. 29.12). С последним барьером связаны наиболее крупные концентрации Ва, в том числе промышленные его месторождения.

В живом веществе в среднем  $310 \sim 3\%$  Ва, его биофильность ниже, чем у Са, того же порядка, что у Mg и Sr, больше, чем у Na. Животные им беднее, чем растения. У высших животных и человека Ва концентрируется вместе с Са. Особенно его много в пигментной оболочке глаз (до 1% в золе). Известны концентраторы Ва — некоторые травы (астргалы), морские корненожки. Большинство организмов плохо переносят его избыток, как и другие тяжелые элементы конца Периодической системы, он ядовит для большинства животных.

На баритовых жилах в любых климатических условиях формируются своеобразные геохимические ландшафты. Почвы здесь нередко содержат целые проценты Ва (КК 10 п), травы ядовиты, многие растения болеют от избытка Ва, растет особая «бариевая флора». Такие «бариевые ландшафты» описаны в Миссури, Вирджинии, Теннесси и других штатах США. На одном из полиметаллических месторождений Сибири почвы содержат барит, зола растений содержит до 3% Ва.

В гумидных ландшафтах Ва сравнительно подвижен, но все же менее Mg, Са и Sr. Он легко сорбируется органическим веществом, глинами и особенно гидроксидами Мп, содержащими местами до 10% Ва. В аридных ландшафтах Ва малоподвижен и в биологическом круговороте, и в водах. В отличие от Mg, Са и Sr он не участвует в испарительной концентрации в соленых озерах и солончаках.

Океаническая вода в среднем содержит  $2 \times 10^6\%$  Ва, что свидетельствует о низкой его талассофильности. Основным источником для океана, вероятно, служило выветривание пород континентов, однако не исключается и роль подводного вулканизма. Но и тот Ва, поступая в морскую воду, геологически быстро извлекался из нее глинистыми илами, а частично и в результате поглощения организмами.

Морская вода в основном не насыщена баритом, но насыщение местами возможно в иловых водах — в океанических осадках встречаются стяжения барита и его конкреции. Они образовались в илах с нормальной соленостью. Значительно менее распространены осадочные породы, почти нацело состоящие из барита. В этих породах он, как правило, не ассоциируется с целестином и другими минералами испарительной концентрации. Характерен парагенезис барита с пиритом, органическим веществом (битумы), местами кальцитом.

По миграции в подземных водах барий более похож на К, чем на Sr, Ca и Mg. Содержание его в водах лимитируется содержанием главного осадителя —  $SO_4^{2-}$ . Между этими компонентами наблюдается обратная зависимость. Благоприятны для накопления Ba бессульфатные глеевые глубинные воды хлоридного и гидрокарбонатного состава. В них он, вероятно, поступает из вмещающих пород, возможно, также из вод, захороненных в поровых растворах. При встрече глубинных бессульфатных вод с инфильтрационными водами возникает сульфатный барьер и осаждаются барит. Так образовались некоторые баритовые жилы.

*Технофильность* Ba (3-Ю<sup>7</sup>) ниже, чем у Ca, но выше, чем у Mg и K. По технофильности он близок к Ni, Mn, Fe. Промышленность получает его из гидротермальных баритовых жил, реже из жил витерита ( $BaCO_3$ ). Барит входит в состав глинистых растворов при нефтяном бурении, он применяется в рентгенотехнике (барий хороший поглотитель рентгеновских лучей), при изготовлении резины, бумаги, красок, пластмасс и др. Соли Ba известны как ядохимикаты. В сплавах с металлами в небольших количествах находит применение и металлический Ba. Человечество в основном рассеивает Ba, усиливает процесс, который характерен для биосферы.

**Литий** — Li (3; 6,941). Это самый легкий металл. Обладая общими химическими и геохимическими свойствами с другими щелочными металлами, он во многом от них отличается. Сходство с соседом по диагонали — Mg, объясняется строением атома Li. Его внутренняя (гелиевая) электронная оболочка состоит из двух электронов, в то время как остальные щелочные металлы имеют 8-электронную оболочку Ar, Ne и других инертных газов. Такое строение атома определило меньшие размеры иона ( $Li^+$ ) по сравнению с ионами других щелочных металлов. В результате размеры радиусов ионов Li и Mg почти совпали, чем и объясняется сходство их поведения в некоторых системах биосферы. Этот переходный характер Li — от щелочных к щелочноземельным металлам проявляется и в слабой растворимости карбоната, фосфата и фторида (но хлорид и сульфат — легко растворимы). Однако слабая растворимость солей не оказывает существенного влияния на миграцию Li из-за его низкого кларка (3,210<sup>3</sup>%). Воды земной коры, как правило, им не насыщены.

А.И. Гинзбург особенно подчеркивал геохимическую двойственность Li: с одной стороны, это щелочной металл, аналог Na во многих процессах, с другой — в минералах он, как правило, аналог не Na, а



Mg, Fe и Al. Следовательно, в природных водах Li — аналог Na, в кристаллах (минералах) — Mg и Al. В биосфере особенно проявляется его сходство с Mg, K, Rb и Al.

Кларк Li в живом веществе  $110^5\%$ , биофильность его значительно ниже, чем у других щелочных и щелочноземельных металлов, по этому параметру он близок к Fe и Ti. Согласно Боровик-Романовой, в золе растений в среднем  $110^3\%$  Li, что дает  $A_x$  меньше 1. Известны концентраторы лития — «литиевая флора», к которой относятся представители семейств пасленовых, лютиковых, солянок. Формирование этой флоры, вероятно, происходило на засоленных территориях и в других ландшафтах, обогащенных Li. Повышенные количества лития токсичны для животных и человека.

В ландшафтах влажного климата Li энергично мигрирует и выщелачивается из почв. В аридных ландшафтах он участвует в испарительной концентрации, накапливаясь в грунтовых водах, засоленных почвах, растениях солончаков (до 0,1% в золе). Особенно много Li в солончаках и соленых озерах областей молодого магматизма и вулканизма, питающихся глубинными литиеносными термальными водами.

Основным источником Li для океана служат реки и, возможно, подводные вулканы. Его месторождения связаны как с магматическими процессами (пегматиты), так и с биосферой (соляные озера).

Хотя Li открыт еще в 1818 г., его широкое применение началось лишь во второй половине XX в. Это важный элемент атомной техники (производство трития, использование в атомных реакторах и др.), электротехники, металлургии. Используются не только его соединения, но и металлическая форма (в сплавах) и его изотопы —  $^6\text{Li}$  и  $^7\text{Li}$ . Технофильность лития быстро растет.

**Рубидий** — Rb (37; 85,47). Несмотря на сравнительно высокий кларк —  $1,5 \times 10^2\%$ , Rb не образует собственных минералов и на основе близости ионных радиусов входит в виде изоморфной примеси в полевые шпаты, слюды и другие минералы калия. Это типичный рассеянный элемент. Однако в биогенной миграции Rb не является аналогом K и биогеохимические процессы не благоприятствуют его накоплению. Так, почвы США содержат в среднем  $6-8 \times 10^3\%$  Rb (Г. Шаклетт), что составляет 0,4 — 0,5 КК. В живом веществе он еще более рассеян ( $A_x = 0,0\text{п} — 0,п$ ), и лишь бобы сои, некоторые кормовые травы, отдельные сорта винограда концентрируют Rb (А. Кабата-Пендиас и Г. Пендиас, Н.Ф. Мырлян). В водах биосферы, напротив, Rb аналогичен K, но в связи с большими размерами иона еще легче поглощается глинами. Поэтому, хотя соли Rb растворимы лучше солей K, интенсивность его водной миграции ниже.

В биосфере Rb пока используется слабо, технофильность его очень низкая, для него характерна та же тенденция, что и в земной коре, и в биосфере — рассеяние. ТЭЦ, работающие на минеральном топливе, служат источником загрязнения Rb.

**Бериллий** — Be (4; 9,0121). Это наиболее легкий металл второй группы Периодической системы. По химическим свойствам, как и его соседи по второму периоду — Li и B, Be существенно отличается от Mg, Ca и других элементов второй группы, имея ряд общих черт по диагонали с элементом третьей группы — Al. Малый ионный радиус не позволяет Be изоморфно замещать другие катионы второй группы, он также обладает значительно более слабыми щелочными свойствами, чем Mg и Ca, занимая по щелочности промежуточное положение между Mg и Al. Отмечаются также общие черты геохимии Be и Zn, что объясняется строением их атомов. А.Е. Ферсман подчеркивал большую геохимическую близость Be и Cd. В сильноокислых водах Be катионогенен и представлен кислородными соединениями, в сильнощелочных ведет себя как анионогенный элемент, образуя растворимые комплексы с F<sup>-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> (например, Be (CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>2-</sup>). Бериллий — типичный редкий и рассеянный элемент с кларком 3,8-10<sup>-4</sup>%. Большинство его минералов образуется в условиях высоких температур, он накапливается в кислых магматических породах.

В биосфере Be преимущественно рассеивается. Только в корках выветривания бериллиевых месторождений обнаружены редкие фосфаты Be. В сильноокислых рудничных водах сульфидных месторождений интенсивность миграции Be повышается. Воды некоторых ртутных, медноколчеданных и других гидротермальных месторождений несколько обогащены Be. Особенно энергично он мигрирует при наличии в рудах пирита и флюорита (окисление пирита поставляет в воды серную кислоту, которая, взаимодействуя с флюоритом, дает фтористоводородную кислоту — энергичный агент разложения бериллиевых минералов). Осаждение Be из кислых растворов зоны окисления возможно в результате его сорбции гидроксидами железа. Из сильноокислых растворов при повышении pH до слабокислых и нейтральных значений Be осаждается фосфатным ионом. На этом щелочном *фосфатном* барьере D1, вероятно, он накапливался в древних корках выветривания. Повышено его содержание и в фосфоритах, ископаемых костях. Осаждение Be из вод связано с его сорбцией глинами, гидроксидами железа и другими тонкодисперсными минералами. Осадителем может быть и органическое вещество.

Биофильность Be низкая, для многих видов он ядовит. У животных при повышенном потреблении Be поражается костная система. Реагируют на его концентрацию и растения, однако для них он, вероятно, менее токсичен, так как на бериллиевых месторождениях отдельные виды содержат в золе до 1% этого металла.

Характерна слабая систематическая дифференциация Be по видам, родам и семействам растений. Более контрастно его распределение по их органам — накопление преимущественно в корнях.

Как и в других системах земной коры, в биосфере Be более похож на Al, чем на Mg и Ca. Наиболее энергично он мигрирует в ландшафтах влажных тропиков и субтропиков, накапливаясь в болотных почвах, о чем свидетельствуют его аккумуляции в некоторых углях — до 0,1 — 1,0% и

бокситов (особенно если в области сноса распространены гранитоиды и другие породы, обогащенные этим металлом). Распределение Ве в почвах фоновых ландшафтов мало контрастно. Так, в почвах России, Казахстана и Средней Азии его содержание обычно колеблется от 1,12 до 1,3-10<sup>-3</sup>%, в почвах Сибири от 0,2 до 0,710<sup>-3</sup>%; среднее содержание Ве в почвах Англии 0,27-10<sup>-3</sup>% (Ковалевский, Ковалевская; Ure, Varon). Наблюдается слабая тенденция к аккумуляции Ве в гумусовых горизонтах.

Подобно алюминию в аридных ландшафтах бериллий менее подвижен, чем в гумидных, он не участвует в испарительной концентрации и галогенезе.

В ноосфере Ве еще более рассеивается, чем в земной коре. Его соединения ядовиты (бериллиевая пневмония, бериллозы), что требует особых мер по технике безопасности при производстве этого металла. Загрязнение ландшафтов Ве — актуальная экологическая проблема, важная для городских, горнопромышленных и агроландшафтов. В районах бериллиевых месторождений встречаются почвы с повышенным содержанием этого элемента и травоядные животные болеют там бериллиевым рахитом.

Аквамарин, изумруд и другие минералы Ве известны с глубокой древности как драгоценные камни. Они добывались во многих странах, в том числе в Средней Азии и на Урале. Однако металлический бериллий был получен лишь в 1828 г. и только в 1930 г. началось его промышленное использование. Ныне Ве — металл атомной техники и электроники, сплавы с его добавлением применяются в самолетостроении, электротехнике.

**Цезий** — Cs (55; 132,905). Этот элемент обладает наиболее выраженными щелочными свойствами. И в химическом, и в геохимическом отношении он больше всего похож на Rb, его соли также легко растворимы, что, как и у Rb не влияет существенно на миграцию в биосфере. Катион Cs обладает наибольшим радиусом среди других простых катионов. А.Е. Ферсман подчеркивал исключительную склонность Cs к рассеянию, отмечал его нечетность — особенность, характерную именно для рассеянных элементов (нечетность порядкового номера, атомной массы, валентности, группы Периодической системы).

Кларк Cs 3,710<sup>-4</sup>%. Как и Rb, это элемент земной коры и кислых пород. Известны лишь два его минерала, оба крайне редкие. Крупные ионы Cs<sup>+</sup> изоморфно замещают K и Rb в полевых шпатах и слюдах. Среди щелочных металлов Cs отличается наименьшей интенсивностью водной миграции, он особенно легко переходит из природных вод в твердую фазу. Живое вещество не играет роли в его концентрации, не типичны и нерастворимые минералы. Поэтому единственным механизмом извлечения Cs из вод биосферы является сорбция глинистыми минералами. В ноосфере Cs пока используется слабо. При ядерных взрывах, авариях АЭС в ландшафты поступает очень опасный для здоровья радиоактивный <sup>137</sup>Cs, которого не знала биосфера, что используется для абсолютного датирования современных донных отложений (J.E.M.

Beurskens, H. Winkels и др.).

**Таллий** — Tl (81; 204,38). Это редкий и рассеянный элемент, наиболее тяжелый металл третьей подгруппы Периодической системы, химический аналог Al, Ga, In. Однако высшая валентность Tl (+3) не характерна для земной коры, во многих системах он ведет себя как щелочной металл — аналог Rb (их ионные радиусы одинаковы) и K. Но в отличие от щелочных металлов сульфид таллия (Tl<sub>2</sub>S) труднорастворим, что указывает не только на литофильность, но и на халькофильность элемента.

Кларк Tl 1x10<sup>4</sup>%, в изверженных породах почти все его атомы сосредоточены в полевых шпатах и слюдах, в которых таллий (Tl<sup>+</sup>) изоморфно замещает Rb и K. Все семь его минералов очень редкие.

Условия для существования трехвалентного Tl возникают только в резкоокислительной щелочной среде, например в пустынях, где в зоне окисления сульфидных руд обнаружен авиценнит (Tl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

Как и другие элементы конца Периодической системы (Pb, Hg, U), Tl ядовит для большинства организмов и, вероятно, характеризуется низкой биофильностью. Он используется для приготовления гербицидов, крысиного яда, его препараты применяются для уничтожения волос (депилирующие средства).

Таллий не концентрируется биогенным путем, хотя возможность существования организмов, адаптированных к нему, не исключается. Из природных вод Tl сорбируется углями, глинами, гидроксидами марганца, концентрируется при испарении. Зола некоторых углей Таджикистана, Киргизии, Сахалина, Донбасса, Урала содержат до 0,01 — 0,1% Tl. В углях наиболее обогащены им сульфиды железа. Таллий мог накопиться в эпоху углеобразования в результате сорбции его органическим веществом и осаждения на сероводородном барьере, но мог осаждаться и из подземных вод. Аккумуляцию Tl в углях связывают с его повышенным содержанием в породах питающей провинции.

Талассофильность Tl низкая, он не концентрируется в морской воде и в результате сорбции переходит в глинистые илы, марганцевые конкреции. При испарении морских вод в лагунах Tl осаждается вместе с K и Rb, калийные соли нередко обогащены этим металлом.

В ноосфере Tl используется в сельском хозяйстве (ядохимикаты), в фотоэлементах, сплавах, в нефтехимии, при изготовлении оптических стекол. Пока технофильность его низкая, близка к Rb. Основным источником Tl являются свинцово-цинковые гидротермальные руды. Человеческая деятельность усиливает тенденции, характерные для миграции Tl в земной коре — в ноосфере этот рассеянный элемент еще больше рассеивается.

**Слабоподвижные анионогенные элементы — Si, P, Ge, Sn, Sb, As**

При значительном разнообразии миграции геохимию этих элементов сближает анионогенность.

**Кремний** — Si (14; 28,085). После кислорода это второй по распространенности элемент земной коры, его кларк 29,5%. Химическая связь Si с кислородом исключительно прочна и почти не нарушается. Поэтому геохимия кремния — это во многом геохимия кремнезема ( $\text{SiO}_2$ ). Свободный кремнезем в форме кварца и его разновидностей составляет около 12% земной коры, 75% слагают полевые шпаты, слюды, амфиболы и другие силикаты и алюмосиликаты, для которых также характерна связь Si — O. Общее число минералов Si 432 (третье место после кислорода и водорода), в них он входит в состав кислородных тетраэдров, образуя группу  $\text{SiO}_4^{4-}$ . В тетраэдрах Si может замещаться алюминием, с чем связано существование большой группы алюмосиликатов. Геохимическая близость Si и Al впервые обоснована В.И. Вернадским в 1891 г. (ранее Al рассматривался вместе с другими катионами). Эти идеи произвели переворот в минералогии, а известный французский химик и металловед А. Ле Шателье тогда же назвал концепцию Вернадского гениальной.

*Кремний в биосфере.* Участие Si в биологическом круговороте и водной миграции значительно уступает таким менее распространенным, но более активным мигрантам, как Ca, Na, S. В живом веществе в среднем 0,2% Si, организмы в основном обеспечены этим элементом, хотя его дефицит и избыток не исключается. Известны организмы с кремнеземным скелетом — диатомовые водоросли, радиолярии, кремневые губки и др. Это все низшие формы, и в ходе эволюции кремневый скелет сменился известковым и фосфатно-кальциевым.

Дифференциация Si в *биосфере* значительна. Так, в холодных морях, озерах полярных стран накапливаются биогенные диатомовые и прочие кремнеземные илы, в то время как в тропических морях преобладают илы известковые, в которых содержание кремнезема низкое (в карбонатных породах — 2,45%). К биогенным кремнистым породам относятся также радиоляриты, спон-голиты, трепелы, опоки (все морского происхождения). Сильно обеднены Si соленосные породы, гипсы, доломиты, угли и другие осадочные породы. Обогащены им пески и песчаники. Мощные биогенные отложения диатомитов и других кремниевых пород указывают на важную роль в геологической истории биогенной миграции Si.

Кремний относится к слабым водным мигрантам, его минералы труднорастворимы. Все же воды, как правило, не насыщены кремнеземом, и он мигрирует в истинно растворенных или коллоидных формах, выпадая из раствора (частично биогенным путем) в форме геля кремнезема — опала. Последний со временем теряет воду и переходит сначала в халцедон, а затем в кварц. Соединяясь с гидроксидами железа и алюминия, кремнезем образует *глинистые минералы* — каолинит, монтмориллонит, нонтронит, палыгорскит и др. С осаждением кремнезема из подземных вод связано окремнение известняков,

песчаников, растительных остатков и т.д.

Кремний энергичнее мигрирует в ландшафтах влажных тропиков, тундры, тайги, слабее — в степях и пустынях. Образование в ландшафтах вторичных алюмосиликатов и кремнезема М.А. Глазовская относит к особой группе ландшафтно-геохимических процессов — алюмосиликатогенезу, хемогенному и биогенному опалогенезу.

Подвижность аморфного кремнезема возрастает с увеличением температуры, на что указывает обогащенность гидротерм растворенным кремнеземом. Растворимость  $\text{SiO}_2$  зависит и от pH, достигая максимума в сильнокислой и сильнощелочной среде. Поэтому кислые воды влажных тропиков часто имеют гидросиликатный состав, в ландшафтах образуются латерально-водородные кремниевые кирасы (силькриты), широко развитые во многих областях влажного тропического климата. В аридных районах Si мигрирует в содовых ландшафтах — содовых солончаках, солонцах, содовых озерах, что проявляется в окремнении гидроморфных почв, остатков древесины, костей животных и др. (В.А. Ковда, С. Стефенс и др.).

В *ноосфере* кремний — основной элемент строительства. Он входит в состав природных строительных материалов — песка, гравия, глины, а также бетона, силикатного кирпича, цемента. Менее значительно его использование в металлургии, керамической, оптической и других отраслях промышленности. Тонкая кварцевая пыль опасна для легких, с ней связано тяжелое заболевание шахтеров — силикоз. В последнее время особое внимание экологов обращено на асбест и другие волокнистые силикаты, содержание которых в жилых и рабочих помещениях опасно для здоровья. Вредна также запыленность воздуха в городах и во многих аридных ландшафтах (особенно пыльные бури). Таким образом, в техногенных ландшафтах Si часто избыточен, не исключается и его дефицит для человека.

**Фосфор** — P (15; 30,9737). В химии известны соединения фосфора разной валентности (+3, +5), но в земной коре преобладают соединения пятивалентного фосфора, главным образом труднорастворимые соли ортофосфорной кислоты ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ). Это ограничивает водную миграцию P, которая даже в абсолютном выражении менее интенсивна, чем у Cl и S, хотя кларк P больше - 9,310<sup>-2</sup>%.

Фосфор принимает важное участие в магматических процессах, мигрирует и в биосфере. С обоими процессами связаны крупные накопления, образующие промышленные месторождения апатитов и фосфоритов (Хибины в России, Каратау в Казахстане и др.). Известно около 200 его минералов — различных фосфатов. Наиболее распространены среди них фосфаты Ca и Mg, фосфаты полуторных окислов, комплексные полифосфаты.

*Фосфор в биосфере.* В гумидных ландшафтах кислого класса фосфор мигрирует и накапливается в озерах, болотах, пойменных почвах. В восстановительной обстановке болот на барьере D6 образуется фосфат Fe

— вивианит. Полифосфаты доступны для растений, многие металлы образуют с ними разнообразные комплексные соединения. Но доступны для растений только 10—20% P, что определяет его дефицитность в гумидных ландшафтах. В степных ландшафтах его запасы обычно выше, но подвижность в щелочной среде ниже и дефицит для растений сохраняется.

Фосфор — исключительно важный биоэлемент с высокой биофильностью. Он дефицитен для культурных растений и домашних животных. Фосфор входит в состав клеток, скелет позвоночных в основном состоит из фосфата кальция. Велика роль P в развитии нервной системы. Лишь небольшая часть подвижного P поступает в природные воды, т.к. он легко их покидает, входя в состав нерастворимых минералов или захватываясь организмами. Этим P напоминает K. С речным стоком в океан поступает основная часть P. Среднее его содержание в речных водах составляет 20—50 мкг/л. За год с суши в океан поступает примерно 30 млн. т, из которых 83% приходится на P в составе осадков и лишь 17% представлено растворимыми формами (В.С. Савенко и др.).

В биосфере важна биогенная миграция фосфора на далекие расстояния, которая осуществляется птицами, рыбами и другими животными. Так, птицы откладывают на океанических островах большие массы богатого фосфором гуано (например, крупные месторождения на островах Тихого океана).

Хотя и редко, но все же встречаются ландшафты, хорошо обеспеченные P, например на участке развития фосфоритов. Эти места отмечены пышной флорой. В геохимической истории подобные ландшафты, вероятно, играли важную роль в эволюции, были центрами видообразования, хорошего развития нервной системы.

*Фосфор в ноосфере.* Фосфор дефицитен в большинстве ландшафтов — от тундры до влажных тропиков, с чем связаны низкая урожайность и продуктивность животноводства. Поэтому в ноосфере широко применяются фосфорные удобрения. Важная роль P в развитии нервной системы определяет ряд проблем медико-геохимического характера.

Широкое применение фосфорных удобрений и высокое содержание в канализационных водах привело к нарушению глобального биогеохимического цикла фосфора, что вызвало важные геохимические и экологические последствия:

- перемещение P в виде руды и удобрений в развитые страны;
- обогащение P почв в сельскохозяйственных и промышленных районах;
- поступление P в водоемы из зафосфаченных почв. Особенно велики его потери при эрозии почв, что приводит к эвтрофикации водоемов, т.е. избыточному накоплению в их воде P, N и др. питательных биогенных элементов, ведущего к бурному развитию сине-зеленых водорослей, ухудшению качества воды, уменьшению содержания в ней кислорода, гибели рыбы и т.д. (по данным ЮНЕП, эвтрофированы 54% озер Германии и до 70% озер США);

— за индустриальный период сток общего Р с региональными водами возрос в 4,5 раза, при этом 75% прироста составляет Р канализационных вод (К.К. Эделынтейн);

— загрязнение почв и водоемов элементами-примесями фосфорных удобрений — F, As, Cd, редкоземельными элементами, Sr; при этом редкие земли, As, Cd поступают в количествах в сотни и тысячи раз больших, чем используются растениями, что ведет к нарушению биогеохимических циклов, загрязнению почв и сельскохозяйственной продукции.

**Олово** — Sn (50; 118,710). Кларк олова  $2,510^{-4}\%$ , это элемент гранитного слоя и силикатных осадочных пород, ультраосновные породы и известняки обеднены оловом ( $0,3 — 0,510^{-4}\%$ ). Почти все 24 минерала Sn образовались при высоких температурах и давлениях. Главное промышленное значение имеет касситерит ( $\text{SnO}_2$ ), меньшее — станнин ( $\text{Cu}_2\text{FeSn}_4$ ).

Геохимия Sn в *биосфере* изучена плохо. Установлена его слабая концентрация в глинах ( $0,6 — 1,010^{-3}\%$ ). Миграция Sn в почвах зависит от pH, оно образует комплексные анионы с кислородом и гидроксидом. По своему поведению в ландшафтах Sn сходно с Fe и Al, но активнее участвует в биогенной аккумуляции. Среднее содержание Sn в почвах  $0,1 — 1,110^{-3}\%$ . Фоновые содержания в золе растений слабо дифференцированы и в различных регионах колеблются от 1 до  $210^{-3}\%$  (Г. Шаклетт, П.В. Ивашов и др.), что определяет коэффициент биологического поглощения более 1.

По П.В. Ивашову, в гумидных ландшафтах концентраторами Sn являются сосна, ива, брусника, папоротники, рябина, спирея, малина и особенно осоки и зеленые мхи ( $0,03 — 0,1\%$  в золе). Концентрация возрастает в ряду: кустарники — деревья — травы — мхи, а по органам деревьев: листья (хвоя) — ветви — древесина — кора.

В аридных ландшафтах Sn накапливают саксаул, буюргун, боялыч и другие маревые, рдесты, осоки, а также лугово-болотные растения, в золе которых, по С.И. Сотниковой, до  $0,03 — 0,08\%$  олова, т.е.  $A_x = 10n — 100n$ .

Накопление Sn в растениях супераквальных и аккумулятивных ландшафтов свидетельствует о повышенном содержании в подчиненных позициях его подвижных форм, доступных для водных растений.

В *ноосфере* основное промышленное значение имеют россыпи касситерита, менее важны сульфидно-касситеритовые гидротермальные месторождения, еще менее — кварцево-касситеритовые руды. Все это магматогенные образования или их производные (россыпи). Характерны оловорудные пояса, простирающиеся на сотни и тысячи километров, примером которых служит Тихоокеанский пояс, включающий Дальний Восток России, Малайзию, Боливию и другие страны.

Олово — один из древнейших металлов цивилизации, оно добывалось еще за 4 тыс. лет до н.э. По сплаву меди и олова — бронзе получила наименование



целая историческая эпоха — «бронзовый век». Технофильность Sn высокая, больше, чем у Zn, Ni, Fe, S, и лишь немного меньше, чем у Си и РЬ.

Загрязнение ландшафтов Sn связано главным образом с цветной металлургией, гальваническим производством, лакокрасочной промышленностью, в выбросах и отходах которых КК Sn достигает десятков и сотен. К другим существенным техногенным источникам Sn относятся продукты сжигания бытового мусора, стоки машиностроительной и химической промышленности, канализации (сотни КК), ведущие к загрязнению донных осадков в городах и промышленных центрах.

**Германий** — Ge (32; 72,61). Этот элемент был предсказан Менделеевым («экасилиций») и через несколько лет, в 1886 г., открыт немецким химиком К. Винклером. Еще в начале XX в. Ge считался чрезвычайно редким элементом и норвежский геохимик и минералог И. Фохт в 1898 г. оценивал его распространенность в земной коре  $10^{-10}\%$ . В то время Ge не представлял практического интереса и не привлекал внимание геохимиков. Позднее выявилась возможность его использования в технике и был установлен кларк  $1,4 \cdot 10^{-4}\%$  (примерно такой же, как у Mo и W). Как и прогнозировал Менделеев, Ge во многом аналогичен Si. Это особенно характерно для магматических процессов, где он также четырехвалентен. В биосфере возможен переход четырехвалентного Ge в двухвалентное состояние, в котором он аналогичен Zn и  $Fe^{2+}$ , накапливается в некоторых сульфидах, железных рудах, в торфяниках и образовавшихся из них углях. Первым Ge в углях изучил В.М. Гольдшмидт, а в нашей стране в 30-х годах ценные исследования выполнил видный геохимик, ученик В.И. Вернадского В. А. Зильберминц.

Определения Ge в почвах и растениях немногочисленны. В почвах США, по Г. Шаклетту и др., в среднем  $1,1 \cdot 10^{-4}\%$  Ge; коэффициенты его биологического поглощения, по-видимому, немного больше 1.

В ноосфере получают Ge из углей и сульфидных руд. Хотя он применяется в новой технике (полупроводники), технофильность Ge довольно низкая, примерно такая же, как у V, Nb, Be, Al, т.е. в 1000 раз ниже, чем у Си, РЬ, Mo, Hg, Bi и других наиболее технофильных металлов. Техногенная геохимия Ge практически не изучена.

**Мышьяк** — As (33; 74,9216). Геохимия As во многом определяется летучестью его соединений при высокой температуре, поливалентностью. Наиболее распространены минералы трехвалентного (сульфиды) и пятивалентного (арсенаты) As, но известны также самородный мышьяк и минералы двухвалентного мышьяка. Общее число минералов 177, из них 90 образовались при высоких температурах и давлениях. Основное промышленное значение имеет арсенопирит ( $FeAsS$ ). Кларк As  $1,7 \cdot 10^{-4}\%$ .

*Мышьяк в биосфере.* Биофильность As высокая — близка к Ca и K и больше, чем у большинства металлов, но существенно меньше, чем у Cl, Br, S, P, т.е. биофильных анионогенных элементов.

В кислородных водах наиболее распространенной подвижной формой являются соединения пятивалентного мышьяка ( $H^+AsO_4^-$ ), в бескислородных — арсениты, где он трехвалентен и более токсичен.

Мышьяк концентрируется на сорбционных геохимических барьерах, с которыми связаны его повышенные содержания в глинах, гидроксидах железа и органических веществах. С фульвокислотами он образует устойчивые комплексы, подвижные в кислой среде. Арсенаты Са и Mg малорастворимы, возможно их осаждение из кислых и слабокислых вод на карбонатном барьере.

По И.О. Бурцевой и др., фоновое содержание As в почвах  $710^4\%$ , т.е. в 3 — 5 раз выше кларка. Как показали исследования Г.В. Мотузовой на Кавказе, As хорошо адсорбируется гидроксидами Fe, илом, накапливается в тяжелых минералах (до нескольких сот КК). В профиле бурых лесных оподзоленных почв его перераспределение типично элювиально-иллювиальное, он не накапливается в гумусовых горизонтах. На рудных полях сульфидных месторождений, в районах молодого вулканизма почвы местами содержат до 0,5 — 1% As.

В сухой массе наземных незагрязненных растений содержание As в среднем 1 —  $2 \cdot 10^4\%$  (Кабата-Пендиас, Пендиас), т.е.  $10 — 15 \cdot 10^4\%$  в золе. Это дает средний КК в диапазоне 5 — 10. Однако КК в растениях Приморья не превышает 0,2 — 0,3 (А.И. Иванова). Более активно поглощают As водные растения, мхи и лишайники. Он также накапливается в донных отложениях, что подтверждает активную миграцию в гумидных ландшафтах.

В аридных ландшафтах As слабоподвижен, но в содовых водах его подвижность как анионогенного элемента возрастает, он мигрирует в солонцовых ландшафтах, в которых накапливается растениями (В.П. Иванчиков).

*Мышьяк в ноосфере.* Мышьяк — один из приоритетных токсикантов, технофильность его высокая, как у Р и Са. Источниками поступления As в ландшафты служат металлургические заводы, горнообогатительные фабрики, химические заводы по переработке серы и фосфора, сжигание угля и нефти, пестициды, моющие средства. Вокруг сульфидных месторождений и обогатительных фабрик содержание As в водах, почвах и донных отложениях возрастает в десятки и сотни раз, но ареалы загрязнения, как правило, не велики, т.к. As связывается глинами, гидроксидами Fe и Al, органическим веществом. Мышьяк загрязняет воздух промышленных городов, концентрируясь в наиболее подвижной субмикронной паро-газовой фракции аэрозолей (А.З. Миклишанский).

Региональное загрязнение As связано с применением пестицидов и фосфорных удобрений. Применение гербицида арсенита натрия приводит к загрязнению водоемов, особенно донных отложений — до  $50 \cdot 10^{-3}\%$  (Мур, Рамамурти). Типично загрязнение почв и илов рисовых систем, где обычно используются мышьяксодержащие препараты. Поэтому зерно риса нередко содержит повышенные концентрации As — до 100 —  $200 \cdot 10^4\%$  в сухой массе. Мышьяк концентрируют также кукуруза, шпинат, салат-латук, некоторые грибы (А. Кабата-Пендиас и Г. Пендиас).

Повышенные дозы As вредны для здоровья, вызывая токсикозы,

нервные расстройства, болезни почек и дыхательных путей. Биоиндикатором загрязнения является содержание As в волосах, определение которого используется при оценках экологического состояния окружающей среды.

**Сурьма** — Sb (51; 121,75). Кларк Sb —  $5 \times 10^{-5}\%$ . В магме и биосфере она рассеяна, концентрируясь в гидротермальных месторождениях и техногенезе. Сурьмяные и сурьмяно-ртутные месторождения образуют рудные пояса, простирающиеся на сотни километров (например в Средней Азии).

В геохимическом отношении Sb во многом сходна с As. В природе обычно ее валентность +3, реже +5. Геохимия Sb в ландшафтах изучена слабо, известна ее концентрация в углях, глинах и связь с гидроксидами Fe.

Сведения о распространенности Sb в фоновых почвах немногочисленны. По К. Ведеполу и А. Кабата-Пендиас, среднее содержание Sb в почвах мира  $0,9 - 1,0 \cdot 10^{-4}\%$ , т.е. в 2 раза больше кларка литосферы. По В. А. Петрухину и др., оно составляет  $210^{-4}\%$ . В сухом веществе растений, по Г. Боуэну, содержится  $0,0610^{-4}\%$  сурьмы и примерно  $1,2 \cdot 10^{-4}\%$  в золе, что дает средний коэффициент биологического поглощения  $0,6 - 1,3$ .

Технофильность Sb высокая ( $1 \cdot 10^9$ ), такая же, как у Cu и Pb. Основные техногенные источники — цветная металлургия, горнообогатительные фабрики, производство цемента, кирпича, сжигание угля.

Сурьма вместе с Cr, В, Cu относится к классу умеренно опасных веществ. В выбросах она, как и As, находится преимущественно в парогазовой фазе (60 — 70%) и хорошо мигрирует воздушным путем. В городах по интенсивности выпадения из атмосферы Sb занимает третье место — после W и Cd (Ю.Е. Саг). В почвах на участках рудной минерализации и в техногенных аномалиях содержание Sb достигает 100 — 200 КК, а в растениях —  $5010^{-4}\%$  сухой массы (Г. Шаклетт). Таким образом, контрастность рудогенной и техногенной миграции Sb очень велика. Среди культурных растений установлена концентрация Sb в капусте, корнях ячменя и льна.

## **ХАЛЬКОФИЛЬНЫЕ И СИДЕРОФИЛЬНЫЕ ВОДНЫЕ МИГРАНТЫ**

**Катионогенные элементы, подвижные и слабоподвижные в окислительной и глеевой обстановках, инертные в восстановительной сероводородной среде — Zn, Cu, Ni, Pb, Cd, Jn, Hg, Ag, Bi**

Эти элементы имеют общие особенности строения атомов, концентрируются вместе с серой в гидротермальных месторождениях. В.М. Гольдшмидт назвал такие элементы (кроме Ni) халькофильными — с выраженным сродством к сере. Для халькофилов характерны неионные связи, поэтому ионная концепция и понятие о радиусах ионов для анализа их миграции значительно менее применимы, чем при изучении геохимии литофилов. Все халькофильные металлы обладают большой способностью к концентрации в глубоких частях земной коры — поясе гидротермальных процессов. В биосфере они в основном рассеяны, многие сильно ядовиты (особенно Hg, Pb, Cd). Это обусловило острые проблемы загрязнения ноосферы халькофилами.

**Цинк** — Zn (30; 65,39). Кларк Zn  $8,3 \cdot 10^{-3}\%$ . Известно 66 его минералов, важнейшие из них — сфалерит (ZnS) и смитсонит (ZnCO<sub>3</sub>). Основные изверженные породы слабо обогащены Zn (8 —  $12 \cdot 10^{-3}\%$ ), кислые — обеднены ( $4 — 6 \cdot 10^{-3}\%$ ).

*Цинк в биосфере.* Биофильность Zn наивысшая среди халькофильных металлов, она лишь немного ниже, чем у K и Ca, превосходит Mg и Na. Валентность Zn постоянная, и поэтому главное влияние на его миграцию оказывают изменение щелочно-кислотных условий и сорбционные процессы. Существенно также значение гидролиза и комплексообразования.

В почвах со слабощелочной реакцией Zn малодоступен растениям. Поэтому, например, дерново-карбонатные почвы на известняках нуждаются в цинковых микроудобрениях. Бедны Zn и песчаные почвы. В Калифорнии в таких районах известна «розеточная болезнь» у плодовых деревьев, полностью излечиваемая применением цинковых удобрений. Дефицитом Zn там обусловлены также болезни грецкого ореха, тунга, кукурузы. Болеют организмы и от избытка Zn.

В поверхностных водах среди микроэлементов Zn занимает второе место после Mn. По С.Л. Шварцеву, воды зоны гипергенеза содержат в среднем 20—40 мкг/л Zn, по Муру и Рамамурти в незагрязненных пресных водах растворено от 0,5 до 15 мкг/л Zn. Формы миграции Zn разнообразны. В кислых и слабокислых водах гумидных ландшафтов он мигрирует в виде катиона Zn<sup>2+</sup>, в виде гидроксокатиона ZnOH<sup>+</sup>, в органо-минеральных комплексах с гуминовыми и фульвокислотами. В почвах здесь выше доля его растворенных форм (до 40 — 60%). В некоторых ландшафтах отмечены анионные формы миграции. В щелочных водах аридных ландшафтов Zn менее подвижен из-за плохой растворимости карбонатных соединений. В аридных и горных областях резко возрастает (до 80 — 90%) доля взвешенных форм миграции Zn, среди которых существенны поверхностно-сорбированные формы на глинистых частицах, гидроксидах Fe, Mn, органических коллоидах.

Высокая биофильность и подвижность в природных водах определили важное физиологическое значение Zn для человека, животных и растений. Цинк участвует в углеводном и белковом обмене, окислительных процессах, связан с деятельностью ферментов и гормонов, является составной частью многих

энзимов, участвует в синтезе РНК и ДНК. Относительно много его в печени, половых органах, мышцах, костях, в яде змей.

Среднее содержание Zn в поверхностном горизонте почв различных стран 6 — 710<sup>3</sup>% (А. Кабата-Пендиас, Г. Пендиас, В.А. Петрухин и др.), т.е. немного меньше кларка. Адсорбция Zn минеральными и органическими коллоидами, биогенная аккумуляция определили биоаккумулятивное и элювиально-иллювиальное распределение его в лесных почвах. Биогенная аккумуляция валового ( $R = 1,5 — 3$ ) и подвижного ( $R = 2 — 5$ ) Zn в гумусовых горизонтах лесостепных и степных почв установлена Н.С. Касимовым и О.А. Самоновой. В целом в нейтральных и слабощелочных почвах он малоподвижен. В соляных озерах и солончаках возможна его слабая испарительная концентрация. В сероводородной среде Zn осаждается на *сульфидном барьере* В. Наибольшее влияние на миграцию Zn в почвах оказывает содержание оксидов железа и алюминия, глинистых минералов (*сорбционный барьер* — G), *биогеохимический барьер* и величина pH (*щелочной барьер* — D).

Концентрируют цинк береза, осина, салат-латук, сахарная кукуруза, мхи, лишайники, некоторые водные растения. На цинковых месторождениях растет особая «галмейная» флора. Между содержаниями Zn в растениях и обогащенных им почвах для большинства видов существует прямая зависимость (безбарьерное поглощение, по А.Л. Ковалевскому). Интенсивность поглощения Zn растениями выше на кислых почвах, где он находится главным образом в катионной форме ( $Zn^{2+}$ ).

*Цинк в ноосфере.* В силу своей подвижности Zn является одним из наиболее распространенных загрязнителей окружающей среды. Поступление Zn от техногенных источников в семь-восемь раз больше, чем от природных — эрозии и дефляции почв, с растительной продукцией, ионным стоком. Почти половина цинка поступает при добыче и переработке цветных и черных металлов, сжигании древесины и отходов. Технофильность цинка высокая (4-Ю<sup>8</sup>), но все же немного ниже, чем у других цветных металлов.

Техногенные аномалии цинка в почвах, растениях и донных отложениях контрастны и занимают значительную площадь. По контрастности аномалий в твердофазных выпадениях ( $K_c = 100 — 200$ ) он занимает пятое место после W, Cd, Sb и Hg, опережая такие приоритетные загрязнители, как Pb, Cr и Ni (Ю.Е. Саэт, Р.С. Смирнова). В почвах и донных отложениях аномалии менее контрастны, что связано с подвижностью Zn в ландшафтах и его миграцией за пределы аномальных зон ( $K_c = 5 — 10$ , хотя локально встречаются и более высококонтрастные аномалии).

**Медь** — Cu (29; 63,546). В земной коре Cu находится в одновалентном ( $Cu^+$ ), двухвалентном ( $Cu^{2+}$ ) и самородном состоянии ( $Cu^0$ ). В биосфере наиболее распространены соединения двухвалентной меди. Медь образует 198 минералов, среди которых в земной коре преобладают

сульфиды (халькопирит, халькозин, ковеллин и др.). Поливалентность определяет большое влияние окислительно-восстановительных условий на миграцию и концентрацию Cu. Важнейшим осадителем Cu из вод служит сероводород, она накапливается в восстановительной обстановке (*сероводородный* — В, *глеевый* — С геохимические барьеры). Сульфиды Cu труднорастворимы, что имеет огромное геохимическое значение: осаждение Cu сероводородом широко распространено и привело к образованию крупных месторождений и мелких концентраций. На ряду с сульфидами среди ее минералов характерны силикаты, фосфаты, карбонаты (малахит, азурит) и сульфаты. Медь — один из наиболее геохимически изученных элементов, ее кларк  $4,710^{-3}\%$ , повышено содержание в основных и средних породах, понижено — в карбонатных.

*Медь в биосфере.* Среди металлов Cu — один из лучших комплексообразователей. Из неорганических комплексов преобладают  $\text{CuOH}^+$  и  $[\text{Cu}(\text{OH})_2]^0$ , в присутствии органических веществ образуются прочные фульватные и гумат-ные органоминеральные комплексы (П.Н. Линник, Б.И. Набиванец; Y.O. Nriagu и др.). Важна роль коллоидной миграции. Обладая хорошими адсорбционными свойствами, Cu легко сорбируется из вод глинистыми и органическими коллоидами, гидроксидами железа и марганца (*сорбционные барьеры* — G). Особенно высоким сорбционным средством к Cu обладает двуокись Mn, с чем связано накопление Cu в марганцевых конкрециях, пленках, дендритах (до нескольких десятков КК). Адсорбция на коллоидах определяет преобладающее значение (50 — 80%) взвешенных форм миграции Cu в реках, хотя в равнинных реках значительна роль и растворенных форм.

В кислых водах наиболее часты катионные формы двухвалентной меди ( $\text{Cu}^{2+}$ ), в слабокислой и нейтральной среде часть Cu находится в виде гидро-ксокомплекса  $[\text{CuOH}]^+$ , в щелочных водах образуются карбонатные анионные комплексы  $[\text{Cu}(\text{CO}_3)_2]^{2-}$ .

Биофильность Cu значительная, больше, чем у многих тяжелых металлов (0,04). В растениях она способствует синтезу белков, фотосинтезу. Среднее содержание Cu в золе растений континентов 20 —  $2510^{-3}\%$ , или 10 — 15 мг/кг на сухое вещество (В.В. Добровольский, А. Кабата-Пендиас, Н. Bowen, В.А. Петрухин и др.). Это соответствует 4 — 5 КК, что определяет возможность ее биогенной аккумуляции в почвах. Больше Cu в бобовых, сложноцветных и лишайниках, меньше — в деревьях, злаках, однако дифференциация по родам и видам не велика. Так, в золе растений различных семейств Казахстана кларки концентрации Cu колеблются от 1 до 2,5 — 3.

Фоновые содержания Cu в почвах обычно меньше кларка и для валовой формы составляют 20 — 30 мг/кг (Кабата-Пендиас, Петрухин и др.).

У животных Cu участвует в кроветворении, входит в состав ферментов. Кровь моллюсков, пауков, раков и некоторых других беспозвоночных голубая, ее красящий пигмент гемоцианин содержит Cu.

Дефицит и избыток Си установлен и у растений, и у животных.

Наиболее энергично Си мигрирует в *сернокислых ландшафтах*, например, на участках зон окисления сульфидных руд, где образуется ее легкорастворимый сульфат — медный купорос ( $\text{CuSO}_4$ ). Поэтому здесь распространены купоросные ручьи и озера с водой зеленовато-голубого цвета, рН 1,5 — 3,5, содержанием Си до 20 мг/л (например, в районе Гайского месторождения на Южном Урале, рудопроявления Жорга в Центральном Казахстане и др.). Однако такая миграция непродолжительна: уже на расстоянии нескольких сот метров сернокислые воды нейтрализуются и на *щелочном барьере* D1 — D2 осаждаются вторичные минералы Си. Она также сорбируется глинами, гидроксидами марганца, гумусом (*сорбционный барьер* G1 — G2). В результате образуются аномалии Си в почвах, континентальных отложениях, растениях. Медь здесь активно вовлекается в биологический круговорот, появляются организмы, обогащенные Си и другими халькофильными металлами. Однако контрастность биогеохимических аномалий Си у большинства видов растений, как правило, невелика, т.к. в пределах аномальных зон они поглощают Си по барьерному типу — высокие содержания в почвах и породах не сопровождаются адекватным увеличением ее содержания в растениях (А.Л. Ковалевский). Лишь отдельные виды поглощают Си по безбарьерному типу — полевица белая, кровохлебка, вейник, узлы стеблей и корни трав, кора березы и лиственницы, мхи и лишайники (М.А. Глазовская, А.Л. Ковалевский).

В *гумидных ландшафтах* со слабокислыми водами миграция Си значительно слабее из-за невысокой ее подвижности в кислородных водах, активной сорбции органическим веществом и глинистыми частицами. Медь здесь частично выщелачивается из почв, в почвах подзолистого ряда установлено элювиально-иллювиальное ее распределение, особенно характерное для подвижных воднорастворимых, органо-минеральных, непрочносор-бированных форм (для валовых содержаний R обычно не более 1,5, для подвижных форм — 1,5 — 2,5).

Систематическое положение растений слабо влияет на поглощение Си. Исследования М.А. Мальгина на Алтае показали, что в древесных и травянистых растениях содержания Си близки (соответственно в среднем для листьев 8,4 и 9,1 мг/кг на сухое вещество). Среди деревьев и кустарников слабыми концентраторами (примерно в 1,5 раза) являются калина обыкновенная, береза бородавчатая, осина обыкновенная, а среди трав — виды из семейств лютиковых (борец высокий, пион уклоняющийся, лютик едкий) и лилейных (чемерица белая, купена лекарственная).

Особенно бедны Си торфяники, почвы на флювиогляциальных и аллювиальных песках. Например, в Белорусском Полесье содержание Си в почвах не превышает 10 мг/кг, что в 5 раз меньше кларка литосферы. В таких ландшафтах животные и растения болеют, эффективны медные удобрения и медная подкормка. На осушенных торфяниках из-за дефицита Си развивается «белая чума» (хлороз, подсыхание листьев и другие симптомы), которую ликвидируют медные удобрения.

В степных и пустынных ландшафтах с нейтральными и щелочными водами и почвами Си малоподвижна. Это определяет более высокие ее содержания в черноземах и каштановых почвах. Так, в черноземах Среднерусской возвышенности, Казахстана, Западной Сибири и Алтая Си в 3 — 4 раза больше, чем в Полесье. Распределение Си в степных почвах равномерное, иногда отмечается слабая биогенная аккумуляция ( $R_{1,3} = 1,3 — 1,5$ ) и сорбция подвижных форм в гумусовом горизонте. В солонцах установлена ее концентрация в иллювиальных (солонцовых) горизонтах (В.В. Добровольский, Н.С. Касимов и др.).

В ландшафтах кальциевого класса латеральная миграция Си слабая. В содовых ландшафтах (лугово-болотных, солонцовых, солончаковых) подвижность Си возрастает, она активнее участвует в биологическом круговороте, появляются растения-концентраторы меди — полыни, некоторые виды маревых, она начинает накапливаться в почвах подчиненных ландшафтов. Так, в содово-солончаковых ландшафтах на юго-западе Центрального Казахстана коэффициент латеральной дифференциации (L) валовой Си достигает 5 — 8, а подвижной — 8 — 15 (Н.С. Касимов). При этом, как показали исследования в заповеднике «Михайловская целина», баланс форм нахождения меди в подчиненных лугово-болотных почвах по сравнению с автономными черноземами и каштановыми почвами изменяется в сторону уменьшения сорбированных (с 55 — 60% до 20%) и возрастания органо-минеральных форм Си (с 35 — 40% до 75%).

*Медь в ноосфере.* Медь — один из древнейших и важнейших металлов цивилизации, с очень высокой технофильностью (1-Ю<sup>9</sup>). Источники поступления Си в ландшафты — разработка сульфидных медных месторождений, производство цветных металлов, электротехническая промышленность, городские сточные воды, медные биоциды. Она является одним из основных поллютантов.

По сравнению с другими элементами глобальный баланс меди один из наиболее сильно измененных техногенезом. По расчетам А.Х.Остромогильского и др., в 1990 г. поступление Си в океан с речным стоком и из атмосферы достигло 300 тыс. т/год, из которых треть антропогенного происхождения. Как Fe, Mn, Zn и Cr, Си большей частью связана с крупнодисперсным аэрозолем (А.З. Миклишанский). Поэтому дальность атмосферного переноса Си от техногенных источников, как правило, невелика и составляет первые километры, в пределах которых она накапливается в верхних горизонтах почв и растениях.

Таким образом, наиболее контрастные техногенные аномалии образуются в компонентах, обогащенных подвижными формами Си: атмосферных осадках, поверхностных водах, растениях. В почвах и донных отложениях Си концентрируется как в валовой, так и подвижной формах. В донных отложениях зоны влияния промышленных городов образуются техногенные потоки рассеяния. По Ю.Е. Саету и Е.П. Янину, аномалии Си в них имеют среднюю контрастность — Кс 5 — 20, увеличиваясь до 25 — 30



в городах с тяжелым машиностроением, электротехнической и химической промышленностью.

В агроландшафтах медные препараты используются для борьбы с вредными насекомыми. Они широко применяются для опрыскивания виноградников, что создает опасность медного загрязнения почв, растений и вод. В Молдове для борьбы с медным загрязнением Н.Ф. Мырлян предложил создавать на пути миграции сульфатов Си искусственные карбонатные геохимические барьеры.

**Никель** — Ni (28; 58,69). Кларк Ni 5,8-10<sup>-3</sup>%, это сидерофильный элемент земных глубин. Из 53 его собственных минералов большинство образовалось из магм и гидротерм. Наиболее высокие содержания Ni в ультраосновных породах (20 — 30 КК), в кислых породах его мало (0,1 — 0,3 КК). Среди осадочных пород больше в глинах и сланцах (1 — 2 КК) и значительно меньше в песчаниках, известняках и доломитах (0,1 — 0,3 КК). В земной коре он образует силикаты, карбонаты, оксиды, сульфиды и арсениды. При выветривании сорбируется глинами, оксидами Fe и Mn.

*Никель в биосфере.* Биофильность Ni довольно низкая, но все же больше, чем у его главного спутника — Fe. Среднее содержание Ni в золе наземных растений близко к его кларку в литосфере или немного ниже (3 — 5-10<sup>3</sup>%). В фоновых условиях систематическое положение слабо влияет на поглощение Ni растениями.

В биосфере наиболее распространены соединения, в которых он находится в форме катиона Ni<sup>2+</sup>. В сильнощелочной окислительной среде возможна и более высокая степень окисления +3. Никель обладает средними комплексообразующими свойствами, в основном образуя комплексы с низкомолекулярными органическими веществами. Из вод Ni<sup>2+</sup> адсорбируется гидроксидами Fe и Mn, глинистыми илами. В поверхностных водах подавляющая часть Ni переносится во взвешенном состоянии, в озерах и водохранилищах существенное значение приобретают и растворенные формы. Например, в Волжских водохранилищах доля растворенных форм достигает 50 — 70%.

В почвах мира содержание Ni примерно в 1,5 — 2,5 раза меньше кларка и, по Х. Шаклетту и Дж. Борнгену, составляет в среднем 2-10<sup>3</sup>%. Интервал фоновых содержаний 1,5 — 510<sup>3</sup>% или несколько выше. Сумма подвижных форм обычно не превышает 20 — 30% от валового содержания.

*В гумидных ландшафтах* Ni мигрирует слабее, чем многие другие тяжелые металлы из-за его связывания глинами, оксидами Fe и Mn, органическим веществом и сравнительно малой доли подвижных форм. Содержание Ni в ландшафтах зависит от литологии пород, меньше всего Ni (0,2—0,3 КК) в таежных ландшафтах на песках (Мещера, Полесье).

Коэффициенты биологического поглощения в растениях обычно меньше 1, что определяет отсутствие или слабую биогенную аккумуляцию его в верхних горизонтах почв. Деревья богаче Ni, чем травы (за исключением лишайников). По И.Г. Побе-динцевой, среднее содержание Ni в золе трав Тульских засек 5,1-10

<sup>3</sup>%, а в золе деревьев — 11-10<sup>3</sup>%. Слабыми концентраторами являются сосна, дуб, береза, осина.

В профиле почв как валовой, так и подвижный Ni распределены не контрастно, лишь в иллювиальных горизонтах местами он слабо накапливается (R обычно не более 1,5). Латеральная миграция более контрастна: Ni выносятся из кислых почв и может накапливаться в донных отложениях местных водоемов (L = 1,5 — 3).

На ультраосновных породах формируются природно-аномальные «никелевые» ландшафты. В почвах и породах здесь содержится до 20 — 30 КК Ni, растения его интенсивно поглощают, что может закрепляться наследственностью. Так, в ландшафтах на ультраосновных породах Восточной Кубы особенно сильными концентраторами Ni являются эндемичные виды растений (М. Больо). Коэффициенты биологического поглощения здесь почти на порядок больше, чем в ландшафтах с околочларковыми содержаниями металла. Радиальная дифференциация Ni в ландшафтах ультраосновных массивов носит ярко выраженный лито-генный характер — с максимумом в почвообразующей породе. Латеральная миграция в этих ландшафтах малоконтрастна (И.П. Гаврилова, И.Г. Побединцева).

*В степных и пустынных ландшафтах* содержание Ni в почвах также определяется специализацией почвообразующих пород и, как правило, близко к кларку. В нейтральной и слабощелочной среде он малоподвижен, в растениях не накапливается (КК = 0,3 — 0,7). Однако некоторые древесные породы (береза, сосна), как и в гумидных ландшафтах, обогащены Ni (КК = 1,2 — 1,5). В черноземах, каштановых почвах и солонцах Ni (особенно ЭДТА-растворимые формы) слабо концентрируется в иллювиальных текстурных и карбонатных горизонтах (R = 1,2 — 1,8). Латеральная дифференциация Ni в степях и пустынях слабая. На возможность более активной миграции в сильнощелочной среде (возможно в форме [Ni(OH)<sub>3</sub>]<sup>-</sup>) указывает его аккумуляция (КК = 2 — 3) в некоторых видах растений на солонцах (Т.М. Белякова, А.Н. Гусейнов).

*Никель в ноосфере.* Никель токсичный и канцерогенный элемент у животных. Он влияет на поглощение железа и кроветворение, связывается в ферментах. Избыток элемента отрицательно влияет на печень и почки, вызывает профессиональные раковые заболевания.

Источником Ni служат добыча сульфидных и силикатных никелевых руд, производство сплавов и гальваника, химическая промышленность, производство аккумуляторов, сжигание мазута и др. В последние десятилетия производство и потребление Ni опережало рост населения. Техногенная эмиссия на 180% превышает природную поставку никеля с эрозией, дефляцией, речным стоком, что делает его одним из опасных загрязнителей.

Воздушная миграция техногенного Ni ограничивается его преимущественной концентрацией в средне- и крупнодисперсном аэрозоле. Поэтому в рядах зональности выпадений из атмосферы, по Ю.Е. Саету, техногенные аномалии Ni характерны для внутренних зон вокруг источника

загрязнения в радиусе 2 — 3 км.

Контрастность техногенных аномалий Ni в воздухе, атмосферных осадках, поверхностных водах, донных отложениях и почвах, как правило, меньше, чем у других тяжелых металлов и составляет п — 10п (табл. 30.2). В техногенных ландшафтах максимальные содержания установлены в донных отложениях городов с многопрофильной, особенно химической, промышленностью, водотоках, дренирующих свалки промышленных и бытовых отходов, где Кс достигает нескольких десятков единиц. В отличие от фоновых вод, в которых Ni мигрирует в основном со взвесью (50 — 70%), в техногенных ландшафтах доля взвеси уменьшается до 30 — 40% (Е.П. Янин, Ю.Е. Саэт). Так, в г. Тольятти вокруг азотных заводов установлены контрастные техногенные ореолы растворенного Ni в снеговых водах.

Никелевые» города — Мончегорск, Норильск, Орск, а также центры черной металлургии, тяжелого машиностроения и химической промышленности — Донецк, Запорожье, Актюбинск, Мариуполь, Тольятти (в Канаде — Садбери и др.). По А.В. Дончевой, вокруг комбината «Североникель» в радиусе 3 — 5 км сформировались техногенные модификации северотаежных ландшафтов с содержаниями Ni, превышающими фоновые значения в десятки и сотни раз. Это ведет к угнетению растений, почвенной мезофауны и микроорганизмов. Воздействие комбината на ландшафты проявляется в радиусе 15 — 18 км.

**Свинец** — Pb (82;207,2). Кларк Pb 1,6-10<sup>-3</sup>%, он тяготеет к верхней части земной коры — гранитному и осадочному слоям. Свинец типичный халько-фильный элемент, известно около 80 его минералов — сульфидов (галенит — PbS), сульфатов (англезит — PbSO<sub>4</sub>), карбонатов (церуссит — PbCO<sub>3</sub>) и др. В соединениях Pb находится в двух- и четырехвалентной формах, в биосфере более распространена первая.

*Свинец в биосфере.* Как и у других тяжелых металлов, миграция Pb тесно связана с щелочно-кислотными условиями. В нейтральной и щелочной среде его соединения [Pb(OH)<sub>2</sub>]<sup>0</sup>, [Pb(OH)<sub>3</sub>]<sup>-</sup> малоподвижны, в кислой среде он хорошо мигрирует в катионной форме. Свинец легко образует комплексные соединения с серо-, фосфор-, кислород- и азотсодержащими лигандами. Среди подвижных неорганических лигандов преобладает [PbOH]<sup>+</sup>, а органических — лимоннокислые и в меньшей степени фульватные комплексы (Линник, Набиванец). Значительную опасность для водных организмов представляет метилирование свинца — превращение минеральных его форм в более подвижные и токсичные органические в процессе мобилизации из донных отложений.

В природных водах преобладает взвешенная форма Pb, среднее содержание которой в поверхностных водах, по Л.В. Бурцевой и др., составляет 150 — 180 мг/кг, а растворенной лишь 1,5 — 2,0 мкг/л.

В золе наземных растений в среднем 3 — 410<sup>3</sup>% Pb, что равно 2 — 2,5 КК и примерно в 2 — 4 раза выше, чем считалось 20 — 30 лет назад. Коэффициенты биологического поглощения в фоновых ландшафтах обычно близки или немного превышают единицу. На обогащенных Pb

породах биогенное накопление выше, при этом корни и кора деревьев поглощают его по безбарьерному типу, а хвоя, ветви и ствол — по барьерному.

Кларк Pb в почвах легкого гранулометрического состава составляет примерно 10 мг/кг, в суглинистых и глинистых — 20 — 25 мг/кг, что немного выше кларка литосферы. В почвах он связан с глинистыми минералами, гидроксидами Fe, Mn и Al, органическим веществом, карбонатами. Среди тяжелых металлов он наименее подвижен.

В гумидных ландшафтах свинец мигрирует в кислой среде в виде истинно растворимых катионных форм, со взвесями, коллоидами и органическим веществом и более доступен растениям. По Д.С. Голоду, в сухой фитомассе лесных растений Белоруссии содержание Pb в несколько раз выше (7 — 15 и 2 мг/кг) среднего для растений континентов, по А. Кабате-Пендиас. Концентрируют Pb лишайники, мхи, плауны, а среди деревьев — ель, береза, осина, дуб, сосна, особенно их корни, кора и старые ветви. В лесах биогенная аккумуляция Pb ведет к его накоплению в опаде, в меньшей степени — в гумусовом горизонте почв. В профиле подзолистых почв установлена слабая биогенная, иногда элювиально-иллювиальная дифференциация металла. Как правило, коэффициенты радиальной дифференциации его валовых форм в гумусовых и иллювиальных горизонтах не превышает 1,5 — 2, а подвижных — 2 — 3. По Elspar, в бурых лесных почвах Германии обменные формы Pb составляют 2 — 3%, 40 — 45% — органо-минеральные, силикатные и прочно-сорбированные формы — 50 — 55%. Это определяет менее активную, по сравнению с другими тяжелыми металлами, радиальную и латеральную миграцию Pb в гумидных ландшафтах. Основные геохимические барьеры для Pb — щелочной, сорбционный (гидроксиды Fe и Mn), в меньшей мере — биогеохимический.

В степях и пустынях миграция Pb затруднена образованием слабо растворимых карбонатов. На карбонатном фоне биогеохимическая специализация по семействам, родам и видам выражена слабо. Только злаки (типчак, ковыль сарептанский и др.) и полынь холодная концентрируют Pb (3 — 5 КК). Минимальны содержания в растениях семейства маревых (Н.Н. Васильева, Н.С. Касимов). Это определяет его слабую биогенную аккумуляцию в гумусовых горизонтах степных почв ( $R^{\wedge} = 1,2 — 1,5$ ;  $R_{\text{нотв}} = 1,5 — 2$ ). В катене из типичных черноземов и торфяно-глеевых почв на покровных суглинках в гумусовых горизонтах преобладают органо-минеральные формы Pb. В карбонатных горизонтах резко увеличивается доля легкоподвижных водорастворимых и карбонатных форм, что создает резерв для их мобилизации при сезонном подкислении среды за счет уголекислоты. В подчиненных почвах накапливаются непрочносорбированные формы, указывая на латеральную миграцию Pb в коллоидной и взвешенной формах ( $B_{\text{подв}} = 2-3$ ).

Дефицит Pb в биосфере не известен, избыток (сотни и тысячи КК) характерен для ландшафтов рудных месторождений, где образуются многочисленные сульфаты, карбонаты, фосфаты, оксиды и другие

вторичные его минералы. В больших количествах Рb ядовит, причем низшие животные менее чувствительны, чем высшие. С избытком Рb связывают рассеянный склероз, миалгию, другие болезни населения, болеют в таких ландшафтах и домашние животные.

*Свинец в ноосфере.* Свинец энергично извлекается из недр, технофильность его очень высока. Это давно известный и широко используемый металл (производство труб, аккумуляторов, боеприпасов, красителей, в качестве присадок к бензину, сплавов и т.д.). В то же время он один из основных токсикантов, образующий контрастные техногенные аномалии. Загрязнение Рb происходит главным образом при сжигании нефти и бензина (50% антропогенной эмиссии), выплавке цветных и черных металлов, добыче полиметаллических руд. Максимум техногенной эмиссии Рb в атмосферу был в конце 70-х годов, когда его поступление значительно превысило природное. После ограничения использования Рb при этилировании бензина, его выбросы снизились в 2 — 3 раза. Темпы роста глобального стока Рb также уменьшились, хотя его поставка реками в океаны по-прежнему увеличивается за счет возрастания роли других (кроме автотранспорта) источников загрязнения (Виженский, Петрухин). Автотранспорт остается главным источником эмиссии Рb в развивающихся странах, где не соблюдаются или отсутствуют ограничения на использование этилированного бензина.

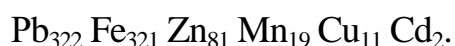
Выбросы автотранспорта создают вблизи шоссе локальные и мало контрастные аномалии подвижных форм Рb в воздухе, растениях и почвах (Е.М. Никифорова, Д.Ж. Бериня, А.И. Обухов и др.). В почвах обочин шоссе техногенные аномалии Рb формируются обычно в слое 0 — 5 см и прослеживаются на расстояние до 50 — 100 м. Загрязнение Рb зависит от плотности движения автотранспорта, преобладающего направления ветра, особенностей рельефа, типа автомобилей, скорости их движения, наличия защитных лесополос. В умеренном климате важное значение для миграции и концентрации Рb в почвах придорожных зон имеет состав основания дороги и применяемых противогололедных смесей и солей. Так, карбонатные породы ведут к созданию нейтральной и слабощелочной обстановки в почвах — щелочного барьера для Рb, хлориды способствуют миграции свинца от полотна дороги, особенно с талыми водами, в которых содержание Рb может в сотни раз превышать фон (Е.И. Александровская, У. Фёрстнер, Г. Уиттмен).

В городах техногенные аномалии Рb вдоль улиц сливаются, образуя обширные зоны загрязнения. Особенно сильно (на порядок и более) загрязнены атмосфера, почвы и растения вблизи автозаправочных станций, разделительных полос, растущие вдоль улиц деревья, особенно их сухие части. В России в связи с сокращением производства в последние годы выбросы Рb снижаются, кроме городов (Владивосток, Москва, Якутск, Петербург и др.), где рост автомобилей ведет к увеличению концентраций Рb в атмосфере.

Особенно контрастные техногенные аномалии сульфидов и

сульфатов РЬ образуются вокруг комбинатов по производству цветных металлов. В отходах свинцовой плавки, шлаках очистных сооружений, гальванических стоках его содержание достигает сотен и тысяч кларков концентрации. Почти такая же загрязненность золы твердых бытовых отходов, заводов по сжиганию мусора, выбросов некоторых химических предприятий.

Техногенные ландшафты в сфере влияния производства РЬ детально изучены В.С. Аржановой и П.В. Елпатьевским в пос. Рудная Пристань Приморья. Здесь происходит техногенная геохимическая трансформация практически всех компонентов ландшафта: содержания РЬ в атмосферных осадках, поверхностных водах, снеге, растениях и почвах, щелочно-кислотных условий миграции с формированием сернокислых ландшафтов. Техногенная геохимическая трансформация ландшафтов связана с аэральной поставкой РЬ, которая суммарно для растворимых и нерастворимых форм превышает фоновые значения в 10—15 раз. В техногенном ландшафте величина его поставки сопоставима с Fe и в несколько раз превышает поступление Zn, Mn, Си — элементов со значительно более высокими кларками. Следовательно, наряду с ожелезнением происходит «плюмбизация» ландшафта. По абсолютной величине аэральная поставка элементы образуют следующий ряд (мг/м<sup>2</sup>год):



Особенно обогащены РЬ верхние горизонты почв. Доля подвижных форм РЬ в гумусовых горизонтах измененных техногенезом бурых лесных почв Приморья достигает 94—98% от валового содержания, что создает угрозу для организмов.

Максимально загрязнены свинцом почвы городов Рудная Пристань в Приморском крае, Ревда в Свердловской области, Глубокое в Ростовской области, Свирск в Иркутской области, Медногорск в Оренбургской области — от 320 до 1800 мг/кг.

Контрастные аномалии РЬ образуются также в илах рек и морей, на берегах которых расположены промышленные города с предприятиями, загрязняющими окружающую среду РЬ. Коэффициенты аномальности по сравнению с фоном здесь достигают десятков и сотен единиц. Возрастает доля подвижных форм нахождения РЬ — главным образом непрочной сорбированных коллоидными частицами и аморфными гидроксидами Fe и Mn, а также карбонатных форм (М.А. Глазовская, В.Б. Горюнова, Е.П. Янин и др.).

В агроландшафтах опасность загрязнения сельскохозяйственной продукции РЬ возникает при использовании в качестве удобрений промышленных и бытовых отходов в виде компостов, осадков сточных вод и др., в которых его содержание в несколько десятков раз выше, чем в навозе (А.И. Ачкасов). Велика опасность при выращивании сельскохозяйственной продукции вдоль автомагистралей и вблизи промышленных зон.

Для глобальной и региональной воздушной миграции РЬ важна его преимущественная концентрация (40 — 70%) в паро-газовой субмикронной фракции аэрозоля (А.З. Миклишанский). Поэтому, по сравнению с другими тяжелыми металлами, он образует наиболее протяженные техногенные воздушные потоки рассеяния вокруг промышленных предприятий (Е.П. Сорокина, Ю.Е. Саен). По В.В. Добровольскому, аэрозоли и пыль атмосферы в несколько десятков раз обогащены РЬ по сравнению с кларком в гранитном слое земной коры. За последние 50 — 60 лет это привело к увеличению глобального фона РЬ в природных индикаторах загрязнения — снеге и льдах Гренландии и Антарктиды в 3 — 4 раза по сравнению с доиндустриальным периодом. В верховых торфяниках Северного полушария в приповерхностных горизонтах в 5 — 20 раз больше РЬ, чем в более глубоких слоях (О.П. Добродеев, СИ. Баденкова).

М.А. Глазовская предложила критерии классификации почв по опасности загрязнения РЬ. К ним относятся строение верхней части почвенного профиля, щелочно-кислотные и окислительно-восстановительные условия, содержание гумуса, гранулометрический состав и связанная с ним емкость поглощения и другие. Геохимические ассоциации почв со сходной ответной реакцией на определенные модули техногенного при-вноса токсичных элементов названы Глазовской технопедобиомами, а по отношению к загрязнению свинцом — РЬ-педобиомами. Потенциальная опасность интоксикации почв соединениями свинца наиболее высока для ассоциации сильнокислых почв с периодически восстановительным режимом. Она значительно меньше для ассоциации умереннокислых почв с окислительным режимом. Наименее опасно загрязнение РЬ для слабощелочных и щелочных почв, где его подвижность минимальна.

**Индий** — Jn (49; 114,82). Это типичный редкий и рассеянный элемент с кларком  $1,410^5\%$ . Геохимически он близок к Zn, характерна также его связь с Sn. Собственных месторождений не образует, его извлекают из цинковых концентратов: в сфалерите содержание Jn достигает 0,1% и даже 1%. Сульфидные месторождения Тихоокеанского рудного пояса относительно обогащены Jn. В биосфере он рассеивается, технофильность его значительна, но поведение в техногенных ландшафтах практически не изучено.

**Кадмий** — Cd (48; 112,411). Как и Jn, это также типичный редкий и рассеянный элемент с почти одинаковым кларком —  $1,3\cdot 10^5\%$ . Но в силу широкого применения в промышленности и высокой токсичности его миграция и концентрация изучены значительно лучше. Это типичный катионогенный халькофильный элемент, по своим свойствам близкий к Zn, но подвижнее его в кислых средах и с большим сродством к сере. В своих соединениях Cd обычно двухвалентен. Среди горных пород слабыми концентраторами Cd являются гидротермалиты и глинистые сланцы. В сфалерите (ZnS) он накапливается до 0,5-1%.

*Кадмий в биосфере.* В природных водах его миграция контролируется щелочно-кислотными условиями. В окислительной кислой, слабокислой и нейтральной ( $pH < 7$ ) средах  $Cd^{2+}$  подвижен в сильнощелочной среде

существуют менее растворимые нейтральные и анионные формы —  $\text{CdCO}_3$ ,  $\text{Cd}(\text{OH})_2^\circ$ ,  $\text{Cd}(\text{OH})_3'$  (Линник, Набиванец). Кадмий менее активный комплексообразователь, чем многие другие тяжелые металлы. Преобладают гидроксо- и карбонатные комплексы, роль фульватных комплексов значительно меньше. Последние образуются преимущественно в щелочной среде. В поверхностных водах Cd мигрирует в основном в растворенном состоянии, взвешенные формы, как правило, не превышают 20 — 30%, но в некоторых реках их содержание увеличивается до 70 — 80% (например в Миссисипи).

Биофильность Cd невелика из-за ядовитости, все же среднее его содержание в золе наземных растений составляет 3 — 7 мг/кг, т.е. 20 — 50 КК (табл. 30.5). Это свидетельствует о его подвижности и доступности для растений. Известны виды-концентраторы кадмия — салат-латук, шпинат, морковь, картофель.

Кларк Cd в почвах — 0,3 — 0,5 мг/кг. Среди почв мира наиболее богаты им (0,7 — 0,8 мг/кг) субтропические желтоземы и красноземы (за счет сорбции гидроксидами Fe и Mn), а также бурые лесные почвы (0,5 — 0,6 мг/кг) Западной Европы и Северной Америки, что вызвано, по видимому, техногенным загрязнением этих промышленных регионов.

В кислых и слабокислых средах гумидных ландшафтов Cd энергично мигрирует в катионной форме, выносится из почв и достаточно активно поглощается растениями. В лесных ландшафтах установлена контрастная элювиально-иллювиальная дифференциация кадмия в профиле дерново-подзолистых и бурых лесных почв, где Cd концентрируется на *щелочных* (D2) и *сорбционных* (G2) геохимических барьерах (В.С. Аржанова, П.В. Елпатьевский). По R. Elspar, в бурых лесных почвах Германии среди тяжелых металлов Cd наиболее подвижен — водорастворимые, обменные, органо-минеральные и непрочносорбированные его формы составляют до 88% от валового содержания.

В степях и пустынях щелочная среда неблагоприятна для миграции Cd. Но даже в этих условиях доля миграционно-способных форм значительна. Так, в типичных черноземах заповедника «Михайловская целина» до 80 — 90% подвижного Cd приходится на водорастворимые, карбонатные, обменные и аморфные формы, в то время как непрочно сорбированные кислотно-растворимые формы практически отсутствуют (Н.С. Касимов, А.Н. Геннадиев, М.Ю. Лычагин). Это определяет возможность латеральной миграции водорастворимых и карбонатных соединений Cd в гидрокарбонатно-кальциевых склоновых водах лесостепных ландшафтов с накоплением в подчиненных позициях (L = 2,5 — 3,0).

*Кадмий в ноосфере.* Кадмий — один из наиболее токсичных тяжелых металлов, обладающий канцерогенными свойствами. Среди природных источников поступления кадмия в окружающую среду основное значение имеют каменный уголь, полиметаллические руды, фосфориты. Загрязнение кадмием происходит при производстве и обработке цветных металлов и стали (кларк концентрации в гальванических осадках — п-1000), сжигании



угля и нефти, внесении минеральных удобрений. Существенна в загрязнении среды роль автотранспорта, производства красителей и химических реактивов, аккумуляторов, сжигания мусора. Жесткое природоохранное законодательство и применение экологически более чистых технологий привело в последние два десятилетия к существенному снижению выбросов и стоков Cd в Западной Европе (рис. 30.6). Особенно сильно изменилась структура загрязненных Cd сточных вод. В начале 70-х годов их загрязнение определялось главным образом производством Zn, стали и фосфорных удобрений, а в конце 80-х уже до 75% поступления Cd в сточные воды в бассейне Рейна стало связано с производством удобрений.

В техногенных ландшафтах Cd наряду с W, Sb и Hg образует наиболее контрастные аномалии в пылевых выпадениях из атмосферы, где его коэффициент концентрации относительно фона в среднем равен 600 (Ю.Е. Саэт, Р.С. Смирнова). Особенно контрастны техногенные аномалии Cd в промышленных городах. Так, его среднее содержание в почвах 30 наиболее загрязненных городов России составляет около 60 КК, а в аномальных зонах достигает 400 — 500 КК. Волосы людей, занятых в металлургии, содержат в 220 раз больше Cd, чем волосы жителей сельской местности (Б.А. Ревич).

Техногенной воздушной миграции Cd способствует его преимущественное нахождение (80 — 85%) в паро-газовой субмикронной и мелкодисперсной фракциях аэрозоля. Поэтому аномалии подвижных форм Cd обнаруживаются в верхних горизонтах почв наветренных склонов в 5 — 8 км от металлургических заводов. Так как его растворимость зависит от pH, то особенно благоприятны для его концентрации на щелочном геохимическом барьере карбонатные почвы и породы. Такие «оторванные» техногенные аномалии детально изучены в Болгарии Р. Лениным в районе Радомирского металлургического комбината.

Для Cd типична безбарьерная зависимость между его содержанием в почвах и растениях. Поэтому подвижность Cd в кислой среде гумидных ландшафтов создает опасность загрязнения растений. Особенно отчетлива такая линейная корреляция в надземных органах: листья шпината, зерна злаков и т.п. на загрязненных почвах поглощают Cd активнее, чем корни, например, клубни картофеля, хотя концентрации Cd в корнях растений фоновых ландшафтов обычно превышают его содержания в надземных частях растений на порядок и более (А.Кабата-Пендиас).

Высокая концентрация и подвижность Cd в отходах разнообразных производств определяют его миграцию в аквальные ландшафты. В реках, озерах, водохранилищах промышленных городов Cd аккумулируется в илах, рыбе, водной растительности, бентосе и планктоне. Для организмов особенно опасен растворенный Cd, доля которого в загрязненных водоемах составляет 50 — 70%, что значительно больше, чем у других тяжелых металлов (Ю.Е. Саэт, Е.П. Янин). В илах Cd легко сорбируется органическими и неорганическими лигандами и также легко десорбируется, вновь поступая в воды. Именно поэтому особенно опасна

его вторичная мобилизация в промышленных регионах из загрязненных донных отложений дельт и эстуариев (Рейн, Шельда, Маас, Эльба и др.).

У животных высокие концентрации Cd ведут к снижению численности, деформациям скелета, угнетению иммунной и репродуктивной функций и другим патологиям. Токсичность Cd во многом зависит от форм его нахождения и доступности для организмов. Растительные животные содержат обычно больше Cd, чем хищники, что связывают с более доступной формой его нахождения в растительной пище. Так, в Швеции печень и почки глухаря, рябчика, тетерева содержат Cd на 1 — 2 порядка больше, чем эти же органы филина, совы, беркута и других хищников (А. Франк). Особенно подвержены загрязнению гидробионты, для которых токсичные эффекты начинают проявляться даже при относительно слабом загрязнении водоемов (у рыб при 1 мкг/л). Для экологического состояния био- и зооценозов благоприятно, что Cd не накапливается по трофической цепи (И.Г. Пушкарь и др.).

Наряду с промышленностью в загрязнении Cd существенна роль и сельского хозяйства, т.к. он является одним из основных элементов-примесей фосфорных удобрений. По степени концентрации в них (5 — 10 КК) Cd обычно следует за As и F. Согласно Ю.Е. Саету и А.И. Ачкасову, контрастность агрогенных аномалий Cd в почвах и растениях агроландшафтов значительно ниже, чем в промышленных районах, но подвижность Cd в кислых почвах способствует в сотни и тысячи раз более эффективному потреблению его растениями, чем слабоподвижного P. Поэтому, несмотря на снижение промышленных выбросов и стоков Cd, рост применения фосфорных удобрений во многих странах ведет к прогрессирующему загрязнению Cd сельскохозяйственных земель (Stigliani, Anderberg). В лесных ландшафтах кислые дожди и связанное с ними подкисление почв также способствуют вторичной мобилизации Cd из загрязненных почв. Все это увеличивает опасность дальнейшего загрязнения водоемов этим токсикантом. Наряду со Hg загрязнение Cd приводит к тяжелым заболеваниям населения (итай-итай и др.).

**Ртуть** — Hg (80; 200,59). Это один из самых редких элементов — по различным оценкам кларк Hg составляет 3 — 910<sup>-6</sup>%. Более высокие концентрации характерны для осадочных пород — глин, сланцев (до 4010<sup>-6</sup>%). В большинстве природных объектов Hg рассеяна и только из гидротерм образуются месторождения, приуроченные главным образом к ртутно-сурьмяным провинциям Средиземноморского и Тихоокеанского рудных поясов. Ртуть — халькофил, из 16 ее минералов наиболее распространена киноварь (HgS). По сравнению с другими тяжелыми металлами важную роль в геохимии Hg играет миграция в газообразном состоянии.

А.А. Сауков предположил, что благодаря упругости паров Hg вокруг ртутных и ртутьсодержащих месторождений образуются ее газовые ореолы. Этот прогноз подтвердился, высокочувствительные методы определения паров Hg позволили быстро производить измерения на

больших площадях. Ртутные фотометры установлены на автомашинах, имеются и пешеходные их варианты. Доказано, что в газовых ореолах Hg может быть в атомарном состоянии, в форме сульфидов, различных комплексов хлоридов, ртутьорганических соединений (метилртуть). Ртутные газовые ореолы формируются и в отложениях, перекрывающих рудные тела. Поэтому поверхностные газортутные съемки эффективны при поисках погребенных руд многих металлов. Эти методы могут использоваться и при поисках нефти.

*Ртуть в биосфере.* Источником Hg для биосферы служат мантия, магма и горные породы земной коры, из которых она возгоняется при нагревании. По зонам глубинных разломов, рифтам, через вулканы ртутьсодержащие газы поступают в ландшафты. Разработана методика индикации глубинных разломов, прогнозирования землетрясений, поисков ртутных и других месторождений по ореолам Hg в почвенном и приземном воздухе. «Ртутное дыхание земной коры» — важное научное открытие Н.А. Озеровой, А.И. Фридмана и В.З. Фурсова.

В природе для Hg характерны элементарная, одно- и двухвалентные формы, которые зависят от рН и Eh среды. В окислительной нейтральной и слабощелочной обстановке преобладает  $Hg^{2+}$ , в кислых восстановительных условиях начинает доминировать элементарная Hg. Важнейшими особенностями геохимии Hg являются образование соединений с серой, органо-минеральных комплексов, летучесть элементарной ртути, метилирование — перевод элементарной Hg абиотическим путем и микроорганизмами в более подвижные органо-минеральные и неорганические формы. В широком диапазоне рН преобладают катионные и нейтральные формы Hg. Ртуть — хороший комплексообразователь, особенно велика роль гумусовых кислот. По устойчивости гуматных и фульватных комплексов Hg занимает первое место среди тяжелых металлов.

В природных водах Hg мигрирует в растворенной и взвешенной формах, данные об их соотношении противоречивы. По Е.П. Янину, среди тяжелых металлов Hg отличается высокой долей истинно растворимых форм. В то же время адсорбция на коллоидных частицах способствует переносу во взвешенном состоянии, что особенно характерно для загрязненных водоемов, где доля взвешенных форм достигает 80 — 90%. Фоновые содержания растворенной Hg в пресных поверхностных водах составляют 0,05 — 0,1 мкг/л, а взвешенных форм — 0,1 — 0,2 мг/кг (табл. 30.6).

Как и другие элементы конца Периодической системы, Hg ядовита. Благодаря подвижности она до определенных пределов легко поглощается растениями и по биофильности близка к другим халькофилам — Cu, Pb. Фоновое содержание Hg в наземных растениях колеблется в широком диапазоне, но, по-видимому, не превышает 0,1 мг/кг сухой массы. В зерне злаковых культур в среднем 0,01 мг/кг Hg (А. Кабата-Пендиас).

Кларк Hg в почвах мира составляет 0,05 — 0,1 мг/кг (Х. Шаклетт, А.

Кабата-Пендиас и др.), что дает достаточно высокий коэффициент биологического поглощения (кларк концентрации в золе), близкий к 10. Это определяет возможность биогенной аккумуляции Hg в гумусовых горизонтах, т.е. не все ее концентрации в почвах имеют техногенное происхождение. В донных осадках незагрязненных водоемов содержание Hg примерно равно или несколько выше кларка почв — 0,1 — 0,2 мг/кг (У. Ферстнер, Е.П. Янин).

*Ртуть в ноосфере.* Токсичность Hg, ее повсеместное распространение в промышленных и урбанизированных районах, разнообразие форм нахождения и источников загрязнения определили интерес к ее геохимии в ноосфере.

Оценки соотношения природных и техногенных источников Hg противоречивы. По Е.П. Янину, от дегазации горных пород и почв, выветривания, вулканической деятельности, эрозии, пожаров и др. природных источников ежегодно поступает 40 — 50 тыс. тонн, а от выплавки Hg, химической, электротехнической, приборостроительной промышленности и др. техногенных источников — 19 — 29 тыс. тонн. Природные процессы определяют глобальный круговорот Hg, техногенез — локальный и региональный, ведущие к загрязнению ландшафтов. Максимальные концентрации Hg в пылевых выбросах характерны для коксохимического производства, изготовления масляных красок (п-1000 кларков концентрации) и особенно для промышленных площадок заводов по производству карбида кальция, ацетилену, ацетальдегида (до миллиона кларков концентрации в г. Темиртау). Значительная часть Hg в аэрозолях сосредоточена в паро-газовой фракции, поэтому лишь 5 — 10% ее выброса оседает в радиусе 3 — 5 км от заводов и почти 60% выпадает на удалении 70 — 100 км (Е.П. Янин). Контрастность ореолов рассеяния Hg вокруг других производств обычно не превышает нескольких десятков или первых сотен кларков концентрации.

Контрастные техногенные ореолы Hg образуются во всех компонентах ландшафта — воздухе, атмосферных осадках, водах, снеге, почвах, растениях и животных. Ее содержания нередко превышают предельно допустимые концентрации, вызывая болезни животных и человека. Особенно опасны сбросы в водоемы ртутьсодержащих сточных вод, с чем связаны известные случаи отравления населения (Минамата, Ниигата, Ок-Ридж и др.).

В техногенных ландшафтах Hg активно мигрирует и поступает в конечные бассейны стока, накапливаясь в водах, водных организмах, донных отложениях. Ртутному загрязнению компонентов биосферы, особенно водоемов, посвящено большое количество работ (У. Ферстнер, В. Саломонс, С. Митра и др.). Один из первых опытов комплексного изучения геохимии Hg в ландшафтах промышленных городов (Темиртау, Саранск, Подольск) принадлежит Е.П. Янину.

Ртуть является типоморфным элементом практически любых техногенных аномалий, поскольку поступает в окружающую среду с выбросами, стоками и отходами самых разнообразных производств. Почти во всех промышленных городах образуются аномальные зоны Hg в различных

компонентах ландшафта, население постоянно испытывает воздействие этого металла. При этом трансформируются формы нахождения Hg — при общем преобладании растворенных форм резко возрастают доли взвешенных форм, играющих важную роль в формировании техногенных потоков рассеяния в донных отложениях. Особую опасность для водоемов представляет метилирование Hg, что способствует ее включению в пищевые цепи водных экосистем. Доля метилртути в илах обычно менее 1% от общего ее содержания, но в биогеохимической цепи она увеличивается до 20 — 30% в бентосе и высших растениях и 70 — 80% в рыбах (Е.П. Янин).

Изучение динамики поведения Hg на юге Швеции в районах с особенно интенсивными кислотными дождями показало, что подкисление почв повышает мобилизацию Hg из слабозагрязненных и даже фоновых почв, ведет к поступлению ее повышенных количеств в реки и озера, где она концентрируется в растениях и рыбах (Н. Hultberg).

Техногенные аномалии Hg в почвах и растениях агроландшафтов формируются под влиянием промышленных выбросов, использования в качестве удобрений и мелиорантов твердых отходов, мусора, полива поверхностными водами, загрязненными ртутью. Особенно подвержены ртутному загрязнению пойменные агроландшафты вблизи промышленных городов. Такие ландшафты изучены Е.П. Яниным в долине реки Нуры, где для орошения используются загрязненные Hg стоки г. Темиртау. В орошаемых каштановых почвах в отличие от приповерхностных атмотехногенных аномалий Hg концентрируется не в верхнем горизонте, а мигрирует по профилю, возможно в виде фульватных комплексов, осаждаясь на сорбционном барьере в уплотненном горизонте на глубине 20 — 50 см. Концентрации Hg в этих почвах в среднем на порядок выше, чем в орошаемых незагрязненных почвах, и в 30 — 70 раз выше ее содержания (0,03 мг/кг) в фоновых почвах. Это ведет к накоплению Hg в сельскохозяйственной продукции, особенно в листьях капусты (0,18 мг/кг влажной массы), яблоках, моркови, картофеле (0,03 — 0,04 мг/кг), что соответственно в 9 и 2 — 3 раза выше предельно допустимых концентраций.

**Серебро** — Ag (47; 107,8682). Кларк Ag  $7 \times 10^{-6}\%$ . Это халькофильный элемент, образующий 54 минерала, из которых 47 гидротермальные. С этими процессами связано и образование серебряных руд.

*Серебро в биосфере.* Геохимия Ag в биосфере изучена слабо. Известны его концентрации в углях, глинах и других осадочных породах. Ag достаточно активно мигрирует в природных водах. Биофильность Ag значительна — близка к Саи К.

Серебро входит в группу элементов интенсивного и среднего биологического накопления, его средний коэффициент биологического поглощения у наземных растений 14.

Среднее содержание Ag в почвах мира близко или немного превышает его кларк в литосфере (0,05 — 0,1 мг/кг). Для серебра типична слабая биогенная аккумуляция в гумусовых горизонтах почв и осаждение на сорбционном и сульфидном барьерах.

По С.Л. Шварцеву, среднее содержание Ag в грунтовых водах гумидных ландшафтов 0,25 мкг/л. Как и другие тяжелые металлы, Ag подвижно в кислых почвах и водах, многие виды деревьев (береза, сосна) его концентрируют. По Н.П. Солнцевой, на Среднем Урале концентраторами Ag на основных породах являются мхи (300 — 400 КК), а на кислых — лишайники (80 — 90 КК) при фоновых содержаниях в золе растений 3 — 6 КК.

В степных ландшафтах Ag слабо подвижно. В водах степей и пустынь среднее содержание Ag — 0,44 мкг/л. Это указывает на его способность к испарительной концентрации, возможно в виде анионных сульфатных комплексов. В сильнощелочной содовой среде его подвижность возрастает, по-видимому, за счет образования растворимых карбонатных анионных комплексов. Это проявляется в более активном поглощении Ag видами из семейств сложноцветных и маревых, растущих на солонцеватых почвах, солонцах и солончаках по сравнению со злаками и лугово-степным разнотравьем автономных позиций с более нейтральными почвами. В Мугоджарах и Центральном Казахстане кларки концентрации Ag в золе растений образуют следующий ряд: древесные и кустарниковые породы (1 — 2) < злаки (1 — 3) < маревые (6 — 10) < сложноцветные (10 — 20). Среди сложноцветных концентраторами Ag являются полыни селитряная и холодная (15 — 30 КК). В содовых ландшафтах его поведение отлично от других катионогенных элементов, например Zn, не образующих содовых комплексов (Н.С. Касимов).

*Серебро в ноосфере.* Серебро — один из наиболее дефицитных элементов, технофильность его высокая. Источник Ag — гидротермальные месторождения, как собственно серебряные, так и полиметаллические. Техногенные выбросы Ag — одни из наиболее контрастных по сравнению с фоном. Особенно много его в шламах очистных сооружений, гальванических стоках, шламах от производства красителей и химреактивов, в золе твердых бытовых отходов (п-100 — п-1000 КК).

Данные о распределении Ag в аэрозолях, атмосферных осадках, почвах и растениях техногенных ландшафтов многочисленны. Техногенные аномалии в этих средах имеют слабую и среднюю контрастность (п — п-10).

Приемником потоков Ag в промышленных городах служат аквальные ландшафты, где обнаружено особенно сильное загрязнение донных отложений. Самые контрастные аномалии в них характерны для городов с многопрофильным машиностроением и химической промышленностью (Кс относительно фона 400 — 900), научных центров физического и радиотехнического профиля, районов свалок бытовых и промышленных отходов (Кс=200), небольших городов, где производятся грампластины, имеются вторичная переработка цветных металлов и ткацкие фабрики (Ю.Е. Саэт, Р. Пенин, Е.П. Янин и др.). Токсичность Ag для организмов не изучена.

**Висмут — Bi** (83; 208,9804). Это один из наиболее слабо изученных

элементов. Оценки его Кларка отличаются в 19 раз (по А.П. Виноградову —  $9 \times 10^7\%$ , по СР. Тейлору —  $1,7 \cdot 10^{50}\%$ ). Висмут редкий, но не рассеянный элемент — как и другие халькофилы, он отличается хорошей способностью к минералообразованию, известно более 90 его минералов, в основном гидротермальных. В зонах окисления висмутовых руд встречаются и гипергенные минералы.

Геохимия Вi в биосфере почти не изучена. В природных водах он ведет себя как катионогенный элемент, его среднее содержание составляет менее 0,1 мкг/л. В растениях среднее содержание Вi, по Г. Боуэну, не превышает 0,02 мг/кг сухой массы, в почвах — 0,2 мг/кг.

В техногенных ландшафтах Вi образует довольно контрастные аномалии. Особенно обогащены Вi пыль редкометалльных (Мо — W) горнообогатительных комбинатов, золы твердых бытовых отходов (п-1000), пыли цехов переработки цветных металлов (п-100). В почвах он обычно накапливается слабо, но образует аномальные концентрации (п-10) в донных отложениях городов, где выбросы и стоки обогащены Вi (Ю.Е. Саев, Е.П. Янин). В организме человека он может накапливаться в эмали зубов, волосах, ногтях. Возможны висмутовые токсикозы человека и животных. Технофильность Вi исключительно велика — такая же, как у самих технофильных металлов ( $3 \cdot 10^9$ ).

### **Анионогенные элементы подвижные и слабоподвижные в окислительной обстановке и инертные в восстановительной — V, U, Mo, Se, Au, Re**

По классификации В.М. Гольдшмидта V и U относятся к литофильной группе, Mo и Re — к сидерофильной, Se и Ag — халькофилы.

**Ванадий** — V (23; 50,9415). Кларк V —  $9 \times 10^3\%$ . Среди изверженных пород им обогащены базальты, среди осадочных — глины и глинистые сланцы. В магматических породах он изоморфно замещает Fe и Ti в их минералах (особенно в титано-магнетитах). Ванадий — поливалентен, его геохимия зависит от степени окисления (+2, +3, +4, +5) и кислотности среды.

*Ванадий в биосфере.* В поверхностных водах практически весь V (90-98%) сосредоточен во взвеси (среднее содержание в водах растворенных форм 1,1 мкг/л, взвешенных — 120 мкг/л), что во многом определяет его слабую водную миграцию. Для растворенного V наиболее характерны анионы и гидроксоанионы  $VO_3^-$ ,  $HVO_4^{2-}$ ,  $[VO_2(OH)_2]^-$ , в сильно кислых водах он может мигрировать в виде  $[VO(OH)]^+$ . В резковосстановительных условиях он слабоподвижен ( $V^{3+}$ ). На восстановительных и сорбционных барьерах V концентрируется в торфах, битумах, нефтях, углях (до нескольких десятков КК в золах).

Комплексообразование с фульвокислотами и гуминовыми кислотами

увеличивает подвижность V в гумидных ландшафтах. Однако в целом в кислых и нейтральных водах и почвах этих ландшафтов V малоподвижен, что определяет его низкий кларк концентрации в золе древесных растений (в среднем 0,5 КК). Известны случаи его накопления в опаде (И.Г. Побединцева, Н.П. Солнцева). В почвах V распределен слабоконтрастно, возможна его сорбция гидроксидами Fe, которые наряду с P часто содержат примесь V, а также илистыми частицами в иллювиальных горизонтах ( $R = 1,2 — 1,5$ ). В песчаных почвах например в Мещере, коэффициенты радиальной дифференциации (R) в гумусовых горизонтах возрастают до 3 — 5 (И.А. Авессаломова). Латеральная миграция в лесных ландшафтах также малоконтрастна (L до 1,5 — 1,8), что определяет незначительную концентрацию V в озерных и болотных рудах.

В щелочной окислительной среде степей и пустынь V переходит в пентавалентное состояние, образует ванадат-ион  $VO_4^{3-}$ , напоминающий фосфат-ион  $PO_4^{3-}$ . Однако V подвижнее P — ванадаты растворимее фосфатов, и он не дефицитен или менее дефицитен для организмов, чем P.

В районах с сухим климатом на урановых и ванадиевых месторождениях, а также в местах распространения осадочных пород, обогащенных V (углеродистых сланцев и др.), значительна водная миграция V, он концентрируется на щелочных (D3, D4) и испарительных (F3, F4) барьерах. Здесь распространены желтые и зеленые ванадаты K, Ca, Si, U и других металлов. В солончаках данные минералы содержатся в гипсовых горизонтах.

В лесостепных и степных ландшафтах Казахстана в результате латеральной миграции V накапливается на восстановительных барьерах в глеевых горизонтах луговых почв ( $L=2 — 3$ ). Особенно подвижен V в содовых солонцах и солончаках. По Н.С. Касимову, его кларки концентрации в золе растений Казахстана возрастают в ряду: злаки (0,1 — 0,2 КК) < деревья и кустарники (ОД - 0,3 КК) < сложноцветные (0,3 - 0,8 КК) < маревые (0,4 - 1,5 КК).

*Ванадий в ноосфере.* По технофильности V близок к Ti и Al. Основными техногенными источниками ванадия служат ТЭЦ, работающие на мазуте, и сталеплавильные заводы. Атмосферный воздух и пыли этих предприятий содержат в десятки и даже сотни раз больше ванадия, чем фоновые территории. Однако V не относится к приоритетным загрязнителям и в большинстве промышленных центров не образует контрастных техногенных аномалий. В почвах и донных отложениях их контрастность обычно не превышает 10.

**Уран** — U (92; 238,029). Этот металл занимает 92-ю клетку Периодической системы элементов и состоит из трех изотопов — урана-238, урана-235 (главного источника атомной энергии) и урана-234. Абсолютно преобладает первый, содержание второго лишь 0,7%, третьего еще меньше. В настоящее время U относят ко «второй группе редких земель», так называемым «актиноидам». Эти новые представления были развиты после открытия нептуния, плутония, америция и других трансурановых элементов. Однако в



ландшафтах «редкоземельные свойства» U практически не проявляются и он ведет себя «по Менделееву», т.е. как элемент шестой побочной группы Периодической системы, и во многом по особенностям миграции аналогичен Mo.

История изучения U еще более парадоксальна, чем его детища — Ra. Открытый два века назад, в 1789 г., он долго не находил практического применения, но когда в 1898 г. был открыт Ra, заинтересовались и U как радиевой рудой. И только еще через полвека он стал едва ли не самым «модным» элементом, т.к. началось использование атомной энергии на основе уранового сырья. Геохимия U изучена детально и всесторонне. Если до «уранового бума» его месторождения считались редкостью, то ныне они обнаружены на всех континентах во многих странах. Их образование связано с различными геохимическими барьерами в магматических, гидротермальных и биосферных системах.

Уран редкий, но не рассеянный элемент, т.к. известно свыше 100 его минералов, многочисленны и разнообразны месторождения. Кларк U в земной коре —  $2,5 \times 10^{-4}\%$ . В кислых породах, например гранитах, урана несколько больше ( $3,5 \times 10^{-4}\%$ ), в базальтах и других основных — меньше ( $5 \cdot 10^{-5}\%$ ) и особенно мало в ультраосновных ( $3 \cdot 10^{-7}\%$ ). В глинах и сланцах его кларк  $3,2 \cdot 10^{-4}\%$ , в карбонатных породах —  $2,2 \cdot 10^{-4}\%$  (рис. 30.7). Эти числа дают представление и о содержании U в почвах на разных породах, хотя в конкретных почвах и породах наблюдаются отклонения от кларков, но все же не очень значительные. Так, в большинстве почв содержится  $10^{-4}$  —  $10^{-5}$  U, даже в районах урановых месторождений не более 0,0п%.

Основное значение в геохимии U играет физико-химическая миграция, он активно мигрирует в водах биосферы, концентрируется на многих барьерах.

*Уран в биосфере.* Как и другие элементы конца Периодической системы Hg, Tl, Pb, уран ядовит, его кларк в живом веществе  $8 \cdot 10^{-7}\%$ . Поэтому биогенная миграция в целом не играет существенной роли в геохимии U, однако некоторые водоросли способны его концентрировать, с чем связывают образование ураноносных глин и сланцев.

В биосфере уран находится в четырехвалентном ( $U^{4+}$ ) и шестивалентном ( $U^{6+}$ ) состояниях. Четырехвалентный U аналог Th и в ландшафтах малоподвижен. Главный его минерал уранинит ( $UO_2$ ) плохо растворим. Это относится и к другим минералам четырехвалентного урана, число которых невелико. Шестивалентный уран образует двухвалентный катион уранил —  $UO_2^{2+}$ , похожий на другие двухвалентные катионы, в частности на  $Ca^{2+}$  (хотя есть и отличия). Некоторые соли уранила хорошо растворимы, как, например, сульфат уранила ( $UO_2SO_4$ ), другие труднорастворимы — уранованадаты, фосфаты, силикаты.

Уранил способен входить в состав комплексных анионов, например в би-карбонатуранил и трикарбонатуранил —  $[UO_2(CO_3)_2]^{2-}$ ,  $[UO_2(CO_3)_4]^{3-}$ . Известны и растворимые комплексные органические соединения уранила, его миграция с фульвокислотами. Поэтому  $U^{6+}$  во многих ландшафтах

подвижен. Миграция урана в форме  $UO_2^{2+}$  и его комплексов особенно разнообразна, характерна как для кислых, так и для нейтральных и щелочных вод. Его главные спутники — Ca, K, Mg, P, S, V, Se, Mo, Re, частично Ag, As.

В водах ландшафта обычно содержится  $10^{-7}$  —  $10^{-5}$  г/л U, коэффициент его водной миграции в коре выветривания, реках и прочих окислительных обстановках —  $n$ , реже 0,  $n$ . По интенсивности миграции U здесь аналогичен Ca, Na, Mg, F, Sr, Zn, Mo, Se, Ai. В бескислородной среде, при наличии органических веществ, сероводорода происходит восстановление  $U^{6+}$  до  $U^{4+}$ , который аналогичен Th, Zr и другим инертным элементам. Это позволило сформулировать *основной закон миграции U в водах биосферы: уран интенсивно мигрирует в окислительной среде — как Ca, Mg и другие двухвалентные металлы ( $K_x = n$ ) — и очень слабо в резко восстановительной, как Th, Zr и другие инертные элементы ( $K = 0, 0n$ ). Поэтому U отличается высокой контрастностью миграции и осаждается на восстановительных сероводородном (B) и глеевом (C) геохимических барьерах (А.И. Перельман).*

В гумидных ландшафтах содержание U в водах низкое —  $10^{-7}$  —  $10^{-6}$  г/л. В элювиальных (автоморфных) почвах он во многом ведет себя аналогично Ca: как и Ca выщелачивается из подзолистых, красноземных, буроземных, серых лесных и других почв, а также из коры выветривания. Выщелоченный U концентрируется в депрессиях рельефа, в болотах на глеевом и сорбцион-ном барьерах (C2, C3, G2, G3). Особенно это наглядно на рудных полях урановых месторождений в зоне тайги и лесотундры (рис. 30.8).

В аридных ландшафтах U в почвах малоподвижен и радиоактивное равновесие в них часто сохраняется. Поэтому в степях и пустынях о радиоактивности почв можно судить на основе гаммаспектрометрии (этим способом были открыты многие урановые месторождения в южных районах СССР). Однако кислородные фунтовые и подземные воды в аридных ландшафтах выщелачивают U из горных пород, содержание U в них достигает  $10^{-5}$  г/л —  $10^{-6}$  г/л, возможна его испарительная концентрация до  $10^{-4}$  г/л, накопление в засоленных почвах, соленых озерах (рис. 30.9). В сухих степях и пустынях даже вне рудных полей урановых месторождений местами в почвах образуются желтые минералы уранила — уранованадаты (карнотит и тюямунит), а также силикаты уранила. Их тонкие пленки на гранях почвенных отдельностей нередко создавали ложное впечатление об ураноносности района, имелись случаи, когда уранованадаты принимались за самородную серу. Эти явления встречаются там, где горные породы содержат повышенное количество подвижного U (легко извлекаемого двухпроцентной HCl и содой).

На рудных полях урановых месторождений во всех ландшафтных зонах почвы, воды, континентальные отложения и отчасти организмы обогащены этим металлом. Ядовитость U, высокая радиоактивность таких ландшафтов, вероятно, сильно влияли на эволюционный процесс (отбор на химической и радиационной основе? Центры видообразования?). Данный

вопрос заслуживает специальных исследований биологов и биогеохимиков.

В ходе геологической истории содержание U в земной коре уменьшалось за счет радиоактивного распада. С этим процессом связано накопление в горных породах части Pb и He, образование Ra. Радиоактивный распад U и других радиоактивных элементов играет важную роль в энергетике земной коры, оформилось особое научное направление — ядерная геотермика.

Для поисков месторождений урана используют геохимические методы.

*Уран в ноосфере.* Использование U в качестве атомного сырья определило его большое значение в ноосфере, быстрый рост добычи за последние полвека (технофильность довольно высокая —  $1,2 \cdot 10^6$ , близка к As, Se, Co, P, Cг).

Урановые рудники и урановые месторождения, которые разведывались, но не были введены в эксплуатацию, могут активно загрязнять ландшафт. Источниками радиации в обоих случаях служат не только рудные выходы на поверхности, но и штабели руды, отвалы. Урановая руда, как правило, содержит не более 0,2% урана, она содержит также радий-226, иногда Th. Таким образом, промышленность использует менее 1% горной массы, остальная идет в отвал, образуя терриконы, которые также могут быть источником радиации. Большое экологическое значение в некоторых регионах имеет развевание руды и отвалов, радиоактивная пыль может распространяться на десятки километров.

Многие угли содержат повышенные количества U, но даже и при фоновых его содержаниях угли в районах тепловых электростанций могут быть источниками повышенной радиации в ландшафтах. Н.А. Титаева в качестве примера<sup>4</sup> приводит Назаровскую ГРЭС в КАТЭЖе, которая в течение 20 лет работала без достаточной очистки дымовых газов. Содержание U и Th в углях здесь типичны для многих бурогоугольных бассейнов: U = 5,2 — 5,8-10<sup>-4</sup>%, Th = 5,0 — 8,810<sup>4</sup>%. Концентрация Th в золе возрастает в 2, Ra в 2 — 7,5 раза, концентрация U не изменяется. Это свидетельствует, что основная масса урана выбрасывается в атмосферу. Зольные выпадения на поверхности почв имеют резкощелочную реакцию (pH = 10 — 12), а дымовые газы являются источником кислых осадков.

Источниками U для ландшафтов могут служить также минеральные удобрения, среди которых главными носителями U являются фосфориты. Концентрация U в них часто на порядок выше по сравнению с почвами, однако экологическая опасность этого источника в целом невелика.

Исключительно актуальны экологические аспекты геохимии U, связанные с радиоактивным загрязнением среды. Важны и проблемы захоронения радиоактивных отходов.

При оценке радионуклидного загрязнения от аварий на атомных станциях важное значение имеют ландшафтно-геохимические барьеры,

локализирующие загрязнение. Так, в Чернобыльской зоне наибольшее значение имеют сорбции онные (глинистые и суглинистые породы, органогенные горизонты почв, торфа на фоне преобладания песчаных пород и почв) и глеевые (глеевые горизонты в заболоченных почвах) геохимические барьеры (В.С. Давидчук и др.).

**Молибден** — Мо (42; 95,94). В земной коре Мо встречается в главных валентных состояниях +4 и +6. Соединения шестивалентного Мо — производные молибденовой кислоты ( $H_2MoO_4$ ) — хорошо растворимы, особенно в щелочной среде (в кислой среде их миграционная способность может резко снижаться). Соединения четырехвалентного Мо растворимы плохо. Важнейшими осадителями этого металла из вод служат сероводород и его производные, а главный рудный минерал молибденит — сульфид молибдена ( $MoS_2$ ). Кларк Мо — 1,1-10<sup>-3</sup>%, повышенные содержания характерны для кислых магматических пород и осадочных пород, обогащенных органическим веществом.

*Молибден в биосфере.* Здесь его геохимия тесно связана с анионогенными свойствами и высокой биофильностью (как у Са и К). В ландшафтах он мигрирует главным образом в виде молибдат-иона  $MoO_4^{2-}$ , подвижного в окислительной нейтральной и щелочной среде и малорастворимого в кислой.

В растениях Мо участвует в азотном обмене, азотфиксации бактериями, входит в состав ферментов. В ландшафтах известен как его избыток, так и дефицит.

Молибден относится к группе интенсивного и среднего биологического накопления. В золе растений его среднее содержание 1,6·10<sup>-3</sup>%, что дает средний кларк концентрации 16. То есть растения мало чувствительны к его повышенному содержанию. Более восприимчивы к избытку Мо животные, у которых при этом развивается молибденозис — расстройство пищеварения, потеря веса, поражение шерсти и другие заболевания. Им подвержены в районах молибденовых месторождений овцы и крупный рогатый скот (Россия, Англия, Канада, США, Швеция и др.). В Армении у населения установлена «молибденовая подагра», вызванная уменьшением соотношения Си и Мо в крови (В.В. Ковальский). Особенно подвержены молибденозису ландшафты с карбонатными почвами, в которых Мо подвижен, доступен растениям и через воду и корма поступает в организмы животных и человека.

Миграция молибдена в ландшафтах и его доступность растениям определяются щелочно-кислотными и окислительно-восстановительными условиями.

*В гумидных ландшафтах* с кислыми, слабокислыми и нейтральными водами и почвами Мо малоподвижен, т.к. легко сорбируется гидроксидами Fe и Al, фиксируется P, осаждается на восстановительных барьерах в глеевых горизонтах луговых и болотных почв. Воды здесь относительно бедны Мо (среднее по С.Л. Шварцеву 1,2 мкг/л), растения страдают от его недостатка (особенно бобовые, томаты), необходимо

внесение молибденовых микроудобрений (Полесье, Мещера). Известкование кислых почв способствует переводу малодоступного растениям Мо в более подвижную форму. Все же на кислых почвах биологическое поглощение Мо достаточно активно, например, в золе древесных и кустарниковых растений Мещеры его кларк концентрации достигает 10 — 15, а по отношению к местным породам — 20 — 25. Концентрируют Мо в Мещере тополь и дуб ( $KK > 10$ ) (И.А. Авессаломова).

Из-за слабой подвижности в кислой среде радиальная дифференциация Мо в лесных почвах мало контрастна. На песках проявляется его биогенная аккумуляция в гумусовых горизонтах дерново-подзолистых почв. В отличие от тяжелых металлов, подвижных в кислой среде, Мо практически не выносится при подзолообразовании. Латеральная миграция Мо в таежных ландшафтах не выражена.

В региональной миграции Мо с речным стоком преобладают взвешенные формы (в реках мира примерно 75%), однако доля растворенных форм может достигать 60% (реки Черноморского бассейна), т.е. больше, чем у многих других элементов (И.И. Волков, Г.С. Коновалов).

В щелочной окислительной среде *аридных ландшафтов* Мо более подвижен, участвует в испарительной концентрации и латеральной миграции. По С.Л. Шварцеву, его среднее содержание в грунтовых водах в аридных областях в 3,5 раз больше (4,1 мкг/л), чем в гумидных.

Во многих районах почвы степей и пустынь обогащены Мо, что связано с несколькими факторами. Так, относительно высокое содержание Мо в лёссах Русской равнины, морских отложениях Прикаспия, четвертичных отложениях Приуралья способствует его концентрации в почвах (литогенный фактор). В Барабе, Кулунде, многих районах Казахстана и Монголии накопление Мо в почвах связано с процессами локальной и региональной миграции и испарительной концентрации из обогащенных грунтовых и подземных вод. Большую роль здесь играют процессы содового выщелачивания из почв и пород. Наибольшая подвижность характерна для солонцовых ландшафтов, где виды из семейств сложноцветных (особенно полыни), маревых и злаков (чий, типчак) являются концентраторами Мо. Древесные и кустарниковые растения (береза, осина, ива), растущие на нейтральных и слабокислых осолоделых и торфяно-глеевых почвах, как и в гумидных ландшафтах, обеднены Мо (рис. 30.10), несмотря на его концентрацию в этих почвах ( $L=3 — 5$ ;  $p — p \cdot 10 KK$ ), в которых он осаждается на кислых и глеевых геохимических барьерах (Н.С. Касимов, А.И. Перельман, СИ. Сотникова).

В пустыня и сухих степях, кроме литогенного фактора, основными причинами формирования молибденовых аномалий служит испарительная концентрация в солончаках, особенно сульфатных, где его содержание в солевых горизонтах достигает 3 — 5, а иногда и более кларков концентрации. Характерно осаждение Мо на сероводородном барьере в гидротроилитовых

горизонтах сорových солончаков, накопление в соляных озерах.

Молибден, поступающий ..с речным стоком в океан, слабо накапливается в морской воде, талассофильность его такая же, как у U, Sn, Li, F.

*Молибден в ноосфере.* Технофильность Mo высокая, как у Zn и S, но так как он не относится к наиболее опасным токсикантам, его поведе-

ние в техногенных ландшафтах изучено слабее, чем тяжелых металлов.

Источники поступления Mo в окружающую среду довольно разнообразны. Наиболее интенсивное воздействие на ландшафты оказывают горно-металлургические молибденовые комбинаты (например, Тырныауз в Приэльбрусье), в пылях которых содержание Mo достигает нескольких сот и даже тысяч кларков концентрации. На машиностроительных заводах его много в пыли цехов по обработке черных металлов, инструментальных цехов (п-100 КК). Производство керамзита, перлита, масляных красок, выплавка Al и Sn, ТЭЦ на угле и мазуте (п-10 КК) — тоже важные источники техногенной эмиссии Mo.

Вблизи источников загрязнения в почвах, растениях и донных отложениях формируются техногенные аномалии Mo, контрастность которых значительно меньше, чем у других тяжелых металлов. Из-за своей подвижности Mo не образует контрастных техногенных ореолов даже в донных осадках, куда он поступает с местным стоком (за исключением участков сероводородных геохимических барьеров в илах, где концентрируется).

**Селен** — Se (34; 78,96). Этот ближайший сосед серы в Периодической системе очень похож на нее по химическим свойствам. Как и сера, Se — анионогенный элемент с переменной валентностью. Для него характерны селеноводород ( $H_2Se$ ), селенистая ( $H_2SeO_3$ ) и селеновая ( $H_2SeO_4$ ) кислоты — аналоги  $H_2S$ ,  $H_2SO_3$  и  $H_2SO_4$ . Соли селеновых кислот — селениды, селениты и селенаты — аналогичны сульфидам, сульфитам и сульфатам. Однако в биосфере Se мигрирует менее интенсивно, чем S, что объясняется более легкой восстанавливаемостью его соединений. Во многих системах, где S находится в подвижной сульфатной форме, Se может быть только в малоподвижной форме элементарного селена или селенидов.

Способность к концентрации у Se значительная, и, несмотря на низкий кларк ( $510^{6\%}$ ), он образует 38 самостоятельных минералов, входит в состав сульфидов и элементарной серы (как примесь).

*Селен в биосфере.* Источником Se для биосферы служат изверженные горные породы, вулканические дымы, гидротермы. Поэтому в районах современного и древнего вулканизма почвы и осадочные породы нередко им обогащены. Из-за того что вулканическая сера сильно обогащена Se (до  $20010^{6\%}$ ), пермские глины, формировавшиеся в эпохи интенсивного вулканизма, содержат в сотни раз больше Se, чем другие осадочные

породы.

Для растений и животных Se ядовит, его соли опаснее солей As, но в малых количествах он необходим для жизни. Известны концентраторы Se: бобовые растения, капуста, овес, некоторые грибы. Микроорганизмы, аналогичные серобактериям, окисляют элементарный селен до селенитов ( $\text{Se}^0$  —  $\text{SeO}_3^{2-}$ ). В целом биофильность Se довольно высокая, лишь в 2 раза меньше, чем у S (превышает биофильность K и Ca).

Среднее содержание Se в почвах земного шара близко к его кларку — 0,4 мг/кг (А.Кабата-Пендиас). В растениях фоновые содержания Se не превышают 10 мг/кг сухой массы.

В гумидных ландшафтах подвижный Se мигрирует в форме ионов  $\text{HSeO}_3^-$  и  $\text{SeO}_3^{2-}$ , которые сорбируются гидроксидами Fe, глинами, органическим веществом. Среднее содержание Se в грунтовых водах 0,45 мкг/л (С.Л. Шварцев). Селениты легко восстанавливаются до малоподвижного элементарного  $\text{Se}^0$  и накапливаются в глеевых горизонтах болотных почв (восстановительный барьер C2, C3), особенно в присутствии органического вещества. В подзолистых почвах Se накапливается вместе с Fe в иллювиальных горизонтах. В кислых ландшафтах отмечается дефицит Se у животных («беломышечная болезнь») и человека. Слабая миграция Se определяет его задержку на материках — он слабо поступает со стоком в моря и океаны, пути его миграции с S расходятся.

В степях и пустынях в щелочной окислительной среде возможно окисление  $\text{Se}^0$  и  $\text{Se}^{2+}$  до  $\text{SeO}_3^{2-}$ . Поэтому в аридных ландшафтах Se аналогичен S и более подвижен. Грунтовые и подземные воды здесь в 4 раза им богаче (1,8 мкг/л), чем в гумидных ландшафтах.

В районах распространения пород, обогащенных Se, или его месторождений встречаются селеноносные солончаки с селенатами Na, где Se концентрируется на сульфидном и испарительном барьерах (п-100 — п-1000 КК, по В.Д. Сидельниковой).

В некоторых аридных ландшафтах Тувы, Австралии, запада США, почвы которых обогащены Se, произрастает особая «селеновая флора» (астрагалы и др.) с содержаниями Se до 1000 мг/кг сухой массы (В.В. Ермаков, Ч. Эванс). Питаясь такими травами, домашние животные заболевают «щелочной болезнью».

Селен энергично мигрирует в кислородных подземных водах (по В.Д. Сидельниковой, средний Кх = 5). Из них он осаждается на восстановительных барьерах вместе с U, Mo, Re (характерная парагенная ассоциация гидрогенных месторождений урана). Максимальны содержания (п-10 мкг/л) Se в кислородных сульфатных и сульфидных водах (СР. Крайнов, В.М. Швец).

*Селен в ноосфере.* Биогеохимическая активность Se определяет его значение при эколого-геохимических оценках ландшафтов. Основными источниками техногенного Se являются угольная пыль, шлаки, сульфидные руды (попутная добыча с Si и другими металлами), руды U,

металлообрабатывающая и электротехническая промышленность, производство керамики, бумаги. Велико поступление Se с атмосферными выпадениями (13,7 тыс. т/год).

Средний глобальный модуль техногенного давления Se составляет  $0,069 \text{ кг/км}^2 \text{ год}$ . Но в Западной и Центральной Европе, Корее этот показатель выше на два порядка. На территории России техногенное давление Se резко дифференцировано в зависимости от промышленной нагрузки и плотности населения и достигает высокого уровня в наиболее освоенной степной зоне Восточно-Европейской равнины и Западной Сибири.

М.А. Глазовская произвела группировку почв России по эколого-геохимической устойчивости к загрязнению Se и потенциальной опасности его техногенного накопления. Учитывалось наличие или отсутствие в профиле почвы геохимических барьеров — концентраторов Se (хемосорбционные — торфянистые, грубогумусные и гумусовые горизонты, горизонты ожелезнения, оглеения, скопления карбонатов, соленакопления).

В зависимости от щелочно-кислотных условий М.А. Глазовская выделила пять ассоциаций почв по эколого-геохимической устойчивости к накоплению Se:

- Очень низкая. Сильнощелочные почвы ( $\text{pH} > 8,5$ )
- Низкая. Умеренно щелочные ( $\text{pH} 7,0 — 8,5$ )
- Средняя. Нейтральные и слабокислые почвы ( $\text{pH} 5,5 — 7,0$ )
- Повышенная. Кислые почвы ( $\text{pH} 4,0 — 5,5$ )
- Высокая. Сильнокислые почвы ( $\text{pH} < 4$ )

Таким образом, эколого-геохимическая устойчивость почв к Se зональна и понижается с севера на юг, от зоны тундровых и подзолистых почв к почвам лесостепи, черноземам, каштановым и бурым пустынно-степным почвам. В пределах одной зоны в депрессиях рельефа нередко образуются природные и усиливаются техногенные аномалии Se.

В техногенных ландшафтах особенно высокие концентрации селена установлены в съедобных грибах, листьях деревьев, бобовых (п-10 мг/кг сухой массы), но токсичное действие Se на растения начинает проявляться при его концентрациях в сотни и даже тысячи раз меньших. С каждым годом расширяется информация о дефиците Se в пищевом рационе населения многих стран, с чем связывают разнообразные заболевания. В качестве необходимого микроэлемента Se включен во многие витаминные препараты.

**Золото** — Au (79; 136,9665). Это очень редкий металл с кларком  $4,810^{-7}\%$ . Биофильность Au значительна, известны организмы-концентраторы этого металла. В ландшафтах золоторудных месторождений оно накапливается и в растениях, и в животных. При эрозии гидротермальных месторождений Au образуются его россыпи на склонах и в долинах рек. Однако Au мигрирует не только механическим путем, осаждаясь в местах понижения скорости потока, но и в



растворенном состоянии. Известны легкоподвижные неорганические анионные комплексы (хлориды, бромиды, иодиды, цианиды и др.) и органо-минеральные соединения. Водные потоки рассеяния Au установлены в Забайкалье и на рудных месторождениях Средней Азии. Подземные воды здесь содержат во много раз больше золота по сравнению с безрудными территориями. Относительно обогащены Au и некоторые соленые подземные воды нефтегазоносных бассейнов, например, на севере Томской области (Au там больше, чем в морской воде).

В целом в кислородных водах Au мигрирует энергично, примерно так же, как Na, Ca, Mg, Zn, Sr, F, Mo и другие подвижные элементы. Таким образом, вопреки имевшимся представлениям об инертности Au (благородный металл) в окислительных условиях оно не менее энергичный водный мигрант, чем Ca (А.И. Перельман).

*В гумидных ландшафтах* важной формой нахождения Au в водах являются комплексы с органическими веществами. Если принять, по С.Л. Шварцеву, среднее содержание Au в водах зоны гипергенеза 5 нг/л и среднюю их минерализацию 469 мг/л, то получим коэффициент водной миграции 10—12. Подобная энергичная водная миграция Au объясняется двумя основными причинами. Первая — свойства самого металла, связанные с его положением в Периодической системе, способностью образовывать растворимые комплексные соединения. Однако большую роль играет и сверхнизкий кларк Au, определяющий очень низкое содержание металла в природных водах. При подобном рассеянии осаждение элемента часто не контролируется законами растворимости: при более высоком кларке (например, как у Cu) интенсивность миграции Au была бы намного ниже, во всяком случае не больше, чем у Cu, интенсивность миграции которой в десятки раз меньше.

Представлениям о слабой миграции золота способствовало его нахождение в россыпях в самородном состоянии и, следовательно, миграция во взвешенной форме или путем волочения зерен по дну реки. Однако самородное состояние не характеризует интенсивность миграции, а свидетельствует только о форме осаждения, связанной с физико-химическими свойствами золота. Так, осаждение из вод кальцита не говорит о плохой водной миграции Ca, просто свойства Ca таковы, что он осаждается в виде кальцита, а свойства Au — в самородной форме.

В кислородных водах Au мигрирует в одновалентном состоянии, в виде различных комплексов и осаждается на восстановительном барьере. Сибирский геолог М.Ф. Шелковников, много лет изучающий золотые россыпи на севере Бурятии, пришел к выводу о важной роли мерзлотных процессов в образовании россыпей. Его исключительно интересные построения позволили А.И. Перельману предположить, что с распространением мерзлоты связана важная закономерность размещения россыпей. Давно установлено, что золотые россыпи характерны для Урала, Сибири, Северного Казахстана, но их нет в Средней Азии и в других южных районах, хотя коренные месторождения Au там известны. Это можно

объяснить длительной и морозной зимой северных регионов, благоприятствующей ледоставу на реках (многие месяцы). Как ведет себя Au в таких условиях? В теплое время года в окислительных условиях оно может мигрировать в растворенном состоянии, например, в форме органических комплексов. Речная вода содержит и растворенный кислород, поступающий в нее из атмосферы. Но зимой ледостав препятствует проникновению в воду кислорода, а дыхание рыб и других организмов (вплоть до бактерий) постепенно изымает его из воды. Об этом свидетельствуют заморы, когда рыба в конце зимы начинает задыхаться под ледяным панцирем. В благоприятных по геоморфологическим условиям участках речного дна должны возникать *восстановительные глеевые барьеры*, на которых может осаждаться самородное Au, формироваться россыпь. Отсутствие ледяного покрова на южных реках исключает приведенный механизм формирования восстановительного барьера и осаждение самородного золота. Наиболее благоприятными с этих позиций для формирования россыпей были эпохи оледенений четвертичного периода с их очень суровыми зимами. Подобные условия создавались и в тех районах, где ныне многолетняя мерзлота отсутствует, например в Северном Казахстане. Эта гипотеза хорошо объясняет и такие факты, как частичное возобновление отработанных россыпей в Сибири, наращивание золотинок. Следовательно, концентрацию Au в россыпях нужно рассматривать также с позиций теории геохимических барьеров. Приведенный физико-химический механизм образования россыпного Au на восстановительном барьере не исключает традиционного объяснения его концентрации на механическом барьере в результате разрушения гидротермальных руд и миграции золотинок во взвешенном состоянии.

Среднее содержание Au в почвах составляет, по-видимому, 1 — 2 мкг/кг, но в районах золоторудных месторождений в почвах установлены сотни и даже тысячи кларков концентрации металла (Н.А. Росляков).

На энергичную водную миграцию золота указывает и его высокое содержание в растениях, существование видов-концентраторов (хвощи, конский щавель и др.). Зола конского щавеля в безрудных районах Аляски содержит 0,1 — 0,5 мг/кг золота (Г. Кэннон) — 20 — 100 кларков концентрации. Это позволяет отнести Au к элементам интенсивного биологического накопления.

Существует еще один механизм концентрации Au в биосфере — сорбция из растворов, приводящая к образованию его неминеральных форм в глинах, углях и других породах.

Итак, главные процессы накопления Au в ландшафтах связаны с процессами восстановления и сорбции. Отсюда очевидна характерная для биосферы исключительная роль органического вещества в геохимии Au.

*Золото в ноосфере.* Его технофильность очень высока, выше, чем у Си, Ag, Hg. Золото — один из немногих элементов, концентрируемых человеком (в банках).

**Рений** — Re (75; 186,207). Рений был открыт немецкими

геохимики И. и В. Ноддаками в 1925 г., но предсказан Д.И. Менделеевым еще в 1871 г.

По химическим свойствам он наиболее близок к Mo, менее — к W, Pt и платиноидам, Си, U, Co. Рений один из наиболее редких и рассеянных элементов земной коры с ориентировочным кларком 7-10<sup>8</sup>%.

В биосфере его валентность +4, +7, что определяет важную роль окислительно-восстановительных реакций в геохимии этого металла. Соединения Re<sup>+4</sup> труднорастворимы, а некоторые перренаты — соли рениевой кислоты HReO<sub>4</sub> (Re<sup>+7</sup>) — легкорастворимы.

Рений активно участвует в биогенной и водной миграции. Им относительно обогащена зола морских водорослей, раков, рыб, в районах урановых месторождений США — зола астрагалов.

Характерна связь Re с органическим веществом — его содержание повышено в углеродистых сланцах, бурых углях, битумах, нефтях. Летучесть соединений определяет возможность воздушной миграции рения при вулканизме (бурые угли вулканических районов наиболее обогащены Re). Водная миграция Re контрастна и аналогична миграции Mo, U, Se — он энергично мигрирует в кислородных водах и плохо в водах с восстановительной средой, осаждаясь, как и эти элементы, на восстановительном барьере. В гидrogenных месторождениях урана установлен парагенезис U, Mo, Se, V, Re. Следы Re также обнаружены в водах угольных шахт.

Океаническая вода содержит 410<sup>9</sup> г/л Re (ReO<sub>4</sub><sup>-</sup>), что определяет высокую талассофильность, большую, чем у Na, Mg, U, Mo, F, J.

*Рений в ноосфере.* Это металл новой техники, его технофильность выше, чем у большинства металлов, но поведение в техногенных ландшафтах практически не изучено.

### **Катионогенные элементы, подвижные в глеевой обстановке и инертные в окислительной и сероводородной — Fe, Mn, Co**

По строению атомов, распределению и миграции в земной коре Mn и Co тесно связаны с главным элементом группы — Fe. Разновалентность определяет большую роль окислительно-восстановительных условий в их геохимии (особенно у Fe и Mn), большое влияние оказывают и щелочно-кислотные условия. Биогенная миграция также играет важную роль.

**Железо** — Fe (26; 55,847). Благодаря высокому кларку (4,65%) и химическим свойствам Fe играет важнейшую роль в природных и техногенных ландшафтах. Среди металлов по распространенности оно занимает второе после алюминия место и четвертое среди элементов земной коры. После Fe (№ 26) в Периодической системе нет элементов с высокими кларками. Известно свыше 300 собственных минералов Fe — оксидов, сульфидов, силикатов, карбонатов, фосфатов и др.

Высоки содержания Fe в каменных метеоритах (25%), ультраосновных (9,85%) и основных (8,56%) породах. В кислых породах — гранитах лишь

2,7% Fe, еще меньше в песчаных и карбонатных осадочных породах — менее 1%.

*Железо в биосфере.* Для геохимии Fe особенно важны окислительно-восстановительные реакции  $Fe^{+2} \rightleftharpoons Fe^{+3}$ . Катион  $Fe^{+2}$  по свойствам близок к другим двухвалентным катионам, его миграционная способность высока в кислых водах и низка в щелочных.  $Fe^{+3}$  подвижен только в сильноокислых средах.

По С.Р. Крайнову и В.М. Швецу, в кислородных околонеитральных водах при отсутствии или малом содержании в них органических веществ почти все Fe находится в форме  $Fe(OH)_3^0$ . При  $pH > 5$  окисление и гидролиз неорганических соединений двухвалентного железа приводят к переходу его из растворенного в коллоидное состояние. В бескислородных и бессульфидных (глеевых) водах преобладает  $Fe^{+2}$ , а также  $FeHCO_3^0$ ,  $FeSO_4^0$  и  $FeCO_3^0$ , что создает возможность его быстрого осаждения на *кислородном барьере* А6, А7 ( $Fe^{+3}$ ). Особенно высока подвижность Fe в сильноокислых и кислых глеевых водах. В сероводородных водах оно местами находится в растворенном состоянии в форме гидросульфидов  $Fe(HS)_n^{2n}$ . С органическими веществами Fe легко образует устойчивые фульватные и низкомолекулярные карбоновые комплексы, предохраняющие его от гидролиза даже в нейтральных средах. Коллоидные гидроксиды Fe в кислой среде заряжены положительно и сорбируют анионы, а при нейтральных pH — отрицательно и сорбируют катионы. Поэтому в кислых и нейтральных средах парагенезисы элементов в гидроксидах железа разные. В первом случае это P, As, Mo, Cr, V, во втором — Mn, Cu, Co, Ni, Pb.

Соотношение взвешенных и растворенных форм Fe в поверхностных водах зависит от рельефа (мутность), щелочно-кислотных и окислительно-восстановительных условий, содержания органического вещества и других факторов. Реки ежегодно выносят в моря  $9,6 \cdot 10^8$  т Fe, в том числе 98% во взвешенном состоянии. Поэтому морская вода бедна Fe, талассофильность его ниже, чем у большинства металлов. Однако воды рек и водохранилищ гумидных равнин содержат до 10 — 30% растворенного железа. Гумусовые и другие органические кислоты имеют в этих ландшафтах определяющее значение для комплексообразования Fe.

Железо — важный биоэлемент, оно участвует в образовании хлорофилла при фотосинтезе, входит в состав гемоглобина, участвует в кроветворении. Окисление  $Fe^{+2}$  происходит, как правило, при участии микроорганизмов, а при  $pH < 5$  — только микробиологическим путем.

Хотя аморфные соединения Fe в почвах составляют лишь первые проценты от валового содержания, их значение в миграции этого металла велико. Как правило, они образуются в восстановительных условиях при разрушении (растворении) окристаллизованных форм. Это в основном оксалатнорастворимые формы, переходящие в так называемую вытяжку Тамма. Вместе с обменным и водорастворимым Fe все эти формы часто объединяют в «подвижное железо». Таким образом, это преимущественно коллоидные, органо-минеральные и истинно-растворимые формы.

Важнейшую роль в мобилизации и миграции подвижного Fe играют гумусовые кислоты и микроорганизмы.

Несмотря на важную роль в ландшафтах, Fe в связи с высоким кларком не накапливается биогенным путем в растениях, животных и почвах, т.е. биофильность его низкая. Исключение составляют железобактерии, для которых окисление двухвалентного Fe является источником энергии — дыхательным актом. С этими процессами связывают образование некоторых железных руд.

Среднее содержание Fe в золе наземных растений 0,3 — 0,5%, в зерне хлебных злаков оно изменяется от 25 до 80 мг/кг сухой массы (А. Кабата-Пендиас). При дефиците железа у растений развивается хлороз. Для сельскохозяйственных растений в засушливых районах возможна дефицитность Fe, в связи с его низкой подвижностью в аэрируемых нейтральных и слабощелочных почвах. В сильнокислых и периодически затопляемых почвах подвижность железа высокая и растения поглощают его активно. При высоких содержаниях подвижного Fe (свыше 500 мг/кг) появляются симптомы токсичности.

Миграция железа в гумидных и аридных ландшафтах главным образом из-за различий pH и Eh не одинакова. В *гумидных ландшафтах* Fe относительно подвижно, особенно оно энергично мигрирует в болотных водах и глеевых почвах, растения здесь обогащены Fe (мхи и др.). При встрече глеевых вод с кислородом воздуха оно легко окисляется и в виде гидроксидов осаждается на *кислородном барьере* А6. Так образуются озерные и болотные железные руды. В ферраллитных почвах тропиков и субтропиков периодическая миграция Fe во влажный сезон приводит к формированию кислородных барьеров и, как следствие, железистых конкреций (до 50 — 60% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), а также гидрогенных аккумуляций Fe (железистых кирас) в подчиненных ландшафтах. Особенно обогащены им почвы и коры выветривания на ультраосновных породах, окрашенные в яркие красные, малиновые и фиолетовые тона. Менее интенсивны миграция и концентрация Fe в таежных ландшафтах.

На участках окисления сульфидных руд и пиритоносных осадочных пород во всех климатических условиях за счет окисления пирита формируются сернокислые растворы, Fe мигрирует энергично, часть его осаждается, образуя «железную шляпу» месторождений.

В *степях и пустынях* в щелочной среде железо малоподвижно, его содержание в водах и организмах низкое. Только при дополнительном грунтовым и поверхностном увлажнении в оазисах возможно его более активное поглощение травянистыми и кустарниковыми растениями. Это установлено, например, в оазисах пустыни Гоби (Монголия), где травы и кустарники содержат до 1500 — 200 мг железа на кг сухой массы. Обнаружены и концентраторы железа, например, луки, содержащие в сухой массе до 5000 мг/кг Fe (Н.С. Касимов, А.К. Евдокимова).

В биосфере велика роль Fe как хромофора: его гидроксиды имеют красную, бурую, малиновую, оранжевую и другие окраски (в зависимости от

кристаллической структуры, содержания воды и других причин). Именно с этим связана красная окраска почв и коры выветривания тропиков, красно-бурые тона покровных и валунных суглинков.

*Железо в ноосфере.* Значение Fe в истории цивилизации исключительно, причем в ноосфере, как и в земном ядре, преобладает металлическое железо. На его получение затрачивается огромная энергия, ежегодная добыча составляет сотни миллионов тонн, что на порядок больше, чем его выносятся с речным стоком. Много металла теряется при коррозии. Все же технофильность Fe ниже, чем у многих металлов, что объясняется не малым его применением, а высоким кларком. Модуль техногенного давления Fe один из самых больших — как у Na, Cl и Ca, он составляет 500 — 1000 кг/км<sup>2</sup>год (Н.Ф. Глазовский). Добывая Fe из земных глубин, ежегодно переводя большие его количества из техногенных потоков в природные, человечество способствует «ожелезнению» ландшафтов (М.А. Глазовская).

**Марганец — Mn (25; 54,9380).** Кларк марганца 0,1%. Известны 179 его минералов, большая часть которых образовалась при высоких температурах и давлениях. Обогащены марганцем основные породы, в результате размыва которых и дальнейшего обогащения образовались многие осадочные марганцевые руды.

Важнейшее химическое свойство марганца, определяющее его геохимию — поливалентность: он может находиться в восьми степенях окисления — от 0 до +7, но для биосферы и ландшафтов характерны только Mn<sup>+2</sup>, Mn<sup>+3</sup> и Mn<sup>+4</sup>. Важнейшими минералами марганца являются оксиды и гидроксиды (пирролюзит, псиломелан, манганит), карбонаты (родохрозит) и др.

Гидроксиды марганца (гели, дендриты, конкреции) сорбируют энергично многие химические элементы. Заряженные отрицательно, они служат *сорбционным геохимическим барьером* для кобальта, никеля, свинца, меди, бария и других тяжелых металлов, мигрирующих в основном в катионной форме, а также для некоторых анионогенных элементов (молибдена, ванадия). Содержания этих металлов в марганцевых конкрециях достигают десятков кларков концентрации, значительно больше, чем в железистых новообразованиях. Парагенезисы элементов зависят и от металлогенической специализации регионов: на рудных полях полиметаллических месторождений марганцевые конкреции из рыхлых отложений сильнее концентрируют Pb, Zn, Ni, Co; в районах медного оруденения — Cu и Mo. Свойство гидроксидов Fe и Mn избирательно накапливать химические элементы используется при геохимических поисках рудных месторождений.

*Марганец в биосфере.* Поведение и формы нахождения Mn в биосфере определяются в основном соотношением pH и Eh. Несмотря на близость многих химических свойств, Mn<sup>+2</sup> более активный водный мигрант, чем Fe<sup>2+</sup>. Поэтому во многих природных системах пути их миграции расходятся: Mn может находиться в растворе в таких водах, где Fe выпало в осадок. Так, диапазон его миграции распространяется на нейтральные и слабощелочные среды, где Fe малоподвижно. В целом Mn<sup>2+</sup>

лучше мигрирует в восстановительной кислой обстановке, при повышении рН его миграция ограничивается реакциями гидролиза. В резкоокислительной щелочной обстановке  $Mn^{2+}$  окисляется до трех- и четырехвалентного состояния и малоподвижен. Поэтому в биосфере водная миграция Mn ограничивается *кислородными и щелочными геохимическими барьерами*.

В природных водах марганец мигрирует в основном в простой катионной форме ( $Mn^{+2}$ ). Среди тяжелых металлов он имеет самую низкую способность к комплексообразованию, его органические комплексы наименее устойчивы. Доля закомплексованного растворенного Mn в поверхностных водах обычно не превышает 25 — 30% (Линник, Набиванец). Подавляющая часть марганца в природных водах мигрирует во взвешенном состоянии (более 90%). Способность к окислению и адсорбции неорганическими лигандами (кислородный и сорбционный барьеры) способствуют накоплению Mn в донных отложениях.

Биофильность Mn высокая, больше, чем у железа. Это один из наиболее распространенных микроэлементов. В растениях он влияет на фотосинтез, дыхание, ассимиляцию азота, у животных — на рост скелета, размножение. Известны болезни растений и животных, связанные с дефицитом и избытком Mn в ландшафтах.

Среднее содержание Mn в золе наземных растений 0,70% (7 КК), т.е. он относится к элементам среднего биологического накопления. Известны организмы-манганофилы: некоторые железобактерии, желтые муравьи, береза, ель, сосна, дуб, многие водные растения (камыш, тростник).

Четко выражена биогенная аккумуляция Mn в почвах — его кларк в почвах мира (0,5%) в 5 раз выше кларка литосферы (0,1%). В большинстве почв Mn аккумулируется в органогенных и ожелезненных горизонтах.

*В гумидных ландшафтах* (тайге, тундре, влажных тропиках) в характерных для них кислых почвах и водах и особенно в кислых глеевых ландшафтах заболоченных аккумулятивных равнин Mn мигрирует энергично. В местах выхода глеевых вод на поверхность, на контакте глеевых и окислительных горизонтов заболоченных почв, на дне рек и озер формируется кислородный геохимический барьер А<sub>6</sub>, на котором осаждаются гидроксиды марганца ( $Mn^{+3}$ ,  $Mn^{+4}$ ) — черные коллоидные минералы из группы псиломелана ( $MnO \cdot n MnO_2 \cdot H_2O$ ) в виде примазок, дендритов, конкреций. Часто Mn осаждается вместе с Fe, образуя железомарганцевые конкреции.

Многие растения гумидных лесных ландшафтов обогащены Mn, занимающим среди микроэлементов обычно первое место в рядах биологического поглощения. В южнотаежных ландшафтах Валдая средний  $A_{Mn}$  равен 10, увеличиваясь до 12 — 13 во мхах и лишайниках (Е.М. Никифорова). В заболоченных ландшафтах Мещеры он еще более подвижен и большинство древесных и кустарниковых растений имеет  $A_{Mn}$  более 10, на песчаных почвах до 100n (И.А. Авессаломова).

В лесостепи, а также в лесных ландшафтах на карбонатных породах пути миграции Mn и Fe расходятся. Если Fe в этих ландшафтах даже в болотах малоподвижно (из-за нейтральной и слабощелочной реакции вод), то на кислородных барьерах A7 осаждаются гидроксиды Mn без Fe или бедные Fe. Все же в ландшафтах широколиственных лесов подвижность и интенсивность биологического поглощения Mn снижаются и средние  $A_{Mn}$  обычно не более 3 — 4 (И.Г. Побединцева). Известны широколиственные деревья-концентраторы Mn (клен, дуб). В лесных ландшафтах деревья в 5—10 раз богаче Mn, чем травы (за исключением гидрофитов).

Радиальная геохимическая дифференциация Mn в лесных почвах определяется двумя геохимическими барьерами: биогеохимическим — биогенной аккумуляцией в подстилке и гумусовых горизонтах и кислородным — на границе восстановительной и окислительной обстановок в почвах с переменным окислительно-восстановительным режимом. Биогенная аккумуляция хорошо выражена в песчаных дерново-подзолистых и серых лесных почвах и наиболее ярко в почвах на массивно-кристаллических породах. На кислородном барьере в примазках и конкрециях содержание Mn достигает десятков КК. В ландшафтах на карбонатных породах его миграция значительно слабее, чем на силикатных.

В кислых и кислых глеевых лесных ландшафтах энергична латеральная миграция Mn с накоплением в супераквальных ландшафтах.

*В степных и пустынных ландшафтах* щелочная окислительная среда препятствует миграции Mn. Черноземы и каштановые почвы обычно содержат значительно больше Mn, чем дерново-подзолистые и подзолистые почвы (В.Б. Ильин, М.А. Мальгин). Растения степей и пустынь, как правило, обеднены Mn. Среди главных степных и пустынных видов нет его концентраторов. Только у некоторых водных растений и древесных пород, произрастающих в условиях дополнительного увлажнения (береза, ива) или на кислых горных породах (сосна), коэффициенты биологического поглощения Mn больше единицы (Н.С. Касимов).

*Марганец в ноосфере.* Использование Mn в основном связано с Fe, их технофильность одинакова. Техногенный Mn поступает в ландшафты при выплавке черных металлов, ферросплавов, производстве сельскохозяйственной продукции, со сточными водами городов. Однако он не образует контрастных техногенных аномалий и не оказывает сильного токсического действия на организмы. Поэтому Mn не относят к числу приоритетных загрязнителей.

**Кобальт** — Co (27; 58,9332). Кларк Co 1,810<sup>-3</sup>%. По химическим свойствам он близок к Ni. В земной коре, как и Ni, он накапливается в ультраосновных породах (8 — 10 КК), кислые породы обеднены Co. Известно 28 его минералов, он входит также в состав минералов As, S, Se и наиболее часто — Fe и Mn.

*Кобальт в биосфере.* Наиболее распространены соединения Co<sup>+2</sup>,



обладающие катионогенными свойствами. В отличие от Ni в биосфере возможно окисление двухвалентного кобальта до трехвалентного состояния, аналогичного трехвалентному железу. Соединения  $\text{Co}^{+3}$  обладают сильными окислительными свойствами.

Поведение и формы миграции Co в водах во многом определяются pH и Eh, но все же в значительно меньшей степени, чем у ряда других тяжелых металлов, т.к. он менее подвержен гидролизу и вплоть до pH = 9,0 может существовать в виде свободных ионов  $\text{Co}^{+2}$ . В сильнощелочных растворах возможны нейтральные и анионные гидроксокомплексы. Около половины растворенных форм Co находится в закомплексованном состоянии (гидрокарбонатные и фульватные комплексы), другая половина — в свободном состоянии. Среднее содержание Co в грунтовых водах гумидных областей составляет 0,33 мкг/л, в более минерализованных водах континентальных областей оно достигает 0,62 мкг/л (С.Л. Шварцев). В водах резко преобладают взвешенные формы миграции.

Кобальт играет важную роль в организмах, оказывая стимулирующее влияние на фотосинтез, дыхание, водный обмен, входя в состав витамина  $\text{B}_{12}$ , влияя на азотный обмен, содержание хлорофилла и аскорбиновой кислоты, кроветворение. При недостатке витамина  $\text{B}_{12}$  развивается малокровие.

Среднее содержание Co в золе растений континентов составляет 1,5-10<sup>3</sup>%, т.е. 0,8 КК. Как и другие тяжелые металлы, он накапливается мхами и лишайниками. Деревья и кустарники (березы, тополь, дуб, ива) активнее поглощают кобальт, чем травы. На рудных полях кобальтовых месторождений растут концентраторы Co. Например, в Африке на медно-кобальтовом месторождении провинции Шаба (Республика Заир) кобальтофилы содержат 0,5% металла в золе.

Кларк Co в почвах мира 0,8 — 0,9-10<sup>3</sup>%, т.е. почти в 2 раза меньше кларка литосферы и больше соответствует его содержанию в гранитоидах и осадочных породах.

В *гумидных ландшафтах* Co относительно подвижен. Слабая аккумуляция растениями не препятствует его выносу из верхних горизонтов подзолистых и дерново-подзолистых почв. В результате кислого выщелачивания Co относительно накапливается в иллювиальных горизонтах лесных почв (R = 1,5 — 2,0) и почвах подчиненных ландшафтов (L = 1,4 — 1,7) (Е.М. Никифорова, И.А. Авессаломова). Особенно бедны Co песчаные почвы, в таких ландшафтах Шотландии, Австралии, Белоруссии, Латвии, нечерноземных регионов России домашние животные болеют акобальтозом. Требуется подкормка и удобрение Co.

Сорбция Co гидроксидами Fe и особенно Mn, глинистыми минералами (сорбционный барьер G2) ограничивает его водную миграцию в лесных ландшафтах.

В слабокислой и нейтральной среде серых лесных почв лесостепи миграция Co ослабевает, отмечается его слабое накопление в гумусовых горизонтах, усиливается биогенная аккумуляция травами. Для

ландшафтов широколиственных лесов латеральная миграция  $Co$  не характерна (И.Г. Побединцева).

В степях и пустынях миграция  $Co$  еще больше ослабевает. КК и  $A_{Co}$  у большинства видов степных растений меньше 0,5. Слабо его концентрируют корни трав (КК = 1 — 2), а также надземные органы полыни белоземельной и камфоросмы монпельйской (М.Д. Скарлыгина-Уфимцева). В профиле большинства степных и пустынных почв распределение  $Co$  не дифференцировано. Исключение составляют наиболее подвижные (ацетатно-растворимые) формы  $Co$ , которые могут мигрировать из верхней части профиля типичных и выщелоченных черноземов и накапливаться в иллювиальных карбонатных горизонтах ( $R = 2,0$ ), накопление возможно и в лугово-черноземных и торфянисто-глеевых почвах подчиненных ландшафтов. Органо-минеральные (ЭДТА-растворимые) соединения  $Co$ , преобладающие среди подвижных его форм (70 — 80%), слабо подвижны в нейтральной среде черноземных почв (Н.С. Касимов и др.).

*Кобальт в ноосфере.* Технофильность  $Co$  на порядок ниже, чем у  $Fe$ . Хотя его роль в ноосфере значительна, данных о техногенной миграции немного и по изученности в техногенных ландшафтах  $Co$  сильно уступает другим более токсичным металлам. Источниками техногенного  $Co$  для ландшафтов служат отходы производства красителей (п-1000 КК), пластмасс (п-100), добыча и производство руд черных, цветных и редких металлов (п-10). Повышенные концентрации  $Co$  токсичны, но он не входит в число приоритетных загрязнителей.

Наиболее контрастны ( $K_c = 80$ ) техногенные аномалии кобальта в почвах вокруг предприятий черной металлургии (Ю.Е. Саэт и др.). Другие производства не образуют контрастных и протяженных техногенных кобальтовых ореолов в почвах и донных отложениях.

Среди культурных растений концентраторами  $Co$  являются капуста и картофель (100 — 200 мг/кг сухой массы), а деконцентратором — яблоки (8—16 мг/кг).

Избыток подвижного кобальта отрицательно влияет на рост и метаболизм сельскохозяйственных растений. Однако это токсическое действие проявляется лишь при его содержании более 30 — 60 мг/кг сухой массы, когда фоновые значения (0,3 — 0,4 мг/кг сухой массы) превышаются в несколько десятков или даже сотен раз (А. Кабата-Пендиас). «Серпентенитовая» флора на ультраосновных породах, обогащенных кобальтом, не испытывает заметной кобальтовой токсичности при его содержаниях в золе до нескольких тысяч мг/кг (Р. Брукс).

## **МАЛОПОДВИЖНЫЕ И СЛАБОИЗУЧЕННЫЕ ЛИТОФИЛЬНЫЕ И СИДЕРОФИЛЬНЫЕ ВОДНЫЕ МИГРАНТЫ**

Только три элемента из рассмотренных в данной главе —  $Al$ ,  $Ti$  и  $Cr$  характеризуются значительными кларками, причем  $Al$  третий по

распространенности элемент (после кислорода и кремния). Их геохимия в ландшафтах изучена хорошо. Остальные 30 элементов редкие и очень редкие. Их миграция стала привлекать внимание сравнительно недавно, а некоторые в этом отношении практически не изучены (например, Hf, Ta). Все же можно отметить и некоторые общие черты поведения в биосфере.

**Малоподвижные элементы-комплексообразователи и гидролизаты, мигрирующие с органическими комплексами, частично в сильноокислых и сильнощелочных водах — Al, Ti, Cr, Tr, Y, Ga, Th, Sc**

**Алюминий — Al (13; 26,9815).** Это самый распространенный металл земной коры с кларком 8,05%. Близость ионных радиусов  $Al^{3+}$  и  $Si^{4+}$  определила их изоморфные замещения в алюмосиликатах. Алюминий образует свыше 350 минеральных видов, его основные минералы полевые шпаты (ортоклаз, альбит, анортит), а также нефелин, слюды (мусковит и биотит). Обогащены Al основные породы, обеднены — кислые, чем он отличается от Si.

Алюминий — амфотерный элемент, его соединения растворимы только в сильноокислых и сильнощелочных растворах. В кислой среде алюминий образует растворимые отрицательно заряженные (анионные) фульватные комплексы (Матвеева и др.). В широком диапазоне от слабокислых до слабощелочных сред Al представлен труднорастворимым  $Al(OH)_3$  и мигрирует слабо, в то время как Si подвижен и в слабокислых, и щелочных растворах.

*Алюминий в биосфере.* В биосфере Al мигрирует слабо, его мало в организмах — средний кларк концентрации в золе растений континентов примерно 0,2, коэффициент водной миграции (K<sub>х</sub>) в большинстве поверхностных и подземных вод 0,0п. Если в земной коре алюминий третий по распространенности после кислорода и кремния, то в живом веществе он микроэлемент. В *гумидных ландшафтах* это ведет к одному из важнейших геохимических следствий — разделению Si и Al при выветривании. Особенно сильно это проявляется в кислых и кислых глеевых влажных тропических ландшафтах, где кремнезем, мигрируя более энергично, выносится за пределы почв и зоны выветривания, образуя кремневые кирасы (силькриты) в подчиненных ландшафтах. Алюминий здесь значительно менее подвижен, входит в состав органо-минеральных коллоидов почв, сорбируется глинами и гумусом, образует остаточные аккумуляции в виде латеритов и бокситов, где он представлен собственными свободными гидроксидами — гиббситом и бёмитом. При размыве таких кор выветривания в прошлые геологические эпохи накапливались осадочные бокситы, еще более обогащенные Al (до 40 — 45%).

В гумидном умеренном климате геохимия Si и Al сближается, т.к. оба слабо подвижны в почвах и корах выветривания, свободные и рудные

концентрации Al не образуются. В холодном гумидном климате Al еще менее подвижен, в профиле элювиальных неглеевых почв накапливаются аморфные органо-минеральные соединения Al и Fe, формируются особые Al — Fe — гумусовые подзолистые почвы (В.О. Таргульян). Субарктические почвы Исландии, Скандинавии, Кольского полуострова, обогащенные Al и Fe, М.А. Глазовская выделила в особую фульват-но-железисто-алюминиевую почвенно-геохимическую провинцию.

Растения гумидных ландшафтов сравнительно богаты алюминием, содержание  $Al_2O_3$  в их золе часто более 10 — 20%. К «алюминиевым» растениям принадлежат чай, вереск и особенно плауны, зола которых на половину состоит из глинозема. Видообразование этих растений, вероятно, происходило в геологические эпохи с энергичной миграцией Al. В кислых почвах увеличение содержания подвижного Al оказывает токсическое действие на многие растения, снижает токсичность — внесение фосфорных удобрений.

Особенно энергично мигрирует Al в сернокислых ландшафтах, сформировавшихся в результате окисления сульфидных руд, пиритоносных глин и сланцев, осушающихся мангров. Его содержание в водах таких ландшафтов повышено и в месте контакта с окружающими менее кислыми почвами на щелочном барьере D1 образуются сульфаты Al — квасцы. Здесь развита особая «квасцовая флора», обогащенная Al.

В нейтральных и слабощелочных водах *степей и пустынь* Al особенно слабо подвижен, растения обеднены этим металлом (зола ковылей содержит менее 1% глинозема). Однако в сильнощелочных условиях образуются растворимые отрицательно заряженные гидроксокомплексы  $Al(OH)_4^-$  и полимерные анионы (Л.А. Матвеева и др.). При понижении pH из таких вод на кислом барьере E4 осаждаются давсонит  $[Na Al (CO_3) (OH)_2]$  и другие минералы Al, образующие в некоторых озерах промышленные залежи, которые были характерны и для прошлых геологических эпох, например для эоцена запада США.

Талассофильность Al крайне низка, меньше, чем у большинства других элементов.

*Алюминий в ноосфере.* Благодаря высокому кларку и ценным свойствам Al имеет исключительно важное значение для цивилизации. Все же технофильность Al почти в 100 раз меньше, чем у Fe. Источники Al для ноосферы — бокситы, нефелин, давсонитовые озерные руды, квасцы — содержат его в труднорастворимой форме. Поэтому с добычей Al не связано интенсивное химическое загрязнение ландшафтов. Существенно более токсичное воздействие оказывают заводы по производству Al, где в технологических циклах используется плавиковая кислота, переводящая Al в подвижную форму. Поэтому вокруг алюминиевых заводов почвы и воды обогащены F и подвижным Al, токсичными для организмов, а также 3,4-бензпиреном (Братск, Волгоград и др.).

**Титан** — Ti (22; 47,88). Это элемент нижней части земной коры — базальтового слоя, где содержание Ti вдвое выше его кларка — 0,45%.

Основную роль в концентрации Ti играют магматические процессы, с которыми преимущественно связано образование 67 его минералов. Важнейшие из них — рутил ( $\text{TiO}_2$ ), ильменит ( $\text{FeTiO}_3$ ), сфен ( $\text{CaTi}(\text{SiO}_4)\text{O}$ ).

Титан входит в состав многих силикатов, где он изоморфно замещает кремний ( $\text{Ti}^{+4}$ ), алюминий и железо ( $\text{Ti}^{+3}$ ).

Ранее считалось, что Ti как элемент-гидролизат, сосредоточенный в труд-новыветриваемых минералах, обладает крайне низкой подвижностью и его миграция может осуществляться только в сильноокислых водах, например в вулканических областях, в то время как в нейтральных и щелочных водах гидролиз ей препятствует. Исследования СР. Крайнева показали, что Ti не только гидролизат, но и элемент-комплексобразователь, что расширяет диапазон его водной миграции в биосфере. В сильноокислых водах титан мигрирует в катионной форме, образует растворимые соединения с сульфат-ионом. В сильнощелочных водах он образует растворимые комплексные соединения с фтором, органическими веществами, гидрокомплексы типа  $\text{TiO}(\text{F},\text{OH})_n^{2n}$ . В слабоокислых, нейтральных и слабощелочных средах интенсивность миграции титана наименьшая (рис. 31.1).

Слабая подвижность титана в кислой среде определяет его остаточную аккумуляцию в подзолистых и других лесных почвах, каолиновых корах выветривания и особенно в элювиальных бокситах, где содержание титана достигает 2 — 3% (В.А. Теняков). В нейтральных и слабощелочных степных и пустынных почвах титан еще менее подвижен. Но в сильнощелочных условиях, в солонцах и других содовых почвах его миграционная способность растет. Только на этих почвах установлены растения-концентраторы титана — некоторые виды из семейств сложноцветных (полыни), маревых (камфорос-ма, прутняк, бижургуны и др.) и злаков (бескильница), в которых коэффициенты биологического поглощения в несколько десятков раз выше ( $A^{\wedge} = 1 — 3$ ), чем в растениях, растущих на нейтральных почвах (М.Д. Скарлыгина-Уфимцева, Н.С. Касимов, П.Г. Грабаров). Однако это усиление подвижности Ti не сопровождается увеличением его радиальной и латеральной почвенно-геохимической дифференциации.

Титан широко применяется в промышленности, по технофильности он близок к Mg и Al. Вокруг предприятий по производству титановых сплавов, титановых красок в почвах формируются аномалии Ti. Однако техногенное накопление титана не представляет существенной опасности для организмов.

**Хром** — Cr (24; 51,996). Кларк Cr 8,310<sup>3</sup>%. В ультраосновных породах его содержание достигает 20 — 25 КК. Известно 25 минералов хрома, важнейшие из них хромшпинелиды — хромиты  $[(\text{Fe}, \text{Mg}), (\text{Cr}, \text{Al})_2\text{O}_4]$ . В земной коре и биосфере преобладает малоподвижный  $\text{Cr}^{+3}$ , по особенностям миграции во многом сходный с  $\text{Fe}^{+3}$  и  $\text{Al}^{+3}$ . Менее распространены окисленные, менее стабильные формы  $\text{Cr}^{+6}$  (хроматы).

Водная миграция хрома в основном определяется щелочно-

кислотными и окислительно-восстановительными условиями. Например, при одном и том же Eh + 500 мВ в сильноокислой среде преобладает  $\text{Cr}^{+3}$ , в диапазоне рН 5 — 7 —  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ , в сильнощелочной среде —  $\text{CrO}_4^{2-}$ . Поэтому в кислой и нейтральной среде в восстановительных для хрома условиях он слабоподвижен ( $\text{Cr}^{+3}$ ) и может мигрировать только в щелочной резкоокислительной обстановке в форме  $\text{CrO}_4^{2-}$  и др.

*Хром в биосфере.* Содержания Cr в природных ландшафтах определяются главным образом литогенным фактором. Преобладают околочларковые содержания, и лишь в пределах ультраосновных массивов все компоненты ландшафта резко обогащены Cr.

В почвах и рыхлых породах большая часть хрома в форме  $\text{Cr}^{+3}$  входит в состав первичных минералов и оксидов железа. Поэтому его соединения малоподвижны в широком диапазоне рН и Eh. В почвах мира кларк хрома 5-710\*<sup>3</sup>% (Х. Шаклетт, А. Кабата-Пендиас).

Биофильность Cr очень мала, среднее его содержание в золе наземных растений 2,5 — 3,0-10~<sup>3</sup>% (0,3 КК), Cr относится к элементам слабого биологического захвата.

*В гумидных ландшафтах* преобладают малоподвижные соединения  $\text{Cr}^{+3}$ , его поведение аналогично  $\text{Fe}^{+3}$  в воде бедны растворенным Cr, его водная миграция ослаблена. Так, в коре выветривания влажных тропиков Cr ведет себя аналогично Fe, т.е. накапливается за счет выноса подвижных элементов. На серпентинитах — породах, обогащенных Cr, образуются хромовые руды. По С.Л. Шварцеву, фоновые грунтовые воды гумидных областей содержат 2,8 мкг/л хрома. Даже в воде равнинных рек заметно преобладают взвешенные формы Cr, хотя в некоторых водоемах отмечались высокие содержания отрицательных и незаряженных органических комплексов — до 30 — 50% от валового (П.Н. Линник, Б.И. Набиванец и др.).

В кислых почвах накопление хрома связано с его адсорбцией гидроксидами Fe, глинами и органическим веществом. Поэтому в дерново-подзолистых почвах иллювиальные горизонты, как правило, в 1,5 — 3 раза богаче Cr, чем верхние (Е.М. Никифорова, И.А. Авессаломова). В бурых лесных почвах Юго-Западной Болгарии Р. Пенин установил еще более контрастное ( $R = 5 — 10$ ) накопление валового Cr в горизонтах В и особенно ВС по сравнению с материнским элювием гранитоидов. Существенно меньшая ( $R = 1,5 — 2$ ) радиальная дифференциация подвижных (непрочно сорбированных и органо-минеральных) форм Cr указывает на ведущую роль механической миграции и процессов выветривания на его дифференциацию в профиле этих почв. Вместе с илистыми частицами Cr поступает в подчиненные ландшафты. Пойменные почвы и донные отложения водоемов нередко в 1,5 — 2 раза обогащены Cr по сравнению с автономными почвами. Особенно контрастно ( $L = 2 — 10$ ) дифференцированы органо-минеральные формы хрома в лесных катенах Рильского массива Болгарии (Р. Пенин, Н.С. Касимов).

Биогенная аккумуляция в почвах для Cr не характерна, хотя он

концентрируется в лишайниках, мхах, некоторых водных растениях, например рдесте (Н.П. Солнцева, И.Г. Побединцева).

*В степных и пустынных ландшафтах* Cr в целом также малоподвижен, но в резкоокислительной щелочной среде возможно его окисление до Cr<sup>+6</sup> с образованием легкорастворимых хроматов калия и кальция, которые впервые были открыты в пустынях Чили. В Кызылкумах А.И. Перельманом обнаружены легкорастворимые хроматы калия в коре выветривания меловых железистых песчаников, обогащенных Cr.

В степях и пустынях происходит и латеральная миграция хрома. Так, во многих районах Казахстана почвы подчиненных ландшафтов содержат в 1,5 — 2,0 раза больше хрома, чем почвы автономных позиций. Обычно Cr концентрируется на сорбционно-глеевых барьерах в иллювиальных и глеевых горизонтах луговых и осолоделых почв (Н.С. Касимов).

*Ландшафты на ультраосновных породах* обогащены Cr в любом климате. Почвы здесь содержат до 1 — 3% Cr (Урал, Новая Каледония, Куба), однако интенсивность его водной миграции практически не увеличивается. Растения ультраосновных массивов могут быть в десятки раз богаче Cr, но не испытывать при этом сильного токсикоза. Так, на Восточной Кубе к ультраосновным массивам приурочены эндемичные виды растений, в которых содержание Cr в 10 — 15 раз выше, чем в растениях на основных и кислых породах (М. Больо), хотя «серпентенитовая флора» обычно более разрежена. По А. Андерсону и др., токсичность Cr для овса наступает при его содержании 634 мг/кг в почвах на ультраосновных породах и в растениях — 49 мг/кг сухой массы, что в десятки раз выше среднемирового уровня. По И.П. Гавриловой и И.Г. Побединцевой, на ультраосновном массиве Южный Крака (Башкирский заповедник) Cr накапливается (до 6 — 8 КК) преимущественно в травах, особенно корнях, в то время как зола деревьев слабо обогащена хромом (0,8 КК), несмотря на его высокие содержания в почвах.

*Хром в ноосфере.* Технофильность Cr высокая ( $2 \cdot 10^8$ ) — вдвое больше, чем у Fe, с которым он тесно связан в техногенезе. Она продолжает расти, т.к. добыча хромитов в последние десятилетия увеличивается. Техногенный Cr поступает в ландшафты при производстве феррохрома, нержавеющей стали, никеля, красителей, химикатов, огнеупоров, сжигании угля. Выбросы и стоки кожевенных заводов, гальванических производств, шламы очистных сооружений, предприятий цветной металлургии и химической промышленности в десятки и сотни раз обогащены Cr по сравнению с фоном.

Хром концентрируется в основном в крупнодисперсном аэрозоле, и поэтому для него не характерна дальняя воздушная миграция от техногенных источников. Аномалии в почвах и донных отложениях вокруг них обычно слабоконтрастны (n), хотя вблизи заводов ферросплавов и кожевенных предприятий встречается и большее загрязнение.

Существенным источником Cr являются коммунальные сточные воды. Даже после очистки они содержат десятки и сотни мкг/л металла,

главным образом во взвешенной форме.

Из двух главных форм соединений хрома —  $\text{Cr}^{+3}$  и  $\text{Cr}^{+6}$  последний более токсичен. Снижение содержания растворенного кислорода в промышленных и бытовых стоках приводит к образованию в водоемах сероводорода. В результате соединения  $\text{Cr}^{+6}$  восстанавливаются и на восстановительном барьере осаждается менее токсичный  $\text{Cr}^{+3}$  (Дж. Мур, С. Рамамурти).

Токсичность Cr меньше, чем у Hg, Pb, Cd, Cu, Ni и Zn. Он обычно не накапливается в каких-либо специализированных органах животных, а также в конечных звеньях трофической цепи. В пресных водах его токсичность выше, чем в морских. Соли  $\text{Cr}^{+6}$  обладают канцерогенными свойствами (особенно хроматы кальция).

В городских ландшафтах аномалии Cr менее контрастны, чем других тяжелых металлов, и значения Кс в почвах, растениях и воздухе редко превышают 10 — 20. Хром является приоритетным загрязнителем только в городах, где сосредоточена цветная металлургия и тяжелое машиностроение (Актюбинск, Нижний Новгород, Запорожье, Орск, Новотроицк), а также химическая промышленность (синтез каучука, производство фосфорных удобрений). Так, в Тольятти (Ставрополь-на-Волге) в районах, прилегающих к заводам синтетического каучука и фосфорных удобрений, установлены обширные контрастные аномалии Cr в почвах и растениях (десятки единиц геохимического фона). В открыто складированных твердых отходах этих производств содержание хрома достигает 100 — 150 КК (Н.С. Касимов, О.В. Моисеенков). В штате Айдахо (США) в золе полыни трехзубчатой, растущей вблизи завода по производству фосфорных удобрений, содержится до 500 мг/кг хрома (Гоф, Северсон).

Хромом загрязнена сельскохозяйственная продукция (морковь, картофель), выращиваемая на территории Тольятти. Местами содержание Cr в ней превышает предельно допустимые нормы в несколько раз (Н.С. Касимов и др.). В Кишиневе среди овощей, у которых используются надземные органы, энергичными концентраторами Cr являются салат и укроп — в промышленных зонах его содержание в десятки раз выше ПДК и уровней его содержания в других овощах (Н.Ф. Мырлян, К.Е. Морару и Г.И. Настас).

При мониторинге и оценках состояния окружающей среды промышленных городов, учитывая токсичность Cr, его следует обязательно включать в число исследуемых приоритетных загрязнителей.

**Редкие земли** — **TR, PЗЭ** (лантаноиды — La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm Yb, Lu) и иттрий. Химически и геохимически лантаноиды очень близки друг другу, что связано с особенностями электронной структуры их атомов: от лантана к лютецию увеличение числа электронов происходит не в наружном (валентном) слое Р и не в следующем слое О, а в еще более глубинном, третьем слое. Для геохимии этих элементов существенно, что с увеличением порядкового



номера уменьшаются размеры ионных радиусов (так называемое «лантаноидное сжатие»), определяющее возможность их разделения в земной коре. Так, выделяют «легкую» цериевую подгруппу РЗЭ (La — Gd) и «тяжелую» иттриевую (Tb — Lu). По величинам ионных радиусов первая ближе к  $\text{Sr}^{+2}$ ,  $\text{Ba}^{+2}$ ,  $\text{Th}^{+4}$ , а вторая — к  $\text{Y}^{+3}$ ,  $\text{Sc}^{+3}$ ,  $\text{Mn}^{+2}$ ,  $\text{Zr}^{+4}$ ,  $\text{U}^{+4}$ . Кальций близок к обеим группам.

Другая важная особенность редких земель и Y — способность к комплексообразованию, особенно с ионом F (высокая фторофильность). Иттриевая группа способна образовывать относительно мобильные карбонатные и органические комплексы, а цериевая — нет. Эти и некоторые другие химические особенности также создают возможность разделения редких земель в биосфере.

Известно примерно 300 минералов, обогащенных редкими землями, из которых только 50 — собственно редкоземельные. Кларки РЗЭ меняются от  $0,7 \cdot 10^{-4}$  у тербия до  $3,5 \cdot 10^{-3}$  у церия. Кларк Y  $2,9 \cdot 10^{-3}\%$  (по Ю.А. Балашову  $2,3 \cdot 10^{-3}\%$ ). Главная область миграции редких земель и Y — магматические системы (карбонатиты), в биосфере они в целом малоподвижны, содержание в водах и в организмах низкое, их водная и биогенная миграция изучена плохо. Установлено накопление редких земель в глинах (1,5 — 2,0 КК), в корах выветривания щелочных пород, в осадочных фосфоритах, в ископаемых костях.

Значительное влияние на поведение РЗЭ в биосфере оказывают щелочно-кислотные условия. Реакции гидролиза ограничивают их миграцию в нейтральных и щелочных водах, но образование растворимых карбонатных комплексов ведет к расширению диапазона миграции иттриевой группы (Tb — Lu) в сильнощелочных содовых водах. Для многих редкоземельных элементов установлено два максимума растворимости — в сильнокислой и сильнощелочной (содовой) обстановке (С.Р. Крайнов). Особенно обогащены РЗЭ карбонатные воды щелочных массивов, например, на Кольском полуострове. Поэтому одним из главных механизмов осаждения РЗЭ из вод являются *кислые геохимические барьеры* Е.

Другая важная черта геохимии РЗЭ — их сродство к органическому веществу, сорбция гумусом и глинами. Поэтому органогенные и иллювиальные горизонты многих почв часто слабо обогащены отдельными РЗЭ (О.А. Самонова). Учитывая низкую биофильность этих элементов, это связано в основном с их осаждением на *сорбционных* геохимических барьерах. Особенно благоприятно совмещение кислых и сорбционных (сорбция гумусом) геохимических барьеров на общем щелочном фоне. Поэтому в степных и сухостепных ландшафтах особенно с содовым засолением (солонцы) установлены эффекты миграции РЗЭ и иттрия с их накоплением ( $L = 1,5 — 3$ ) в более кислых солодах и торфянисто-глеевых почвах под березовыми колками юга Западной Сибири, Казахстана и Алтая. Сходно с РЗЭ и Y ведут себя Sc и Zr.

Растения поглощают РЗЭ слабо. Эти элементы относятся к группе

слабого и очень слабого биологического захвата (0,1 — 0,2 КК в золе), но имеются виды — концентраторы РЗЭ — лещина, гикорь, а также некоторые полыни и солянки, растущие на щелочных почвах (0,6 — 0,8 КК).

Иттрий и редкие земли долго не находили практического применения, но в современную эпоху стали важными металлами новой техники. Их добывают из магматических, гипергенных (коры выветривания) и месторождений других типов. В месторождениях в основном накапливаются элементы цериевой группы, а практически более важны тяжелые лантаноиды — иттриевая группа. Технофильность данных металлов пока низкая (особенно у Y).

**Скандий** — Sc (21; 44,9559). Этот металл был предсказан Д.И. Менделеевым в 1871 г. и назван экабором. Через восемь лет шведский химик Л. Нильсон открыл новый элемент со свойствами, предсказанными Менделеевым, и назвал его в честь своей родины скандием. В силу крайнего его рассеяния — очень слабой способности к концентрации, геохимия Sc долгое время почти не изучалась, несмотря на сравнительно высокий кларк —  $1 \times 10^3\%$  (выше, чем у Sn, почти как у Pb). Три известных минерала Sc очень редки, большая часть атомов этого металла в горных породах находится в виде изоморфных примесей или адсорбирована.

Биогенная и водная миграция Sc изучены плохо, хотя его талассофильность больше, чем у Fe, Si. Установлено слабое накопление Sc в фосфоритах, бокситах, каменных углях. В ландшафтах его миграция во многом сходна с Y. Характерны комплексы Sc с  $\text{CO}_3^{2-}$  (миграция в содовых водах).

В ноосфере Sc стал играть роль лишь в последние десятилетия — это элемент новой техники.

**Торий** — Th (90; 232,0381). Хотя по современной классификации Th относится к группе актиноидов, «редкоземельные» его свойства, как и U, в земной коре практически не проявляются — он четырехвалентен и более похож на другие элементы четвертой подгруппы Периодической системы, чем на актиноиды.

В земной коре этого радиоактивного металла примерно в 5 раз больше, чем U, его кларк в литосфере  $1,31 \times 10^3\%$ . Торий, как и уран, накапливается в кислых изверженных породах ( $1,8 \times 10^3\%$ ), рассеян в основных ( $3 \times 10^4\%$ ) и особенно в ультраосновных породах ( $5 \times 10^7\%$ ). В глинах и сланцах его содержание ( $1 \times 10^3\%$ ) близко к кларку.

В земной коре Th в основном участвует в магматических и высокотемпературных гидротермальных процессах. Способность к концентрации у него низкая, известно лишь 12 минералов Th (у U более 100). Важнейшие из них торианит ( $\text{ThO}_2$ ) и торит ( $\text{ThSiO}_4$ ).

Геохимическая роль Th в земной коре связана с его радиоактивностью (выделение тепла, образование различных продуктов радиоактивного распада, вплоть до «ториевого свинца» и гелия).

В биосфере Th малоподвижен, его мало в живом веществе и водах,

в морской воде лишь  $1\text{-Ю}^{10}$  г/л. Малой подвижностью в биосфере и ландшафтах он резко отличается от U. Однако представления об инертности Th нуждаются в коррективах. Так, Т.М. Шипулиной в мерзлотной тайге Ви-тимского плоскогорья установлена его миграция в почвах, вероятно, в форме органических комплексов. Все же Th гораздо менее подвижен, чем U, особенно в аридных ландшафтах.

Низкая растворимость соединений Th определяет и малое его участие в биологическом круговороте, слабое поглощение растительностью. Но на одном месторождении радиоактивных руд осины с очень крупными листьями содержали повышенные количества Th.

В ноосфере Th используется пока слабо, но после освоения его руд в качестве ядерного горючего добыча Th может повыситься. Источник металла — россыпи монацита, высокотемпературные гидротермальные месторождения.

**Галлий — Ga (31; 69,72).** Этот металл был предсказан Д.И. Менделеевым в 1871 г. и открыт через несколько лет французским химиком Лекон де Буарбодраном. И химически, и геохимически, как и предвидел Менделеев, Ga похож на Al.

Кларк Ga довольно высок —  $1,910 \cdot 10^{-3}\%$ , но способность к минералообразованию очень низка и известен лишь единственный его минерал — галдит ( $\text{CuGaS}_2$ ) в гидротермальных рудах. Слабая способность к минералообразованию при сравнительно высоком кларке (больше, чем у Mo, W, Pb и других металлов, образующих значительное число собственных минералов) говорит, о том, что Ga — типичный рассеянный элемент.

В биосфере Ga мигрирует слабо, примерно так же, как Al — его содержание в живом веществе и гидросфере низкое. Все же водная миграция этого металла несколько интенсивнее, чем у Al. Для почв характерны околосларковые содержания Ga ( $1,5 — 1,710 \cdot 10^{-3}\%$ ).

Галлий нашел применение в технике, но пока его технофильность одна из самых низких.

**Малоподвижные комплексообразователи, частично мигрирующие в сильнощелочных содовых водах — Zr, Hf, Nb, Ta, W, Te и плохо изученные платиноиды**

**Цирконий — Zr (40; 91,224).** Кларк Zr  $1,7 \cdot 10^{-1}\%$ . Этот химический аналог Si слабо участвует в большинстве процессов биосферы, пассивно поглощается организмами. Известно 19 минералов циркония, главный из них — циркон ( $\text{ZrSiO}_4$ ). Талассофильность Zr исключительно низкая. Способность к образованию карбонатных комплексов благоприятствует его слабой миграции в щелочной геохимической обстановке.

Рассеяние в земной коре, трудности получения металла делали Zr редким элементом, хотя его в земной коре больше, чем Si, Zn, Sn и многих других, далеко не редких в быту металлов. Ныне Zr — металл новой техники, он приобрел важное значение, его технофильность больше, чем у K, Al.

**Гафний** — Hf (72; 178,49). Это химический и геохимический аналог Zr, радиусы их ионов одинаковы, в связи с чем собственных минералов гафний не образует, входя в виде изоморфной примеси в минералы Zr. Его кларк  $1,0 \cdot 10^{-4}\%$ . Технофильность гафния пока небольшая, но все же больше, чем у Sr, Rb.

**Ниобий** — Nb (41; 92,9064) и **тантал** — Ta (73; 180,947). Размеры ионов Nb и Ta одинаковы, что во многом определяет сходство их магматической миграции, образование минералов — танталониобатов. В биосфере, где роль ионной миграции невелика, геохимия Nb и Ta более контрастна.

Кларк Nb  $2 \cdot 10^{-3}\%$ , он довольно равномерно распределен в изверженных породах. Только в нефелиновых сиенитах и в других щелочных изверженных породах его содержание местами повышается до 0,1%. В этих породах и связанных с ними пегматитах, карбонатитах, а также в гранитных пегматитах установлено 23 минерала Nb и около 130 минералов, содержащих примесь этого металла в ассоциациях с Ta, Ti, редкими землями, Y, Ca, Na, U, Th, Fe, Ba (танталониоба-ты, титанаты и др.). Промышленное значение имеют шесть минералов.

Геохимия Nb в биосфере изучена только в районах распространения обогащенных им щелочных пород. В щелочных средах возможна водная миграция Nb в виде относительно растворимых ниобат-ионов (типа  $\text{NbO}^{3-}$ ), а также фторидных комплексов (СР. Крайнев). В кислых средах миграции Nb препятствует его осаждение гидроксидами Fe и глинами. В ландшафтах влажного климата Nb может мигрировать с органическими и другими комплексами. При выветривании щелочных пород в Хибинах образовались мурманит, герасимовскит и другие его минералы. Геохимия Nb в ландшафтах степей и пустынь не изучена. Талассофильность Nb низкая, технофильность близка к Al, Mg, V, Ti.

Кларк Ta  $2,5 \cdot 10^{-4}\%$ . В большинстве магматических пород и в биосфере он рассеян, содержание в гидросфере и организмах не установлено. Все 17 минералов Ta связаны с магматизмом. Технофильность Ta примерно такая же, как у его главного спутника — Nb.

**Вольфрам** — W (74; 183,85). Кларк W  $1,3 \cdot 10^{-4}\%$ , близок к кларку его соседа по Периодической системе — Mo. В биосфере многие аспекты геохимии этого очень важного в технике металла не изучены. Все же известно содержание W в живом веществе, в некоторых типах вод, в осадочных породах, обогащенных органическим веществом (углеродистые сланцы, некоторые угли и т.д.). Доказано участие W в засолении почв (В.Д. Гниломедов), накопление его в некоторых рассолах. В этом отношении

знаменит солончак Серлс в Калифорнии (США), где испарение щелочных термальных вод, обогащенных W, В, F, Li, Br и Na, привело к накоплению наряду с содой редких элементов. В рассолах солончака Серлс накопились десятки тысяч тонн W.

Технофильность W очень высокая, такая же, как у других металлов, имеющих важное значение в металлургии, электронике и прочих областях техники.

По Ю.Е. Саету и др., W — один из самых концентрирующихся в промышленных отходах элементов, особенно в отходах и пылях обработки черных и цветных металлов, производства чистых веществ, масляных красок (п-100 — п-1000). Особенно велика интенсивность его выпадений из атмосферы в крупных промышленных городах.

**Теллур** — Te (52; 127,60). Это один из наиболее редких элементов с кларком  $1-10^{-7}\%$ . Геохимия его в большинстве природных и техногенных ландшафтов не изучена. Теллур осаждается из некоторых гидротерм вместе с S, Ag, Au, Pb и другими халькофилами. С гидротермальными месторождениями Ag и цветных металлов связаны все 36 его минералов. В биосфере Te рассеян.

В ноосфере Te извлекается из медных, серебряных, золотых, свинцовых руд, технофильность его высокая, как у Pb.

**Платина и платиноиды** — Os, Pd, Ru, Pt, Rh, Ir. Это очень редкие металлы, кларки которых точно не установлены (порядка  $10^{-6}$  —  $10^{-8}\%$ ). Все они типичны для земных глубин, более характерные для мантии, чем для земной коры. В последней преобладает самородное состояние Pt и платиноидов, хотя известны и их минералы — соединения с S, As и Sb. Все они образовались при высоких температурах и давлениях в магме и гидротермах.

Геохимия данных металлов в биосфере почти не изучена. Известны осадочные марганцевые руды, обогащенные платиной, угли — платиной и палладием. Содержание платиноидов повышено в вятских фосфоритах, в золе деревьев, растущих на платиновых месторождениях. Среднее содержание палладия в холодных и термальных водах Забайкалья, по Ю.Ф. Погребняку,  $5,3-10^{-10}$  г/л. Это говорит о сравнительно энергичной водной миграции металла — как Ni, Co.

Платина и платиноиды нашли различное применение, но сверхнизкие кларки и редкость месторождений, естественно, ограничивают их добычу. Все же технофильность данных металлов не ниже, чем у Al, Mg, K, Co. Следовательно, в единицах кларков извлекается из недр такое же количество платиноидов, как и многих других, значительно более распространенных элементов.

В последние десятилетия выявился новый аспект геохимии платиноидов. Американский физик Л. Альварес и другие ученые обнаружили в Италии, Дании, Испании, Новой Зеландии, Китае, Гаити, США повышенные концентрации иридия в осадочных породах, относящихся к границе мелового и палеогенового периодов (65 млн. лет назад). Давно

известно, что с этой границей связана исключительно резкая перестройка фауны — гибель около 75% видов животных, в том числе динозавров. О причинах «великого мелового вымирания» высказывались разные гипотезы, но ни одна из них не была окончательно принята.

Кларк иридия близок к  $2 \times 10^{-8}\%$ , но в пограничном слое его в десятки и сотни раз больше. Обогащены Ir и каменные метеориты ( $4,8-10^{-5}\%$ ), что и привело Альвареса к гипотезе о столкновении Земли на границе мела и палеогена с астероидом диаметром 10 км. Полагают, что подобная космическая катастрофа могла привести к сильной запыленности атмосферы, резкому кратковременному похолоданию и вымиранию фауны, возможно, формированию мировой системы рифтов. Иридиевые аномалии обнаружены также на границе венда и кембрия (590—570 млн. лет назад), перми и триаса (248 млн. лет), в туроне (90 млн. лет), в среднем позднем эоцене (40 млн. лет назад), в слоях торфа, образовавшихся в 1908 г. в районе падения Тунгусского метеорита. В некоторых погребенных слоях установлены и аномалии осмия.

В.Л. Масайтис пришел к выводу, что бомбардировка земной поверхности метеоритами имела место на протяжении всей геологической истории, её следами служат *астроблемы* — кольцевые структуры типа кратеров, которые установлены в разных регионах (кратеры Аризонский в США и на острове Сааремаа в Эстонии, Попигайская структура в Восточной Сибири, Карская на Пай-Хое и др.). Образующиеся в астроблемах при ударе породы (импактиты) нередко обогащены Ir.

## ТЕМА 5. ОСНОВЫ ИСТОРИЧЕСКОЙ ГЕОХИМИИ

Условия миграции элементов на Земле менялись по мере эволюции планеты. Соответственно, одни и те же элементы в разные эпохи обладали разными геохимическими характеристиками. Выделяется 3 основных этапа геохимической эволюции Земли: абиогенный, биогенный, техногенный. Этапы делятся на стадии, стадии – на геохимические эпохи.

### 16.1. Абиогенный этап

Этот этап характерен для Марса и других планет земной группы, но для Земли гипотетичен, так как возраст древнейших горных пород и находок древнейших организмов или продуктов их обмена веществ почти совпадает. Магматизм в катархее был примитивным базальтовым, который определял состав атмосферы и гидросферы. Восстановительная атмосфера содержала CO, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, HCl, HF, H<sub>2</sub> и другие газы. Иным был и первичный океан. Предполагается, что метеоритная бомбардировка приводила к образованию астроблем, аналогичных кратерам Луны, Меркурия и Марса. При ударной дегазации земной поверхности, как показали эксперименты М.В. Герасимова и Л.М. Мухина, из пород могли

выделяться  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{COS}$ ,  $\text{CS}_2$ ,  $\text{HCN}$ . По мнению этих авторов, данные газы участвовали в создании ранней атмосферы и гидросферы планеты. Свободный кислород в ней не накапливался из-за его участия в окислительных реакциях, а водород — из-за диссипирования в космос. Таким образом, в гипотетических катархейских абиогенных ландшафтах преобладала восстановительная среда, в них, вероятно, формировались коры выветривания и континентальные отложения, но почв еще не было. Геохимические различия между ландшафтами были невелики, и поверхность материков представляла монотонную безжизненную пустыню.

## 16.2. Биогенный этап

Возникновение биогенных ландшафтов тесно связано с проблемой происхождения жизни, которая решается неоднозначно. Полагают, что органические соединения в углистых хондритах и лунных породах возникли в космических условиях. Эти соединения могли синтезироваться и в первичной земной коре: из  $\text{CH}_4$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}_2$  под влиянием нейтронов и протонов космических лучей, электрических разрядов, коротковолнового ультрафиолетового излучения Солнца, радиоактивного излучения и других источников энергии могли создаваться сложные органические соединения. В 50-х годах С. Миллер (США), пропуская электрический разряд в системе  $\text{CH}_4$  —  $\text{NH}_3$  —  $\text{H}_2\text{O}$ , синтезировал мочевины, муравьиную кислоту и формальдегид. Позднее были синтезированы аминокислоты — основа жизни. Следовательно, ранее 4 млрд. лет назад гидросфера вполне могла содержать РОВ (растворенные органические вещества). В этом «первичном бульоне», по гипотезе А.И. Опарина—Д. Холдейна, и зародилась жизнь. Абиогенный синтез аминокислот и других органических соединений мог происходить и в гидротермах вулканических ландшафтов. Согласно этой гипотезе, первые организмы питались готовыми органическими соединениями «бульона», органического фотосинтеза в то время не было. Небольшое количество  $\text{O}_2$  в атмосфере, возможно, возникало за счет фотодиссоциации воды. Однако этот сильный окислитель все время должен был расходоваться на окисление минералов. Наряду с приведенными построениями предполагался занос жизни из космоса в виде спор бактерий, высказаны и другие гипотезы.

Все природные аминокислоты относятся к левым оптически активным зеркальным стереоизомерам, а природные сахара — к правым. На данную важную особенность жизни — нарушение зеркальной симметрии обращали внимание еще Л. Пастер и В.И. Вернадский. В.И. Гольданский полагает, что возникновение жизни во Вселенной было связано с «Биологическим большим взрывом» — разделением оптических антиподов (левых и правых изомеров).

По окислительно-восстановительным условиям биогенный этап эволюции ландшафтов состоит из трех стадий: восстановительной, окислительной и окислительно-восстановительной.

### 16.2.1. Восстановительная стадия эволюции ландшафтов — архей, протерозой, нижний рифей (3,5—1,4 млрд. лет)

Атмосфера в то время, вероятно, была слабо восстановительной — бескислородной или малоокислородной. На это указывает состав пород, руд и продуктов выветривания. В ландшафтах господствовала глеевая среда, контрастность окислительно-восстановительных условий была меньше современной: не было ни столь низких Eh, как в болотах и солончаках, ни столь высоких, как в реках, корах выветривания. Интенсивный вулканизм обогащал атмосферу CO<sub>2</sub>, Fe и Mn энергично мигрировали в бикарбонатной или органо-минеральной формах. Сульфидная сера не окислялась, и воды были гидрокарбонатными.

Следы бактерий и сине-зеленых водорослей обнаружены в породах возрастом около 3,5 млрд. лет. Хотя углерод в архейских породах часто находится в форме графита, на основе изотопных отношений, микроскопии и других методов установлена его первичная биогенная природа. Предполагается, что первые сотни миллионов лет ареал жизни был строго ограничен, т.к. губительный ультрафиолет определял безжизненность и земной поверхности, и верхнего горизонта водоемов до глубины 10 м. По гипотезе голландского ученого М. Руттена, жизнь в то время была представлена бентосными организмами в илах озер, в прибрежных участках морей и океанов на глубине более 10 м. На преобладающей части суши все еще господствовали абиогенные ландшафты. Это была биосфера без органического фотосинтеза. Обнаружение аминокислот и термофильных бактерий в горячих источниках вулканических районов позволило Е.К. Мархинину предположить, что вулканизм играл важную роль в зарождении жизни.

Напомним, что в литосфере сильные катионы преобладают над сильными анионами. Так, сумма кларков Na, K, Ca и Mg равна 9,83%, а сумма кларков Cl, S, P, V и N — лишь 0,17%. Подобные соотношения определяли преобладание катионов над анионами в растворах первичных почв, а следовательно, и в телах организмов, т.е. развитие сильно щелочной среды, вредной для жизни. Вероятно, на основе механизма отрицательной обратной связи у организмов должна была возникнуть способность поглощать сильные анионы в десятки раз интенсивнее, чем сильные катионы, и тем самым нейтрализовать щелочную реакцию в их телах. Этим мы объясняем особенно высокую интенсивность биологического поглощения фосфора, который, образуя трехосновную кислоту H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, может связывать наибольшее количество катионов. Так, вероятно, уже на ранних стадиях развития жизни возникла различная способность поглощать катионы и анионы. Эти свойства живого вещества, закрепившись наследственностью, в современных ландшафтах в ряде случаев уже утратили приспособительное значение.

Итак, в начале архея примитивная жизнь, вероятно, в большей степени,



чем современные организмы, зависела от химического состава и термодинамических свойств окружающей среды: свойства среды во многом определяли химический состав организмов и их геохимические функции. В дальнейшем эволюция организмов протекала в тесном взаимодействии со средой, причем постепенно все более усиливалось обратное воздействие живого вещества на среду.

А.П. Виноградов изобразил графически концентрацию элементов различными систематическими группами организмов. Как видно из рис. 16.1, О, С и Н концентрируются всеми группами и образуют центральный столб графика. Остальные элементы накапливаются только определенными группами, количество которых уменьшается от низших форм к высшим. Таким образом, в ходе эволюции организмы «пробовали» различные варианты бика, вовлекая в биогенную миграцию различные элементы, пока не возник бик, свойственный наиболее высокоорганизованным растениям и животным.

### **Окислительная стадия эволюции ландшафтов — средний и верхний рифей, нижний палеофит (1,4—0,4 млрд. лет)**

#### **Средний и верхний рифей (1,4—0,7 млрд. лет)**

Начало фотосинтеза обычно датируется 1,7—2,0 млрд. лет назад. Но в значительных количествах, по Л. Беркнеру, Л. Маршаллу и А.Б. Ронову,  $O_2$  появился в атмосфере лишь около 1,4—1,2 млрд. лет назад. По другим представлениям окислительная атмосфера возникла 2200 млн. лет назад, когда стали накапливаться окисные железные руды типа джеспелитов. Основываясь на анализе изотопов S, высказана также гипотеза о формировании окислительной атмосферы за счет фотосинтеза уже 3 млрд. лет назад.

В среднем рифее, около 1,4 млрд. лет назад, атмосфера еще содержала много  $CO_2$ , но в ней накопился уже и  $O_2$  (по ориентировочным расчетам М.И. Будыко, до 15—20% от массы  $O_2$  в настоящее время). Предполагается, что это способствовало возникновению многоклеточных организмов в конце рифея — начале венда, появлению в водах сульфатов, понижению миграционной способности Ва (в результате осаждения барита) и Fe. По В.С. Певзнеру и Ю.К. Буркову, граница с рифеем — это «сульфатно-кислородный геохимический рубеж».

В окислительной среде рифея  $Fe^{2+}$  стало переходить в  $Fe^{3+}$ , появились красные почвы, красноцветные формации, окраска которых свидетельствует об окислительной среде осадкообразования. Цвет этих отложений обусловлен оксидами и гидроксидами Fe, пленки которых облекают пылеватые и песчаные частицы (общее содержание Fe в красноцветах часто не превышает кларк). Ландшафты, в которых происходило накопление красноцветных отложений, Л.Б. Рухин назвал красноцветными. Они формировались вплоть до неогена, т.е. свыше 1 млрд. лет.

В рифее началось накопление пластов и линз органического вещества в виде шунгитов и других пород. В районах с влажным климатом формировалась кислая каолиновая или гидрослюдистая кора выветривания, остатки которой известны во многих регионах. 0,94 и 0,77 млрд. лет назад были крупные оледенения, происхождение которых связывают с ослаблением вулканизма и уменьшением содержания  $\text{CO}_2$  в атмосфере.

При метаморфизме осадочных пород в докембрии в атмосферу и гидросферу выделялось огромное количество  $\text{CO}_2$ , которое во многом определило характер климата, выветривания и осадкообразования. Захоронение  $\text{CO}_2$  в карбонатных породах и его выделение при метаморфизме было важным фактором развития биосферы и рудогенеза. При метаморфизме пород, содержащих органические вещества, выделялись  $\text{CH}_4$  и другие углеводороды. В промежутках между эпохами метаморфизма происходило энергичное накопление осадков, поглощение  $\text{CO}_2$  из гидросферы и атмосферы.

Высокое содержание  $\text{CO}_2$  в атмосфере определяло легкую растворимость карбоната кальция, воды в рифее были недосыщены этим соединением. Накопление  $\text{CaCO}_3$  осуществлялось морскими водорослями, которые отложили огромные толщи карбонатных пород, очистив тем самым атмосферу от  $\text{CO}_2$  и обогатив ее  $\text{O}_2$ . В конце докембрия содержание  $\text{CO}_2$  в атмосфере, возможно, было меньше современного.

И в рифее была дифференциация ландшафтов, обусловленная климатической зональностью и другими факторами. Однако примитивность бика определяла большее геохимическое однообразие ландшафтов, чем в современную эпоху. Суша среднего и верхнего рифея была монотонной окислительной примитивной пустыней.

Учитывая, что тип геохимического ландшафта определяется биком, а в биомассе главную роль играет растительный покров, в дальнейшей периодизации в качестве рубежей принята смена растительности с выделением палеофита, мезофита и кайнофита (а не палеозоя, мезозоя и кайнозоя как в исторической геологии).

**Нижний палеофит — венд, кембрий, ордовик и силур (0,7—0,4 млрд. лет)**

Многие исследователи к фанерозою относят и венд (V — 700—570 млн. лет назад), ссылаясь на открытие обширной вендской фауны мягкотелых животных и другие особенности вендских отложений. В кембрии содержания  $\text{O}_2$  и  $\text{CO}_2$  в атмосфере были низкими, но в результате энергичного вулканизма нижнего ордовика количество  $\text{CO}_2$  резко возросло. (Содержание  $\text{O}_2$  и  $\text{CO}_2$  в палеоатмосферах приводится по М.И. Будыко, А.Б. Ронову и А.Л. Яншину, рис. 15.2.) В верхнем ордовике повысилось и содержание атмосферного кислорода, с которым связывают «взрыв видообразования».

В начале кембрия возникло много видов животных. Если в венде

преобладали бесскелетные мягкотелые формы, то в кембрии стала быстро развиваться фауна с известковым, фосфатным и кремнистым скелетом. О причине данного явления высказаны разные гипотезы, в том числе и геохимические. Так, по А. П. Виноградову, высокое содержание  $\text{CO}_2$  в морях рифея определяло не насыщенность воды Са, который находился в растворимой форме  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ , и животным было трудно строить скелет на основе Са. В результате резкого понижения в начале кембрия концентрации  $\text{CO}_2$  в атмосфере  $\text{CaCO}_3$  стал насыщать морскую воду и известковые скелеты стали устойчивыми. Эта интересная гипотеза, однако, не объяснила причины появления кремнистого скелета. Все же предположение о резком понижении давления  $\text{CO}_2$  в конце венда очень заманчиво и подтверждается новейшими расчетами. С этих позиций можно объяснить появление известкового и фосфатного скелетов, осаждение V, U и других металлов. Уменьшение содержания  $\text{CO}_2$  в атмосфере могло способствовать также похолоданию и оледенению.

В кембрии уже существовали наземные растения — псилофиты, первые плауны и папоротники. Это были небольшие кустики, растущие по сырым местам, т.е. в подчиненных ландшафтах. Возможно, что псилофиты были уже в венде. В силуре появились первые наземные животные — скорпионы, многоножки и речные рыбы. В эту эпоху еще господствовали автономные примитивные пустыни, хотя возникли и более развитые подчиненные псилофитовые ландшафты сырых низин. И в автономных, и в подчиненных условиях преобладала окислительная среда, геохимическая контрастность все еще была низкой: суша была сплошной зоной окисления и восстановительные геохимические барьеры, задерживающие Mo, Pb, Cu и другие металлы, отсутствовали. В морях, напротив, в илах накапливалось органическое вещество, а диагенез и последующий метаморфизм привели к образованию черных углеродистых сланцев, распространенных на всех континентах. Для этих формаций характерно рассеянное органическое вещество (или C), высокое содержание  $\text{SiO}_2$  (кварц, халцедон), повышенное против кларка содержание P, V (ванадиеносные сланцы), часто также Cu, Co, Ni, Mo, U, W, Au. Содержание Fe, Al, Ca, Mg, Na и K, напротив, обычно ниже кларка (Я.Э. Юдович).

На геохимию ландшафтов нижнего палеофита большое влияние оказали байкальский и каледонский орогенезы, приведшие к резкой дифференциации климатов, появлению высотной поясности, включению в миграцию больших масс изверженных пород и руд металлов. Возникли влажные и аридные области. Последние в кембрии были на Сибирской платформе, в Индостане. Кембрий — первая эпоха соленакопления в истории Земли (лагунные соли Восточной Сибири и др.). Широко распространились и красноцветные ландшафты. 440—410 млн. лет назад было оледенение.

**16.2.3. Окислительно-восстановительная стадия эволюции ландшафтов — верхний палеофит, мезофит и кайнофит (0,4—0 млрд. лет)**

С девона начинается последняя окислительно-восстановительная стадия развития биогенных ландшафтов. Хотя в водах автономных ландшафтов по-прежнему преобладала окислительная среда, в подчиненных стала развиваться восстановительная. В дальнейшем развитие бика привело к появлению восстановительной среды и в части автономных ландшафтов (на тундровых и таежных равнинах, в верховых болотах и др.).

Окислительно-восстановительная стадия биогенных ландшафтов самая короткая (400 млн. лет), но она лучше всего изучена и отчетливо разделяется на три крупные геохимические эпохи.

### **Верхний палеофит (девон, карбон и нижняя Пермь — 400—250 млн. лет)\***

Начало девона отмечено регрессиями морей, широким распространением аридных климатов и красноцветов, низким содержанием  $\text{CO}_2$  и  $\text{O}_2$  в атмосфере. Но все же содержание  $\text{CO}_2$  (0,087%) было значительно больше современного. Усиление вулканизма в  $D_2$ — $D_3$  и особенно в нижнем карбоне ( $C_1$ ) привело к наивысшему за весь фанерозой обогащению атмосферы  $\text{CO}_2$ . Влажный климат  $D_3$ — $C_1$  благоприятствовал фотосинтезу и максимуму  $\text{O}_2$  в атмосфере. С этим М.И. Будыко и его соавторы связывают «взрыв видообразования» — появление двух классов рыб, земноводных и рептилий. В дальнейшем содержание  $\text{CO}_2$  колебалось, а количество  $\text{O}_2$  постепенно уменьшалось, достигнув минимальных за фанерозой значений в  $P_2$ - $T_2$ .

Различные методы указывают на жаркий климат девона с годовой температурой на территории России близкой к  $30^\circ$ . На преобладающей части аридной области в Эйфеле ( $D_2$ ) в год выпадало 500—600 мм атмосферных осадков, в фамене ( $D_3$ ) — 700—800 мм. Помимо аридных были и гумидные ландшафты с 2500—3000 мм осадков (В.М. Сеницын).

На Урале в Алтае-Саянском регионе и Казахстане в девоне широко распространился континентальный вулканизм. В формировании ландшафтов здесь, вероятно, играли роль термальные воды, рудные элементы, шло образование озерных рудных месторождений В, Li, Sr, W и других элементов, аналогично современному озеру (солончаку) Сёрлз в Калифорнии. Большое влияние на ландшафты верхнего палеофита оказал герцинский орогенез и великое оледенение, охватившее в конце палеофита Гондвану.

*Девонские пустыни.* Они разделялись на гумидные, семиаридные и аридные пустыни, с преобладанием окислительных условий и красноцветов (Главное девонское поле и многие другие регионы России). В начале и середине девона ( $D_1$  и  $D_2$ ) из-за все еще слабого развития растительности красноцветные ландшафты были распространены в таких климатических условиях, в которых позднее отлагались сероцветные осадки, богатые органическим веществом.

На палеогеохимических ландшафтных картах девонские аридные

красноцветные пустыни выделяются по распространению солей и гипсов, семиаридные пустыни — по красноцветам без соленакопления и гумидные пустыни — по бескарбонатности красноцветов.

В Эйфеле ( $D_2$ ) аридные пустыни были в Северной и Восточной Европе, Казахстане, Сибири, для них было характерно накопление в осадках мергелей, доломитов и гипсов с пачками ангидритов и каменной соли. В невысоких горах и на возвышенностях, вероятно, преобладали семиаридные пустыни, например, в Казахском нагорье, Саянах, Байкальских горах.

В фамене ( $D_3$ ) в связи с гумидизацией климата площадь семиаридных пустынь увеличилась. Они стали характерны для севера Фенно-Сарматии, Воронежского и Украинского островов, невысоких окраин Байкальского нагорья, Верхоянья, Чукотки. Во всех этих районах были распространены красноцветы и пестроцветы, но соли и гипсы отсутствовали. На Таймыре, в Вилнойской синеклизе, Кампендяйской впадине сохранялись аридные пустыни.

На востоке Русской платформы в среднем девоне были гумидные пустыни. Таким образом, геохимическое своеобразие девонских семиаридных и гумидных пустынь заключалось в том, что бик в них относился к пустынному типу, а выветривание, сток и частично водная миграция протекали, как в гумидных ландшафтах.

В связи с отсутствием сингенетических восстановителей В и С барьеры не были характерны для девонских пустынь, но они могли возникать на участках поступления по разломам восстановителей от расположенных на глубине нефтяных и газовых залежей, из гидротермальных и магматических систем. В таких местах на барьерах ВЗ и СЗ, реже В4 и С4 могли формироваться руды Си, U и других металлов.

Во многих районах (Прионежье, на Воронежской антеклизе, Украинском щите, на Урале и Алтае-Саянах) известны девонские выщелоченные коры выветривания. С ферралитным выветриванием в этих районах связаны железистые и глиноземистые осадки с залежами железных руд и бокситов. На Таймыре ферралитные коры выветривания известны в основании С<sub>1</sub>. Гумидное выветривание было в Татарии, Башкирии, Прикамье. Отложения фамена ( $D_3$ ) включают здесь горизонты глиноземистых пород с бокситами. В разрезе содержатся также прослои оолитовых шамозитовых руд и песчаников с каолинитом в цементе.

На щитах и частично на древних платформах в девоне были распространены и додевонские коры выветривания, возможно, докембрийские. В пустынях девона они могли подвергаться засолению — обогащаться NaCl, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, гипсом, кальцитом, а также U, Mo, Y, Si и другими рудными элементами. Это необходимо учитывать, оценивая при геохимических поисках аномалии в подобных корах.

*Палеофитные лесные ландшафты.* В верхнем девоне на смену псилофитовой флоре распространились папоротникообразные, в гумидном климате росли настоящие леса. Такие ландшафты были на островах

Уральского архипелага, в Алтае-Саянском регионе, Байкальском нагорье. Параллельно с эволюцией флоры развивался и животный мир в девоне, появились амфибии, эволюционировали рыбы.

В каменноугольном периоде палеофитные влажные тропики распространились широко. В них преобладала «вестфальская флора» из плаунов, папоротников, хвощей высотой в десятки метров. Были в лесах и примитивные голосеменные. В автономных ландшафтах интенсивно протекал бик, разложение большого количества органических веществ определяло кислую реакцию почвенных растворов и глубокое разложение подстилающих пород — формировались каолиновые коры выветривания. Подчиненные ландшафты представляли собой лесные болота, в которых происходило захоронение стволов деревьев, давших мощные залежи углей. В болотах интенсивно развивалось оглеение, вынос Fe, Mn. Этим Г.И. Бушинский объяснял образование огнеупорных глин, которые формировались в болотах в результате «отбеливания» (т.е. оглеения) красноземных каолиновых континентальных отложений. Для последних также были характерны сидериты, белые кварцевые пески, бокситы.

В каменноугольном периоде существовали уже все основные классы влажных тропиков, рассмотренные в гл. 7: кислый, кислый глеевый (лесные болота низменностей), аналоги падангов (на кварцевых песках), Са и Са—Н класс (на известняках), Na—H<sub>2</sub>S — класс (мангры). Эти ландшафты были лишь аналогичны, но не тождественны современным влажным тропикам, отличаясь от них по видовому составу растительности, составу атмосферы. Во второй половине каменноугольного периода содержание O<sub>2</sub> в атмосфере, возможно, было больше современного.

Накопление большой биомассы в палеофитных влажных тропиках знаменовало новый качественный этап в эволюции биосферы, определило увеличение роли живого вещества в миграции атомов. Однако это должно было привести к минеральному голоданию растений и животных, что описано в главе 7.

Наряду с влажнотропической вестфальской флорой в карбоне существовали две влажноумеренные: тунгусская и гондванская, но арктической флоры не было. В Гондване в карбоне существовали и аридные ландшафты, но в целом для этого периода более характерны гумидные тропические и умеренные ландшафты.

*Аридные ландшафты нижней перми.* В эту эпоху резко усилилась аридизация, на территории России распространились экстрааридные пустыни соленосного класса (Na<sup>+</sup> — Cl — SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>). Как и в девоне, в лагунах происходило мощное накопление солей. Вне солеродных лагун формировались красноцветы. Наибольшее соленакопление было в конце нижней перми в кунгурский век, который отмечен грандиозным накоплением солей в гигантской лагуне Волжского моря — самой крупной в истории Земли. Максимальное отложение солей происходило в заливах и частях лагуны, расположенных в Приуралье, Прикаспийской

низменности и Донбассе. Здесь осолонение временами достигало 25—30%, накапливались каменная и калийные соли (Соликамское, Соль-Илецкое, Артемовское и другие месторождения).

### **Мезофит — верхняя пермь, триас, юра и нижний мел (250—100 млн. лет)**

В конце нижней перми многие папоротникообразные вымерли и во второй половине пермского периода стала господствовать новая мезофитная флора голосеменных, состоящая из гинговых и хвойных. В мезофите начался альпийский тектоно-магматический цикл, как и у предыдущих — байкальского, каледонского и герцинского, его начало ознаменовалось регрессиями морей, сравнительно низким содержанием  $\text{CO}_2$  в атмосфере (рис. 15.2). По М.И. Будыко, во второй половине пермского периода количество углекислого газа в атмосфере резко понизилось, хотя все еще в 4 раза превышало современное (около 0,12% против 0,03%). Количество кислорода было таким же, как в начале девона и нижнем палеофите. Геохимические следствия этого важно учитывать при анализе эволюции животных, которые должны были приспосабливаться к недостатку кислорода. Однако на окислительно-восстановительные условия в ландшафтах дефицит кислорода, вероятно, не оказывал существенного влияния, на что указывает широкое распространение красноцветов.

Аридный климат верхней перми ( $P_2$ ) и большей части триаса не благоприятствовал фотосинтезу, что, по мнению М.И. Будыко, привело к низкому содержанию  $\text{O}_2$  в атмосфере, задержало эволюцию животных (в  $P_2$ — $T_{1+2}$ , сократилось число таксонов ряда позвоночных). Для нижнего триаса ( $T_1$ ) характерен резкий минимум углеобразования.

Энергичный вулканизм, начавшийся в верхней юре, привел к росту содержания  $\text{CO}_2$ . В дальнейшем его количество понизилось, но все же значительно превышало современное. В  $T_3$  и  $J$  начался резкий рост  $\text{O}_2$  в атмосфере, с чем связывают появление последних двух классов позвоночных — птиц и млекопитающих.

В начале юры огромную площадь заняли мезофитные влажные тропики. В Европе, Африке и Австралии флора была однообразна. Геохимическое сопряжение в общем было то же, что и в карбоне — лесные автономные ландшафты с окислительной средой и мощной кислой корой выветривания сопрягались с лесными болотами.

Хвойные деревья содержат сравнительно мало золы, и в лесных автономных ландшафтах мезофита биогенная аккумуляция водных мигрантов была сравнительно слабой, а выщелачивание подвижных элементов из почв сильным. В результате, как и в палеофите, условия существования растений ухудшались, плодородие почв понижалось, они сильно выщелачивались. Такой тип бика мы назвали консервативным. В современную эпоху он играет подчиненную роль, хотя и господствует в таежной зоне северного полушария.

Вслед за сменой флоры в конце перми сменилась фауна: вымерли многие амфибии, насекомые, начиная с триаса, сушу, воду и воздух завоевали пресмыкающиеся, многие из которых имели гигантские размеры. В юре появились птицы и млекопитающие.

Наряду с влажными тропиками в мезозоите были и влажные умеренные и аридные красноцветные ландшафты (мел Средней Азии, Казахстана, Центральной Азии, Северной Америки).

**Верхняя пермь.** Верхняя пермь — начало триаса — один из величайших тектонических максимумов в истории Земли, когда обсохли все платформы и на большей части бывших геосинклиналей стали господствовать континентальные условия. Это эпоха завершения герцинской складчатости, особенно сильные проявления которой были в Урало-Тянь-Шаньской геосинклинали, где возникли высокие горные хребты. Русская и Сибирская платформы также испытали поднятия, на месте морей возникли разобщенные полузамкнутые и замкнутые высыхающие бассейны и заболоченные равнины.

В начале верхней перми на Урале, в Средней Азии, Казахстане, на юге Западной и Восточной Сибири средняя высота гор достигала 1000—1500 м. В Сибири и на Дальнем Востоке продолжалась интенсивная вулканическая деятельность с излиянием огромных масс эффузивов. В конце перми на Сибирской платформе началось трещинное излияние магм основного состава — траппов.

Хотя в верхней перми были зоны тропического, субтропического и умеренного климата, все же не термический режим, а распределение атмосферных осадков определяло климатическую зональность. По расчетам В.М. Сеницына, годовое количество осадков колебалось от 500 мм в некоторых районах Русской платформы до 2000 и более мм на побережье Тихого океана. В горах проявлялась высотная поясность, и на склонах Уральских гор, расположенных в областях аридного и семиаридного климата, были, по-видимому, гумидные или семигумидные условия, вершины покрыты снежными шапками. На это указывает многочисленность и многоводность рек, стекавших с Урала и отложивших на Русской платформе огромное количество осадков с обломками и целыми стволами деревьев. Реки опресняли прибрежные воды мелкого Волжского моря, расположенного в зоне экстрааридного климата (у уральского берега море имело резко пониженную соленость вплоть до полного опреснения — здесь отлагались пресноводные красноцветные осадки). Тем же, вероятно, объясняется и пресноводность Мангышлакского озера, располагавшегося в пустыне у подножья хребта Карпинского и Ферганского моря — озера в межгорной экстрааридной долине. Все это объяснимо стоком рек с окружающих гумидных хребтов. В Чаткало-Кураминской горной стране Т.А. Сикстель открыла пермскую флору, которая могла развиваться только в условиях вертикальной зональности. По Н.Д. Наливкину, флора пермского Алтая также различалась в зависимости от бывшей высоты местности.

К началу верхней перми обособились четыре климатические зоны: 1)



европейская с тропическим и субтропическим климатом, 2) уральская с умеренно-тропическим периодически засушливым климатом, 3) тунгусская с умеренно-теплым гумидным климатом и 4) охотская с умеренным экстрагумидным климатом. Анализ палеоклиматических, палеоботанических, литологических особенностей верхней перми, а также ископаемых почв позволил выделить три типа палеоландшафтов: 1) тропические и субтропические пустыни, 2) семиаридные субтропики, 3) гумидные и семигумидные лесные ландшафты умеренного пояса.

Климат верхней перми нашел отражение в литологии континентальных отложений, мировым эталоном которых служат осадки востока Русской платформы. В гумидных ландшафтах континентальные отложения, как правило, были сероцветными (оглеенными), бескарбонатными и малокарбонатными с накоплением органического вещества. В Печорской, Кузнецкой, Минусинской и Тунгусской впадинах угленосные отложения достигают огромной мощности. Пермское угленакпление — одно из крупнейших в истории Земли и лишь немногим уступает каменноугольному. На протяжении пермского периода накопление углей уменьшалось и в конце  $P_2$  прекратилось почти полностью. В прибрежных мелководьях, заливах и лагунах морей накапливались и органические вещества, послужившие исходным материалом для образования залежей нефти и газа, известных в Волго-Уральской области, Печорской и Днепровско-Донецкой впадинах.

*Ископаемые пермские почвы.* Они известны на Русской платформе, в Донбассе, Кузбассе и Средней Азии. Нередко большая часть разреза красноцветных и пестроцветных отложений сложена породами, заметно переработанными почвенными процессами. А.И. Перельманом и Е.Н. Борисенко ископаемые почвы установлены в красноцветах Пермской области, Башкирии, Оренбургской области, а В.И. Малышевым — в пермских и триасовых отложениях севера Предуральяского прогиба. По Малышеву горизонты ископаемых почв встречаются в среднем через каждые 2—3 м. Они диагностируются по отсутствию слоистости, изменению цвета, хорошо выраженным иллювиальным горизонтом, известковым конкрециям, белоглазке, ортштейновым зернам и бобовинам оксидов Fe, сидеритовым конкрециям и другим новообразованиям. Цвета ископаемых почв различные: от светло- и темно-бурых, красно-бурых и красных до голубовато-серых (оглеенных). Почвы формировались на красноцветном аллювии в условиях интенсивного перераспределения карбонатов. Отчетливо выделяются элювиальный горизонт выщелачивания и иллювиальный карбонатный с максимумом карбонатов в верхней части (барьер D2-D3). Энергичное перераспределение карбонатов — специфика почв пермских пустынь, т.к. для почв современных пустынь оно не характерно и более типично для степей.

Наряду с Ca мигрировали Sr и Mn, накапливающиеся в карбонатном горизонте на щелочном барьере D3. Вместе с Mn мог перемещаться и тесно с ним ассоциирующийся Co. Энергичная миграция Mn и слабая Fe указывает

на слабоокислительную обстановку пермских почв. Очевидно, в условиях этой среды происходило восстановление соединений четырехвалентного Mn, а образующийся  $Mn^{2+}$  вел себя аналогично Ca и Sr, давая подвижные бикарбонатные соединения. Вместе с тем такая среда была окислительной для Fe, которое находилось в трехвалентной форме и не мигрировало. Слабоокислительная среда с подвижным Mn характерна для всех красноцветных ландшафтов (не только пермских). Так как травянистая растительность в перми еще не приспособилась к засушливым условиям, пермское почвообразование, вероятно, носило примитивный характер и в аридных, и семиаридных условиях в основном сводилось к перераспределению Ca, Mg, Sr, Mn и некоторых микроэлементов (V, Си, Ст и др.). Биогенная аккумуляция, вероятно, отсутствовала. Катионогенные микроэлементы в красноцветах обычно тесно ассоциированы с Fe.

По мере гумидизации красноцветные почвы сменялись красноцветно-сероцветными и сероцветными. Они изучены В.И. Малышевым в Северном Приуралье и имеют хорошо развитый профиль, часто с полным набором генетических горизонтов, заметным изменением минерального состава почвообразующих пород и отчетливым накоплением органических веществ в верхних горизонтах. Снизу вверх уменьшается количество хлорита, слюд, монтмориллонита и увеличивается каолинита. В почвах высоко содержание P и K. Так, содержание  $P_2O_5$  в гумусовых горизонтах составляло 7—8%, содержание органических веществ 2—7%, что указывает на высокую биологическую продуктивность пермских семигумидных ландшафтов.

*Тропические и субтропические красноцветные пустыни.* Почти вся евро пейская Россия, Украина, Кавказ, Средняя Азия и Казахстан в верхней перми располагались в зоне аридного и семиаридного тропического климата. По В.М. Синицыну, годовое количество осадков составляло 500—800 мм, т.е. по крайней мере в 2,5 раза больше, чем в современных пустынях. На аллювиальных равнинах отлагались красноцветы. Ландшафты относились к кальциевому, кальциево-натриевому, хлоридно-сульфатному и содовому классам, а в областях активного вулканизма — к сернокислому и солянокислому классам.

*Красноцветные пустыни соленосного класса.* Как в девоне и нижней Перми, для этих ландшафтов было характерно накопление гипсов и легкорастворимых солей в депрессиях рельефа.

*Красноцветные пустыни содового класса.* Повышенные содержания в иллювиальном горизонте некоторых ископаемых почв Си, V, Be указывают на содовый состав почвенных растворов. Напомним, что кислородные содовые воды благоприятны для миграции Na, Al, Si, Cl, а также Li, Be, B, F, Sc, Ti, V, Cr, Cu, Zn, Ge, Se и др. элементов (гл. 4, гл. 8). С другой стороны, эти воды «запрещены» для Ca, Mg, Sr, Ba, Fe и ряда других металлов. Подобная геохимическая обстановка, очевидно, создавала очень своеобразные, часто неблагоприятные условия для организмов. Красноцветные ландшафты содового класса, вероятно, были центрами видообразования, в которых на эволюцию особенно большое влияние оказывали геохимические факторы: организмы здесь

испытывали резкий дефицит Ca (плохое развитие скелета?), Fe, на них могли влиять высокая щелочность вод, повышенное содержание в водах Si, Al, Si, многих редких элементов.

Пермские красноцветы часто обогащены медью, в Приуралье известны две широкие меридиональные полосы с тысячами рудопроявлений медистых песчаников. Они известны и в Центральном Казахстане в красноцветах Чу-Сарысуйской впадины, которая в перми была аллювиальной равниной с реликтовыми солоноватыми озерами.

Месторождения и рудопроявления меди, возможно, формировались в ландшафтах содового класса на границе аридных и семиаридных тропических пустынь, т.к. меридиональные меденосные зоны в Приуралье соответствуют этой границе. Медь, вероятно, поступала в ландшафты из меденосных районов Урала в составе терригенных частиц временных и постоянных водотоков. Содовые воды выщелачивали медь из частиц, она мигрировала и осаждалась на сероводородном (B4, B8) или слабокислом глеевом (E8) барьерах.

Верхнепермские красноцветы Приуралья местами также обогащены Cr (до 0,03—0,05%), для миграции которого в форме  $CrO_4^{2-}$  благоприятны содовые воды. Хромсодержащие песчаники, месторождения и рудопроявления хромового монтмориллонита-волконскоита (ценной минеральной зеленой краски) также приурочены к семиаридным тропическим пустыням содового класса. Осаждение Cr, очевидно, происходило на кислом барьере B4.

В отложениях красноцветных аридных и семиаридных пустынь содового класса часто отмечаются повышенные содержания ванадия.

*Общие черты пермских красноцветных пустынь.* Эти ландшафты не имеют современных аналогов: в гидроклиматическом отношении они были аналогичны современным степям (саваннам?), а по биологическому круговороту — пустыням. Пермские аридные и семиаридные ископаемые почвы также не имеют современных аналогов из-за отсутствия в перми травянистой растительности, дернового процесса и гумусонакопления.

*Семиаридные субтропики.* В начале верхней перми подобные ландшафты были распространены в Северном Приуралье, Печорской сйнеклизе, Западно-Сибирской равнине, Восточном Казахстане. В конце перми они распространились и на западную часть Восточной Сибири. Годовое количество осадков в этих регионах, по В.М. Сеницыну, составляло 800—1200 мм/год. Основными доминантами растительности были угнетенные формы кордаитов, гинговых, хвойных и мелколиственных папоротников (редколесье?). Кольца годового прироста в окаменелой древесине кордаитов указывают на сезонные засухи.

В районах Северного Приуралья, Зауралья, Восточного Казахстана, примыкающих к зоне пустынь, были широко распространены красноцветы с прослоями мергелей и озерных известняков. Восточнее в районах, тяготеющих к зоне бореальных гумидных лесов, климат был влажнее, преобладали слабокарбонатные и бескарбонатные пестроцветы. На аккумулятивных равнинах накапливались сероцветные угленосные отложения. Угли были преимущественно сапропелевыми и сапропелево-

гумусовыми, что указывает на образование их в хорошо освещавшихся и прогревавшихся озерах и болотах.

На водораздельных пространствах семиаридных субтропиков преобладали ландшафты переходного ( $H^+—Ca^{2+}$ ) класса с нейтральными и слабощелочными кислородными водами, неблагоприятными для миграции большинства катионогенных металлов. Для аккумулятивных впадин и областей угленакопления были характерны ландшафты кальциево-глеевого класса с нейтральными и слабощелочными бескислородными водами. В этих ландшафтах могли легко мигрировать многие металлы в виде металлорганических комплексов, развиваться процессы глеевого выщелачивания, формироваться глеевые барьеры СЗ.

*Гумидные ландшафты умеренного пояса.* В Восточной Сибири и на Дальнем Востоке, по В.М. Сеницыну, среднегодовые температуры составляли 18—24°C, годовое количество осадков — 1200—2000 мм. В Восточной Сибири господствовали семигумидные, ближе к Тихому океану — гумидные ландшафты. Сезонные изменения были связаны в основном с колебаниями влажности, зим с длительным понижением температуры ниже 0° не было. На аллювиальных равнинах Восточной Сибири росли хвойно-гингковые, кордаитовые и папоротниковые леса. К концу перми, в татарский век, вследствие общей аридизации они поредели, в древостое уменьшилась роль кордаитов, папоротников и возросла роль хвойных, гингковых, цикадовых, птеридосперм. На западе и в центре Восточной Сибири, испытавших сильное прогибание — в Тунгусской, Енисейской и Ленской низменностях накапливались мощные угленосные толщи. С юга эту низменность ограничивали Байкальские глыбовые нагорья с ландшафтами кислого и переходного от кислого к кальциевому классам.

В конце верхней перми в Восточной Сибири начался мощный вулканизм. Вулканы располагались правильными рядами, нарушая однообразие равнин, с болотами и озерами. На поверхность изливалась основная лава и выбрасывалась масса обломочного материала, давшего начало толщам туфов и туффитов. Особенно мощная толща вулканогенных пород накопилась на северо-западе — в Норильском районе.

Триас, юра и нижний мел. В это время на территории России преобладал теплый климат, были аридные и гумидные области, причем если в западной половине России в триасе еще преобладали аридные ландшафты, то в конце этого периода — в рэтский век началось увлажнение, и в лейасе ( $J_1$ ) уже широко распространились гумидные тропические, субтропические и тепло-умеренные лесные ландшафты. Высокое содержание  $CO_2$  в юрской атмосфере вело к накоплению большой биомассы, много разлагалось и растительных остатков.

*Рэт-юрские лесисто-болотистые низменности.* По характеру водной миграции, а частично и по бику эти ландшафты были аналогичны каменноугольным вестфальским ландшафтам, современным лесисто-болотистым низменностям Амазонии, Экваториальной Африки (гл. 7). На такую геохимическую обстановку указывает широкое распространение в юрском

периоде углеобразования и сильно выщелоченных каолиновых глин. На контакте глеевых болотных вод с кислородной атмосферой формировались кислородные геохимические барьеры А6, с накоплением Fe, P, ряда микроэлементов. Обилие органических и минеральных коллоидов и метаколлоидов (глины, гумус) способствовало также распространению сорбционных барьеров G2 и G6, глеевого барьера С2. Все барьеры могли совмещаться, что определяло характерную парагенную ассоциацию элементов: Fe, Mn, P, As, V, Mo, Ba, Zn, Pb, Si, Ni, Co. Юрские гумидные лесисто-болотистые низменности относились к кислому ( $H^+$ ) и кислому глеевому ( $H^+—Fe^{2+}$ ) классам.

В качестве примера подобных ландшафтов рассмотрим средне-юрские ландшафты Подмосковья, которые в эту эпоху относились к великому поясу влажных тропических и субтропических лесов Евразии, распространявшихся далеко к северу и югу. Для Русской платформы В.М. Синицын приводит среднегодовые температуры  $+25^{\circ}C$ . К северо-востоку от Москвы авторами было изучено обнажение (карьер) батского ( $J_2$ ) аллювия — песков и глин, которые залегают в основании толщи бат-нижнекелловейских осадков. Они глубокими карманами заходят в подстилающие аридные палеозойские отложения. Юрский аллювий перекрывается морскими глинами среднего кел-ловья и песчано-суглинистыми четвертичными отложениями. Для юрских аллювиальных глин характерно низкое содержание Sr, Ge, Si, Pb, Be, Co и др. микроэлементов (ниже кларка), и только количество Yb, Zr, As несколько превышает кларк земной коры. Эти особенности, очевидно, связаны с кислым глеевым выщелачиванием. Пиритизированную древесину мы считаем проявлением восстановительного сероводородного барьера В6. Последний не характерен для ландшафтов влажных тропиков кислого или кислого глеевого класса, т.к. глеевые воды подобных ландшафтов отличаются низкой минерализацией (ультрапресные) и почти не содержат сульфат-иона — источника серы для формирования сероводородного барьера. Поэтому если кислая глеевая обстановка соответствует палеогеохимической реконструкции, то пиритизированная древесина явно ей противоречит. Необходимо установить экзотический источник серы в форме сульфат-иона или сероводорода. Таким источником могли служить гипсоносные отложения, подстилающие юрскую толщу. В этом случае восходящая миграция сульфатных вод, их разгрузка в болотных отложениях должна была приводить к десульфуризации и локальному формированию сероводородного барьера В6. Пиритизированная древесина обогащена As, Ge, Mo — элементами, характерными для сероводородного барьера.

*Высокоширотные ландшафты темных лесов.* Отличное от современного содержание  $CO_2$  и  $O_2$  лишь одна из причин, не позволяющая полностью использовать принцип актуализма при реконструкции геохимии юрских ландшафтов. Имели значение и другие факторы. В теплой и влажной юре так же, как и позднее — в меловом и палеогеновом периодах

в околополюсном пространстве, росли леса, реликтами которых служат юрские угли Якутии и других регионов высоких широт. Одним из резких отличий этих ландшафтов от современных влажных субтропиков была полярная ночь, когда на несколько месяцев ландшафт погружался в темноту. В это время одна ветвь бика — фотосинтез прерывалась в связи с отсутствием солнечного света, а другая его ветвь — разложение органических веществ в теплом и влажном климате могла протекать с прежней или близкой интенсивностью. В результате за темный период ландшафты должны были «худеть» — их биомасса периодически сокращалась. Наземные животные должны были вырабатывать особое поведение. Подобная обстановка, вероятно, влияла на поведение, физиологию и биохимию фауны. Возникает комплекс геохимических проблем, связанных с существованием в околополюсном юрском пространстве неизвестных ныне ландшафтов темных лесов. Изучение таких ландшафтов должно привлечь внимание не только геохимиков и географов, но и палеонтологов и других исследователей.

Иной была геохимия юрских лесных ландшафтов с расчлененным рельефом, сложенных карбонатными породами ( $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{H}^+$ — $\text{Ca}^{2+}$  классов), с активным континентальным вулканизмом.

*Гумидные ландшафты Забайкалья в верхней юре.* На этой территории платформенный режим в средней юре сменился тектоно-магматической активизацией. На фоне общего воздымания сформировались сводообразные возвышенности и межгорные впадины. Развивался вулканизм, впадины заполнялись вулканогенно-терригенными отложениями. В обстановке кислого выщелачивания многие металлы легко мигрировали, их накопление могло происходить на совмещенных кислородно-сорбционных барьерах (Аб—Gб), где сорбентом служили гидроксиды Fe, а также на барьере С2 (в резковосстановительных условиях болот).

**Кайнофит — верхний мел, палеоген, неоген, четвертичный период (100—0 млн. лет)**

**Верхний мел.** В середине мелового периода произошла новая крупная перестройка растительного мира, в нем стали господствовать покрытосеменные, которые энергичнее поглощают биоэлементы, чем голосеменные. Поэтому при разложении растительных остатков эти элементы (с большим  $A_x$ ) накапливались в верхних горизонтах почв. В результате новые поколения растений находили в почве больше необходимых им элементов. Так росла самоорганизация и отрицательная обратная связь: растения сами улучшали среду своего обитания. Этот новый тип бика мы назвали прогрессивным, так как он улучшил условия существования организмов.

Хотя покрытосеменные с большей энергией начали поглощать элементы питания из почвы и лучше, чем голосеменные противостояли кислому выщелачиванию, полностью преодолеть последствия выщелачивания растительный мир не смог и в современную эпоху во

влажном климате в результате бика развивается кислое выщелачивание почв, ухудшается минеральное питание растений и животных.

В конце мела — палеогене покрытосеменные освоили аридные районы, возник более быстрый бик степей и саванн, что создавало возможность ускорения эволюции. Животный мир также изменился: в конце мелового периода произошло «великое меловое вымирание фауны» — исчезли динозавры и многие другие пресмыкающиеся, в палеогене началось бурное развитие млекопитающих.

В кайнофите увеличилось разнообразие ландшафтов — наряду с гумидными лесными ландшафтами и пустынями, характерными для мезофита, возникли саванны, степи, тундры, горные луга и другие новые типы.

В позднем мелу произошла аридизация и термическая дифференциация климата. Содержание  $\text{CO}_2$  в атмосфере понизилось, но все же в 7—8 раз превышало современное. Содержание  $\text{O}_2$  было близко к современному. Влажные леса с реликтами мезофитной флоры, так же как и пояс интенсивного угленакопления, отступили к арктическому и тихоокеанскому побережьям. Во второй половине верхнего мела — в сеноне существовали Урало-Сибирская и Евро-Туркестанская фитогеографические области. Для последней были характерны саванны, в которых накапливались карбонатные красноцветы.

Исследования на юге Казахстана позволили восстановить геохимию этих ландшафтов (А.И. Перельман и Е.Н. Борисенко). Западные и южные части изученного региона — современные хребты Киргизский и Каратау отличались от расположенных восточнее Чу-Илийских гор большим количеством рек, более влаголюбивой флорой. Это позволило реконструировать климатическую и ландшафтную зональность и составить палеогеохимическую ландшафтную карту, на которой выделена влажная, типичная и сухая саванна (рис. 16.4). Грубообломочный состав аллювия указывает на горный рельеф в районе современного хребта Каратау. На предгорных равнинах были многочисленные пресноводные озера, площадь которых в сезон осадков сильно увеличивалась. Классы геохимических ландшафтов установлены по составу континентальных отложений, коренных пород и по аналогии с современными ландшафтами данного типа. Так, во влажной саванне для ландшафтов на метаморфических породах был характерен кислый класс ( $\text{H}^+$ ), а для ландшафтов на карбонатных породах — кислый переходный к кальциевому ( $\text{H}^+—\text{Ca}^{2+}$ ). Роды геохимических ландшафтов выделены по рельефу, т.е. интенсивности водообмена, а виды — по составу подстилающих пород. Геохимические барьеры установлены по аналогии с современными ландшафтами. Так, во влажной саванне, где преобладали кислые и слабокислые почвы, кальцит и доломит должны были интенсивно растворяться, Ca и Mg или выносились за пределы ландшафта, или поступали в нижние горизонты коры выветривания, где развивалась кальцитизация пород (барьеры D2, D3). Именно с этим

временем связывают начало образования баритоносных кор выветривания на девонских известняках в хребте Каратау: барит растворяется хуже кальцита и доломита, с чем мы связываем формирование мощной и обширной зоны баритизации Ансайского месторождения, в которой содержание  $BaSO_4$  достигает 65—67%. Во влажной саванне на контакте окисляющихся сульфидных руд с известняками формировались щелочные барьеры D1 и кислые E3, а на контакте силикатных и карбонатных пород — барьеры D2. В зонах разломов могли возникать термодинамические барьеры H7, H8 с образованием известковых туфов.

Восточнее в Чуйской впадине располагалась обширная аллювиальная равнина с многочисленными мелкими водоемами. Здесь были типичные саванны с нейтральными и слабощелочными почвами и водами. В сухие сезоны могли формироваться испарительные барьеры F3, F4, F7, F8, F11, F12. Для многих современных красноцветных ландшафтов типичных и сухих саванн характерны содовые грунтовые воды, которые, вероятно, были и в сеноне. Эти воды могли активно выщелачивать кремнезем из вмещающих пород, а на участках захоронения остатков организмов, где создавались очаги локального понижения pH (за счет выделения  $CO_2$  при разложении органических веществ кремнезем мог осаждаться метасоматически, клеточка за клеточкой, замещая стволы деревьев, кости динозавров). Подобное окремнение известно в сенонской аллювии (барьер В4). На рис. 16.5 приведены реконструкции геохимических ландшафтов сенона.

**Миоцен (25—10 млн. лет назад).** В эту эпоху атмосфера по сравнению с современной все еще была примерно втрое богаче  $CO_2$  (0,1% против 0,03%). В водах содержание  $CO_2$  и его производного —  $HCO_3^-$  также должно было быть повышено, что благоприятствовало карстовым процессам, увеличению кислотности вод, кислому выщелачиванию почв и кор выветривания. Большую часть территории России занимала широкая зона гумидных лесных ландшафтов с теплым умеренным климатом и субтропическими элементами во флоре. Даже в Восточной Сибири росли магнолия, секвойя, лавр, таксодиум. Южнее этой грандиозной полосы широколиственно-хвойных лесов, в Приморье, Приамурье, на Украине, по Нижнему Дону и низовьям Волги простирались леса влажных субтропиков, которые преобладали и на островах Кавказского архипелага.

Рельеф миоцена по сравнению с современным был менее расчленен, преобладали низменности и равнины, альпийские поднятия только зарождались и, например, Урал представлял холмистую возвышенность. Только в Южной Сибири и на Дальнем Востоке уже поднимались настоящие горы — невысокие предки Алтая, Саян, Байкальского и других современных хребтов с альпийским рельефом.

Западнее Енисея преобладали лесисто-болотистые низменности с полноводными реками, широкими речными долинами, озерами. В геохимическом отношении эти ландшафты напоминали лесисто-болотистые



низменности карбона и современных влажных тропиков. Почвы и континентальные отложения гумидных миоценовых низменностей подвергались сильному выщелачиванию и почти целиком состояли из труднорастворимых минералов, главным образом каолинита и кварца. Местами отложения состоят из почти чистых кварцевых песков и каолиновых глин. В болотах накапливался торф, давший начало залежам бурых углей Башкирии, Оренбургской области, Сахалина, Белоруссии. Еще шире распространилось углеобразование, не имеющее промышленного значения: тонкие пропластки углей, углефицированные стволы деревьев, рассеянное органическое вещество характерны для многих речных отложений — «аллювиальных сероцветов». Такие скопления часто обогащены редкими элементами, для которых сорбция являлась единственно возможным механизмом концентрации (G2). В местах выхода глеевых грунтовых вод на земную поверхность, например, в нижних частях склонов, на террасах и поймах рек, формировался барьер Аб, на котором осаждались гидроксиды железа.

Большой интерес представляет палеобиогеохимия лесных низменностей миоцена, так же как и других аналогичных палеоландшафтов — вестфальских карбона, мезофитных триаса, юры и нижнего мела, кайнофитных — верхнемеловых и палеогеновых. Фауна всех этих ландшафтов в течение многих поколений существовала в условиях минерального голодания, так как и растительная пища, и воды из-за кислого выщелачивания почв были очень бедны важными биоэлементами. Особенно был характерен дефицит Са, ограничивающий развитие скелета и размеры животных. Дефицит Р, Са, К и других элементов сочетался с избытком Si, Fe, Mn, Al. Многие поколения животных пили «коричневую воду», богатую РОВ, содержащую витамины, гормоны, канцерогены и другие активные соединения. Столь своеобразные условия, вероятно, влияли на эволюцию, в ландшафтах мог происходить отбор на химической основе, здесь, вероятно, были важные центры видообразования фауны и флоры. Организмы должны были приспособиться к минеральному голоданию, маломинерализованным водам, богатым РОВ, и местам, относительно обогащенным Fe, Mn, Al, Si. Это должно было вести к формированию «железной», «марганцевой», «алюминиевой» и «кремниевой» флоры, накапливающей данные элементы. На возвышенностях и в горах, где болот было меньше, ландшафты относились к кислому классу ( $H^+$ ). В миоцене они преобладали на Балтийской возвышенности, Урале, Кавказе, в горах и на возвышенностях Южной Сибири и Дальнего Востока.

В Восточной Сибири были широко распространены карбонатные осадочные палеозойские породы и основные изверженные породы — траппы. Ландшафт здесь относился к переходному ( $H^+—Ca^{2+}$ ) классу, его эволюция была иной, чем кислых и кислых глеевых ландшафтов.

В начале миоцена в Саянах, Забайкалье, на Сихотэ-Алине, Курилах распространился континентальный вулканизм, изливались базальтовые лавы,

горячие источники давали начало сильноокислым ручьям и озерам. Геохимия таких сильноокислых ландшафтов ( $H^+$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $Cl^-$ ) была во многом аналогична вулканическим юрским ландшафтам Забайкалья и резко отличалась от окружающей территории. Здесь могла формироваться флора и фауна, приспособленная к очень кислым водам и высокому содержанию  $Al$  («квасцовая флора»).

Степи и саванны в миоцене на территории Казахстана и Средней Азии — это «геохимические антиподы» лесисто-болотистых низменностей: биомасса в них была много ниже, растительные остатки быстро разлагались, во многих ландшафтах преобладала окислительная среда, в речных долинах и озерах отлагались красноцветы, воды практически не содержали  $PO_4$ .

**Четвертичный период.** Огромное влияние на эволюцию ландшафтов в этом периоде оказали оледенения. Некоторые исследователи объясняют их происхождение уменьшением количества  $CO_2$  в атмосфере, содержание которого в пузырьках воздуха из древних льдов понижено до 0,02%. В эпоху максимального оледенения, начавшуюся около 200 тыс. лет назад, мощные ледниковые покровы распространялись на юг почти до широт Днепропетровска и Волгограда. На Кавказе, Алтае, в Саянах и других горных системах также было мощное оледенение. Широко распространились полярные пустыни, своеобразные тундростепи, холодные приледниковые (перигляциальные) степи с многолетней мерзлотой, в которых шло накопление лессов и лессовидных отложений. Тайга оттеснилась на юг Забайкалья, в Приамурье и Приморье. Лесные ландшафты были и на Кавказе. В межледниковые эпохи климат становился теплее и влажнее, субтропический и умеренный пояса сдвигались на север. При новом оледенении они опять смещались в низкие широты. С чередованием ледниковых и межледниковых эпох связано неоднократное наступление тундры на тайгу, опустынивание степей и остепнение пустынь. Почвы, континентальные отложения, флора и фауна современных ландшафтов содержат геохимические реликты этих эпох.

Уровень Мирового океана в ледниковые эпохи был ниже современного на 100 м, а в начале потепления в результате таяния льдов уровень грунтовых вод повышался, развивались гидроморфные условия. По В.А. Ковде, такие условия господствовали на Восточно-Европейской равнине, на Западно-Сибирской низменности, Центральных равнинах США и Канады, Венгерской и Туранской низменностях и других великих равнинах. В Западной Сибири они преобладают и в настоящее время. На равнинах формировались болотные, солончаковые и прочие супераквальные (гидроморфные) почвы и ландшафты. В дальнейшем с понижением уровня грунтовых вод значительная часть этих почв и ландшафтов стала развиваться по элювиальному (автоморфному) типу. Автоморфизму гидроморфных почв и ландшафтов в послеледниковое время способствовали как климатические изменения, так и неотектонические поднятия.

## ТЕМА 6. ОСНОВЫ РЕГИОНАЛЬНОЙ ГЕОХИМИИ

Климат, геологическое строение и рельеф — это основные независимые факторы формирования и размещения природных геохимических ландшафтов.

### **Климат**

Роль климата в первую очередь определяется его влиянием на биологический круговорот атомов: чем теплее и влажнее климат, тем больше накапливается живого вещества, тем энергичнее минерализация органических веществ, больше неравновесность и самоорганизация ландшафтов. Климат определяет размещение типов, отделов, семейств и частично классов геохимических ландшафтов. Неоднократно предпринимались попытки установить количественные зависимости между климатом и типами ландшафтов, почв, растительности: между осадками, температурой, радиационным индексом сухости и другими характеристиками климата, с одной стороны, типами почв и растительного покрова — с другой. Однако ни одна из предложенных формул не позволила рассчитывать по климатическим показателям границы почв или растительности, так как конкретные границы ландшафтов часто определяются рельефом, геологией и не совпадают с климатическими показателями.

Благодаря самоорганизации и саморегулированию изменение макроклимата может вызвать перестройку внутри ландшафта, не затрагивающую его систематического положения. Это прежде всего относится к лесным ландшафтам, где создается особый микроклимат. Поэтому не всякое изменение макроклиматических условий вызывает автоматическое изменение типа, семейства и класса ландшафтов. Последние обладают относительной самостоятельностью, способностью «сопротивляться» изменению внешних условий, сохранять свою структуру. Относительная самостоятельность ландшафта и определяет в ряде случаев несовпадение климатических и ландшафтных границ.

Близость морей и океанов, крупных внутренних водоемов влияет на специфические особенности миграции. Океаны и моря служат источником «морских» (талассофильных) элементов, которые из морской воды поступают в атмосферу и с атмосферными осадками переносятся на континенты. Ландшафты побережий, особенно в районах преобладания морских ветров, относительно обогащены Cl, Na, J, B и другими талассофильными элементами. Влияние океана местами сказывается на расстоянии сотен и даже тысяч километров.

### **Геологическое строение**

Изучая его влияние на формирование ландшафта, необходимо учитывать не только валовое содержание тех или иных элементов в горных породах, но и формы их соединений. Особенно важны подвижные компоненты, которые наиболее легко мигрируют и, следовательно, оказывают наибольшее влияние на ландшафт. К ним относятся органические соединения, растворимые соли, обменные катионы, некоторые минеральные коллоиды.

Важным фактором миграции является тектоника, в первую очередь

степень трещиноватости, крутизна падения пластов и разломы. Особенно важна геохимия ландшафтов зон разломов, которая привлекала значительное внимание. Такие ландшафты обычно резко отличаются от прилегающих территорий, их изучение очень важно для разработки геохимических методов поисков рудных месторождений, решения экологических задач. Так, на территории Ленинградской области В.А. Рудником и другими показано, что некоторые разломы представляют собой «геопатогенные зоны», с которыми связана заболеваемость, обусловленная миграцией к поверхности радиоактивных и других токсичных элементов.

Анализируя причины геохимического своеобразия ландшафтов, необходимо учитывать также особенности областей сноса, с размывом которых связана аккумуляция осадков на данной территории. Например, четвертичные отложения на северо-западе европейской России в значительной степени являются дериватами кислых пород Балтийского щита. В связи с этим морены, флювиогляциальные отложения, покровные суглинки и другие генетические типы отложений имеют ряд общих геохимических особенностей: бедность Са и Mg, низкое содержание Mn и т.д. На северо-востоке европейской России ледниковые отложения являются дериватами палеозойских осадочных и метаморфических пород Тимана, Новой Земли и Урала. Иной состав пород области сноса отразился на химическом составе ледниковых отложений, а следовательно, и на геохимических особенностях приуроченных к ним ландшафтов. Подобный анализ полезен при выяснении причин различного естественного плодородия почв и многих других практических задач. Так, распространение в области сноса горных пород, богатых К или Р, повышает плодородие почв, интенсифицирует бик.

При вулканических извержениях ландшафты обогащаются пеплом, лавой, газами, термальными водами. На свежих вулканических лавах и пеплах образуются «андосоли» — плодородные темные почвы, богатые аморфными минеральными веществами. В связи с этим многие регионы активного вулканизма отмечены высокой плотностью населения, древней культурой, интенсивным земледелием (Япония, Индонезия и др.).

Обширна информация по геохимии отдельных типов осадочных пород. Для регионов России установлены статистически достоверные сведения о распределении в них многих элементов. В частности, весьма разнообразна геохимическая специализация осадочного чехла молодых платформ. Например, морские битуминозные глины поздней юры (берриаса) обогащены Мо, V, Си, Р и другими элементами; морские битуминозные глины и мергели эоцена — миоцена с костями рыб — Мо, V, РЗЭ, Р; морские фосфоритоносные песчано-глинистые отложения мела — палеогена — РЗЭ, Sr, Zr, аллювиальные пески и песчаники неогена с костями позвоночных — РЗЭ, Р, Th.

Ландшафты, в образовании которых участвует комплекс горных пород, близких в литологическом отношении, именуются *монолитными*. При этом речь идет о такой степени однородности, при которой различия не изменяют характер взаимодействия пород с другими частями

ландшафта. К монолитным относятся ландшафты на гранитах, лессах, известняках и т.д. *Гетеролитными* называются ландшафты на различных горных породах, причем эти различия изменяют взаимодействие между горными породами и другими частями ландшафта. Таковы ландшафты на гранитах с сульфидными жилами, на морене, подстилаемой известняками, на песках, подстилаемых суглинком.

Большинство геохимических ландшафтов сформировалось на различных породах, поэтому в основу выделения видов ландшафтов часто кладут не отдельные типы горных пород, а геологические формации, т.е. комплексы пород, образовавшиеся в определенных структурно-фациальных зонах. Примером служат флиш и красноцветы, которые состоят из чередующихся слоев песчаников, алевролитов, мергелей и других пород. Понятно, что ландшафт не может образоваться только на песчаниках или алевролитах, он развит на флише или красноцветах в целом.

Информация по геохимии формаций России велика. Так, углеродистые сланцы позднего протерозоя, кембрия, ордовика и девона обогащены Cu, Pb, Zn, P, V, Ni и другими элементами, фосфоритоносные породы кембрия, ордовика, юры, мела — Pb, F, Sr, Nb и другими элементами, красноцветы и пестроцветы позднего протерозоя, кембрия, перми — Si, Zn. Геохимически специализированы и однотипные формации разных регионов. Так, для флиша Алтае-Саянской области характерны халькофильные и сидерофильные ассоциации элементов (Si, Pb, Ni, Co и др.), для флиша Верхоянья — W, Sn. По А.М. Данилевич и др., в осадочном чехле Туранской плиты терригенно-карбонатная формация неогена содержит в среднем  $1,2 \times 10^{-4}\%$  Mo, та же формация палеогенового возраста — уже  $2,6 \cdot 10^{-4}\%$ , юрская терригенная, угленосная и карбонатная формации —  $8 \cdot 10^{-4}\%$ . Не менее контрастны данные и по другим микроэлементам. При геохимическом анализе формаций, как и при анализе пород, главное внимание уделяется окислительно-восстановительным и щелочно-кислотным условиям их образования. Так, В.С. Ерофеев и Ю.Г. Цеховский ассоциации континентальных отложений разделяют на сидерофильные (гумидные) и кальциефильные (аридные). Геохимическое изучение формаций включает выделение парагенных и запрещенных ассоциаций элементов, классов геохимических барьеров и связанных с ними концентраций элементов. Геохимия осадочных формаций зависит от многих причин, в первую очередь от условий осадкообразования, особенностей области сноса, последующих эпигенетических изменений, обязанных подземным водам.

Геохимические особенности платформ, щитов, складчатых областей имеют самое прямое отношение к химическому составу почв, осадков, вод, к развитию организмов, поэтому геохимию каждого ландшафта необходимо рассматривать в связи с общими тектоническими и металлогеническими закономерностями территории.

Пестроту элементарных ландшафтов, связанную с различием горных пород в условиях одного элемента мезорельефа (плоский водораздел, склон и т.д.), мы именуем *литологической комплексностью*.

### **Рельеф**

Рельеф влияет на расположение элементарных ландшафтов, на соотношение механической и химической денудации, на водообмен и окислительно-восстановительные процессы, на степень гетеролитности ландшафта.

От высоты над уровнем моря, как известно, зависит вертикальная поясность климата и ландшафтов: с увеличением высоты уменьшается количество свободного кислорода, дефицит которого в первую очередь отражается на людях и животных (горная болезнь). Рост космического излучения и радиоактивности атмосферы с высотой также имеет геохимическое значение.

Высокие горные хребты препятствуют поступлению в ландшафт редких талассофильных элементов. Это доказано для йода, количество которого во многих горных ландшафтах понижено, что способствует развитию эндемического зоба.

На размещение элементарных ландшафтов большое влияние оказывает мезо- и микрорельеф. Перераспределяя атмосферные осадки, он создает часто *гидрологическую комплексность* элементарных ландшафтов, особенно характерную для Западно-Сибирской, Прикаспийской и других слабодренированных и недренированных низменностей. По С.С. Неуструеву, исключительно широко развиты гидрологические комплексы на плоских аккумулятивных равнинах. Только последующее эрозионное расчленение приводит к большему однообразию ландшафтов, соответствующих данным климатическим условиям. Комплексность элементарных ландшафтов в пределах одного мезорельефа может быть обусловлена также деятельностью ветра (*дефляционная комплексность*) и текущей воды (*эрозионная комплексность*). Все виды комплексности относятся к информационным характеристикам.

Комплексность почвенного покрова детально рассмотрена В.М. Фридландом, который выделил *элементарный почвенный ареал* (почва элементарного ландшафта) и его сочетания — *почвенные комбинации*. К ним относятся почвенные комплексы, пятнистости, сочетания, вариации, мозаики, ташеты и т.д. Эти построения важны и для геохимии ландшафта. В высоких горах на одном склоне местами распространены нивальные, горно-луговые, лесные и степные элементарные ландшафты. Все эти ландшафты мы относим к одному типу геохимического ландшафта, так как их связывает между собой водная миграция — сток. Отметим, что и на равнинах в один тип геохимического ландшафта входят элементарные ландшафты различных типов (сухая степь на каштановых почвах — солончак, хвойная тайга на подзолах — верховое болото и т.д.). Однако в горах различные типы элементарных ландшафтов характерны и для склонов, что на равнинах встречается редко. Следовательно, горный рельеф сильно усложняет строение геохимического

ландшафта, увеличивает площадь его выявления и степень разнообразия.

### **Ландшафтно-геохимические карты**

Закономерности размещения элементарных и геохимических ландшафтов лучше всего выявляются при специальном ландшафтно-геохимическом картографировании, которое было начато в 50-х годах М.А. Глазовской и А.И. Перельманом. В дальнейшем различные вопросы ландшафтно-геохимического картографирования и районирования трактовались В.А. Алексеенко, И.П. Гавриловой, А.В. Гедыминым, М.А. Глазовской, В.В. Добровольским, М.М. Ермолаевым, Н.С. Касимовым, К.И. и В.К. Лукашевыми, Б.Ф. Мицкевичем, И.А. Морозовой, А.И. Перельманом, В.А. Снытко, Н.П. Солнцевой, Т.Т. Тайсаевым и др. Большое значение ландшафтно-геохимических карт для районирования территории по условиям геохимических поисков полезных ископаемых привело к их составлению не только в научных институтах и вузах, но и в производственных геологических организациях. Позднее они стали использоваться при решении экологических задач, связанных с чернобыльской катастрофой, загрязнением среды в городах. Важная особенность этих карт состоит в синтезе информации — использовании понятий и показателей, характеризующих не отдельные компоненты ландшафта, а систему в целом. Таковы геохимические барьеры, коэффициенты водной миграции, биологического поглощения и другие показатели.

**Виды карт и масштабы картографирования.** Методике ландшафтно-геохимического картографирования, видам карт, их использованию, в основном при поисках полезных ископаемых посвящен специальный курс лекций (И.П. Гаврилова).

По содержанию ландшафтно-геохимические карты делятся на две основные группы.

*Типологические карты* показывают размещение элементарных и геохимических ландшафтов. Геохимическая информация отражается условными обозначениями в описательной, табличной или матричной форме, частично на самой карте в виде различных геохимических формул, символов классов, родов и видов ландшафтов. Таковы карты Урала М.А. Глазовской, М.М. Ермолаева, И.П. Гавриловой, Г.А. Вострокнутова, Н.П. Солнцевой и др., СССР — А.И. Перельмана, Северного Кавказа — В.А. Алексеенко, Забайкалья — В.А. Снытко и др.

Границы геохимических и элементарных ландшафтов в основном совпадают с почвенными, геоботаническими, геологическими, геоморфологическими, климатическими и прочими природными границами. Поэтому в основе составления типологических карт лежат общие принципы науки о ландшафтах — представления о связях между климатом, горными породами, рельефом, почвами, растительностью и водами. Отсюда следует, что как геохимические, так и элементарные ландшафты, как правило, могут быть выделены по физико-географическим, почвенным и геологическим

материалам и без привлечения специальной геохимической информации. Характеристика геохимических особенностей ландшафтов, напротив, требует специальных исследований. Однако геохимическое содержание данных карт определяется не только их геохимической нагрузкой. Решающее значение имеют принципы геохимической классификации ландшафтов, использованные при составлении карт.

*Структурные геохимические карты на ландшафтной основе* показывают не только условия миграции элементов, но и несут информацию о распределении конкретных химических элементов и их ассоциаций в почвах, водах, растениях и других компонентах ландшафтов по методу изоконцентрат, с учетом статистических параметров. Эти карты берут начало от металлометрических (литохимических) карт, которые в больших объемах составлялись в СССР при геохимических поисках рудных месторождений. Примерами карт этой группы служат моноэлементные карты Среднего Урала И.С. Михайлова, системно-корреляционные карты Дальнего Востока Н.П. Солнцевой, на которых по существу картографируется геохимическая структура ландшафтов, т.е. связи, существующие между отдельными подсистемами ландшафта. Как правило, эти связи имеют более индивидуальный характер и не являются типологическими.

По масштабу выделяются три уровня карт.

*Мелкомасштабные и обзорные ландшафтно-геохимические карты* (1:1 000 000 и мельче) отражают общие сведения об условиях гипергенной миграции элементов крупных регионов стран или мира. Каждый контур такой карты характеризуется единством зональных климатических условий, почвенно-растительного покрова, определенным типом рельефа и геологического строения, близким набором классов водной миграции. Карты этого масштаба являются «стратегическими», они в основном рассчитаны на использование в органах управления, для научных целей и преподавания.

*Среднемасштабные карты* (1:500 000—1:100 000) составляются для отдельных регионов и областей. Наряду с условиями миграции на них дается характеристика геохимического фона и геохимической структуры ландшафтов. Это в основном карты геохимических ландшафтов. Они служат основой для районирования экологической ситуации, условий поисков полезных ископаемых, решения других региональных задач.

*Крупномасштабные карты* (1:50 000 — 1:5 000) содержат информацию об условиях миграции элементов в элементарных ландшафтах и ландшафтно-геохимических катенах, их радиальной и латеральной структурах, системе геохимических барьеров, сведения о макро- и микроэлементном составе отдельных горизонтов почв, растений, рыхлых отложений и вод. Они используются при оценке рудогенных и техногенных геохимических аномалий в рудных районах, городах и т.д.



## ТЕМА 7 ГЕОХИМИЯ ТЕХНОГЕНЕЗА

### Глава 6. Техногенез, его воздействие на ландшафты.

#### 6.1. Основные понятия и показатели техногенеза.

Техногенез или техногенная миграция является наиболее сложным видом миграции химических элементов в географической оболочке. Первые работы по изучению этого вида миграции связаны с именами В.И.Вернадского и А.Е.Ферсмана.

В.И.Вернадский выделил в географической оболочке новую систему - ноосферу, основным признаком которой является техногенная миграция (техногенез). В 1944 году он писал: «Ноосфера есть новое геохимическое явление на нашей планете. В ней впервые человек становится крупнейшей геологической силой...». Изучение геохимии ноосферы и техногенеза рассматривалось В.И.Вернадским как теоретическая основа рационального использования природных ресурсов, охраны природы и борьбы с ухудшением качества окружающей среды.

В 20ые годы XX века А.Е.Ферсман выявил зависимость интенсивности использования элементов от их положения в Периодической системе, т.е. зависимость от размеров атомов, ионов и от кларков.

Сопоставимость деятельности человека с геологической стала отчетливо видна с 60-ых годов XX века. Человечество ежегодно добывает около 100 млрд. т минерального сырья и каустобиолитов. Горные и строительные работы перемещают не менее 1 км<sup>3</sup> горных пород (что сопоставимо с работой рек) (Е.М.Сергеев). С продукцией сельского хозяйства и промышленности происходит миграция элементов на огромные расстояния. Например, торговля зерном приводит к перемещению миллионов тонн К, сотен тысяч тонн Р и N. Масштабы многих процессов техногенеза превосходят природные: ежегодно добывается Рb почти в 70 раз, Cr – в 35, Cu в 30, Р – в 20, Mn и Fe – в 10, Zn – в 5, Al – в 3 раза больше, чем выносятся с речным стоком. Из недр земли добывается больше химических элементов, чем включено в биологический круговорот. В результате техногенного извлечения из горных пород дополнительных количеств химических элементов редко встречающихся в географической оболочке, происходит обогащение ими биосферы. С геохимических позиций этот процесс является процессом становления ноосферы.

*Техногенез - это совокупность геохимических и геофизических процессов, связанных с деятельностью человечества.*

В геохимическом аспекте техногенез включает:

1. извлечение химических элементов из природной среды (добыча полезных ископаемых), их концентрацию (обогащение руды на горнообогатительных комбинатах);
2. перегруппировку химических элементов, изменение химического состава соединений, в которые эти элементы входят, а также создание новых химических веществ (выплавка сплавов черных и цветных металлов, создание полимерных материалов);
3. рассеяние вовлеченных в техногенез элементов в окружающей среде. Рассеивание химических элементов может быть планомерным процессом (внесение химических удобрений, орошение полей сточными водами, компостами) и побочным непредусмотренным процессом (выбросы в атмосферу продуктов сгорания, загрязнение почв и водоемов промышленными стоками, аварийные выбросы).

*^ Энергетические основы техногенеза.*

В ноосфере используется текущая солнечная радиация и энергия былых биосфер, заключенная в ископаемом топливе. Кроме того. Человек производит энергию, чуждую биосфере – атомную.

Поэтому техногенные ландшафты имеют еще большую неравновесность, чем природные, что создает предпосылки для более высокой самоорганизации. Но этот потенциал остается невостребованным, так как незнание законов самоорганизации этих систем приводит к уменьшению устойчивости и деградации систем (А.И.Перельман, Н.С.Касимов).

Используемая в ноосфере энергия частично производит работу, частично выделяется в виде тепла. Пока эффект техногенного разогрева сравнительно невелик, в 25 тыс. раз меньше солнечного (в крупных городах выделение техногенного тепла составляет около 5% от солнечного). Но при условии ежегодного роста производства энергии от 5 до 10% через 100-200 лет техногенное тепло будет сопоставимо с величиной радиационного баланса. Это приведет к существенным изменениям климата.

*^ Загрязнение окружающей среды. Критерии отнесения территории к загрязненному.*

Отрицательное воздействие техногенеза объединяется понятием *загрязнение природной среды*.

В различных геосистемах геохимически нормальный фон и амплитуда его временных изменений существенно различны, что обуславливает невозможность определения единого уровня концентрации тех или иных

техногенных веществ, вызывающих эффект загрязнения. Геохимическое своеобразие ландшафтов разных природных зон делает также весьма условными единые для всех природных зон нормы предельно допустимых концентраций загрязнителей. Поэтому при решении проблем загрязнения окружающей среды необходимо учитывать ландшафтно-геохимические особенности конкретной территории. Они должны учитываться на всех этапах работ: при постановке экспериментальных исследований, при прогнозе влияния техногенеза на экосистемы, при выборе системы мониторинга и организации мер охраны среды.

В соответствии с положением В.И. Вернадского о ведущей роли живого вещества в биосфере и слагающих ее биокосных телах критерием загрязненности должно быть состояние и функционирование присущих данной системе живых организмов. В незагрязненных биокосных системах пределы колебаний концентрации техногенных веществ, а также формы их нахождения в данной системе должны удовлетворять следующим условиям:

1. Не нарушаются газовые, концентрационные и окислительно-восстановительные функции живого вещества системы, регулирующие геохимическое самоочищение системы.
2. Изменения геохимического состава первичной и вторичной продукции не вызывают нарушения жизненных функций в каком-либо из звеньев пищевых цепей не только данной системы, но и за ее пределами.
3. Не понижается биологическая продуктивность системы.
4. Не снижается информативность системы: сохраняется необходимый для существования системы генофонд.

При нарушении любого из перечисленных условий происходит техногенная трансформация данной природной системы, а при критических уровнях техногенного воздействия - ее разрушение.

^

## **Показатели техногенеза.**

Для характеристики интенсивности добычи химических элементов и их потребности в производстве используют понятие *технофильность* - отношение массы ежегодной добычи или производства элемента (в тоннах) к ее кларку в литосфере (А.И.Перельман). Объемы добычи разных элементов существенно различаются, например добыча С исчисляется миллиардами тонн, а Тl, Pt, Th, Ga, In – десятками тонн. Эти различия связаны со свойствами элементов (ценностью для хозяйства), технологией их получения и способностью к концентрации в земной коре, а также кларком в литосфере. Например, существенные различия в распространенности железа и золота (их кларки

соответственно равны 4,65% и  $4,3 \times 10^{-7}\%$ ) определяют различия в объемах добычи. Исключительная роль железа в развитии человеческой цивилизации определяется его большим кларком, повсеместным распространением и сравнительной простотой обработки.

Технофильность очень динамичное понятие, которое существенно изменялось от эпохи к эпохе. На заре человеческой цивилизации использовались лишь 18 элементов, в XVIII веке – 28, в XIX – 62, в 1915 году 71. В настоящее время в техногенез вовлечены все известные на земле элементы. Кроме того неизвестные в естественных условиях нептуний, плутоний и другие трансураниевые элементы и радиоактивные изотопы. В начале нашего века технофильность ряда элементов, рассчитанная А.Е.Ферсманом, менялась почти в 200 раз. Сейчас она меняется значительно медленнее. Растет технофильность углерода (увеличение добычи нефти и газа), фосфора, магния (увеличение производства фосфорных удобрений, доломита, магнезита). Развитие новых отраслей (электроники, космической техники и теплоэнергетики) привели к увеличению в 5 - 10 раз технофильности таких редких элементов как Th, In, Hf, Nb, Zr, Be, Ga.

Объемы добычи тех или иных элементов определяются такими параметрами как экономические потребности и прогресс техники. Но все же регулирующей является кларк. И чем дальше, тем теснее будет зависимость добычи от кларка, так как богатые месторождения будут отработаны и человечество перейдет к эксплуатации гранитов, базальтов и других горных пород, в которых содержание элементов близко к кларковому.

Технофильность элемента рассчитывают для отдельной страны или группы стран – это региональная технофильность или для всего мира – глобальная технофильность. Значения технофильности позволяют определять изменения элементарного состава ландшафтов, накопление в них технофильных элементов. На это обратила внимание М.А.Глазовская, отмечая, что культурные ландшафты «ожелезнены» по сравнению с природными. В них больше относительная роль меди по сравнению с цинком, никеля по сравнению с кобальтом.. Ее анализ позволяет определить использование элементов, рассчитав его мировую добычу, региональную, или с учетом экспорта и импорта данного элемента. Наиболее высокую глобальную технофильность имеют: хлор, углерод, высока она у свинца, цинка, меди, хрома, молибдена, ртути.

Помимо технофильности существуют и другие показатели техногенеза.

*^ Биофильность и деструкционная активность химических элементов.*

*Биофильность* - это отношение среднего содержания элемента в живом веществе планеты к кларку этого элемента. Повышенное содержание элемента с большой биофильностью может иметь положительное значение для организмов.

Повышенное содержание элементов с небольшой биофильностью вызывает нарушение нормального функционирования организмов. Как правило, чем больше технофильность и чем меньше биофильность элемента, тем он на данном этапе развития технической деятельности опаснее для живых организмов, тем больше его деструкционная активность.

Показателем деструкционной активности (Глазовская М.А.) является отношение массы элемента, поступающего в окружающую среду с техногенными потоками к массе этого элемента в биологической продукции наземных организмов (его биофильности). Этот показатель характеризует степень опасности элементов для живых организмов. Все элементы с высокой деструкционной активностью токсичны и их присутствие даже в небольших количествах может привести к деградации гибели большинства организмов.

Наибольшие значения деструкционной активности (*ряд деструкционной активности элементов или глобальный показатель деструкционной активности*) имеет ртуть ( $D=n \times 10^4 - n \times 10^5$ ), для Cd и F этот показатель равен  $n \times 10^3$ , для Sb As Pb –  $n \times 10^2$ , для Se Be Sn –  $n \times 10$ . Все остальные элементы имеют показатель деструкционной активности менее 1.

Деструкционная активность элементов может меняться в различных геохимических зонах. Например, представители флоры аридных районов терпимы к анионогенным элементам и выносят большее их содержание, чем флора гумидных областей (галогены, молибден, бор и барий).

В тоже время элементы, чья деструкционная активность в целом невелика, могут быть опасны в районах, где их содержание превышает средние уровни.

Количество элемента, выводимо ежегодно из техногенного потока в природный назван техногенным *геохимическим давлением*, а его отношение к единице площади *модулем техногенного давления* (Н.Ф.Глазовский). Модуль техногенного давления измеряется в т/км<sup>2</sup> в год. Например, модуль техногенного давления фосфора на дальнем Востоке –  $7.7 \times 10^{-3}$  т/км<sup>2</sup>, а для Молдавии, где широко применяются фосфорные удобрения –  $8,2 \times 10^{-1}$  т/км<sup>2</sup>. Для всей поверхности суши наиболее велики модули техногенного давления Na, Cl, Ca, Fe (0,5 – 1,0), Li, Ag, W, Au, Hg, Tl ( $10^{-5} - 10^{-7}$ ). Иногда модуль техногенного давления определяется в расчете на одного жителя. В этом случае единица измерения – т/чел в год.

## ***^ 6.2. Накопление в ландшафтах продуктов техногенеза и формирование геохимических аномалий.***

Химические элементы, вырываясь из собственно техногенных потоков, поступают в окружающую среду и включаются в природные воздушные, водные, биохимические миграционные потоки. В зависимости от конкретных ландшафтных условий они испытывают ряд химических превращений,

усиливающих или уменьшающих их подвижность. Часть элементов накапливается на геохимических барьерах и формирует техногенные геохимические аномалии.

*Техногенные геохимические аномалии.* В классификации техногенных аномалий выделяют техногенные аномалии как с повышенным, так и пониженным геохимическим фоном.

По размерам выделяют: глобальные, региональные, локальные. Все техногенные аномалии делятся на полезные, вредные и нейтральные.

^ *Полезные аномалии* улучшают природную среду (известкование кислых почв, расселение при промывке и дренаже).

*Вредные геохимические аномалии* (с повышенными концентрациями токсичных веществ) - ухудшают условия существования биоты. Они систематически изучаются в связи с проблемами загрязнения среды.

*Нейтральные геохимические аномалии* не оказывают определенного влияния на экологические свойства окружающей среды (концентрация золота в россыпях).

Техногенные геохимические аномалии подразделяются по средам в которых они накапливаются: *литохимические* (накапливаются в почвах и грунтах), *атмогеохимические* (накопление в атмосфере), *гидрогеохимические* (накапливаются в поверхностных и подземных водах), *биогеохимические* (накапливаются в организмах).

Техногенные геохимические аномалии подразделяют также по механизму образования. Выделяют техногенные аномалии, возникающие:

1. при единовременных аварийных выбросах техногенных веществ;
2. в результате ограниченного по времени, но интенсивного техногенного воздействия;
3. в результате стационарного воздействия источника техногенных веществ.

В первых двух случаях техногенные аномалии хотя и резко выражены, относятся к остаточным, продолжительность их существования зависит от степени первоначального нарушения функций живого вещества экосистемы и от совокупности ландшафтно-геохимических условий, способствующих или препятствующих самоочищению.

В случае стационарного источника, на начальном этапе его функционирования аномалии имеют аккумулятивный характер, а затем в зависимости от интенсивности источника и условий рассеяния и самоочищения среды

приобретают стационарный характер по уровню содержания элементов. Опасность стационарных аномалий заключается в том, что при невысоком уровне аномальности они могут и не сказываться заметным образом на состоянии биоты. Однако воздействие в течение длительного времени может иметь кумулятивный эффект. Подобным образом возникают техногенные биогеохимические эндемии, проявляющиеся не только в нарушении жизненных функций данного организма, но и изменяющих генетический код.

Для характеристики локальных техногенных аномалий используют коэффициент техногенной концентрации ( $K_k$ ) по сравнению с содержанием в "фоновых" незагрязненных ландшафтах отдельных химических элементов и суммарный показатель загрязнения ( $K_c$ ) равный сумме  $K_k$  всех накапливающихся элементов.

$$K_c = \sum K_k - (n - 1),$$

где  $K_k$  – коэффициенты концентрации техногенных элементов больше 1,  $n$  – число элементов с  $K_k$  больше 1. Суммарные показатели определяются для различных компонентов ландшафта – почв, снега, растений, донных отложений.

Распределение этих показателей позволяет выделять и районировать аномалии в зависимости их удаленности от источника загрязнения. Форма и протяженность техногенной аномалии зависит не только от мощности источника загрязнения, но и от направления и силы преобладающих ветров местной циркуляции воздушных масс.

Техногенные элементы, поступающие на поверхность почв, включаются в радиальные и латеральные миграционные потоки, и в результате латеральной миграции геохимически подчиненные ландшафты (склоны, долины рек, депрессий рельефа) имеют более высокие коэффициенты концентрации, чем автономные ландшафты. Техногенные аномалии имеют сложную структуру, отражающую современную миграционную структуру тех ландшафтов, в которые вторгается техногенный поток. Большую роль при формировании техногенных аномалий имеют геохимические барьеры.

^ Педогеохимические факторы, контролирующие формирование техногенных аномалий. Почвы являются фильтрами для многих загрязняющих веществ. Первый техногенный "удар" принимают, наряду с растительностью, почвы и прежде всего самые верхние, самые ценные, обогащенные органическим веществом и корнеобитаемые горизонты.

Поступающие в почву техногенные вещества подразделяют на: педохимически активные и биохимически активные. Педохимически активные меняют кислотно-щелочные или окислительно-восстановительные условия, это могут быть щелочи и минеральные кислоты, физиологически кислые соли. Сильное подкисление или подщелачивание может сказаться и на почвенной биоте.

Биохимически активные техногенные вещества действуют на живые организмы. Общее изменение почвенно-геохимических условий возникает не сразу, а в следствие нарушения почвенной биоты. К биохимически активным относятся ряд органических и органо-минеральных веществ: пестициды, гербициды, дефолианты, тяжелые углеводороды, токсические микроэлементы, ртуть, мышьяк, селен, свинец, кадмий, хром, никель, радиоактивные и др.

Буферность почв как и всей геосистемы по отношению к воздействию техногенных потоков зависит от совокупности процессов, выводящих избыточные деструкционно активные продукты техногенеза из биологического круговорота:

1. процессов вымывания токсичных веществ за пределы почвенного профиля;
2. процессов консервации токсичных веществ на геохимических барьерах в недоступных живым организмам формах;
3. процессов разложения токсичных химических соединений до форм, неопасных для живых организмов.

*^ Биогеохимические факторы, контролирующие формирование техногенных аномалий.* В миграции техногенных химических элементов в геосистеме существенную роль играет растительность. Большое значение имеет видовой состав, разнообразие и соотношение видов, слагающих данный биоценоз. Сложная биогеохимическая структура естественных биоценозов обуславливает их большую устойчивость по отношению к техногенным геохимическим факторам, чем искусственных агроценозов. В естественных биоценозах коэффициенты биологического поглощения микроэлементов у разных видов растений существенно различны. По соотношению микроэлементов в почвах, в золе растений и биопродуктивности последних выделяют "безбарьерные" и "барьерные" растения. В безбарьерных растениях содержание элементов растёт пропорционально содержанию его в почвах. Продуктивность сначала увеличивается, достигая максимальной (оптимальной), а затем при большом содержании элемента падает. При предельно высокой концентрации растение гибнет. Барьерный тип зависимости между содержанием элемента в среде обитания и золе растений имеет три диапазона:

1. интервал прямой зависимости (пропорциональности) содержания элемента в почве и золе и повышения продуктивности;
2. интервал оптимума-стабилизации содержания элементов в растении и максимальной продуктивности;
3. интервал обратно пропорциональной зависимости: содержание элемента в почвах увеличивается, в золе растения уменьшается при некотором уменьшении



по сравнению с оптимумов биопродуктивности. Выделяют: низко, средне и высоко барьерные растения. Высокобарьерные являются главными геохимическими аккумуляторами - агентами формирования природных и техногенных биогеохимических аномалий как в почвах, так и в самих растениях, особенно опасных, если растительная продукция включается во вторичные биологические круговороты.

^ *Техногенные*

*барьеры.*

Для защиты от поступления в депонирующие среды мощных техногенных потоков (например, поступления обогащенных металлами рудничных вод) можно использовать свойство химических элементов накапливаться на геохимических барьерах, т.е. в местах резкого изменения геохимической обстановки. Такие искусственно созданные изменения геохимических условий А.И. Перельман назвал "*техногенные геохимические барьеры*". Техногенные геохимические барьеры можно создавать, усиливая путем технических сооружений некоторые природные барьеры или создавая новые. Так, создание известковых барьеров на пути движения кислых рудничных вод или кислых вод, вытекающих из отвалов вскрышных пород, может не только предотвратить загрязнение прилегающих территорий, но и создать условия для вторичной концентрации на этом щелочном барьере растворенных в кислых водах рудных металлов.

В Молдавии осуществлен эксперимент по созданию известкового барьера по пути стекания обогащенных медью поверхностных снеговых вод с виноградников, обрабатываемых бордоской жидкостью (раствором медного купороса).

### **^ 6.3. Устойчивость природных ландшафтов к техногенезу и прогноз опасности их загрязнения.**

*Под устойчивостью ландшафтов к техногенезу понимают сопротивляемость этого ландшафта внешним воздействиям и способность восстанавливать нарушенные этим воздействием свойства природных систем. Устойчивость зависит как от свойств самой природной системы, так и от характера и интенсивности биогенного воздействия.*

Факторы, определяющие устойчивость природных систем подразделяют на три группы:

1. *Факторы, определяющие интенсивность выноса и рассеяния продуктов техногенеза.*

1.1. *Возможные показатели рассеяния и выноса продуктов техногенеза из атмосферы*

1.2. Возможные показатели скорости миграции и выноса продуктов техногенеза из почв и проточных водоемов.

Таковыми показателями являются: осадки (по сезонам), скорость ветра (по сезонам), сток (по сезонам), соотношение испаряемости и садков, положение территории в каскадной системе, механический состав почв и грунтов.

2. Факторы, определяющие интенсивность метаболизма продуктов техногенеза.

2.1. Возможные показатели энергии разложения вещества

2.2. Возможные показатели скорости разложения вещества.

Таковыми показателями являются: сумма солнечной радиации в год, сумма температур больше нуля, количество ультрафиолетовой радиации, количество гроз в год, опадо-подстилочный индекс, интенсивность фотохимических реакций.

3. Факторы, определяющие возможность и интенсивность закрепления в ландшафтах продуктов техногенеза или их метаболизма.

3.1. Возможные показатели интенсивности закрепления продуктов техногенеза в почвах, грунтах.

3.2. Количество элементов, участвующих в техногенных потоках.

Таковыми показателями для основных депонирующих сред (почвы и грунтов) являются емкость почвенного поглощающего комплекса, исходная емкость грунтов, кислотнo-щелочные условия, окислительно-восстановительные условия, сорбционная емкость, количество гумуса, тип геохимической арены (открытая - закрытая, контрастная - неконтрастная), геохимические барьеры, минеральный состав почв и грунтов.

Одним из критериев устойчивости ландшафтов является *совместимость или несовместимость техногенных и природных геохимических потоков.*

1. Техногенное воздействие совместимо с направлением природных процессов, ускоряет их. Возникающая техногенная модификация ландшафта будет устойчива. Например; воздействие кислых осадков на кислые почвы. Это воздействие приводит к усилению процесса подзолообразования, изменения будут устойчивыми и при неизменных природных условиях необратимыми. В аридных условиях воздействие минерализованных пластовых вод приводит к усилению галогенеза и формированию устойчивых техногенных галоморфных ландшафтов.

2. Техногенное воздействие несовместимо с ландшафтообразующими процессами. Ландшафт обладает свойством буферности и создание техногенных модификаций будет составлять продолжительное время и формирующиеся ландшафты будут неустойчивыми. Например, воздействие кислых дождей на щелочные почвы будет приводить к нейтрализации почв, пока не исчерпается запас карбонатов, только после этого техногенная трансформация ландшафта.